

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

ROBERTO NAMOR SILVA SANTIAGO

**PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO
CRISTALINO EM CAUCAIA/CE. CONTRIBUIÇÃO DA MODELAGEM INVERSA
ATRAVÉS DO PHREEQC**

FORTALEZA – CE
2010

ROBERTO NAMOR SILVA SANTIAGO

**PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO
CRISTALINO EM CAUCAIA/CE. CONTRIBUIÇÃO DA MODELAGEM INVERSA
ATRAVÉS DO PHREEQC**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.(a) Dra. Maria Marlúcia F. Santiago

FORTALEZA- CEARÁ
2010

ROBERTO NAMOR SILVA SANTIAGO

PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO CRISTALINO
EM CAUCAIA/CE. CONTRIBUIÇÃO DA MODELAGEM INVERSA ATRAVÉS DO
PHREEQC

Dissertação submetida à coordenação do curso de
Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof.(a) Dra. Maria Marlúcia F.
Santiago

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof.(a) Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago
(Orientadora)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Carlos José Freire Machado
Universidade Federal do Pará

Prof. Dr. José Ossian Gadelha de Lima
Universidade Estadual do Ceará

Prof.(a) Dra. Carla Maria Salgado Vidal Silva
Universidade Federal do Ceará

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof.(a) Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago pela orientação, compreensão, apoio e amizade durante o período de realização deste trabalho.

A Prof.(a) Dra. Carla Maria Salgado Vidal Silva pela disponibilidade sempre que solicitada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

A técnica do Laboratório Carbono-14 Maria do Carmo Germano pelo apoio e amizade.

Aos funcionários, amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física. Em especial ao amigo Carlos Henrique de Castro Silva pela presteza.

Aos amigos de longa data, Alexandre, Daniel, Emídio, Henrique, Jonathan, Maurício e Ricardo pelo apoio em ocasiões específicas.

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa concedida durante a realização deste trabalho.

RESUMO

A interação entre a água subterrânea e as rochas, ocorre através de processos de dissolução e precipitação que atestam a evolução hidroquímicas dentro do sistema aquífero com a influência direta na qualidade da água. Nesse trabalho, foi utilizado o aplicativo PHREEQC para simular esses processos em águas de 7 poços no cristalino coletadas nos períodos seco e chuvoso, com o objetivo de identificar a origem da salinidade dessas águas. Os resultados mostram que (i) a salinidade varia no espaço e no tempo; (ii) predomina água do tipo cloretada mista; (iii) o tipo de água se mantém em cada poço (iv) a salinidade diminui no período chuvoso e aumenta no período seco, atingindo valores característicos de cada poço, (v) águas saturadas de goetita, hematita e hidróxido de ferro III ocorreram em dois poços; calcita, dolomita e aragonita em 3 poços e hematita em 2 poços. No período seco e chuvoso, ocorreram dissoluções de anortita e K-feldspato, precipitação de K-mica e albita e trocas catiônicas dos tipos CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX . As águas mais salinas estão nos poços que receberam menores recargas e as diferenças nas recargas é característica de áreas no cristalino.

ABSTRACT

– The interaction between groundwater and rocks, occurs through processes of dissolution and precipitation that attest to the hydrochemical evolution within the aquifer system with direct influence on water quality. In this study, we used the application PHREEQC to simulate these processes in water from seven wells in crystalline collected during dry and wet, with the aim of identifying the origin of the salinity of these waters. The results show that (i) the salinity varies in space and time, (ii) are mainly chlorinated water from the mixed type, (iii) the type of water remains in each well (iv) the salinity decreases during the rainy season and increases in dry period, reaching values characteristic of each well, (v) water-saturated goethite, hematite and iron hydroxide III occurred in two wells, calcite, dolomite and aragonite in three wells and two wells in hematite. In the dry and rainy season, there were dissolution of anorthite and K-feldspar, precipitation of K-mica and albite and cationic exchange types CaX_2 , MgX_2 , NaX and KX . The waters are more saline in wells that received minor differences in recharges and refills is characteristic of areas in the lens.

Palavras-chave: interação água/rocha, qualidade da água, rocha cristalina.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Localização dos poços amostrados (Brito, 2005).....	25
Tabela 3.2 -	Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 1	31
Tabela 4.1 -	Hidroquímica de águas subterrâneas e do escoamento superficial amostradas em Caucaia	39
Tabela 4.2 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 1	40
Tabela 4.3 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 2	41
Tabela 4.4 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 3	42
Tabela 4.5 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 4	43
Tabela 4.6 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 5	44
Tabela 4.7 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 6	45
Tabela 4.8 -	Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 7	46
Tabela 4.9 -	Transferência molar de fases em amostras do poço 1 no período 1 e no período 2.	48
Tabela 4.10 -	Transferência molar de fases em amostras do poço 2 no período 1 e no período 2.	49
Tabela 4.11a -	Transferência molar de fases em amostras do poço 3 no período 1 e no período 2.	51
Tabela 4.12 -	Transferência molar de fases em amostras do poço 4 no período 1 e no período 2.	52
Tabela 4.13 -	Transferência molar de fases em amostras do poço 5 no período 1 e no período 2.	54
Tabela 4.14 -	Transferência molar de fases em amostras do poço 6 no período 1 e no período 2.	55
Tabela 4.15 -	Transferência molar de fases em amostras do poço 7. Simulação para o período 1e o período 2.	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Série convergente de Goldich	5
Figura 2.1 - Localização dos poços amostrados	17
Figura 2.2 - Pluviosidade mensal na área de trabalho no período de janeiro de 2003 a abril de 2004.	19
Figura 2.3 - Famílias de Fraturas F1 na direção NWW-SE.....	22
Figura 2.4 - Família de fraturas F2 com direção N-S (em azul) e família de fraturas F3 com direção NE-E (em vermelho), ortogonais entre si (Fonte: Santos, 2009).	22
Figura 2.5 - O sistema de fraturas em dia chuvoso.....	23
Figura 2.6 - (a) Contato entre o monzo-granito e o anfibolito, destacado em vermelho. (b) Contato típico da mistura de magma entre as litologias.	24
Figura 3.1 - Diagrama de Piper para classificação das águas quanto aos íons predominantes.	27
Figura 4.1 - Variação da condutividade elétrica de amostras de nove poços durante dois períodos chuvosos e dois períodos secos	36
Figura 4.2 - O diagrama de Piper das águas de todos os poços.....	37
Figura 4.3 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 1.....	41
Figura 4.4 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 2.....	42
Figura 4.5 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 2.....	43
Figura 4.6 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 4.....	44
Figura 4.7 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 5.....	45
Figura 4.8 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 6.....	46
Figura 4.9 - Variação do índice de saturação das águas do poço 7	47
Figura 4.10 - Transferências molares para as águas do poço P1.	49
Figura 4.11 - Transferências molares para as águas do poço P2.	50
Figura 4.12 - Transferências molares para as águas do poço P3.	51
Figura 4.13 - Transferências molares para as águas do poço P4.	53
Figura 4.14 - Transferências molares para as águas do poço P5.	54
Figura 4.15 - Transferências molares para as águas do poço P6.	56
Figura 4.16 - Transferências molares para as águas do poço P7.	57
Figura 4.16 - Transferências molares para as águas do poço P7.	57
Figura 4.17 - Fração de mistura de água da recarga em cada poço	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Revisão Bibliográfica.....	2
1.1.1	Qualidade da água	2
1.1.2	Origem dos íons dissolvidos nas águas	5
1.1.3	O aplicativo PHREEQC e a modelagem Inversa	13
2	ÁREA DE ESTUDO	17
2.1	Localização	17
2.2	Clima	18
2.3	Geologia	19
2.3.1	Morfologia	19
2.3.2	Hidrogeologia	20
2.3.3	Petrografia	24
3	METODOLOGIA	25
3.1	Coleta de amostras.....	25
3.2	Análises hidroquímicas	25
3.3	Tratamentos dos dados.....	26
3.3.1	Diagrama de Piper	26
3.3.2	PHREEQC.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	Piper	37
4.2	Phreeqc	38
4.2.1	Índice de saturação	40
4.3	Modelo geoquímico inverso	47
5	CONCLUSÕES.....	59
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

A interação entre a água subterrânea, rochas e minerais, sua evolução dentro do sistema aquífero, através de processos de precipitação e dissolução, e sua relação com a qualidade da água, tem sido objeto freqüente de pesquisas atuais. Em condições normais, são estas interações as principais causas, responsáveis pela qualidade das águas subterrâneas e a qualidade da água e a quantidade são fatores importantes sob o aspecto hidrogeológico.

Estudos hidrogeoquímicos têm por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes químicos das águas subterrâneas, procurando estabelecer uma relação com o meio físico, que são os materiais formadores de rochas e solos.

A qualidade da água é definida pelas espécies químicas, nela dissolvidas e pelo efeitos que esses materiais podem causar ao homem, ao meio ambiente ou às atividades nas quais é utilizada. Diversos fatores intrínsecos e extrínsecos podem influir na qualidade das águas subterrâneas. Em princípio, a água subterrânea tende a aumentar concentrações de substâncias dissolvidas à medida que percorre os diferentes aquíferos. No entanto, muitos outros fatores tais como clima, composição da água de recarga, tempo de contato água/meio físico, entre outros, podem interferir na qualidade dessas águas.

A água é o solvente mais abundante, sendo capaz de incorporar grandes quantidades de substâncias ao entrar em contato com minerais constituintes dos solos e rochas nos quais circula. Por ser quimicamente muito ativa, tem grande facilidade de dissolver e reagir com outras substâncias orgânicas ou inorgânicas. Para entender o que ocorre ao longo do caminho de fluxo subterrâneo, alguns programas foram desenvolvidos, dentre eles destaca-se o aplicativo PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2005), com o qual se pode realizar a modelagem hidrogeoquímica das águas, na tentativa de determinar os processos que ocorrem no caminho evolutivo que determinam a composição química dessas águas.

Neste trabalho foi utilizado este aplicativo para estudar os processos hidrogeoquímicos responsáveis pela composição de águas subterrâneas armazenadas em área de cristalino no Ceará que apresentam, em geral, elevada salinidade. Este tipo de armazenamento ocorre predominantemente no Nordeste do Brasil, onde o solo é constituído, em sua maior parte, por rochas cristalinas (magmáticas) e cristalofilianas (metamórficas).

1.1 Revisão Bibliográfica

O aumento elevado do crescimento populacional sem um sistema adequado de esgotamento sanitário e com o crescimento de atividades industriais tem tornado as águas subterrâneas o recurso cada vez mais utilizado para suprir a necessidade de água com melhor qualidade já que as reservas subterrâneas são, em princípio, menos vulneráveis à ação antrópica do que as superficiais.

A qualidade das águas subterrâneas se deve a vários fatores como clima, característica do solo, modo de circulação das águas através dos tipos de rochas, intrusão de águas salinas em áreas costeiras e também a atividades humanas. A análise química das águas pode determinar a sua qualidade e a origem dos sais dissolvidos. Isso, têm-se tornado objeto de pesquisa nos últimos tempos. Desde a década de 1960, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no Nordeste do Brasil com este objetivo de determinar a sua qualidade e a origens dos sais dissolvidos.

1.1.1 Qualidade da água

Os primeiros trabalhos sobre a qualidade das águas do Nordeste do Brasil associada à influência da alteração de rochas e minerais foram feitos por Costa (1963; 1965) na década de 1960. O autor considerou os processos, de dissolução e precipitação de minerais, como sendo responsável pela salinização das águas subterrâneas de áreas cristalinas no Nordeste, destacando a alteração de feldspatos alcalinos.

Desta mesma década, destacam-se os trabalhos que indicam a influência das rochas e minerais sobre a química das águas no clima árido realizados por Schorller (1962), Feth *et al.* (1964), Bricker & Garrels (1967), Helgeson (1968), Tardy (1969) e Teixeira & Oliveira (1962). Um estudo, no Estado da Bahia, em águas de Feira de Santana (BA) foi feito por Anjos & Bastos (1968) e Cruz & Melo (1969) foi direcionado ao zoneamento da salinização das águas do Nordeste.

A partir da década de 1970, os estudos passaram a se direcionar para a influência de ácidos orgânicos com os trabalhos de Huang & Keller (1970) e o trabalho de Schoff (1972) que consideraram as altas concentrações salinas oriundas de águas marinhas residuais.

Processo de evaporação foi estudado por Santiago (1984) para identificar os mecanismos de salinização nos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré em Pentecoste no

Estado do Ceará. Parisot & Rebouças (1983) associaram as concentrações salinas ao tipo e grau de intemperismo devido à interação dos minerais com as águas subterrâneas ao estudarem a geoquímica de aquíferos do município de São Paulo.

Moreira-Nordemann & Rebouças (1986) demonstraram que o íon cloreto (Cl^-) provem principalmente da água da chuva e que houve um enriquecimento das águas subterrâneas em K^+ proveniente da alteração de K-feldspato. Szikszay & Toledo-Groke (1989) e Szikszay *et al.* (1990) concluíram que na bacia de São Paulo, os elevados teores de K^+ vêm da caulinição da moscovita e do microclinio; portanto, se deve a influência das rochas sobre a química das águas da zona não saturada.

Suassuna (1996) desenvolveu uma pesquisa, durante dois anos, para identificar os problemas de salinização dos recursos hídricos utilizados em projetos de pequena irrigação. No período de desenvolvimento da pesquisa, foram coletadas e analisadas mais de 1000 amostras das águas utilizadas na irrigação. Com essas análises, os autores puderam avaliar a variação sazonal da salinidade, a composição iônica, a condutividade elétrica, o pH e identificar os processos químicos nas culturas irrigadas.

Aguiar *et al.* (2000) concluíram que, na sua grande maioria, as águas nos aquíferos costeiros do município de Caucaia são do tipo cloretada sódica. Utilizando medidas dos isótopos ambientais oxigênio-18 e deutério, mostraram que não existe contaminação dos aquíferos costeiros devido a intrusão da cunha salina. Para esses pesquisadores os íons sódio Na^+ e Cl^- têm origem no processo natural de deposição de aerossóis ou de maresia.

De acordo com Queiroz (2000), que estudou poços e açudes de Tauá, o intemperismo é a principal fonte de sais, além de considerarem as trocas de íons e a evaporação como sendo os mecanismos concentradores de sais e responsáveis pela modificação da composição química.

Santiago *et al.* (2002) estudaram as águas subterrâneas de Tauá município localizado na região cristalina do semi-árido nordestino e identificaram diferentes processos que contribuem para aumentar as concentrações de sais dessas águas. Um desses processos é a alta taxa de evaporação que condiciona o armazenamento de sais estocados em todas as depressões da área. Estudando águas subterrâneas do município de Barbalha-CE, Machado *et al.* (2003) encontraram uma alta correlação entre íons cálcio, magnésio e bicarbonatos indicando a diluição de dolomita na área.

A vulnerabilidade de sistemas fissurados foi estudada por Xavier *et al.* (2002) utilizando um método que se baseia na proteção que oferece a cobertura primitiva contra a contaminação do sistema hidrogeológico descontínuo na região de Cuenca Carrasco /

Uruguai. Os autores identificaram áreas com os solos de valores altos de condutividade hidráulica e solos com condutividade hidráulica baixa, resultando vulnerabilidades variando de média a baixa. Para esses pesquisadores, a formação geológica e os solos associados são fatores que levam a vulnerabilidade de média a baixa, dependendo dos valores de condutividade hidráulica e espessura de cada formação.

Velásquez *et al.* (2003) tiveram como objeto de pesquisa a hidroquímica das águas subterrâneas do médio Jequitinhonha, Minas Gerais, região de clima semi-árido inserida na área denominada “Polígono das Secas”, onde a precipitação média é de 808 mm/ano e a evapotranspiração potencial média é de 1567 mm/ano. Com análises de 255 poços tubulares, caracterizaram qualitativamente a água dos aquíferos cristalinos existente na região, identificando elevados teores de sólidos totais dissolvidos. Os autores concluíram que nas regiões com xisto predominam as águas bicarbonatadas cálcicas e mistas e nos granitóides, as bicarbonatadas sódicas e mistas. O cloreto, por sua vez, parece não guardar associação significativa com a composição mineralógica das rochas; ele surge indistintamente nos dois aquíferos estudados, cujas composições mineralógicas são diferentes. Os autores concluíram também que as águas dos poços estudados apresentavam alto risco de salinização para um baixo e médio risco de sódio.

Sousa Filho *et al.* (2004) utilizaram medidas hidroquímicas nas águas subterrâneas da região de Irauçuba, norte do Ceará. Para identificar a origem dos sais e os processos de salinização das águas subterrâneas da região. Utilizando análises físico-químicas foi possível comparar as concentrações dos ânions e cátions no período seco e chuvoso. De acordo com os resultados, os sais nas águas superficiais e subterrânea têm origem na chuva e na dissolução das rochas do aquífero. A diminuição na concentração salina era devida dissolução com recarga com água menos salina e o aumento era produzido pelo processo de evaporação. Os autores concluíram que o aquífero tinha uma recarga rápida, devido a região ser formada por rochas cristalinas muito fraturadas, o que foi evidenciado pela diluição da água subterrânea no período chuvoso.

