

# Contributo para a Identificação dos Processos Responsáveis pela Composição das Águas Termais da Região de Lisboa

A. POLICARPO<sup>1</sup>; R. MARRERO-DIAZ<sup>2</sup>; M.R. CARVALHO<sup>1</sup>; J.M. CARVALHO<sup>3</sup>

## Resumo

Na região de Lisboa ocorrem águas termais cuja temperatura, composição química e isotópica, e grau de mineralização, mostram grande variabilidade. Apresentam fácies bicarbonatada cálcica, bicarbonatada sódica, sulfatada cálcica e cloretada sódica, sendo as águas cloretadas sódicas as mais mineralizadas. A maioria encontra-se em equilíbrio ou sobressaturada em relação à calcite. A sobressaturação poderá ser originada pelo efeito do ião comum devido à dissolução sequencial de calcite e gesso. As temperaturas geotermométricas obtidas variaram entre 37 e 55°C,. A composição isotópica em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas sugere origem meteórica e a ocorrência de processos de interacção água-rocha, tais como precipitação de calcite e dissolução de gesso.

**Palavras-Chave:** águas termais, isótopos, origem mineralização, região de Lisboa.

## Introdução

Na região de Lisboa (Portugal) ocorrem águas termais e minerais conhecidas e utilizadas para balneoterapia desde a época dos romanos. A partir dos anos 90 foram reconhecidas e usadas em aproveitamentos geotérmicos de baixa entalpia (Carvalho *et al.*, 1990; Carvalho e Cardoso, 1994) e actualmente são utilizadas para rega, abastecimento industrial e publico, quando misturadas com outras águas. (e.g. Ramalho e Lourenço, 2006; Lopo Mendonça *et al.*, 2004),

A composição química destas águas já foi identificada em estudos anteriores (Andrade 1932; Acciaiuoli, 1952; Almeida, 1952), mostrando uma grande variedade nas fácies hidroquímicas ( $\text{HCO}_3\text{-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ,  $\text{SO}_4\text{-Ca}$  e  $\text{Cl-Na}$ ) e no grau de mineralização (condutividade eléctrica desde 0,5 até 5,7 mS-cm<sup>-1</sup>). Esta variedade composicional é atribuída à interacção da água com diferentes litologias das formações aquíferas, diferentes condições e áreas de recarga, e às profundidades de circulação das águas (Almeida *et al.*, 1991; Lopo Mendonça *et al.*, 2004, Ferreira *et al.*, 2011, Carvalho *et al.*, 2013). Ainda não são bem conhecidos os processos físico-químicos que contribuem para esta variabilidade química. O trabalho aqui apresentado tem como objectivo estudar as águas termais e minerais da região de Lisboa, integrando informação litológica e composição química e isotópica das águas, contribuindo assim para a identificação dos processos.

---

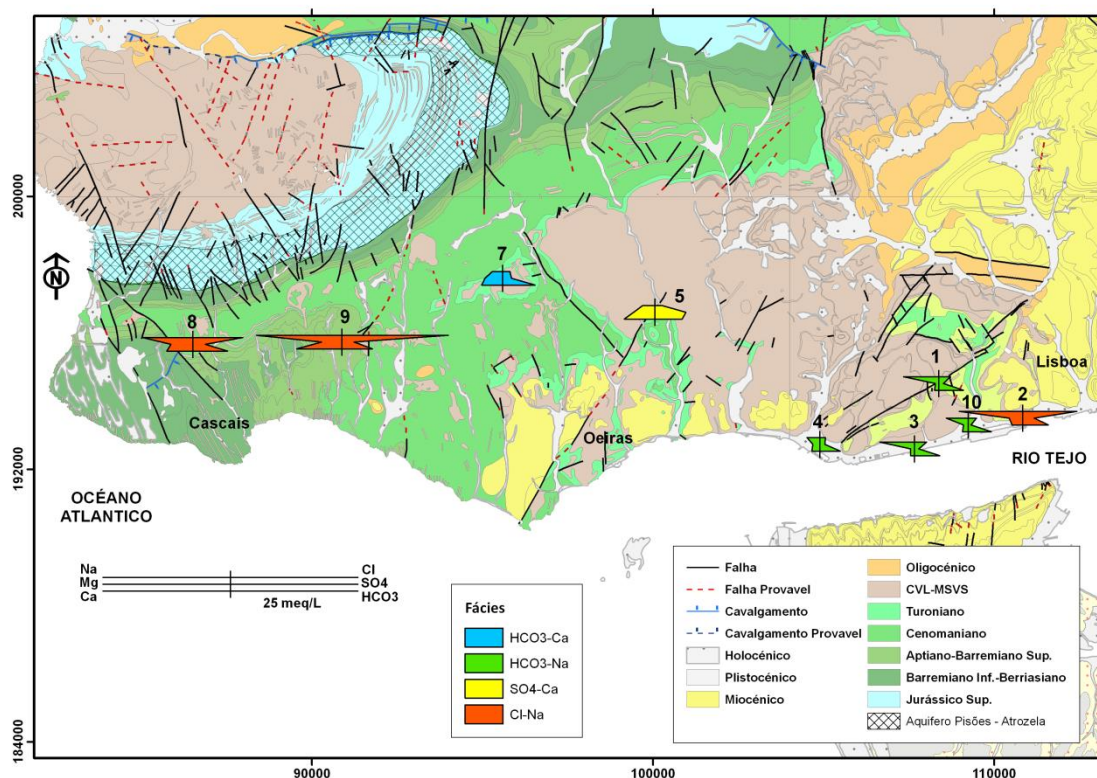
<sup>1</sup> Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, CeGUL, fc36043@alunos.fc.ul.pt, [mdrcarvalho@fc.ul.pt](mailto:mdrcarvalho@fc.ul.pt)

<sup>2</sup> Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Geologia, Hidrogeologia e Geologia Costeira, [rayco.diaz@lneg.pt](mailto:rayco.diaz@lneg.pt)

<sup>3</sup> Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada, DEG, Instituto Superior de Engenharia (ISEP) e TARH. Lda, [jmc@tarh.pt](mailto:jmc@tarh.pt)

## Enquadramento Climático, Geológico e Hidrogeológico

A área de estudo encontra-se inserida no distrito de Lisboa e abrange os municípios de Cascais, Oeiras e Lisboa, na margem direita do rio Tejo. O clima da região é classificado como sub-húmido, seco e mesotérmico apresentando um défice de água no verão (Ramalho *et al.*, 2001). O período de maior precipitação ocorre entre Novembro e Abril com valores médios anuais de 500 mm e 800 mm podendo chegar aos 1000 mm/ano em algumas regiões de Sintra. Os meses de Dezembro a Fevereiro apresentam valores médios de temperatura inferiores, cerca de 10 °C, enquanto que os meses de Julho a Setembro os valores mais elevados aproximam-se dos 20 °C, sendo a temperatura média anual do ar de 16 °C (Almeida *et al.*, 2000).



**Figura 1.** Mapa geológico simplificado da área de estudo (modificado das cartas geológicas 1:50k do LNEG) e distribuição espacial das fácies hidroquímicas das 9 águas estudadas.

Geologicamente esta região localiza-se no sector meridional da Bacia Lusitaniana, sendo formada por terrenos de natureza detrítica (argilas, arenitos e conglomerados) e carbonatada (calcários, calcário margosos e margas), com idades entre o Jurássico Superior e o Quaternário (Ramalho *et al.*, 2001), (Figura 1). O Jurássico Superior é formado na sua maioria por rochas de natureza carbonatada, onde ocorrem calcários cristalinos (metamorfizados), alternância entre calcários compactos, calcários margosos e margas (Ramalho *et al.*, 2001). Esta formação encontra-se disposta em monoclinal, inclinado para Su-sudeste e aflora na orla de contacto do Maciço Sub-Vulcânico de Sintra (MSVS). O Cretácico Inferior, concordante com o Jurássico, está representado por alternância de formações carbonatadas (Farta Pão, Maceira, Cabo Raso e Guincho) e detríticas (Serradão, Guia e Camadas de Almargem). As formações do Cretácico Inferior formam um sinclinal

ligeiramente inclinado, com orientação NE-SW, parcialmente modificado por varias falhas e dobras, como por exemplo a falha de Vila Franca de Xira e o anticlinal de Monsanto (Pais *et al.*, 2006). O Cretácico Superior representado pelas Formações de Caneças e Bica (de idade Cenomaniano e Turoniano, respectivamente) é constituído por calcários compactos cinzentos-escuros, alternância entre calcários margosos e margas, calcários recifais, arenitos e argilas. Na zona Este e Sudeste da área em estudo estão presentes rochas ígneas do Complexo Vulcânico de Lisboa (CVL), originadas entre o Cretácico Superior e o Eocénico Inferior (Ramalho *et al.*, 2001). À Sudeste ocorrem as formações Miocénicas representadas pelas “Argilas dos Prazeres”, “Areolas de Estefânia” e “Calcários de Entre-Campos”, assim como as formações Quaternárias constituídas por areias e cascalheiras de antigas praias, areias de praia e dunas.