Brito (2005) estudou 153 amostras subterrâneas coletadas periodicamente em 16 poços do cristalino, no período de março de 2003 a abril de 2004 para entender a dinâmica da qualidade da água armazenada no cristalino. Os resultados do seu trabalho mostraram que a concentração de sais diminui no início do período chuvoso e aumenta no início do período seco, atingindo o valor característico de cada poço. Observou também uma variação espacial da salinidade, que pode ser explicada através da heterogeneidade do sistema de fraturas que armazenam a água.

Costa *et al.* (2006) em seu trabalho de pesquisa concluíram que comumente as espécies químicas mais abundantes nas águas subterrâneas em rochas ígneas e metamórficas são os íons bicarbonato (HCO_3^-), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e a sílica (SiO_2). Os autores também mostraram que as concentrações iônicas estão relacionadas ao intemperismo das dissolução das rochas carbonáticas, ferromagnesianas e silicáticas.

1.1.2 Origem dos íons dissolvidos nas águas

Os cátions mais abundantes dissolvidos nas águas armazenadas no cristalino nordestino são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ . Um dos processos a origem destes íons, é devido ao intemperismo de alumino-silicatos, de acordo com Faure (1992), Freeze & Cherry (1979) e Tardy, (1971). De acordo com Goldich (1938) e Berner (1971), existe uma série de Goldich, mostrada na Figura 1.1. Onde ela ordena os minerais pela sua resistência à ação do intemperismo.

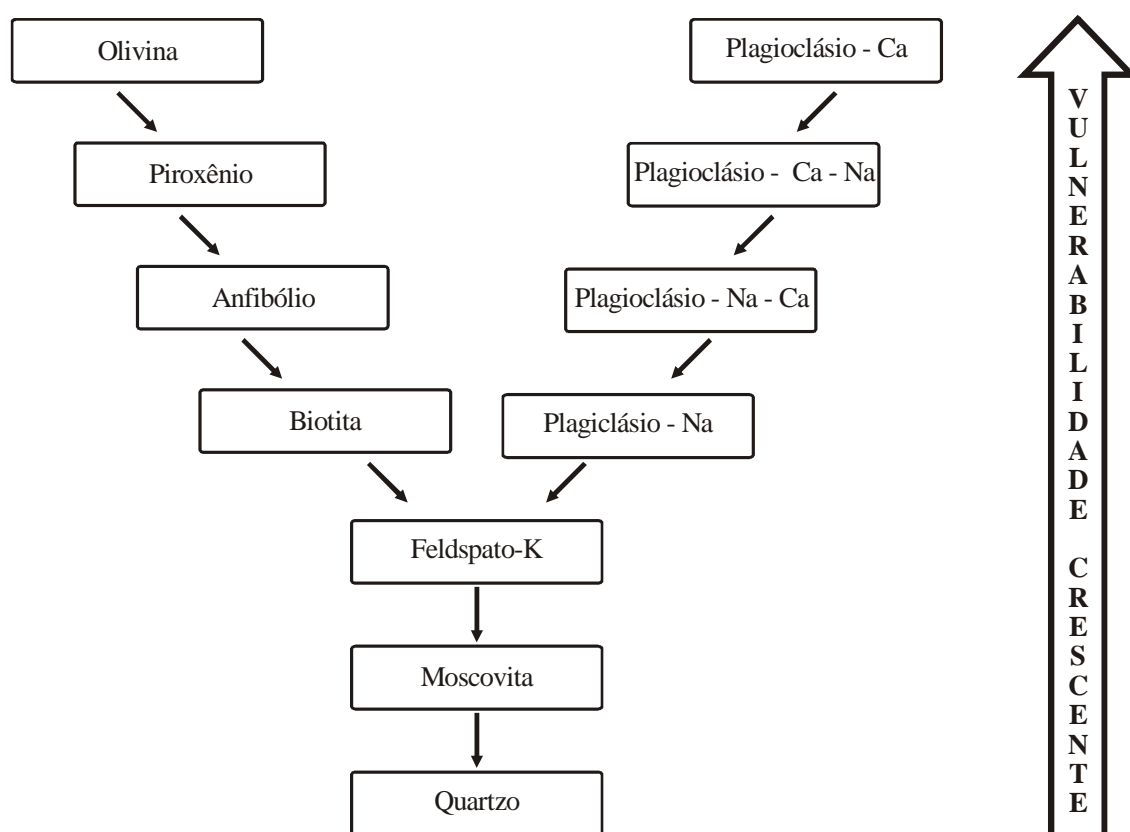


Figura 1.1 - Série convergente de Goldich (Goldich, 1938; Berner, 1971).

O intemperismo é, basicamente, a desintegração de rochas que pode atuar por ação de processos físicos, químicos e/ou biológicos. A Figura 1.1 mostra que a moscovita e o quartzo são os minerais mais resistentes; por isso, a ação do intemperismo no quartzo, o mais resistente, resultará apenas na diminuição do seu tamanho (Tardy, 1971).

Alguns processos físicos podem envolver transformações que desagregam a rocha, sem alteração química dos minerais constituintes. As desintegrações podem ocorrer devido a dois fatores (Freeze & Cherry, 1979):

- (i) Diminuição da intensidade da pressão durante a erosão, o que expande as rochas;
- (ii) Dilatação térmica em locais onde são grandes as variações de temperatura desenvolvendo pressões internas que desagregam os minerais e formam micro fraturas, por onde penetrarão água, sais e raízes vegetais.

Os processos químicos são transformações químicas dos minerais que compõem a rocha. A decomposição pode ocorrer devido a quatro fatores (Krauskopf, 1972):

(i) Hidrólise e hidratação que são dois processos intimamente relacionados. Pela hidratação a água é incorporada ao mineral, fazendo parte do edifício cristalino e pela hidrólise dá-se a sua decomposição pela água.

(ii) A dissolução é um processo através do qual os ácidos agem diretamente em certos minerais. Os carbonatos são os mais facilmente solubilizados; o calcário ou a dolomita são dissolvidos lentamente.

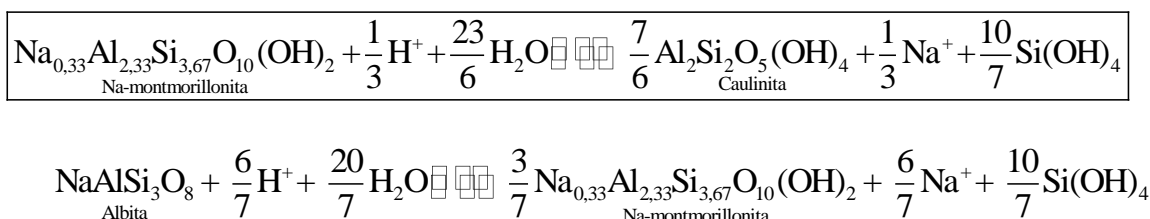
(iii) A oxidação é um dos primeiros fenômenos que ocorrem na decomposição de rochas subaérea e pode ser promovida tanto por agentes orgânicos como inorgânicos. Numa reação química, característica de oxidação, o ferro encontrado nas rochas altera-se de bivalente (Fe^{2+}) para trivalente (Fe^{3+}), provocando mudanças na estrutura cristalina dos minerais ricos em ferro. Com na oxidação, aparece normalmente cor de vermelho ou amarelo na água. A oxidação ocorre também em manganês.

(iv) Fenômeno de redução é observado, em determinadas jazidas metalíferas, graças à ação do gás sulfídrico (H_2S), substância fortemente redutora. O ambiente de putrefação é favorável à sua formação e também de hidrogênio (H_2), outro agente de grande poder redutor que podendo atacar o sulfato de cálcio (CaSO_4) dos sedimentos, formando água e sulfeto de cálcio (Cãs), que se transforma posteriormente em carbonato de cálcio. Estes processos ocorrem devido à remoção de íons de ferro e de alumínio em determinadas condições ambientais.

O íon sódio (Na^{2+}) encontra-se praticamente em todas as águas. Essa presença é devido a sua distribuição ampla nos minerais-fontes, à baixa estabilidade química dos minerais que o contém, à elevada solubilidade e à difícil precipitação da maioria dos seus compostos químicos em solução.

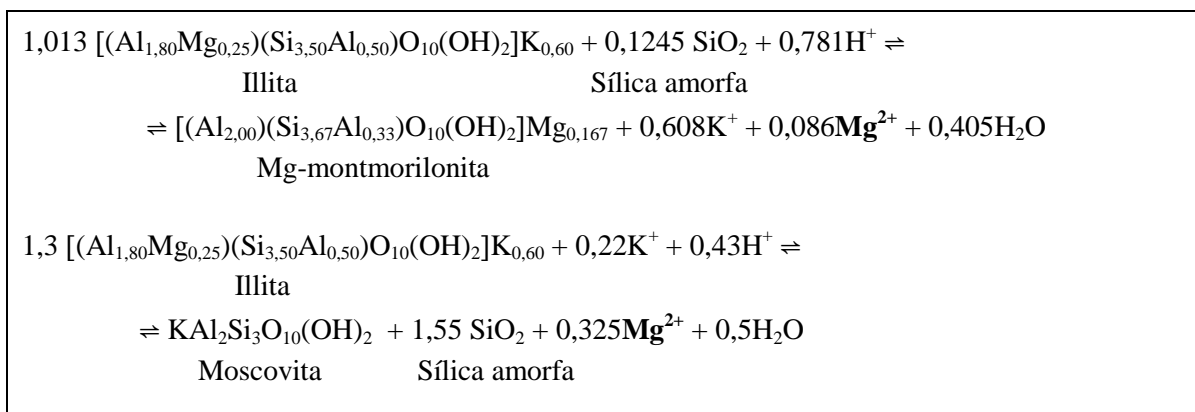
O íon sódio (Na^{2+}) é retido por absorção na superfície dos minerais, especialmente por aqueles que têm alta capacidade de troca de cátions, como as argilas. Ele é facilmente encontrado no solo, onde existe abundância de feldspatos plagioclásio (família que varia de albita a anortita), feldspatóides (nefelina e sodalita), anfibólios e piroxênios, e nas águas superficiais e subterrâneas em contato direto com este tipo de rocha. Exemplos de processos de intemperismo com liberação de íons Na^+ são mostrados no Quadro 1.

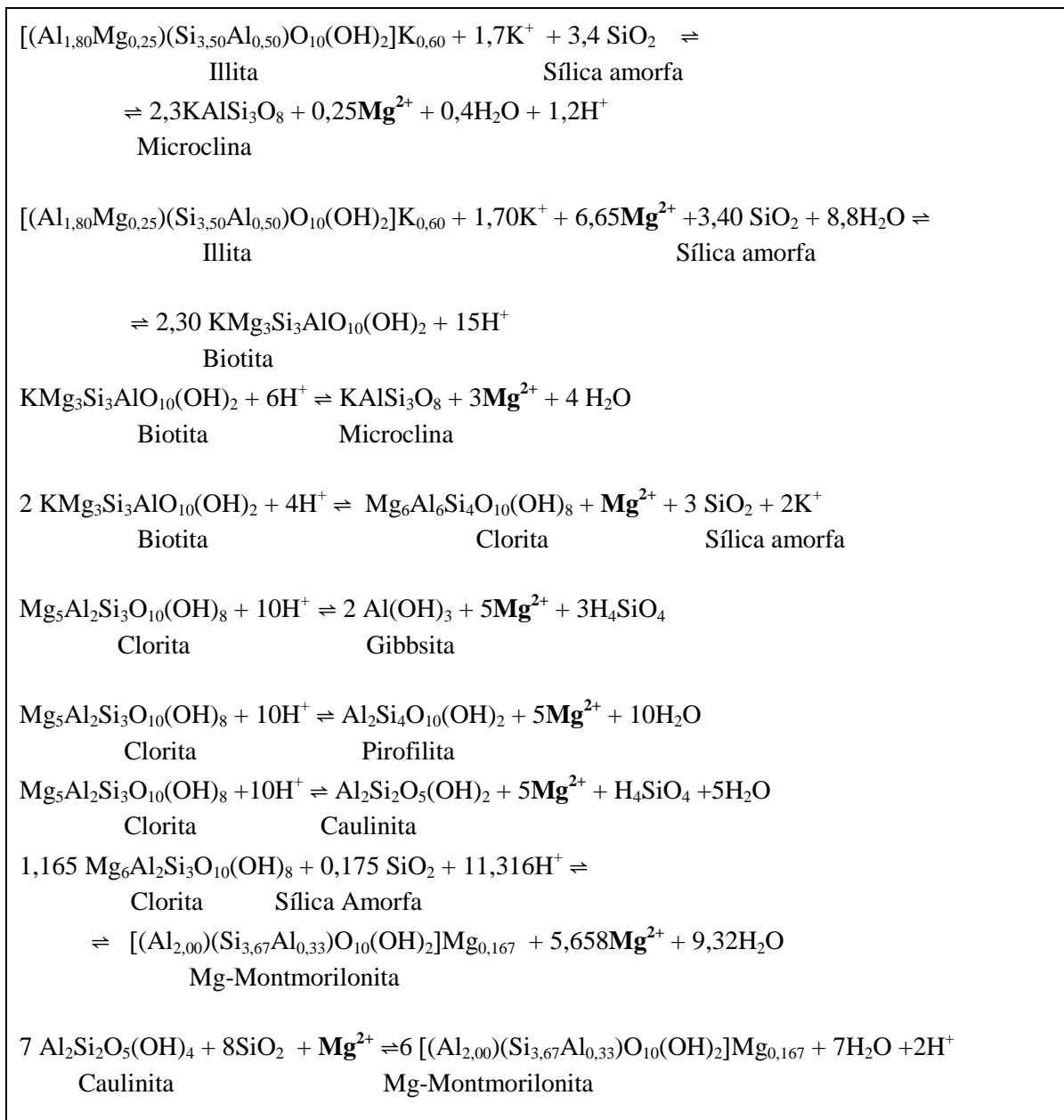
Quadro 1.1 - Processos de intemperismo com liberação de Na^+ .



O íon magnésio (Mg^{2+}) em águas subterrâneas se origina de rochas ígneas primariamente derivadas de minerais ferromagnesianos, como os piroxênios, os anfibólios (hornblenda), a olivina e as micas escuras (biotita). Os minerais fontes mais freqüentes são: magnesita, granada, clorita, alanita, olivina; ocorre principalmente, em rochas carbonatadas. O magnésio e o cálcio aparecem em iguais proporções na dolomita. Exemplos de processos de intemperismo com liberação de íons magnésio (Mg^{2+}) são mostrados no Quadro 1.2 (Faure, 1992; Freeze & Cherry, 1979 e Tardy, 1971):

Quadro 1.2 - Processos de intemperismo com liberação de Mg^{2+} .





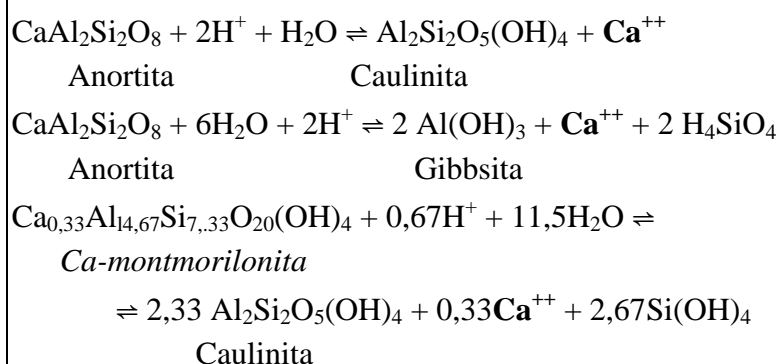
Embora o íon magnésio (Mg^{2+}), seja a forma predominante encontrada em solução na água natural, outras formas complexas podem ser encontradas, tais como: MgOH^+ e $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ (Sillem & Martell, 1964).

Os minerais de cálcio são geralmente mais solúveis justificando o íon Ca^{2+} ser sempre encontrado nas águas. Também participa da troca de cátions de aluminosilicatos em outras ambientes.

O plagioclásio (feldspato calcosódico) e a apatita são as maiores fontes do íon de cálcio (Ca^{2+}) das rochas ígneas para as águas subterrâneas. Nas rochas calcárias, ele ocorre principalmente nos minerais como calcita e aragonita (carbonatos de cálcio), na dolomita

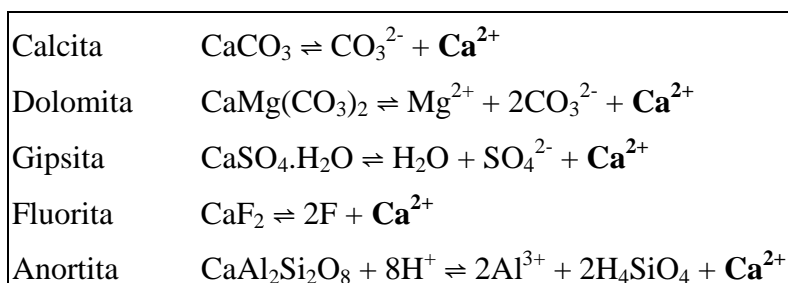
(carbonato cálcio-magnesiano) e na gipsita (sulfato cálcico). Como exemplo de intemperismo de feldspatos liberando Ca^{2+} tem-se (Faure, 1992; Freeze & Cherry, 1979; Tardy, 1971):

Quadro 1.3 - Processos de intemperismo com liberação de Ca^{2+} .