Desde o ponto de vista hidrogeológico, na área de estudo só tem sido individualizado o aquífero cársico de Pisões-Atrozela (Figura 1), desenvolvido nas formações predominantemente carbonatadas do Jurássico superior e Cretácico Inferior no flanco sul do MSVS, com águas de fácies bicarbonatadas-cálcicas e condutividades eléctricas entre 0,7 e 1,1 mS·cm<sup>-1</sup> (Almeida *et al.*, 2000). No resto das formações sedimentares da região de Lisboa não foram individualizados sistemas aquíferos, em parte devido a ausência de informação por ser uma área densamente povoada, mas também pela relativamente baixa produtividade e armazenamento que estas possuem (Almeida *et al.*, 2000). Ainda assim, nas formações detríticas do Cretácico Inferior da cidade de Lisboa, nomeadamente nas Camadas de Almargem, existem algumas massas de água que localmente podem permitir caudais de exploração elevados (até 26 L/s), de fácies bicarbonatadas-sódicas e temperaturas superiores aos 25°C (Marrero-Diaz *et al.*, 2013). Segundo Almeida *et al.*, (1991) a maioria das águas captadas nas formações calcárias do Cretácico Superior apresentam fácies bicarbonatada cálcica, existindo no entanto águas que se podem classificar como bicarbonatada sódica (captadas no Turoniano e Cenomaniano) e sulfatadas cálcicas (captadas no Cenomaniano). No entanto, Jesus (1995) refere que as fácies hidroquímicas predominantes são bicarbonatada cálcica e bicarbonatada calco-magnésiana em relação as formações carbonatadas presentes.

### **Amostragem e métodos analíticos**

Os dados aqui analisados reportam-se a análises químicas e isotópicas de 9 águas subterrâneas com características termais e/ou minerais, recolhidas em furos particulares e de abastecimento público entre Abril e Julho de 2013. As amostragens foram efectuadas sempre várias horas após o início da bombagem no furo (no caso de ausência de extracção contínua). Os parâmetros de temperatura, pH, condutividade eléctrica, potencial redox e total de sólidos dissolvidos foram medidos no campo. As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Águas da Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral (UCTM) do LNEG e as isotópicas no Stable Isotopes and Instrumental Analysis Facility (SIIAF) do Centro de Biologia Ambiental (CBA), da Universidade de Lisboa, por espectrometria de massa de fluxo contínuo (CF-IRMS).

### **Resultados e Discussão**

As composições físico-químicas das águas amostradas encontram-se representadas nos Quadros 1 e 2. Trata-se de águas com temperatura entre 19,1 e 30,3 °C. O pH determinado em campo está compreendido entre 6,82 e 8,38. O grau de mineralização das águas varia entre o médio e muito alto, de acordo com os valores de total de sólidos dissolvidos, entre 455 e 1844 mg/L, e de condutividade eléctrica que estão compreendidos entre 0,632 e 3,048 mS·cm<sup>-1</sup>. São águas desde redutoras a oxidantes, que têm potencial *redox* entre -214 e +349 mV. São águas com alcalinidade total entre 396 e 717 mg/L CaCO<sub>3</sub>, sendo o bicarbonato o anião predominante com valores entre os 241,8 e 437,4 mg/L seguido do cloreto que varia entre 37,4 e 733,4 mg/L e do sulfato, com valores entre 40,0 e 290,2 mg/L. O ião nitrato está presente em concentrações iguais ou inferiores a 6 mg/L. O cátion predominante é o sódio com valores entre 43,3 e 378,3 mg/L, seguido do cálcio que varia entre 15,7 e 177,5 mg/L.

A composição química das águas permite classificá-las em quatro fácies hidroquímicas distintas: as amostras 1, 3, 4 e 10 apresentam fácies bicarbonatada sódica; as amostras 2, 8 e 9 são de fácies cloretada sódica; as amostras 5 e 7 correspondem às únicas águas sulfatadas cálcicas e bicarbonatada cálcica, respectivamente (Figura 1).