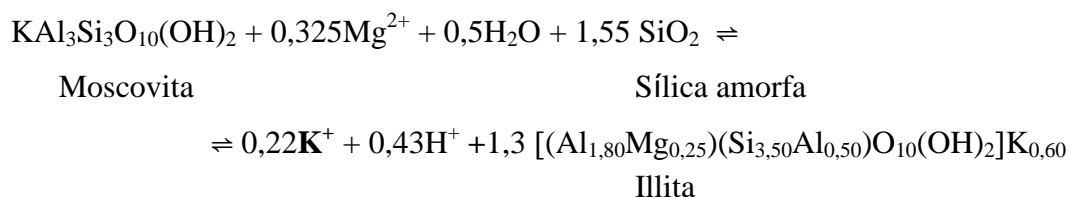
O íon Ca^{2+} nas águas também tem origem no intemperismo de outros minerais, como mostra o Quadro 1.4.

Quadro 1.4 – Outros minerais que liberam Ca^{2+} .



O processo de troca de cátions nos aquíferos tem sido observado extensivamente por muitos trabalhos desde e 1925 (Renick, 1925). O autor chamou a atenção para o abrandamento natural das águas salinas no solo através da troca de cátions. Em geral, as águas trocam íons cálcio por íons sódio, mas o processo inverso também pode ocorrer.

O potássio é o sexto colocado na escala de abundância nas rochas ígneas e sua concentração é relativamente baixa nas águas subterrâneas. Os minerais de potássio possuem baixa solubilidade, o que faz com que suas concentrações em águas subterrâneas sejam normalmente muito menores do que as de sódio.



O íon cloreto (Cl^-) está presente em vários tipos de rochas, mas em concentrações muito menores do que qualquer outro constituinte na água natural. Minerais nos quais o íon cloreto é um dos componentes principais não são muito comuns, sendo mais provável que ele esteja presente como impureza. Ele também pode estar presente em resistais (rochas compostas principalmente de minerais residuais não alterados quimicamente por intemperismo da rocha mãe) (Hem, 1985) como resultado da inclusão de águas salgadas conatas (água fóssil) cimentando materiais. Em todos os tipos de rochas, o íon cloreto geralmente está presente como cloreto de sódio (NaCl) ou em solução de íons cloreto (Cl^-) e sódio (Na^+).

Johns & Huang (1967) investigaram os dados disponíveis sobre o íon cloreto contido em rochas e concluíram que minerais que o contém o íon cloreto são extremamente raros. Billins e Williams (1967) analisaram rochas a grandes profundidades e constataram que a média do íon cloreto contido nas rochas, é de 1,466 mg/L e que ele está também presente nas chuvas e neves devido a processos físicos, que fazem com que ele entre como aerossol na atmosfera, a partir da superfície do mar.

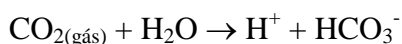
Na água natural, a interação química do íon cloreto é fraca, quando comparada com a de outros íons maiores, pois ele não forma sais de baixa solubilidade nem é significativamente absorvido nas superfícies minerais, por isso torna-se um bom traçador. Os íons cloreto movem-se na água através da maioria dos solos com menos atraso ou perdas do que qualquer outro traçador.

Águas das chuvas próximas ao oceano contêm várias dezenas de miligramas de íon cloreto por litro, mas a concentração diminui drasticamente à medida que ocorre a interiorização no continente (Rebouças, 1973). Santiago (1984), analisando águas de chuva de quatro postos meteorológicos um em Fortaleza, na costa, e os demais adentrando o continente até 90 km, modelou através de uma função exponencial a relação entre a concentração dos íons de cloretos nas chuvas e a distância (x) em metros até à costa, dada por:

$$[\text{Cl}^-] \text{ (mg/L)} = 5,29 \exp(-0,019x/\text{Km})$$

O íon cloreto sendo retido pelas camadas de argila pode acumular-se até alcançar altas concentrações, influenciando na concentração de cátions, onde o cálcio é comumente o íon preferencialmente retido. Esse é um mecanismo sugerido para a origem do cloreto de cálcio em águas salinas e se deve à permeabilidade das camadas de argila pode ser o fator predominante no comportamento e na composição da água salina do subsolo associado ao sedimento de granulação fina.

O bicarbonato (HCO_3^-) origina-se da reação entre a água e o gás carbônico presentes no solo, proveniente da respiração das plantas e da decomposição de matéria orgânica (Faure, 1992),



Outra fonte importante de bicarbonato é o metamorfismo das rochas carbonatadas, como a calcita;



Em águas naturais, este íon não sofre oxidação nem redução. No entanto, ele pode se precipitar facilmente formando bicarbonato de cálcio $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$.

O sulfato (SO_4^{2-}) é o ânion menos abundante nas águas subterrâneas do cristalino no Nordeste brasileiro. Pode estar presente nas chuvas continentais em concentração consideravelmente maior do que a do íon cloreto, em algumas áreas com ar poluído, especialmente pela contribuição da queima de combustíveis, que é o responsável por 30% do sulfato contido nas chuvas (Junge, 1960).

A oxidação do enxofre nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e a lixiviação de compostos sulfatados (gipsita, anidrita e sulfato sódico) constituem importantes fontes para a produção de sulfato.

Os sais de sulfato têm solubilidade variada, existindo desde sais moderadamente solúveis a sais muito solúveis, com exceção dos sulfatos de estrôncio e de bário, que são insolúveis.

1.1.3 O aplicativo PHREEQC e a modelagem Inversa

Há forte interação das rochas e minerais com as águas subterrâneas dentro do sistema aquífero, onde predominam os processos de precipitação e dissolução. Para entender o que ocorre ao longo do caminho de fluxo subterrâneo, alguns programas de computadores foram desenvolvidos, dentre eles está o aplicativo PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2005).

Esse programa simula reações químicas e processos de transporte em águas naturais ou poluídas, baseado no equilíbrio químico de soluções aquosas interagindo com minerais, gases, soluções sólidas, trocas iônicas e superfícies de sorção, incluindo também a capacidade de reação, com equações que envolvem o modelo cinético. Também inclui a capacidade de modelar reações cinéticas com as equações de taxa que são especificadas pelo usuário na forma de instruções básicas.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos sobre as interações das águas com a rocha que ocorre no aquífero, utilizando este aplicativo. Dentre eles se destaca o de Lambrakis (1998), que estudou os aspectos da deterioração da qualidade das águas subterrâneas devido à intrusão marinha e a contaminação pelos íons nitratos (NO_3^-) proveniente de atividades humanas. Os autores estudaram ainda a propagação de NO_3^- , utilizando-se do programa PHREEQC, mostraram que o tempo necessário para restaurar as condições de água potável em áreas onde a condutividade elétrica é muito alta é aproximadamente 16 anos.

A modelagem geoquímica inversa foi utilizada por Brown *et al.* (1998) nas águas do aquífero aluvial, na bacia do riacho Pinal, Arizona. Os autores concluíram que nos anos de 1984 até 1990 as águas estavam em estado de equilíbrio ou ligeiramente saturadas com gipsita. O equilíbrio da gipsita era controlado pelas concentrações de íons cálcio (Ca^{+}) e sulfatos dissolvidos nessas águas. No entanto, em 1991, as águas do aquífero passaram a ser insaturadas em relação à gipsita, indicando que esse mineral foi totalmente consumido por processos de dissolução nesse aquífero.

Smith *et al.* (1998) utilizaram o aplicativo PHREEQC para estudar a tendência espacial da química da água regional, observando que existe variação química dos íons maiores nas águas e o mapeamento espacial da saturação da calcita e da gipsita. Usando reações de equilíbrio com o PHREEQC, eles também desenvolveram um diagrama de solubilidade para comparar as variações espaciais na solubilidade mineral e nas concentrações das espécies aquosas.

Mais de 1400 dados de poços foram coletados por Uliana & Sharp (2001), para estudar as origens dos elevados teores de sólidos totais dissolvidos (STD) em águas subterrâneas na localidade do Texas. Os autores tinham como objetivo identificar os processos de evolução hidroquímica dessas águas. Eles verificaram que as concentrações de Cl^- e HCO_3^- , a diminuição da relação Na^+/Cl^- e o aumento dos STD, era devido à evolução da hidroquímica da água subterrânea em áreas dominadas por íons bicarbonatados (HCO_3^{2-}). Com o aplicativo PHREEQC, algumas modelagens foram feitas, indicando que a evolução hidroquímica das águas subterrâneas ao longo do caminho do fluxo era controlada por dissolução de halita, gesso, dolomita e CO_2 e por precipitação de calcita.

Van Breukelen *et al.* (2004) tiveram como objetivo identificar e quantificar os processos biogeoquímicos que regem a atenuação de contaminantes em chorume. Utilizando modelagem inversa, geraram modelos que demonstraram que existem vários processos geoquímicos secundários na evolução do chorume no solo. Dentre os principais processos e rochas envolvidas no processo, destacam-se: a precipitação do mineral siderita, troca de cátions com liberação de Fe^{2+} e a desgaseificação devido ao consumo de CO_2 na precipitação de carbonatos, explicando assim a diminuição observada na concentração de metano (CH_4).

O aplicativo PHREEQC foi utilizado por Guo & Wang (2004) para observar a evolução geoquímica das águas subterrâneas de Datong/China. Em suas modelagens, os autores concluíram que a hidrólise de minerais alumino-silicatados, como o plagioclásio, em rochas metamórficas que era o processo hidrogeoquímico mais importante nas características destas águas.

Machado *et al.* (2004) usando a inversão geoquímica, com o PHREEQC, calcularam a transferência molar de minerais entre a água mineralizada e o meio onde ela flui, na Chapada do Araripe, no Estado do Ceará. Os autores concluíram que, para as águas armazenadas no aquífero, terem a composição química determinada experimentalmente, era necessário que tivessem entrado em contato com minerais como gipsita, calcita e dolomita. A presença destes minerais que existem apenas no aquíclode associado à Formação Santana, levou a conclusão da existência de fluxo através desta formação, estando de acordo com o modelo fenomenológico (SANTIAGO *et al.* 1997), que propôs um caminho de fluxo através de falhas e fraturas existentes nas rochas desta formação.

Lecomte *et al.* (2005), através do PHREEQC e utilizando a modelagem inversa, obtiveram as reações de intemperismo gerando simulações em todo o fluxo do rio Los Reartes/Córdoba - Argentina, que é uma bacia de drenagem montanhosa, onde foram retiradas

as amostras. Essa bacia possui uma altitude relativamente alta, onde foi considerado o efeito de altitude a partir da superfície. Estudaram também o efeito da litologia, do relevo e do clima. Realizando as simulações inversas do PHREEQC de acordo com os modelos gerados, os autores mostraram que, na região do granito, a principal fonte fornecedora de solutos foi oligoclásio, enquanto a principal fase precipitada foi a caulinita. Na região de gnaiss, a moscovita foi a principal fase fornecedora dos solutos e a halita, o principal precipitado. Os autores concluíram também que, no período mais seco do ano, houve a maior produção das fases dissolvidas e precipitadas.

Aplicação da modelagem hidrogeoquímica no aquífero freático da restinga de Piratininga, em Niterói, Rio de Janeiro, foi feita por Silva Júnior *et al.* (2006) por meio do aplicativo PHREEQC 2.12. Os autores calcularam os índices de saturação (IS) dos minerais presentes na litologia da região na água dos poços e verificaram que todos os minerais carbonatados encontravam-se subsaturados em solução, com os índices de saturação (IS) menores do que zero. Os minerais sulfatados, em sua maioria, encontravam-se subsaturados, com exceção da barita que se encontrava em equilíbrio; a mica potássica apresentou o maior coeficiente de saturação, com um valor de 6,89 e o alumínio apresentou-se em sua maioria supersaturado. Eles concluíram que os minerais de ferro e alumínio possuíam uma tendência maior a precipitarem.

Estudando a tendência evolutiva das águas subterrâneas em aquíferos fissurais, Banks & Frengstad (2006) identificaram um aumento de pH, e do íons Na^+ e da diminuição do Ca^{2+} , que foi explicado pela precipitação de calcita e pela intemperie nas rochas feldspáticas do tipo plagioclásio.

Mahlknecht (2006) investigando o sistema de fluxo das águas subterrâneas na bacia de Independência, semi-árido mexicano, verificou em algumas localidades, concentrações mais elevadas de sais dissolvidos devido à contribuição de águas salinas localizadas em formações profundas e que, em geral, as águas subterrâneas tinham baixa salinidade. Concluíram ainda que as principais reações responsáveis pela evolução hidroquímica das águas subterrâneas eram a dissolução do carbonato, a precipitação do feldspato plagioclásio albita, a precipitação da caulinita e a dissolução de CO_2 .

Fernandes (2007) estudou a qualidade da água subterrânea na região metropolitana de Fortaleza aplicando o modelo inverso por meio do aplicativo PHREEQC. Ela concluiu que os processos geoquímicos responsáveis pelas concentrações iônicas das águas analisadas estavam relacionados à dissolução e/ou precipitação de aerossóis marinhos constituídos de

calcita, dolomita, silvita, siderita, gibbsita e gesso e ainda à dissolução ou liberação de gás carbônico ($\text{CO}_{2(g)}$) e às trocas catiônicas CaX_2 , MgX_2 , NaX , KX .

As águas do aquífero aluvial no rio Valley, em Arkansas, Estados Unidos, foram estudadas por Sharif *et al.* (2008) utilizando modelagem geoquímica inversa. Suas simulações mostraram que ferro (Fe), siderita (FeCO_3) e vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) estavam precipitando, com transferências molares, máxima de Fe e mínima de vivianita. Na mesma linha de fluxo, calcita, halita, fluorita, oxi-hidróxidos de ferro, matéria orgânica e ácido sulfídrico ($\text{H}_2\text{S}_{(g)}$) estavam sendo dissolvendo, com transferências molares decrescentes. Os autores mostraram que houve reações de troca de cátions Ca^{2+} e Na^+ .

Almeida (2010) estudou aquíferos aluviais presentes na região semi-árida do Nordeste tendo como objetivo de pesquisa identificar e quantificar os principais processos responsáveis pelo aumento da salinidade observada no aquífero aluvial durante o período não chuvoso. Para isso, utilizou a modelagem geoquímica inversa. Os resultados mostraram que as águas aluviais apresentaram características intermediárias entre as do aquífero fissural e as dos reservatórios superficiais. As modelagens geoquímicas inversas realizadas com o PHREEQC identificaram trocas catiônicas de CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX , além de precipitações de K-mica e albita e dissoluções de anortita e K-feldspato, concluindo que existe uma contribuição volumétrica de águas do aquífero fissural.

2 ÁREA DE ESTUDO

2.1 Localização

A área de trabalho (Figura 2.1) localiza-se no município de Caucaia, situado na porção norte/nordeste do Estado do Ceará, a uma distância de aproximadamente 30 km de Fortaleza. O município limita-se com os municípios de Fortaleza, S. Gonçalo do Amarante, Maracanaú, Maranguape, Pentecostes e com o oceano Atlântico. O acesso ao município, a partir de Fortaleza, pode ser feito através da rodovia BR-222/Fortaleza/Caucaia. Ocupa uma área de 1.293 km² e é o maior dos municípios que formam a região Metropolitana de Fortaleza (IPLANCE, 2000).

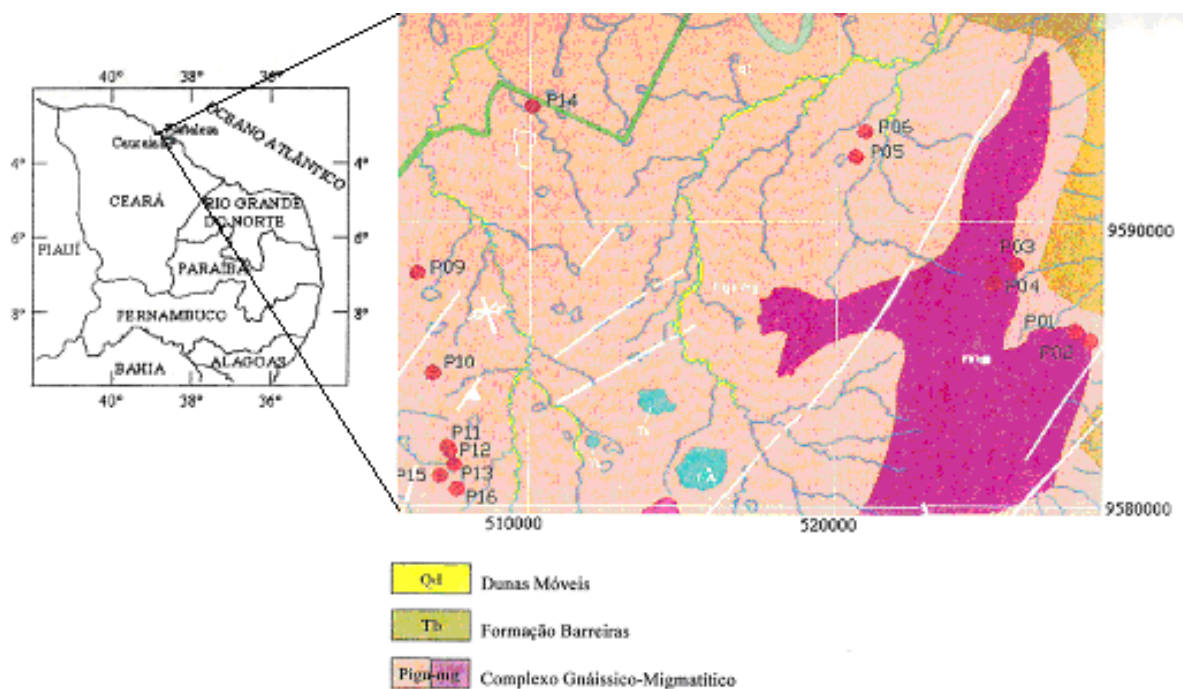


Figura 2.1 - Localização dos poços amostrados (Fonte: Brito 2005).

2.2 Clima

O Ceará, pela proximidade do Equador, tem sua situação climática influenciada pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e por outros sistemas como a massa Equatorial Atlântica (MEA), a frente Polar Atlântica (FPA) e a Tépida Kallaariana (TK) que atuam sobre os mecanismos de circulação atmosférica no Nordeste Brasileiro. Nestas condições, prevalece o clima tropical quente e semi-árido, com estações bem diferenciadas e precipitações concentradas em um pequeno período, com chuvas de verão-outono e o restante com estiagem prolongada.

O regime pluviométrico na área do trabalho e de todo o Estado do Ceará, caracteriza-se por uma estação chuvosa e outra seca. No primeiro semestre do ano, precipitam cerca de 90% do total anual com as maiores intensidades concentradas, no trimestre março, abril e maio. A estação seca inicia-se em julho, indo até dezembro (Oliveira Neri, 1993).

A Figura 2.2 mostra a pluviosidade na área no período de janeiro de 2003 a abril de 2004 quando foram realizadas as amostragens de água dos poços para análises hidroquímicas utilizadas neste trabalho. Os dados mostram o perfil de pluviosidade característico da região semi-árida do Nordeste do Brasil, com chuvas de intensidade acima 50 mm somente em cinco meses por ano (Funceme, 2004).

Ao longo do ano, as taxas de evaporação em todo o Estado do Ceará são elevadas. Em geral, essas taxas são superiores a 130 mm mensais, atingindo valores anuais acima de 1600 mm, configurando um balanço hídrico negativo; somente de março a maio esse balanço hídrico se torna positivo. Portanto, excedentes hídricos só são constatados neste trimestre quando a estação chuvosa atinge seu ápice, tornando as águas subterrâneas muito importantes para o abastecimento da população.

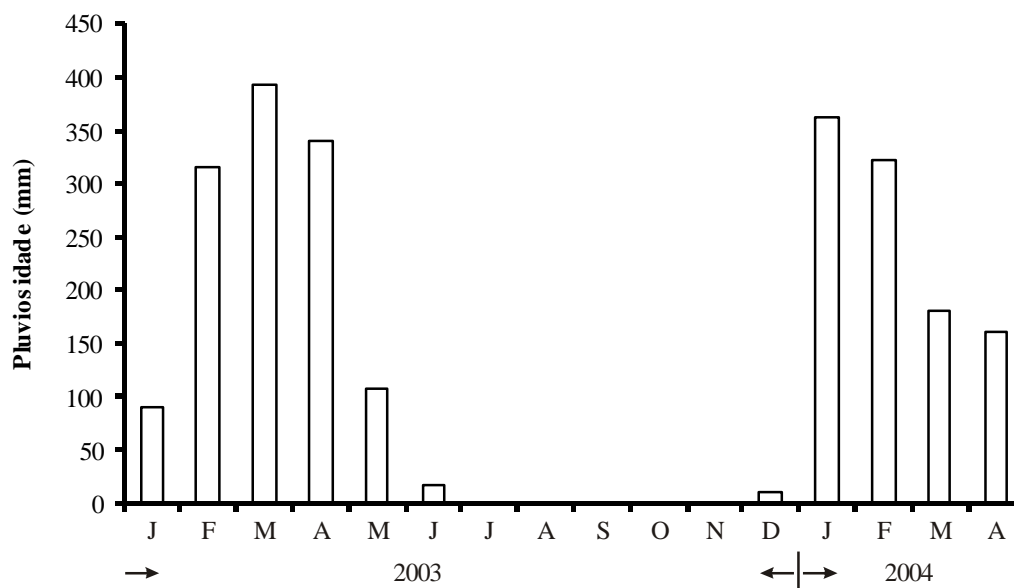


Figura 2.2 - Pluviosidade mensal na área de trabalho no período de janeiro de 2003 a abril de 2004.

2.3 Geologia

2.3.1 Morfologia

A área estudada é caracterizada pela existência de coberturas sedimentares cenozóicas sobrepostas a terrenos cristalinos pré-cambrianos denominados de Complexo Gnássico-Migmatítico. Estas coberturas sedimentares são representadas pela Formação Barreiras, depósitos eólicos, dunas móveis, coberturas coluviais-eluviais, depósitos flúvios-aluvionares e depósitos flúvio-marinhos: mangues (Holanda *et al.*, 2003).

O embasamento cristalino é, para maioria dos autores, o Complexo Gnássico-Migmatítico. Outras denominações propostas foram Complexo Fundamental de Crandall (1910); "Pré-Cambriano Indeviso" de Silva & Silva (1970) e "Complexo Cristalino" de Brasil Sobrinho (1941).

Nascimento *et al.* (1981) propõem a designação formal de "Complexo Nordestino" na tentativa de uniformizar e homogeneizar a nomenclatura do conjunto de rochas de idade Pré-Cambriana inferior à média e caracterizar uma associação de rochas parcialmente ou totalmente migmatizadas que apresentam litotipos e estilo estrutural guardando, entretanto, características físicas próprias.

Baseando-se em alguns critérios estritamente litoestratigráficos, Braga *et al.* (1967), adotaram o termo "Complexo de Caicó" para designar uma seqüência constituída de gnaisses variados, incluindo lentes de metarcósios, anfibolitos, quartzitos e calcários cristalinos subordinados, além de migmatitos com estruturas diversas, desde as mais foliadas, próprias dos gnaisses, até as mais homogêneas, como a dos anatexitos. Os autores também definiram como "Grupo Ceará" a seqüência parametamórfica constituída de um quartzito basal, seguido de gnaisses, xistos e filitos com níveis de rochas carbonáticas situadas no topo da seqüência.

2.3.2 Hidrogeologia

No município de Caucaia os domínios hidrogeológicos são as coberturas sedimentares, as rochas cristalinas e os depósitos aluvionares (CPRM, 1999).

Os depósitos aluvionares são sedimentos areno-argilosos recentes que ocorrem nas calhas dos principais rios e riachos que drenam a região e apresentam, em geral, uma boa alternativa como manancial, tendo alta importância no ponto de vista hidrogeológico, pois produzem grandes vazões.

As rochas cristalinas predominam na área e apresentam o que é denominado de "aquífero fissural". Por não existir porosidade primária nesse tipo de rocha, a ocorrência da água subterrânea é condicionada a uma porosidade secundária produzida por fraturas e fendas, produzindo reservatórios aleatórios, descontínuos e de pequenas extensões, em geral com vazões abaixo das encontradas nas áreas sedimentares. Essas condições dão um potencial hidrológico baixo para as rochas cristalinas. No entanto, é relevante a sua importância como alternativa de abastecimento em casos de pequenas comunidades ou como reservas estratégicas em períodos prolongados de estiagem (CPRM, 2002).

As coberturas sedimentares são representadas pelo domínio da formação de Barreiras caracterizadas por expressiva variação faciológica, com intercalações de níveis mais ou menos permeáveis, o que lhe confere parâmetros hidrológicos variáveis de acordo com o contexto local. Essa situação confere localmente baixa permeabilidade ao domínio da Formação de Barreiras, que transmite água lentamente, não tendo muita expressividade como aquífero. Apesar disso, em algumas áreas, sua exploração é bastante desenvolvida (Marinho & Silva, 2004).

Os processos de infiltração, percolação e armazenamento da água em rochas fraturadas estão condicionados a vários fatores que podem ser agrupados em três classes (Costa, 1986):

(i) exógenos, que são relacionados com a superfície terrestre; (ii) endógenos, relacionados com a crosta terrestre e (iii) mistos, que dependem de agentes internos e externos à crosta terrestre.

Estes fatores influem na quantidade e na qualidade da água armazenada nas fraturas. Os fatores exógenos que influenciam a qualidade das águas são: o clima, que tem a mais elevada influência; o relevo e a hidrografia, com influência moderada e a vegetação e a infiltração de soluções com baixa influência.

A influência das aberturas das fissuras nas estruturas, sobre a qualidade das águas armazenadas em fraturas, foi estudada por Costa (1965) na região de Monteiro/PB utilizando os resultados da análise hidroquímica de 50 amostras de águas de poços localizados em diferentes tipos de fissuras: transversais (23 poços), angulares (24 poços), ortogonais (02 poços) e longitudinais (01 poço).

Este estudo foi feito em área de mesmas condições climáticas, petrográficas e morfológicas para que a estrutura fosse o único fator de influência. Além da análise hidroquímica e da identificação do tipo de fissura onde foram medidas também as vazões de cada poço. Os resultados mostraram relação inversa entre as vazões, que dependem diretamente da abertura das fraturas e os resíduos secos. Foi observado também que nas fraturas transversais estão às águas com menores resíduos secos são os poços que produzem as maiores vazões.

Fraturas de pequena abertura permitem mais baixa circulação da água, o que produz ataque e dissolução de sais das rochas, além de concentração por evaporação. As fraturas que são mais abertas e extensas permitem maior escoamento da água subterrânea e realimentação do aquífero por águas superficiais menos mineralizadas.

Leal (1969) analisando hidroquimicamente 230 amostras de águas subterrâneas de diversas áreas de cristalino do Nordeste brasileiro, também observou o mesmo efeito: a salinidade das águas diminui com o aumento da vazão.

Estudo geológico estrutural da área de trabalho desta dissertação feito por Santos (2009) em afloramentos, onde estão instaladas quatro pedreiras, permitiu identificar quatro famílias de fraturas:

(i) Família de fraturas F1 com direção NW-SE, mergulho médio de NE, espaçamento médio entre os planos de 5 a 7 metros e fraturas freqüentemente abertas. São as fraturas que direcionam a água captada (Figura 2.3)



Figura 2.3 - Famílias de Fraturas F1 na direção NWW-SE (Fonte Santos, 2009)

(ii) Família de fraturas F2 com direção N-S, mergulhos predominantes na direção E,. As fraturas são também abertas, com planos espaçados variando de 2 a 3 cm (Linhas azuis na Figura 2.4).

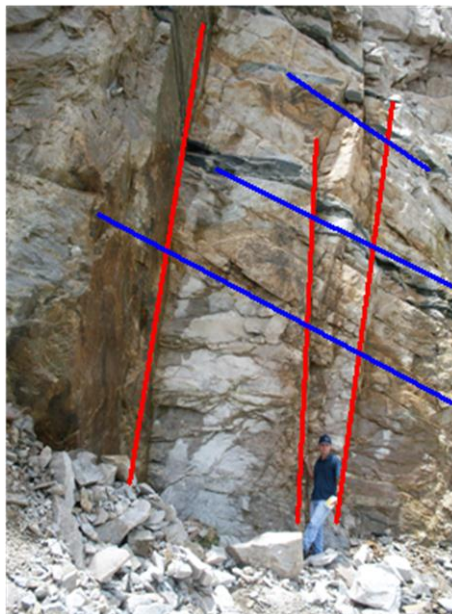


Figura 2.4 - Família de fraturas F2 com direção N-S (em azul) e família de fraturas F3 com direção NE-E (em vermelho), ortogonais entre si (Fonte: Santos, 2009).

(iii) Família de fraturas F3 com direção NE-E, mergulhos predominantemente para SE, espaçamento estimado é de 6 a 7 metros e abertura dos planos é 0 a 0,5 cm. São as fraturas que captam água (Linhas vermelhas na Figura 2.3).

(iv) Família de fraturas F4 com direção E-W, ortogonais entre si, com mergulhos predominantes N-NE, espaçamento médio entre plano de 1 a 2 metros.

Como o estudo das estruturas foi feito no período chuvoso, foi possível observar o comportamento da percolação de água de chuva nas principais fraturas e identificadas famílias de fraturas que captam águas e as fraturas que as conduzem (Figura 2.5).

Como as fraturas da família F3 com direção NE-E são as que geralmente captam a água e as da família F1, com direção NW- SE apresentam mergulhos que direcionam a água captada este padrão pode ser o estendido para as fraturas interceptadas pelos poços e ajudar a explicar a sua recarga (Santos, 2009) (Figura 2.5).



Figura 2.5 - O sistema de fraturas em dia chuvoso

2.3.3 Petrografia

Santos (2009) identificou, durante o mapeamento da área, a presença de dois litotipos, granito e anfibolito, que ocorrem na forma de intrusões, como veios interceptando o granito (Figura 2.6a) e recobertos por sedimentos recentes. Em alguns pontos, encontram-se na forma de mistura de magmas (Figura 2.6b).



Figura 2.6 - (a) Contato entre o monzo-granito e o anfibolito, destacado em vermelho. (b) Contato típico da mistura de magma entre as litologias. (Fonte: Santos)

De acordo com Santos (2009), os sieno-granitos são as rochas mais encontradas na área estudada. Eles são constituídos basicamente por quartzo, plagioclásio, biotitas e feldspato potássico. Classificados como rocha ígnea plutônica de textura fanerítica (das rochas ígneas visíveis a olho nú) têm as seguintes características: composição ácida (com mais de 65% de sílica) com cerca de 90% de minerais félsicos (feldspato e sílica), constituídos por 40% de feldspato potássico, 25% de plagioclásio e 20% quartzo, cerca de 15% de minerais básicos, principalmente biotitas e poucos minerais ferro-magnesianos.

3 METODOLOGIA

Para identificar os processos responsáveis pela salinidade de águas subterrâneas armazenadas no cristalino foram coletadas amostras de poços profundos e analisadas hidroquimicamente no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física da UFC.

3.1 Coleta de amostras

Parte das amostras de 16 poços, coletadas no intervalo de 12 meses e analisadas por Brito (2005), foram escolhidas para identificar processos de dissolução e precipitação das rochas responsáveis pela elevada salinidade. As amostras escolhidas foram aquelas que apresentaram as maiores variações da condutividade elétrica nos menores intervalos de tempo. As localizações dos poços amostrados estão indicadas na Figura 2.1(p.18) e na Tabela 3.1 que apresenta as coordenadas e o equipamento de bombeamento.

3.2 Análises hidroquímicas

As análises hidroquímicas foram feitas e a metodologia para análise é a do *Standard Methods* (APHA, 1992). Os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} foram determinados por complexometria com EDTA e os cátions K^+ e Na^+ foram analisados espectroscopia de emissão de chama. Os ânions Cl^- e o HCO_3^- , foram analisados por titulação acidimétrica.

O ânion SO_4^{2-} foi analisado pelo método turbidimétrico. Os parâmetros pH e condutividade elétrica (CE) foram obtidos com um medidor de pH e condutivímetro, respectivamente. Outros métodos foram usados para determinar sílica (SiO_2), alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe).

Tabela 3.1 - Localização dos poços amostrados (Brito, 2005).

Poço	Local	Latitude (UTM N)	Longitude (UTM E)
1	Coité –Pedreiras 2	9585814	528307
2	Boquerãozinho	9588489	525903
3	Sítio São Pedro	9593220	520920
4	Sítios novos	9588179	506310
5	Lavras 2	9581420	507556
6	Flores	9594063	510044
7	Agrovila	9584901	506802

3.3 Tratamentos dos dados

3.3.1 Diagrama de Piper

Para classificar as águas quanto à predominância de cátions e de ânions foi utilizado o diagrama de Piper que compara as amostras. Para tratamento dos dados foi utilizado o software Qualigraf.

O diagrama de Piper é uma ferramenta importante na seleção de uma ou de um grupo de amostras, pois permite comparar um grande número delas representadas em um mesmo gráfico. O diagrama ainda pode mostrar as variações temporais e espaciais da hidroquímica das águas (Piper, 1944).