**Quadro 1.** Parâmetros de campo: T: temperatura; CE: condutividade eléctrica; ORP: potencial *redox*; TDS: total de sólidos dissolvidos.

Amostra	T (°C)	pH	CE (ms·cm <sup>-1</sup> )	ORP (mV)	TDS (mg/L)
1	25,9	7,90	0,764	149,7	622
2	28,4	7,60	1,974	-102,2	1164
3	25,9	7,72	0,864	-214,0	626
4	30,3	7,58	0,632	-117,5	455
5	19,1	7,20	1,136	48,4	892
7	19,9	7,40	0,880	41,9	705
8	21,1	7,32	1,937	-85,6	1281
9	26,7	6,97	3,048	349,0	1844
10	24,3	8,38	0,681	-185,2	504

**Quadro 2.** Concentrações dos elementos maiores ( mg/L) nas águas analisadas.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	13,1	16,2	152,2	7,8	10,8	294,1	82,0	43,2	<0,25
2	14,2	42,3	275,3	32,4	18,8	301,9	370,9	104,3	6,4
3	13,1	15,7	147,9	8,9	12,4	301,9	82,0	40,0	<0,25
4	14,6	31,1	49,8	16,6	14,1	241,8	37,4	46,9	<0,25
5	14,5	120,1	51,3	50,2	5,4	326,5	48,3	290,2	0,8
7	13,0	82,0	43,3	42,2	6,6	385,0	49,0	81,1	2,7
8	14,8	102,3	219,7	52,3	12,1	414,3	347,1	117,3	0,4
9	15,7	177,5	378,3	48,3	11,1	361,9	733,4	112,0	5,1

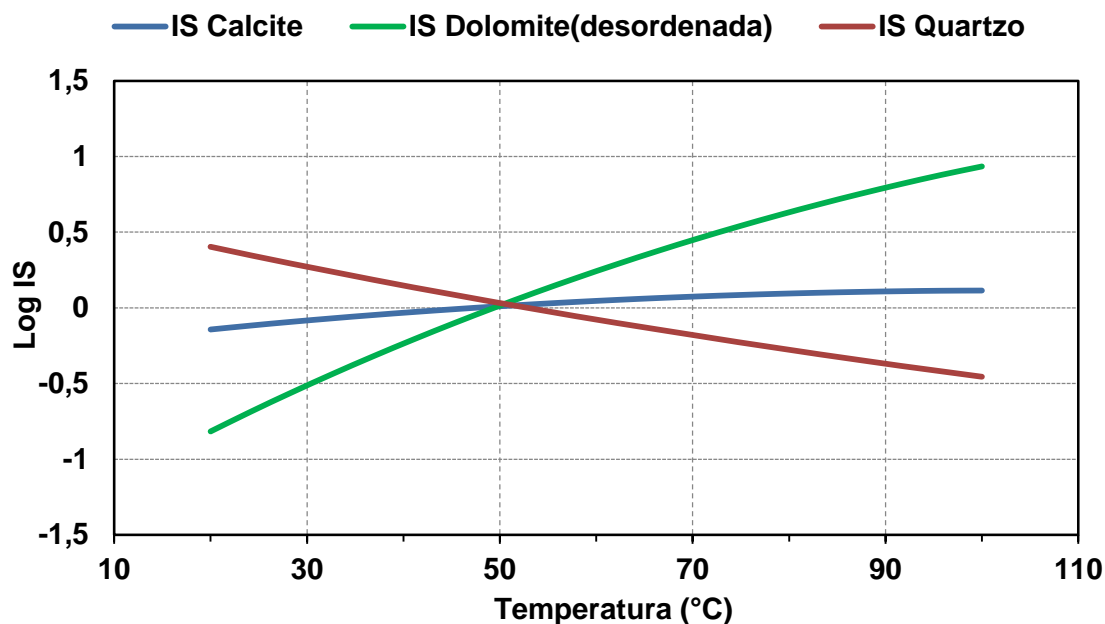
10	9,4	22,7	89,5	11,3	15,7	272,6	56,2	22,7	0,5
----	-----	------	------	------	------	-------	------	------	-----

Os cálculos dos equilíbrios água-rocha mostraram (Quadro 3): sobressaturação em relação à calcite nas águas 2, 7, 8 e 10, e equilíbrio nas restantes; saturação em dolomite das águas 3, 5 e 9 e sobressaturação das restantes; subsaturação de todas as águas em relação aos minerais evaporíticos: anidrite, gesso e halite. A sobressaturação das águas em relação aos minerais carbonatados encontrada nas águas com elevadas concentrações de sulfatos 2, 7 e 8 pode ser explicada pela dissolução sequencial de calcite e gesso (Almeida *et al.*, 1991). Todavia não será de excluir a possibilidade da dissolução de pirite disseminada nas formações rochosas, nomeadamente dos arenitos do Cretácico Inferior (Rey, 1993).