O diagrama de Piper (Figura 3.2), também chamado de diagrama tri linear (Back, 1966) é construído plotando as proporções dos cátions principais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+), dos ânions principais (HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) em dois diagramas triangulares correspondentes, e combinando as informações dos dois triângulos em um losango situado entre os mesmos.

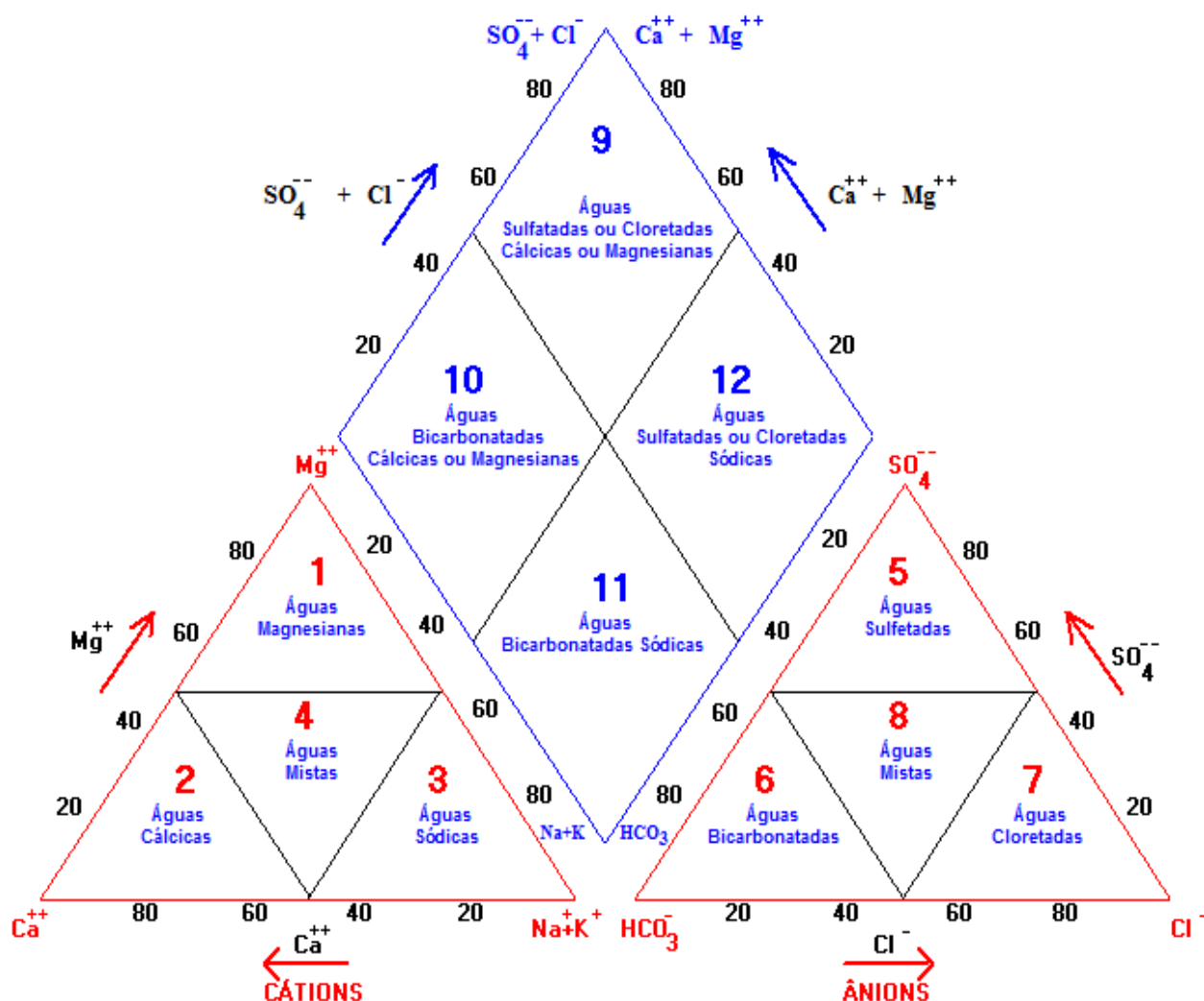


Figura 3.1 - Diagrama de Piper para classificação das águas quanto aos íons predominantes.

As escalas nos gráficos são em porcentagem das concentrações da soma dos cátions (e dos ânions) expressas em meq/L. Por isso, os gráficos não mostram suas concentrações absolutas e sim, as proporções relativas dos íons principais.

3.3.2 PHEEQC

Para tratar e interpretar os dados hidroquímicos e realizar a modelagem hidrogeoquímica da área estudada foi utilizado a Modelagem Inversa com o *software* PHREEQC 2.15, que é um programa de computador que executa cálculos hidrogeoquímicos (Parkhurst e Appelo, 2005)

O fundamento do PHREEQC é o estudo das concentrações iônicas em meio aquoso. O software/programa realiza cálculo de índices de saturação, de transporte aditivo e de evolução

geoquímica ao longo de fluxo, incluindo misturas, reações irreversíveis, equilíbrios gasosos e minerais e trocas iônicas.

Este programa computacional possui interfaces, onde simulamos alguns processos de transporte em águas naturais ou poluídas realizando algumas possíveis reações químicas. O princípio básico do programa é o equilíbrio químico das soluções aquosas que considera minerais, gases, soluções solidas e as trocas podendo modelar as reações cinéticas. Este tipo de modelagem pode avaliar as mudanças químicas que ocorrem com a água ao longo do seu caminho de fluxo.

O aplicativo PHREEQC baseia-se em equações de balanço molar incluído os termos de incertezas e reações redox para elementos e estados de valência definidos como (Parkhurst & Appelo, 2005):

$$\sum_q^Q c_q \alpha_q (T_{m,q} + \delta_{m,q}) + \sum_p^P c_{m,p} \alpha_p + \sum_r^R c_{m,p} \alpha_r = 0 \quad (3.1)$$

Onde,

Q: número de soluções aquosas que são incluídas nos cálculos;

$T_{m,q}$ → Moles totais do elemento ou seu estado de valência na solução aquosa (q);

$\delta_{m,q}$ → Termo de incerteza que pode ser positivo ou negativo;

$c_{m,p}$ → Coeficiente da espécie principal na reação de dissolução;

P: → O número total de fases reativas;

$c_{m,r}$ → Coeficiente estequiométrico das espécies secundárias na reação redox;

A equação do balanço molar para alcalinidade é idêntica a de outras equações de balanço molar:

$$\sum_q^Q c_q \alpha_q (T_{alk,q} + \delta_{alk,q}) + \sum_p^P c_{alk,p} \alpha_p + \sum_r^R c_{alk,r} \alpha_r = 0 \quad (3.2)$$

A diferença entre alcalinidade e outras equações de balanço molar esta contida no fato dos termos $c_{alk,p}$ e $c_{alk,r}$, que são contribuições das alcalinidades para uma solução aquosa devido às reações redox aquosas, dissolução ou precipitação dos minerais (fases). O programa PHREEQC define $c_{alk,p}$ e $c_{alk,r}$, como:

$$\begin{aligned}
 c_{alk,r} &= \sum_i^{Naq} b_{alk,i} c_{i,r} \\
 c_{alk,p} &= \sum_i^{Naq} b_{alk,i} c_{i,p}
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Onde,

$b_{alk,i}$ -> Numero de equivalentes da alcalinidade por moles da espécie i;

$c_{i,p}$ -> Coeficiente estequiométrico da espécie i na reação redox aquosa r;

$c_{i,p}$ -> Coeficiente estequiométrico da espécie i nas reações de dissolução da fase

p;

A equação de balanço molar considera que os elétrons livres não estão presentes em quaisquer das soluções aquosas. Eles devem ao entrar ou sair do sistema através das reações redox aquosas ou através das reações de dissolução de fases. Portanto, a equação de balanço de elétrons exige que qualquer elétron entrando no sistema devido a uma reação, seja removido do sistema por outra reação.

Já as equações de balanço de carga para as soluções aquosas vinculadas com as incertezas (δ 's), são tais que, quando as δ 's são adicionadas aos dados originais, um novo balanço de cargas é produzido em cada solução aquosa. A equação de balanço de carga para uma solução aquosa é:

$$\sum_m^M z_m \delta_{m,q} = -T_{z,q}
 \tag{3.4}$$

Onde,

$T_{z,q}$ -> desequilíbrio de cargas na solução aquosa q, determinado por cálculos específicos;

Z_m -> soma da carga da espécie principal (z) mais a alcalinidade determinada para a espécie principal

$$(Z_m = z + b_{alk,m})$$

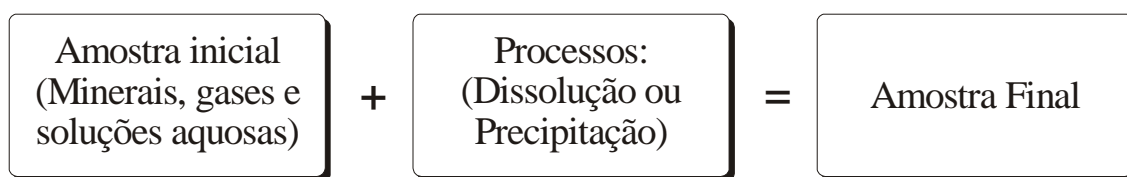
A formulação do problema para a modelagem inversa produz uma serie de equações lineares que foram resolvidos com o algoritmo desenvolvido por [Barradale & Roberts \(1980\)](#).

A modelagem geoquímica inversa permite determinar processos responsáveis pelas mudanças na composição química das águas, produzidas por precipitações e dissoluções de fases reativas presentes na litologia da região e processos de trocas iônicas de íons metálicos. Na modelagem inversa, uma solução aquosa é considerada mistura de soluções que reage com minerais e gases produzindo a composição química observada em uma segunda solução aquosa. Dessa forma, são gerados modelos que tentam explicar os processos químicos realmente ocorreram em solução.

Assim, para identificar reações geoquímicas que são responsáveis pelas mudanças na composição química da água ao longo do caminho do fluxo, a modelagem inversa se aplica muito bem. No mínimo, são necessárias duas análises químicas da água em diferentes pontos ao longo do caminho do fluxo. Também é preciso um conjunto de possíveis rochas ou fases que estão presentes na geologia da região, considerando que são potencialmente reativas ao longo deste caminho, possíveis de explicar os processos evolucionários da água.

A modelagem inversa consiste em modelos de balanço molar, onde as análises hidroquímicas das fases são utilizadas. Nela um conjunto de moles são transferidos das fases e reagentes produzindo a mudança na composição química da água.

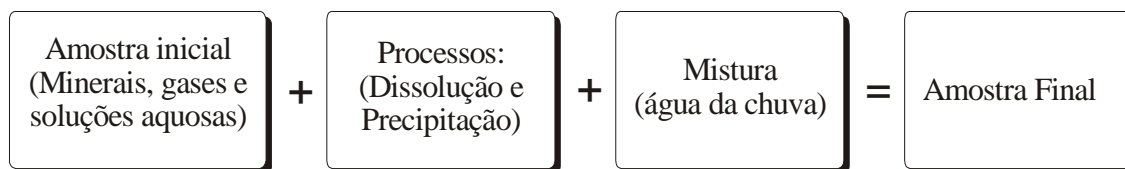
Na modelagem inversa sem mistura, o processo ocorre como mostrado no esquema abaixo:



Uma solução aquosa (amostra final) é considerada a mistura de uma solução inicial que reage com minerais e gases para produzi-la.

Essa modelagem calcula frações de misturas entre as soluções aquosas e a transferência molar dos gases e dos minerais que produziram a composição da amostra final. A base desse tipo de modelagem é solucionar um conjunto de equações lineares que contribuem para as mudanças nos moles de todos os elementos pela dissolução ou precipitação dos minerais.

Já no caso em que se considera mistura de águas o processo ocorre de acordo com a ilustração abaixo:



O PHREEQC é um aplicativo computacional que simula reações químicas e processos de transporte em águas naturais ou poluídas. Plummer & Back (1980) utilizaram esse programa em águas poluídas e naturais.

Com dados de entrada das fases, foram considerados minerais identificados na litologia e petrografia da área de estudo. As tabelas 3.2 até a 3.9 mostram a composição teórica das diferentes fases que foram empregadas, nos poços, para gerar os possíveis modelos inversos, cujos resultados são apresentados no capítulo a seguir.

Tabela 3.2 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 1

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
MgCl ₂	MgCl ₂	Dissolveu
K-feldspato	KAlSi ₃ O ₈	Dissolveu
Clorita	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	Precipitou
AlX ₃	AlX ₃	-
CaX ₂	CaX ₂	-
FeX ₂	FeX ₂	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX ₂	MgX ₂	-
CH ₄ (g)	CH ₄ (g)	Dissolveu
CO ₂ (g)	CO ₂ (g)	Dissovelu

Tabela 3.3 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 2

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
K-feldspato	KAlSi_3O_8	Dissolveu
MgCl_2	MgCl_2	Dissolveu
Fe(OH)_3	Fe(OH)_3	Precipitou
AlX_3	AlX_3	-
CaX_2	CaX_2	-
FeX_2	FeX_2	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX_2	MgX_2	-
$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	Dissolveu
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	Dissolveu

Tabela 3.4 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 3

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
K-feldspato	KAlSi_3O_8	Dissolveu
MgCl_2	MgCl_2	Dissolveu
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Precipitou
AlX_3	AlX_3	-
CaX_2	CaX_2	-
FeX_2	FeX_2	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX_2	MgX_2	-
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	Dissolveu

Tabela 3.5 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 4

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
K-feldspato	KAlSi_3O_8	Dissolveu
MgCl_2	MgCl_2	Dissolveu
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Dissolveu
AlX_3	AlX_3	-
CaX_2	CaX_2	-
FeX_2	FeX_2	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX_2	MgX_2	-
$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	Dissolveu
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	Dissolveu

Tabela 3.6 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 5

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
K-feldspato	KAlSi_3O_8	Precipitou
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Dissolveu
MgCl_2	MgCl_2	Dissolveu
AlX_3	AlX_3	-
CaX_2	CaX_2	-
FeX_2	FeX_2	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX_2	MgX_2	-
$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	Dissolveu
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	Dissolveu

Tabela 3.7 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 6

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
K-feldspato	KAlSi_3O_8	Precipitou
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Dissolveu
MgCl_2	MgCl_2	Dissolveu
AlX_3	AlX_3	-
CaX_2	CaX_2	-
FeX_2	FeX_2	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX_2	MgX_2	-
$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	Dissolveu
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	Dissolveu

Tabela 3.8 - Composição teórica das diferentes fases nos modelos inversos para poço 7

FASE	FÓRMULA	POSSÍVEL PROCESSO
K-feldspato	KAlSi_3O_8	Precipitou
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Dissolveu
MgCl_2	MgCl_2	Dissolveu
AlX_3	AlX_3	-
CaX_2	CaX_2	-
FeX_2	FeX_2	-
KX	KX	-
NaX	NaX	-
MgX_2	MgX_2	-
$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	Dissolveu
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	Dissolveu

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4.1 apresenta medidas de condutividade elétrica de amostras de águas subterrâneas coletadas em nove poços no intervalo de maio de 2003 a 2004 com amostras de dois períodos chuvosos e dois períodos secos (Brito 2003). Os resultados mostram que as condutividades elétricas:

- variam muito entre os poços;
- são mais elevadas no período seco;
- diminuem com a recarga no período chuvoso;
- voltam a aumentar no período seco.

A partir destes resultados, amostras destes poços foram escolhidas (Tabela 1) para identificar os processos responsáveis por estas mudanças utilizando o Phreeqc considerando duas diferentes situações; a diminuição da salinidade com a recarga no período chuvoso e o aumento da salinidade no período sem recarga.

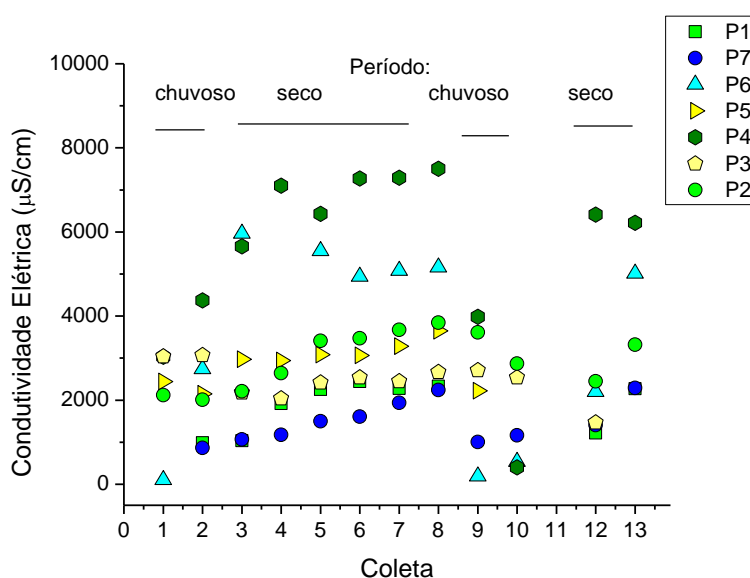


Figura 4.1 - Variação da condutividade elétrica de amostras de nove poços durante dois períodos chuvosos e dois períodos secos (Modificada de Brito, 2003)

Os resultados das análises dos parâmetros hidroquímicos das amostras de águas subterrâneas coletadas dos sete poços estão indicados na Tabela 4.1. Eles indicam largas faixas de variação nas concentrações de cátions e ânions..