**Quadro 3.** Índices de Saturação (IS) das águas amostradas no presente estudo em relação aos minerais presentes nas formações rochosas da área de estudo (considera-se em equilíbrio para  $IS \pm 0,10$ ).  $T_{\text{quartz}}$ : temperatura estimada através do geotermómetro de quartzo (Fournier, 1977)

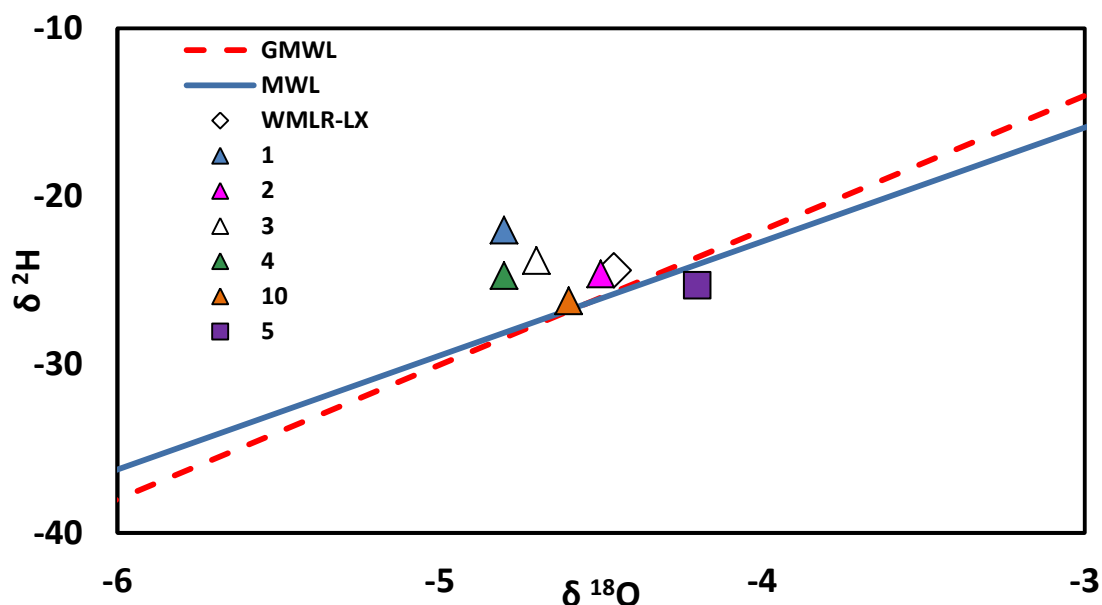
Amostra	Anidrite	Calcite	Dolomite	Gesso	Halite	Quartzo	$T_{\text{quartz}}$ (°C)
1	-2,87	0,09	0,22	-2,57	-6,47	0,30	48
2	-2,22	0,15	0,58	-1,95	-5,60	0,33	51
3	-2,91	-0,10	-0,08	-2,62	-6,49	0,30	48
4	-2,49	0,04	0,21	-2,24	-7,29	0,29	52
5	-1,45	0,06	0,00	-1,08	-7,20	0,45	52
7	-2,07	0,26	0,51	-1,71	-7,25	0,39	48
8	-1,91	0,25	0,51	-1,57	-5,72	0,43	52
9	-1,73	0,08	-0,03	-1,45	-5,19	0,38	55
10	-3,00	0,67	1,38	-2,69	-6,86	0,17	37

A aplicação de geotermómetros aquosos às águas termais com circulação em ambientes sedimentares é sempre difícil porque a maioria dos geotermómetros foram desenvolvidos para ambientes ígneos (e.g. Nicholson, 1993). A temperatura geotermométrica, calculada com base na solubilidade do quartzo, obtida para as águas termais em estudo varia entre 37 e 55°C (Quadro 3). O cálculo da temperatura em profundidade, com base no equilíbrio de multi-minerais obtido da modelação geoquímica com o software de especiação química PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 1999), só mostra concordância entre as temperaturas de equilíbrio da calcite, dolomite e quartzo, em águas que apresentam relativamente baixas concentrações de sulfatos, como é o caso da amostra 3, onde se obteve uma temperatura de equilíbrio de 52 °C (Figura 2).



**Figura 2.** Variação logarítmica do IS da amostra 3 em relação a Calcite, Dolomite (desordenada) e Quartz, em função da temperatura,.

As relações isotópicas das águas estudadas variam entre -4,2 a -4,8 ‰ (vs V-SMOW) de  $\delta^{18}\text{O}$  e -22 a -29,2 ‰ (vs V-SMOW) de  $\delta^2\text{H}$ . A sua representação num diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^2\text{H}$  (Figura 3) indica uma origem meteórica, com leves fraccionamentos isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$ . As amostras 1, 3 e 4 apresentam um empobrecimento em  $\delta^{18}\text{O}$  respeito da WMLR-LX. Tratando-se de águas em equilíbrio com a calcite, este desvio poderá ser explicado pela precipitação de carbonatos (calcite) no aquífero. A amostra 5 é a única que denota um enriquecimento em  $\delta^{18}\text{O}$ , que pode ser explicado por interacção água-rocha, neste caso, dissolução de minerais evaporíticos (muito provavelmente gesso) uma vez que é a única água de natureza sulfatada cálcica. No entanto, verificou-se uma correlação significativamente positiva ( $r^2 > 0,85$ ) em todas as águas (excepto da amostra 10) na relação  $\delta^{18}\text{O}$  com o  $\text{IS}_{\text{gesso}}$  e a concentração nos sulfatos, indicando a importância dos processos de dissolução do gesso. Não será de esperar que as concentrações de sulfatos nestas águas tenham uma origem em contaminação antropogénica, uma vez que as concentrações de nitrato são reduzidas (Quadro 2), sendo a sua origem mais provável a dissolução de minerais evaporíticos, como foi referido anteriormente.



**Figura 3.** Representação da composição das águas estudadas num diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^2\text{H}$ , junto com a linha meteórica global (GMWL) (Rozanski et al., 1993), a linha meteórica de Portugal continental (MWL) (Carreira et al., 2009), e a média ponderada da precipitação em Lisboa (WMLR-LX) (Carreira et al., 2005).

## Conclusões

As águas termais e minerais da região de Lisboa aqui estudadas apresentam uma grande variabilidade na sua composição química, com fácies bicarbonatada cálcica, bicarbonatada sódica, sulfatada cálcica e cloretada sódica, sendo as águas cloretadas sódicas as mais mineralizadas. A maioria das águas encontram-se em equilíbrio ou sobressaturadas em relação à calcite e dolomite estando no entanto subsaturadas em minerais evaporíticos. A sobressaturação poderá ser originada pelo efeito do ião comum devido à dissolução sequencial de calcite e gesso. A temperatura das águas no ponto de amostragem varia entre 19 e 30°C. No entanto, as temperaturas geotermométricas calculadas pelo equilíbrio com o quartzo variam desde 37 até 55°C, possivelmente relacionadas com uma circulação mais profunda das águas pelas formações aquíferas identificadas na área de estudo. A composição isotópica em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas sugere uma origem meteórica e a ocorrência de fraccionamentos isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  relacionados com a interação água-rocha, e que confirmam a importância dos processos de precipitação de calcite e dissolução de gesso.

## Referências

- Acciaiuoli, L. (1952): "Le Portugal Hydromineral". Direction Générale des Mines e des Services Géologiques. V.I, 284 pp.
- Andrade, C.F. (1932). "A tectónica do estuário do Tejo e dos vales submarinos ao largo da costa da Caparica, e a sua relação com as nascentes termo-medicinais de Lisboa (Considerações Preliminares)". Separata do tomo XIX das Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, 21 pp.