As concentrações dos cátions Ca^{2+} variam de 7,1 até 2010 mg/L, as de Na^+ , estão no intervalo de 25 até 697,2 mg/L, as de Mg^{2+} estão no intervalo de 5,3 até 252,2 mg/L. e do K^+ , com valores menores, variam de 2,6 e máximos de 97 mg/L. Quanto aos ânions, as concentrações de Cl^- estão no intervalo de 39 até 2233,7 mg/L, o HCO_3^- tem valores de 43,6 até um máximo de 501,2 mg/L. e o SO_4^{2-} varia no intervalo de 6,0 até 143,5 mg/L. Todas essas variações nas concentrações, ocorrem em um intervalo curto de tempo.

4.1 Piper

O diagrama de Piper na Figura mostra como variam os tipos de águas dos sete poços amostrados nas quatro coletas utilizadas na modelagem. Com relação aos cátions as águas dos poços P4, P5, P6 e P7 são mistas e as dos poços P1, P2 e P3 são sódicas. Quanto aos ânions predominam águas cloretadas; águas bicarbonatadas apareceram somente nos poços P5 e P7.

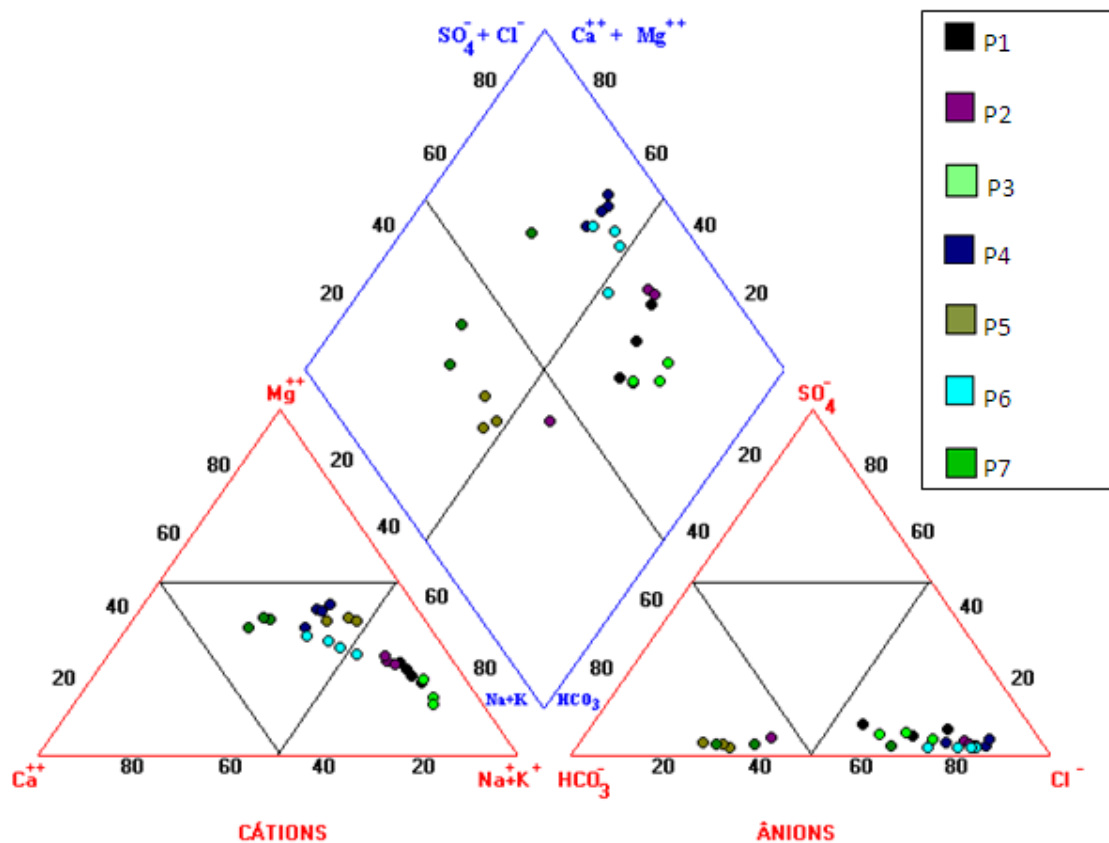


Figura 4.2 - O diagrama de Piper das águas de todos os poços

4.2 Phreeqc

Usamos os dados de entradas, para efetuarmos as simulações com o aplicativo PHREEQC, onde foi definida a composição química das águas iniciais usadas como água de partida, para cada simulação. Observamos na Tabela 4.1 que os poços P1, P4 e P6 foram usadas 4 coletas, onde de duas são do período seco e as outras duas foram usada para o período chuvoso. Enquanto que os poços P2, P3, P5 e P7. Observa-se que as concentrações obtém os seguintes valores, onde o Ca^{2+} possui um valor máximo de 7,1 até 2010 mg/L, enquanto que o Mg^{2+} -esta no intervalo de 5,3 até 252,2 mg/L. embora o Na^+ , sempre se encontre no intervalo de 25 até 697,2 mg/L, já o K^+ , tem valores mínimos de 2,6 e máximos de 97 mg/L. verificamos também que o Cl^- , esta no intervalo de 39 ate 2233,7 mg/L e o SO_4^{2-} , esta no intervalo de 6 até 143,5 mg/L, mas o HCO_3^- , tem valores mínimos de 43,6 ate um máximo de 501,2 mg/L. Todas essas variações ,dessas concentrações, mostrar que em um intervalo curto de tempo existe uma grande variação.

Tabela 4.1 - Hidroquímica de águas subterrâneas e do escoamento superficial amostradas em Caucaia

Poço	Data	CE ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Concentrações (mg/L)									
				Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Fe	Al^{3+}	SiO_2
1	14/05/2003	989	7,2	17,5	22,2	126,0	5,2	187,4	33,5	197,6	1,67	0,01	2
	15/10/2003	2440	6,7	49,9	71,1	324,7	9,1	598,1	65,2	238,3	0,02	0,00	11
	22/10/2003	2330	6,9	49,0	69,7	351,9	7,8	386,4	29,8	251,2	0,01	0,00	12
	13/04/2004	1215	7,0	22,2	29,1	194,4	3,9	251,0	24,2	228,2	2,300	0,00	4
2	14/05/2003	2010	7,1	46,1	54,3	229,8	7,8	533,8	24,2	180,1	0,01	0,00	5
	22/12/2003	3840	6,9	101,1	130,9	518,8	9,1	117,8	14,7	287,0	0,00	0,00	6
	30/03/2004	2450	7,0	59,4	75,8	347,4	6,5	682,6	15,4	214,2	0,00	0,01	2
3	30/07/2003	2040	7,2	36,7	55,3	299,4	97,0	406,0	40,0	368,5	0,69	0,00	4
	03/02/2004	2710	7,1	46,7	49,7	420,8	62,6	611,9	31,6	319,1	0,74	0,00	8
	30/03/2004	1470	7,1	30,1	24,5	227,3	61,2	313,8	30,3	214,2	0,59	0,01	5
4	23/04/2003	3030	8,0	168,4	141,4	270,0	10,4	839,0	32,7	370,3	0,36	0,00	5
	26/08/2003	7100	7,5	268,3	417,9	697,2	20,7	2078,8	27,0	501,2	0,33	0,00	7
	13/01/2004	7500	7,7	326,1	400,8	662,3	20,7	2233,7	101,3	463,9	0,01	0,00	8
	03/02/2004	3980	7,4	163,2	205,2	357,3	11,7	1110,0	17,9	319,1	1,47	0,00	1
5	28/05/2003	2150	6,4	61,2	95,6	182,4	45,7	446,5	48,4	2150	1,16	0,00	3
	13/01/2004	3610	6,4	145,0	167,9	322,4	29,5	1023,7	23,7	3650	0,20	0,00	8
	18/02/2004	2220	6,2	66,5	109,9	235,6	38,1	572,6	36,3	2220	0,57	0,02	5
6	28/05/2003	2740	7,0	162,5	123,3	259,7	14,3	851,2	9,0	332,7	0,50	0,00	8
	03/07/2003	5960	7,0	291,4	252,2	636,7	16,9	1733,6	10,8	501,2	0,17	0,00	6
	13/01/2004	5160	6,9	227,4	197,7	574,1	13,0	1494,4	9,5	475,4	0,05	0,00	5
	30/03/2004	2200	6,8	78,4	72,7	244,6	10,4	513,8	3,3	294,3	0,04	0,00	2
7	28/05/2003	862	8,2	62,0	45,4	61,8	2,6	97,1	6,0	402,8	0,01	0,00	15
	13/01/2004	2240	7,4	153,7	110,3	139,0	5,2	533,4	8,2	444,6	0,01	0,00	6
	18/02/2004	1006	7,2	83,2	48,1	62,4	2,6	139,9	6,6	394,7	0,02	0,00	10
Escoamento superficial			6,3	9,0	3,6	5,5	6,3	28,4	0,0	57,3	3,60	0,0	0,0

4.2.1 Índice de saturação

Os Índices de Saturação de Minerais, que foram determinados utilizando o *software* PHREEQC 2.15 estão apresentados nas Tabelas 4.2 a 4.9 e nas figuras 4.3 a 4.8 para águas coletadas nos poços 1 a 7. Os resultados mostram que todas as águas estavam saturadas de hematita, göetita e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e em parte delas em calcita, aragonita e dolomita. Os resultados para as amostras de água coletadas em cada poço estão comentados a seguir.

A Tabela 4.2 e a Figura 4.3 mostram que nas quatro coletas, as águas do poço 1 estavam saturadas (Índice de Saturação > 0) de hematita, göetita e hidróxido de ferro III e que os valores mais elevados de saturação ocorreram nos períodos de chuvas, em maio de 2003 e em abril de 2004; em maio de 2003 a água estava saturada de gibbsita.

Tabela 4.2 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 1

Poço 1	Minerais	Data de coleta			
		14/05/2003	15/10/2003	22/12/2003	13/04/2004
Carbonatos	Aragonita	-0,81	-0,88	-0,66	-0,87
	Calcita	-0,67	-0,74	-0,52	-0,73
	Dolomita	-0,89	-0,97	-0,53	-0,99
Sulfato	Anidrita	-2,90	-2,38	-2,72	-2,99
	Gesso	-2,68	-2,16	-2,50	-2,77
Ferro	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,95	0,77	0,59	3,01
	Goetita	8,84	6,67	6,48	8,90
	Hematita	19,70	15,34	14,97	19,81
	Jarosite-K	-0,17	-4,69	-6,59	0,12
Alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1,83			
	Aluminita	-4,60			
	Albita	-4,23			
	Anortita	-5,79			
	Gibbsita	0,86			
	Ilita	-2,15			
	K-feldspato	-3,28			

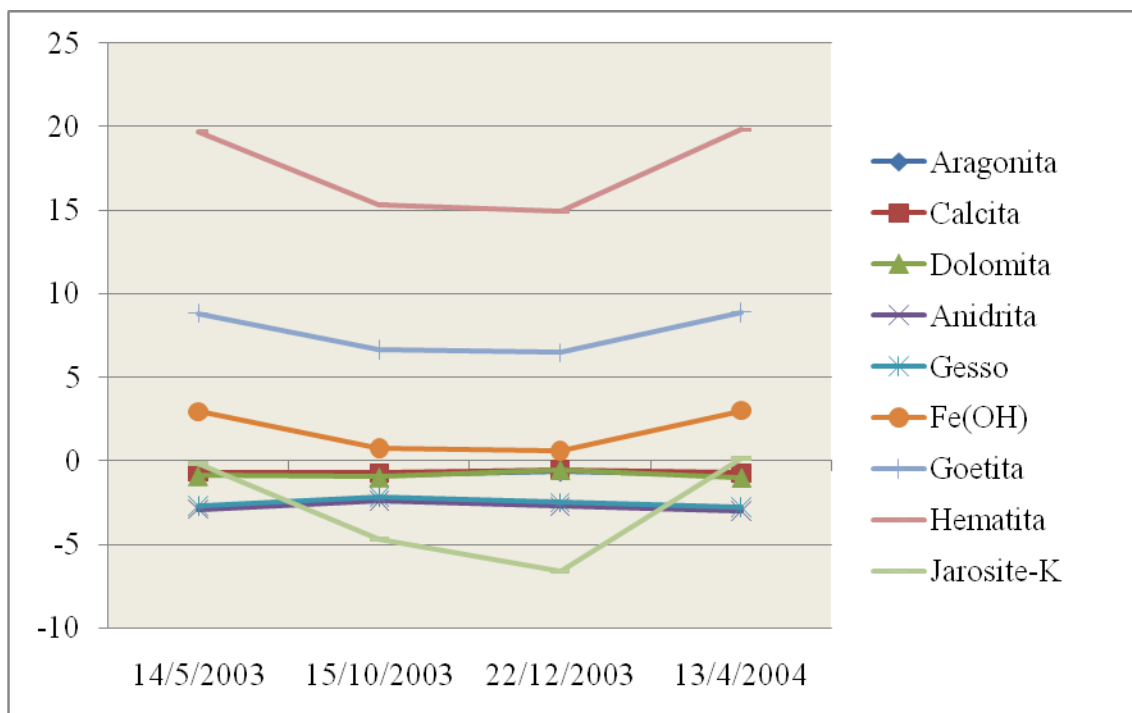


Figura 4.3 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 1

As águas do poço 2 (Tabela 4.3 e Figura 4.4.) estavam saturadas (Índice de Saturação > 0) em hematita, goetita e hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) em duas coletas; em calcita e aragonita em maio de 2003, período chuvoso, e dolomita em maio e dezembro de 2003.

Tabela 4.3 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 2

Poço 2	Minerais	Data de coleta		
		14/05/2003	22/12/2003	30/03/2004
Carbonatos	Aragonita	0,71	-0,37	-0,55
	Calcita	0,86	-0,22	-0,41
	Dolomita	0,52	0,03	-0,36
	Halita	-5,64	-4,90	-5,26
Sulfato	Anidrita	-1,79	-2,87	-2,94
	Gesso	-1,58	-2,65	-2,72
Ferro	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,67	0,89	
	Goetita	7,56	6,78	
	Hematita	17,13	15,56	
	Jarosite-k	-5,07	-6,48	

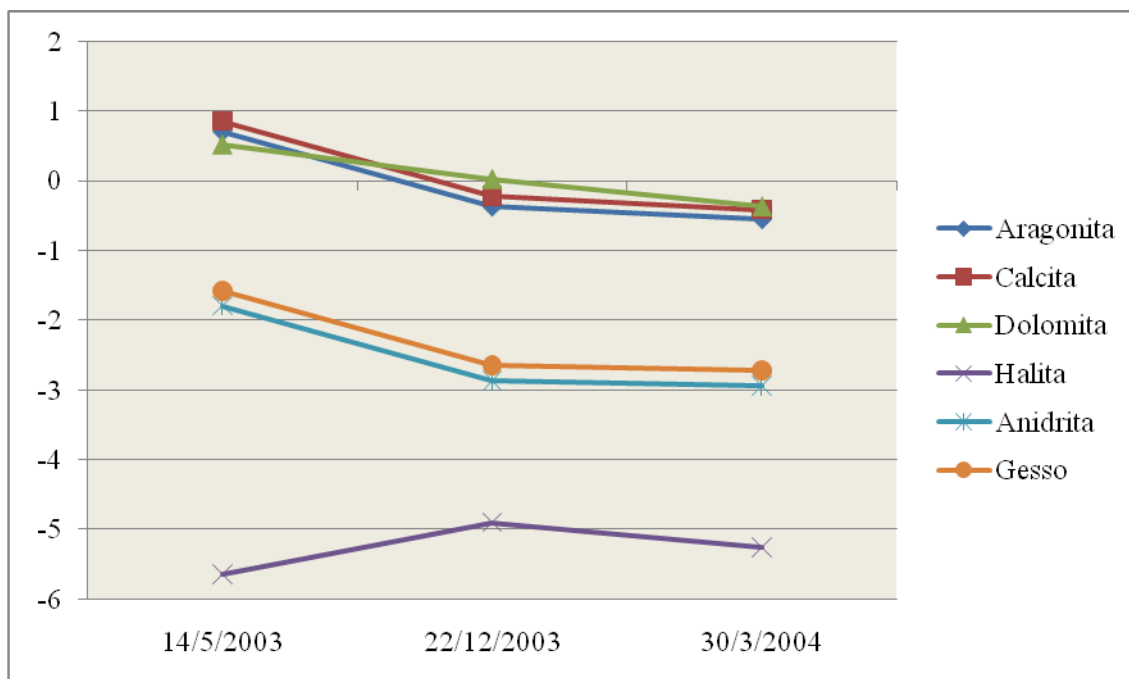


Figura 4.4 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 2

A Tabela 4.4 (Figura 4.5) com dados do poço 3 mostra saturação nas três amostras em hematita, göetita e hidróxido de férrico II; saturação de dolomita ocorreu somente em julho de 2003.

Tabela 4.4 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 3

Poço 3	Minerais	Data de coleta		
		30/07/2003	03/02/2004	30/03/2004
Carbonatos	Aragonita	-0,32	-0,39	-0,65
	Calcita	-0,17	-0,25	-0,50
	Dolomita	0,19	-0,11	-0,74
	Halita	-5,54	-5,22	
Sulfato	Anidrita	-2,69	-2,71	-2,72
	Gesso	-2,47	-2,49	-2,50
Ferro	Fe(OH) ₃	2,56	2,55	2,46
	Goetita	8,45	8,45	8,35
	Hematita	18,92	18,90	18,72
	Jarosita-k	-0,16	-0,32	-0,38

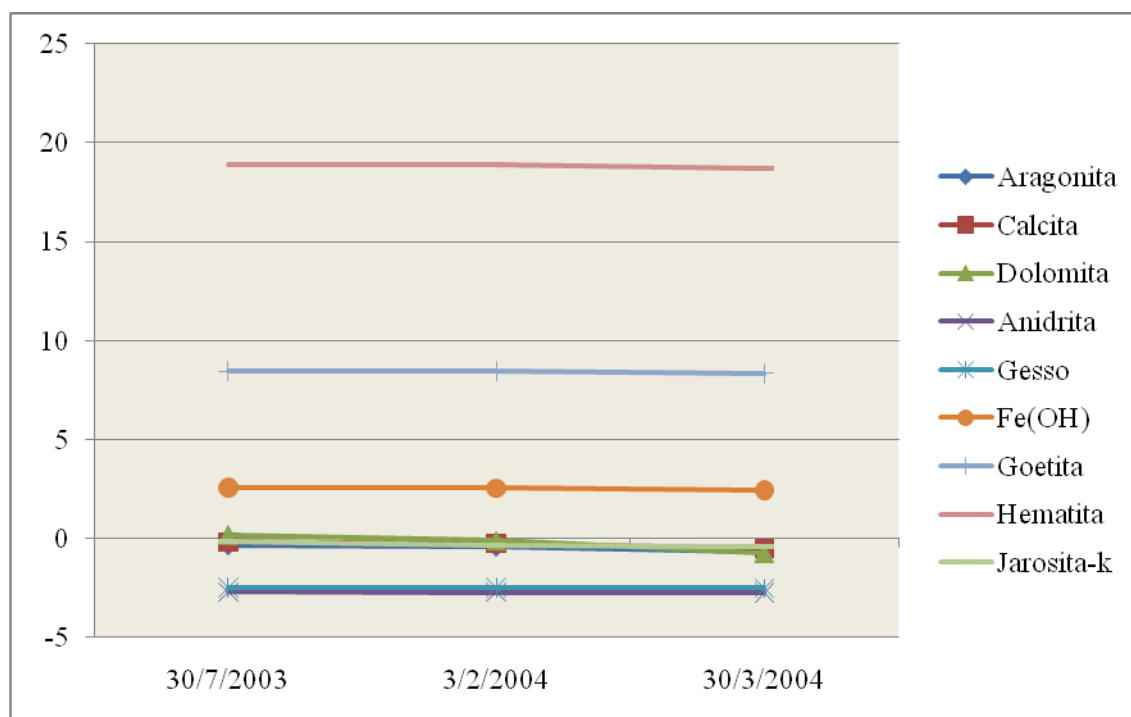


Figura 4.5 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 2

As águas do poço 4 (Tabela 4.5 e Figura 4.6) estavam saturadas (Índice de Saturação > 0) de hematita, goetita e hidróxido de ferro III nas duas primeiras amostras; os valores mais elevados de saturação ocorreram no período de chuvas, em maio de 2003.

Tabela 4.5 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 4

Poço 4	Minerais	Data de coleta			
		23/04/2003	26/08/2003	13/01/2004	03/02/2004
Carbonatos	Aragonita	1,04	0,75	0,30	-2,39
	Calcita	1,18	0,89	0,44	-2,25
	Dolomita	2,65	2,34	1,34	-4,55
	Halita	-3,72	-2,97	-2,96	-6,76
Sulfato	Anidrita	-6,67	-2,47	-1,82	
	Gesso	-2,09	-2,25	-1,60	
Ferro	Fe(OH) ₃	2,40	2,19	-0,26	
	Goetita	8,29	8,09	5,63	
	Hematita	18,59	18,18	13,26	
	Jarosita-k	-13,72	-13,10	-17,83	
	Siderita	-12,28	-0,49	-1,98	

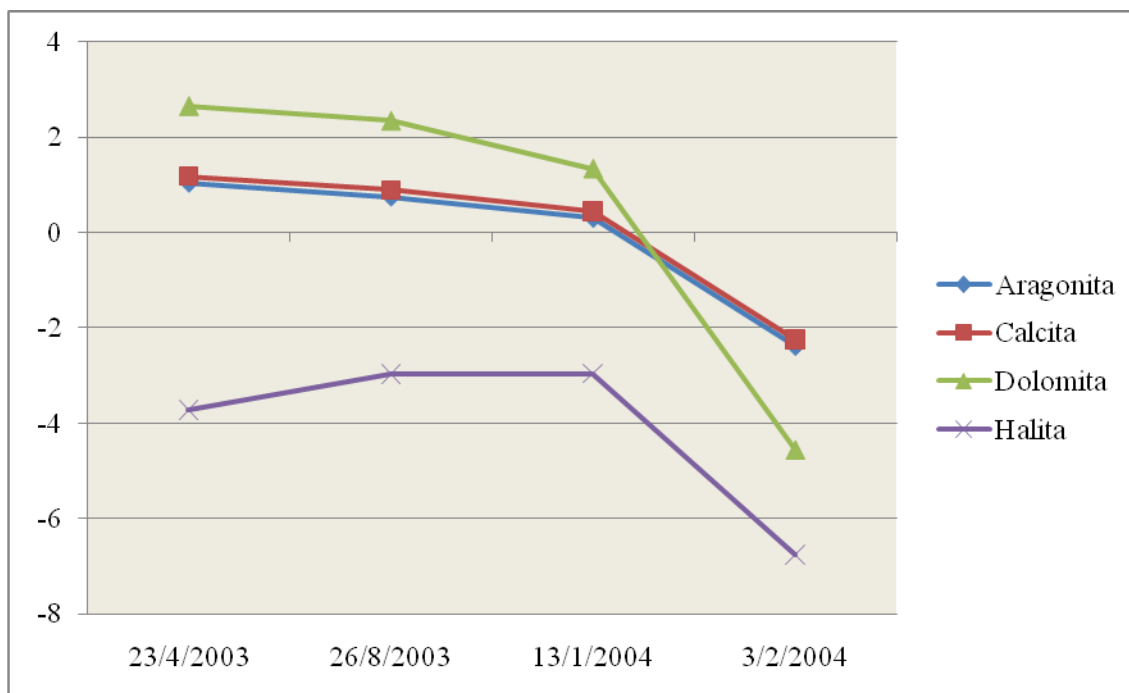


Figura 4.6 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 4

De acordo com a Tabela 4.6 e a Figura 4.7, as águas do poço 5 também estavam saturadas (Índice de Saturação > 0) de hematita, goetita e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nas amostras das três coletas; nos demais minerais elas estavam sub-saturadas.

Tabela 4.6 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 5

Poço 5	Minerais	Data de coleta		
		28/05/2003	13/01/2004	18/02/2004
Carbonatos	Aragonita	-1,58	-1,02	-1,69
	Calcita	-1,44	-0,88	-1,55
	Dolomita	-2,33	-1,34	-2,53
	Halita	-4,13	-3,56	-3,92
Sulfato	Anidrita	-2,41	-1,76	-2,54
	Gesso	-2,19	-1,54	-2,32
Ferro	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$	2,33	1,55	1,85
	Goetita	8,22	7,44	7,74
	Hematita	18,44	16,89	17,49
	Jarosita-k	-7,94	-9,76	-9,15

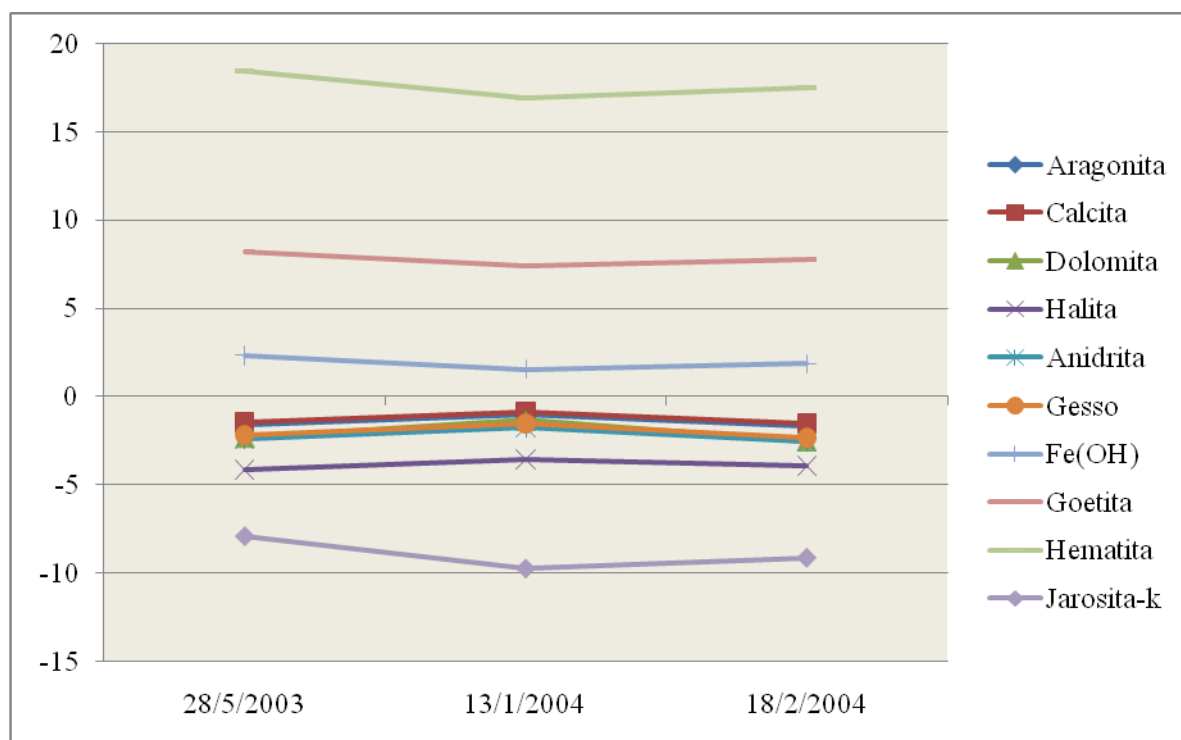


Figura 4.7 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 5

Os resultados na Tabela 4.7 e na Figura 4.8 mostram que as águas do poço 6 estavam saturadas (Índice de Saturação > 0) em hematita, göetita, aragonita, calcita e dolomita em três coletas e hidróxido de ferro III em maio de 2003 e em janeiro de 2004. As águas permaneceram insaturadas em halita, anidrita e gesso durante todo o período das coletas

Tabela 4.7 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 6

Poço 6	Minerais	Data de coleta			
		28/05/2003	03/07/2003	13/01/2004	30/03/2004
Carbonatos	Aragonita	0,02	0,33	0,14	-0,48
	Calcita	0,17	0,48	0,28	-0,34
	Dolomita	0,57	1,26	0,86	-0,35
	Halita	-3,73	-3,07	-3,17	-3,94
Sulfato	Anidrita	-2,86	-2,78	-2,84	-3,47
	Gesso	-2,64	-2,56	-2,62	-3,25
Ferro	Fe(OH)3(a)	1,55		0,19	-0,06
	Goetita	7,44		6,09	5,83
	Hematita	16,88		14,18	13,66
	Jarosita-k	-14,23		-18,17	-19,27
	Siderita	-0,26		-1,28	-1,50

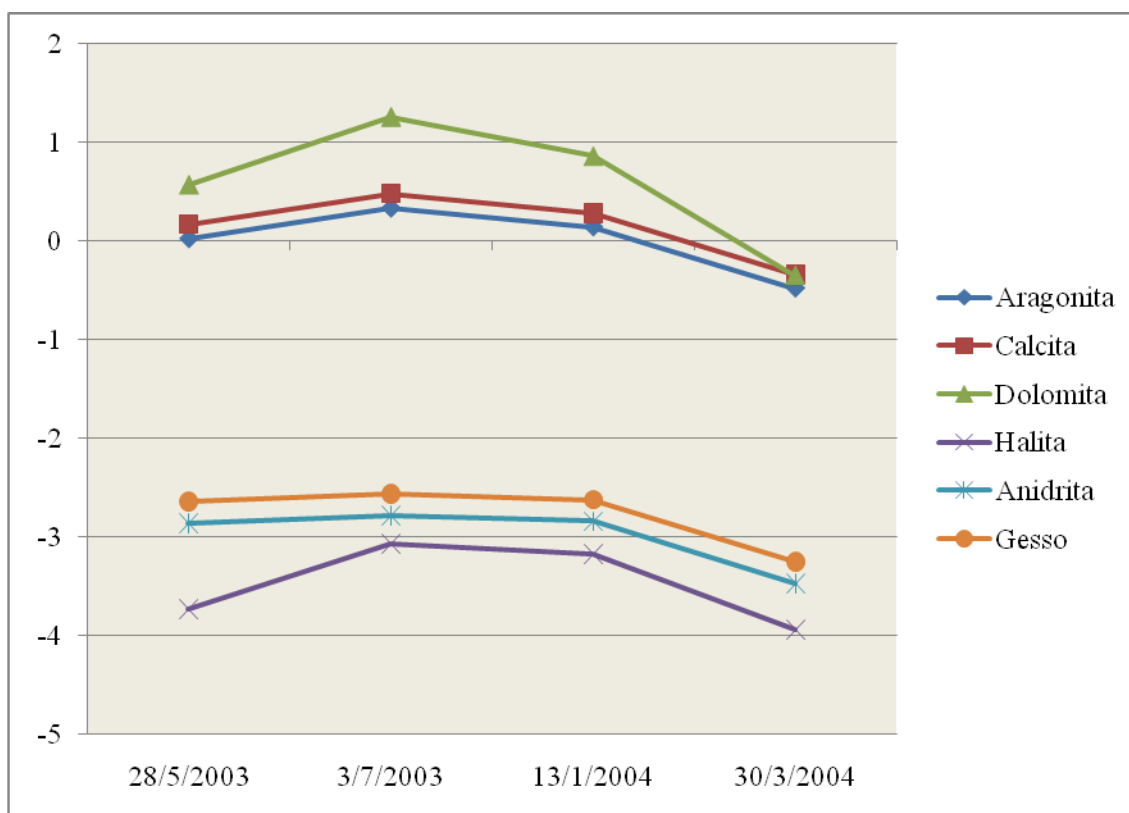


Figura 4.8 - Índice de Saturação versus data de coleta das águas do poço 6

A Tabela 4.8 e a Figura 4.9 com resultados para as águas do poço 7, mostram que as águas estavam saturadas (Índice de Saturação > 0) de hematita, goetita, hidróxido de ferro III, aragonita, calcita e dolomita, nas três coletas.