- Almeida, A. (1952): "Lisboa, Capital das Águas". Revista Municipal. Separata dos nºs 49 e 50, 27 pp.
- Almeida, C., Carvalho, M.R., Almeida, S. (1991): "Modelação de Processos Hidrogeoquímicos Ocorrentes nos Aquíferos Carbonatados da Região de Lisboa-Cascais-Sintra". Hidrogeologia y Recursos Hidráulicos, t. XVIII, 289-304.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., Gomes, A.J. (2000). "Actualização do Inventário dos Sistemas Aquíferos de Portugal Continental". Centro de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa e Instituto da Água, vol. 1 e 2.
- Carreira, P.M, Araujo, M.F., Nunes, D.(2005). "Isotopic composition of rain and water vapour samples from Lisbon region: Characterization of monthly and daily events". En: Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate, IAEA, Vienna. ISBN 92-0-105305-3.
- Carreira, P.M., Nunes, D., Valério, P., Araújo, M.R. (2009). "A 15-year record of seasonal variation in the isotopic composition of precipitation water over continental Portugal". J Radioanal Nucl Chem (2009) 281:153–156. DOI 10.1007/s10967-009-0064-0
- Carvalho, J.M., Cardoso, A.A.T. (1994). "The Air Force Hospital Geothermal Project in Lisbon". Geothermics'94 in Europe Document nº230, Ed. BRGM, Orléans, France, pp. 441-448.
- Carvalho, J.M., Berthou, P.Y., Silva, L.F. (1990). "Introdução aos Recursos Geotérmicos da Região de Lisboa". Livro Homenagem a Carlos Romariz – Secção de Geologia Económica e Aplicada, Lisboa, pp. 332-356.
- Carvalho, M.R., Ferreira, F., Silva, C., Almeida, C. (2013). "Origin of dissolved carbon in groundwaters from carbonated aquifers in Lisbon-Cascais region (Portugal) using  $\delta^{13}\text{C}$ ". AIG10, Budapest, Hungria, 22-27 Setembro.
- Ferreira, F., Carvalho, M.R., Silva, C., Almeida, C. (2011). "Variabilidade hidrogeoquímica nos aquíferos carbonatados entre Lisboa e Cascais". 8ºSeminário sobre águas subterrâneas, Lisboa, 10-11 de Março.
- Fournier, R.O. (1977). "Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems". Geothermics, 5, pp 41-50.
- Jesus, M.R. (1995). Contaminação em Aquíferos Carbonatados na Região de Lisboa-Sintra-Cascais. MSc thesis, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 137 pp.
- Lopo-Mendonça, J., Oliveira da Silva, M., Bahir, M. (2004). "Considerations concerning the origin of the Estoril (Portugal) thermal water". Estudios Geológicos, 60, 153-159.
- Marrero-Diaz, R., Costa, A., Duarte, L., Ramalho, L., Rosa, C., Rosa, D. (2013). "Principais características e limitações hidrogeológicas do Aquífero Cretácico Inferior da Região de Lisboa para o seu Aproveitamento como Recurso Geotérmico de Baixa Entalpia". ISBN: 978-989-8509-07-9, pp. 47-48.
- Nicholson, K. (1993). "Geothermal fluids: Chemistry and exploration techniques". Springer-Verlag, 263pp. ISBN 3540560173.



- Pais, J., Moniz, C., Cabral, J., Cardoso, J.L., Legoinha, P., Machado, S., Morais, M.A., Lourenço, C., Ribeiro, M.L., Henriques, P., Falé, P. (2006). "Notícia explicativa da Folha 34-D Lisboa". Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa, 74 pp.
- Parkhurst, D.L. Appelo, C.A.J. (1999). "User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations". U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report, 99-4259.
- Ramalho, E.C., Lourenço, M.C. (2006). "As águas de Alfama – a riqueza esquecida da cidade de Lisboa". Edição Especial Boletim de Minas, 40 (1), pp. 5-24.
- Ramalho, M.M., Rey, J., Zbyszewski, G., Matos Alves, C.A., Palácios, T., Moitinho De Almeida, F., Costa, C., Kullberg, M.C. (2001): "Notícia Explicativa da Folha 34-C Cascais". IGM, Lisboa, 104 pp.
- Rey, J. (1993). "Les unités lithostratigraphiques du Crétacé inférieur de la région de Lisbonne". Comun. Serv. Geol. Portugal, t. 78, fasc.2, pp 103-124.
- Rozanski, K., Aragua's-Aragua's, L., Gonfiantini, R. (1993). "Isotopic patterns in modern global precipitation. Climate change in continental isotopic records". American Geophysical Union. Geophys. Monogr. 78, 1–36.