Tabela 4.8 - Índices de Saturação de Minerais nas águas do poço 7

Poço 7	Minerais	Data de coleta		
		28/05/2003	13/01/2004	18/02/2004
Carbonatos	Aragonita	0,98	0,52	0,12
	Calcita	1,12	0,66	0,26
	Dolomita	2,47	1,53	0,64
	Halita	-5,23	-4,19	-5,08
Sulfatos	Anidrita	-3,20	-1,66	-3,05
	Gesso	-2,98	-1,44	-2,83
Ferro	Fe(OH)3(a)	0,84	0,78	1,03
	Goetita	6,73	6,67	6,92
	Hematita	15,47	15,35	15,85
	Jarosita-k	-20,66	-15,68	-17,06

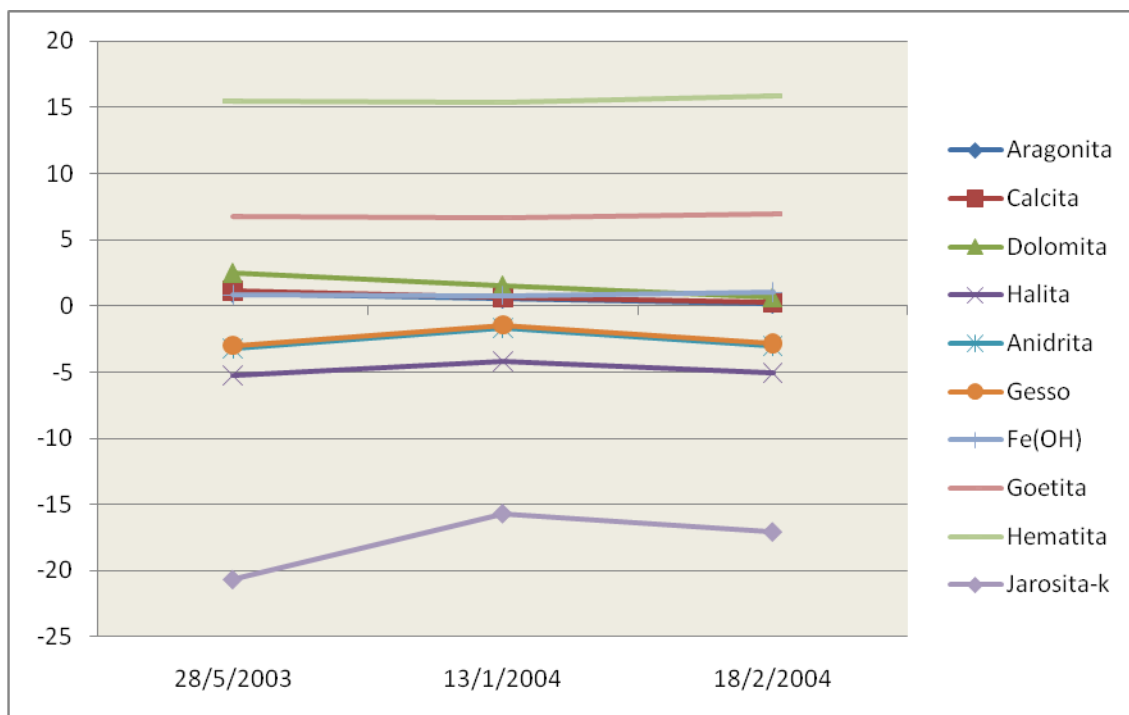


Figura 4.9 - Variação do índice de saturação das águas do poço 7

Pode-se observar que quando a halita aparece é o mineral mais subsaturado. Quando o índice de saturação é muito negativo, o mineral pode não existir na solução sendo apenas um resultado residual das interações matemáticas calculado pelo programa a partir dos dados termodinâmicos de sua base de dados. Para interpretar os resultados busca-se analisar com mais detalhes os minerais que apresentam índices mais próximos do equilíbrio, pois são os que compõem, segundo os cálculos do PHREEQC, efetivamente o equilíbrio da solução.

4.3 Modelo geoquímico inverso

As Tabelas 4.9 a 4.15 mostram os resultados da aplicação do Método de Inversão Geoquímica com o aplicativo PHREEQC para simulação dos processos que ocorreram em amostras de água dos sete poços coletadas no período 1 e no período 2; utilizando duas amostras de cada período, em cada poço, uma considerada inicial e a outra final. No período 2, para identificar o efeito de mistura com água de recarga, foram utilizadas, na simulação, três amostras, inicial, final e a terceira com concentrações da água do escoamento superficial das chuvas.

As 14 simulações, 7 para o período 1 e 7 para o período 2, produziram 14 modelos, um para cada simulação, indicando precipitações e dissoluções das rochas e traças catiônicas que ocorreram em cada amostra de água de cada poço, com o objetivo de explicar as variações salinas das águas desses poços; estes processos são expressos em valores das transferências molares de cada um dos poços.

Os resultados mostram que predominaram processos de dissolução de clorita e MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e feldspato-K e trocas catiônicas CaX_2 , NaX e KX , AlX_3 , FeX_2 e MgX_2 . Os resultados de cada simulação são discutidos a seguir.

Simulação para amostras do poço 1

De acordo com o modelo gerado para águas do poço 1 (Tabela 4.9), no período 1 as concentrações de sais na água subterrânea são decorrentes de dissolução de clorita e MgCl_2 e de trocas do tipo CaX_2 , NaX e KX , e mudanças nas concentrações iônicas, ocorreram também por trocas dos tipos AlX_3 , FeX_2 e MgX_2 . No período 2, ocorreu aumento da concentração pelas trocas AlX_3 , FeX_2 e MgX_2 e diminuição por precipitação das fases de Clorita e MgCl_2 e trocas dos tipos CaX_2 , KX e NaX . Estes resultados podem ser visualizados na Figura 4.10.

Tabela 4.9 - Transferência molar de fases em amostras do poço 1 no período 1 e no período 2.

Fase	Fórmula química	Transferência molar (mol/kg H_2O)	
		Período 1	Período 2
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$	0,050	-0,042
MgCl_2	MgCl_2	6,299	-5,064
AlX_3	AlX_3	-0,100	0,084
CaX_2	CaX_2	0,784	-0,684
FeX_2	FeX_2	-0,029	0,041
KX	KX	0,099	-0,999
MgX_2	MgX_2	-4,589	3,711
NaX	NaX	7,870	-6,289

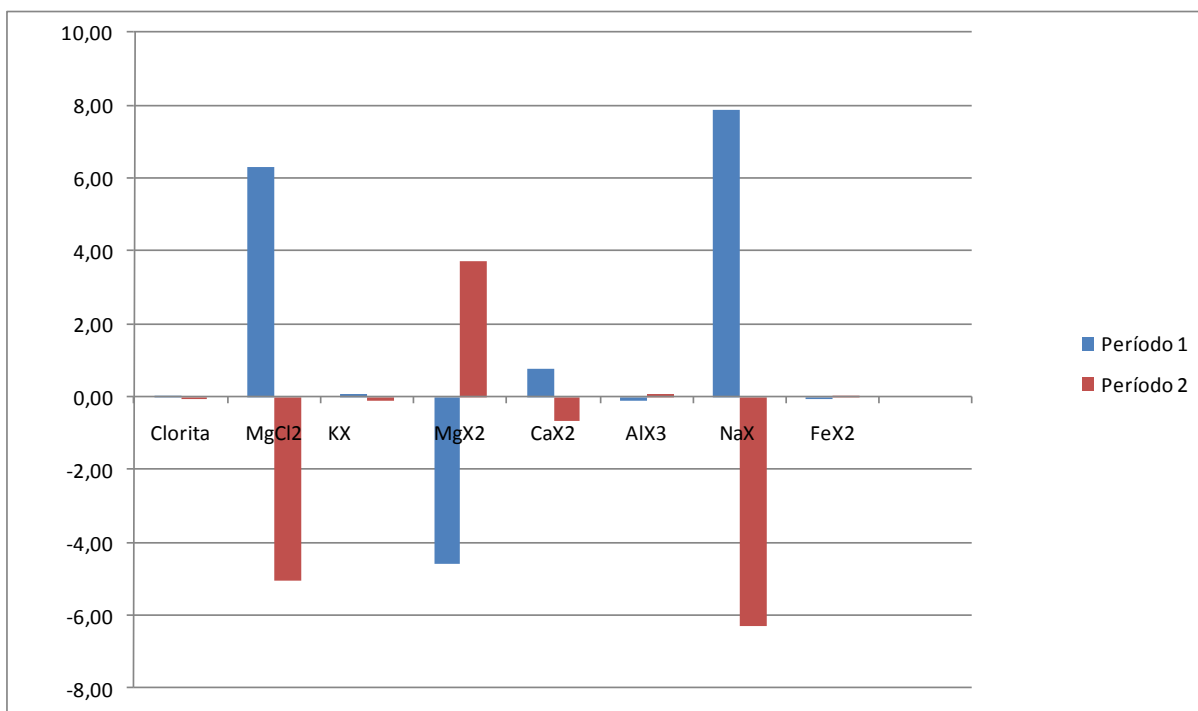


Figura 4.10 - Transferências molares para as águas do poço P1.

Simulação para amostras do poço 2

O modelo gerado com amostras de águas do poço 2 (Tabela 4.10 e a Figura 4.11), no período 1 mostra que o aumento nas concentrações de sais ocorreu com a dissolução da fase do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e por troca do tipo MgX_2 ; a diminuição de concentração, ocorreu por precipitação da fase MgCl_2 e trocas dos tipos CaX_2 , FeX_2 , KX e NaX . Observa-se que não existe, nesse período, transferência da fase do feldspato- K ou troca do tipo AlX_3 .

No período 2, o aumento da concentração salina, se deve a dissolução da fase $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e a trocas dos tipos AlX_3 e NaX ; e diminuição na concentração salina por precipitação da fase feldspato- K e trocas dos tipos CaX_2 , KX e MgX_2 . Observa-se que não houve, nesse período, a transferência molar da fase MgCl_2 nem troca do tipo de FeX_2 .

Tabela 4.10 - Transferência molar de fases em amostras do poço 2 no período 1 e no período 2..

Fase	Formula química	Transferências molares (mol/kg H ₂ O)
------	-----------------	--

		Período 1	Período 2
Fe (OH) ₃	Fe(OH) ₃	2,849	0,263
Feldspato- K	KAlSi ₃ O ₈	-	-0,009
MgCl ₂	MgCl ₂	-4,390	-
AlX ₃	AlX ₃	-	0,009
CaX ₂	CaX ₂	-0,192	-0,181
FeX ₂	FeX ₂	-2,850	-
KX	KX	-0,111	-0,039
MgX ₂	MgX ₂	4,108	-0,201
NaX	NaX	-2,021	1,353

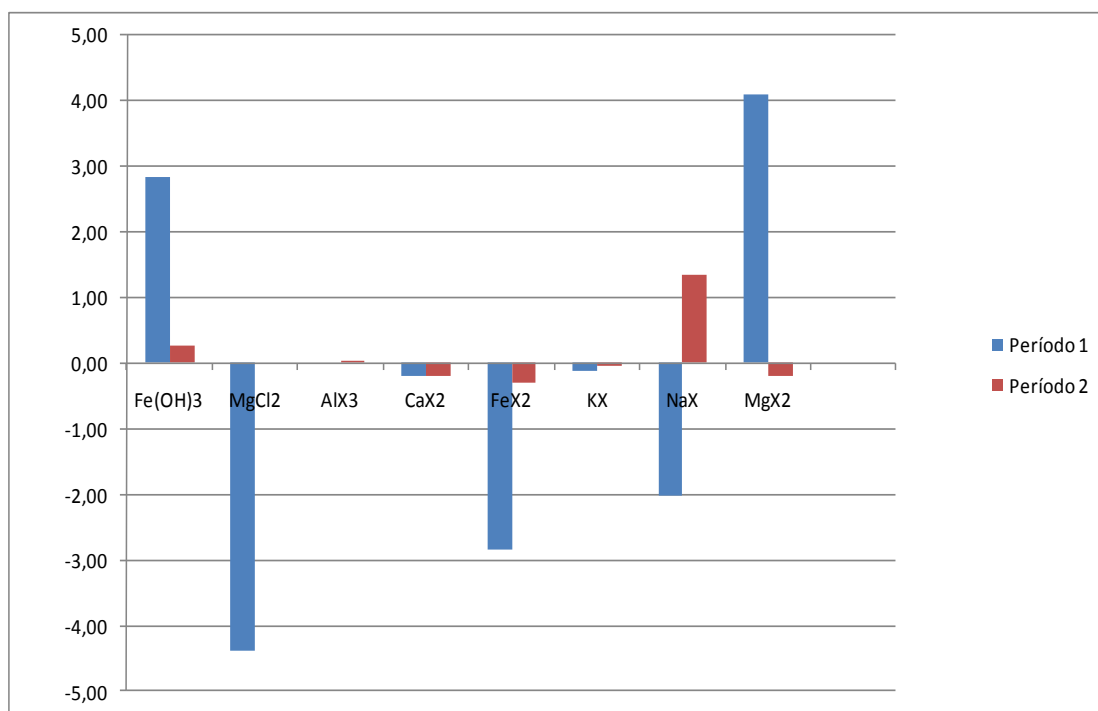


Figura 4.11 - Transferências molares para as águas do poço P2.

Simulação para amostras do poço 3

O modelo gerado com amostras das águas do poço 3 (Tabela 4.11 e Figura 4.12) mostra que no período 1, o aumento nas concentrações de sais ocorreu com dissolução de MgCl₂ e_feldspato- K e com trocas dos tipos AlX₃, CaX₂ e NaX; e mudanças nas

concentrações por precipitação, nesse mesmo período, da fase clorita e feldspato- K e pelas trocas dos tipos KX e MgX_2 .

No período 2 ocorreu dissolução da fase de feldspato- K e trocas do tipo AlX_3 , CaX_2 e MgX_2 para aumentar a concentração salina e precipitação de clorita e troca do tipo NaX para diminuir a salinidade.

Tabela 4.11a - Transferência molar de fases em amostras do poço 3 no período 1 e no período 2.

Fase	Fórmula química	Transferências molares (mol/kg H_2O)	
		Período 1	Período 2
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	-0,112	-0,290
MgCl_2	MgCl_2	2,970	-
Feldspato- K	KAlSi_3O_8	0,134	0,289
AlX_3	AlX_3	0,089	0,292
CaX_2	CaX_2	0,250	0,350
KX	KX	-0,843	-
MgX_2	MgX_2	-2,581	1,746
NaX	NaX	5,235	-5,067

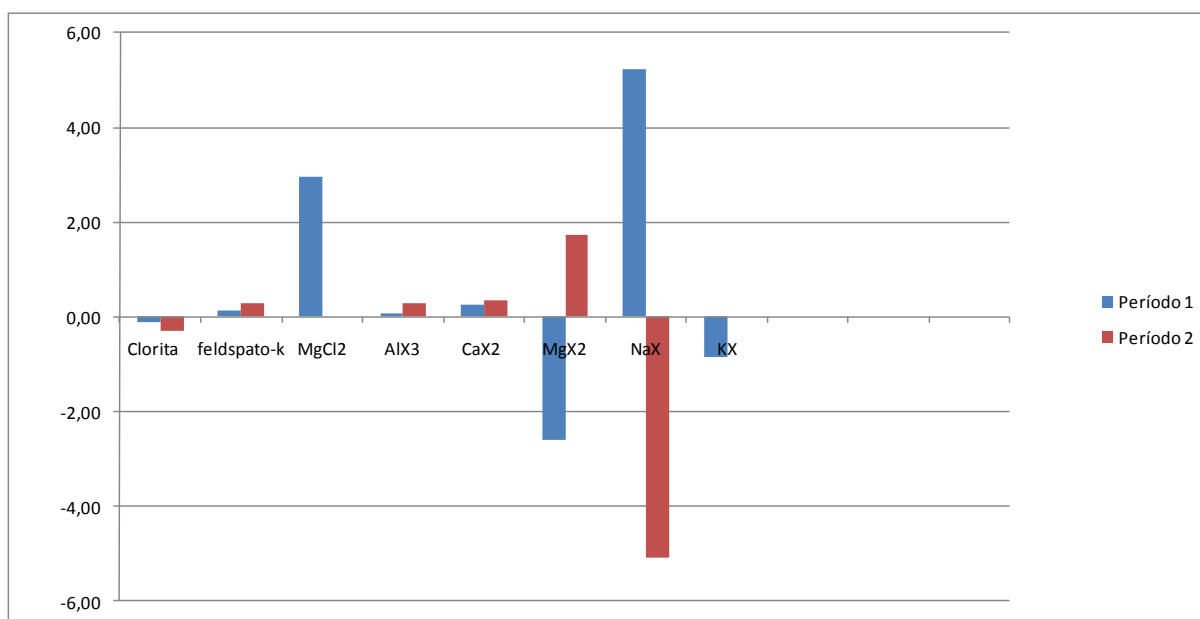


Figura 4.12 - Transferências molares para as águas do poço P3.

Simulação para amostras do poço 4

O modelo gerado com as amostras das águas do poço 4 (Tabela 4.12 e Figura 4.13), mostra que a evolução das concentrações de sais ocorreu, no período 1, por dissolução de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MgCl_2 e feldspato-K, e por trocas dos tipos CaX_2 , KX e NaX ; também ocorreram trocas dos tipos AlX_3 , FeX_2 e MgX_2 diminuindo as concentrações. No período 2 observa-se, dissolução da fase de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e trocas do tipo FeX_2 , AlX_3 e MgX_2 , e precipitação das fases de MgCl_2 e feldspato-K e trocas do tipo CaX_2 , KX e NaX .

Tabela 4.12 - Transferência molar de fases em amostras do poço 4 no período 1 e no período 2.

Fase	Fórmula química	Transferências molares (mol/kg H_2O)	
		Período 1	Período 2
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,503	0,018
MgCl_2	MgCl_2	19,170	-5,723
Feldspato-K	KAlSi_3O_8	0,011	-0,024
AlX_3	AlX_3	-0,0112	0,024
CaX_2	CaX_2	2,041	-1,402
FeX_2	FeX_2	-1,503	0,009
KX	KX	0,254	-0,084
MgX_2	MgX_2	-8,944	3,205
NaX	NaX	16,590	-3,611

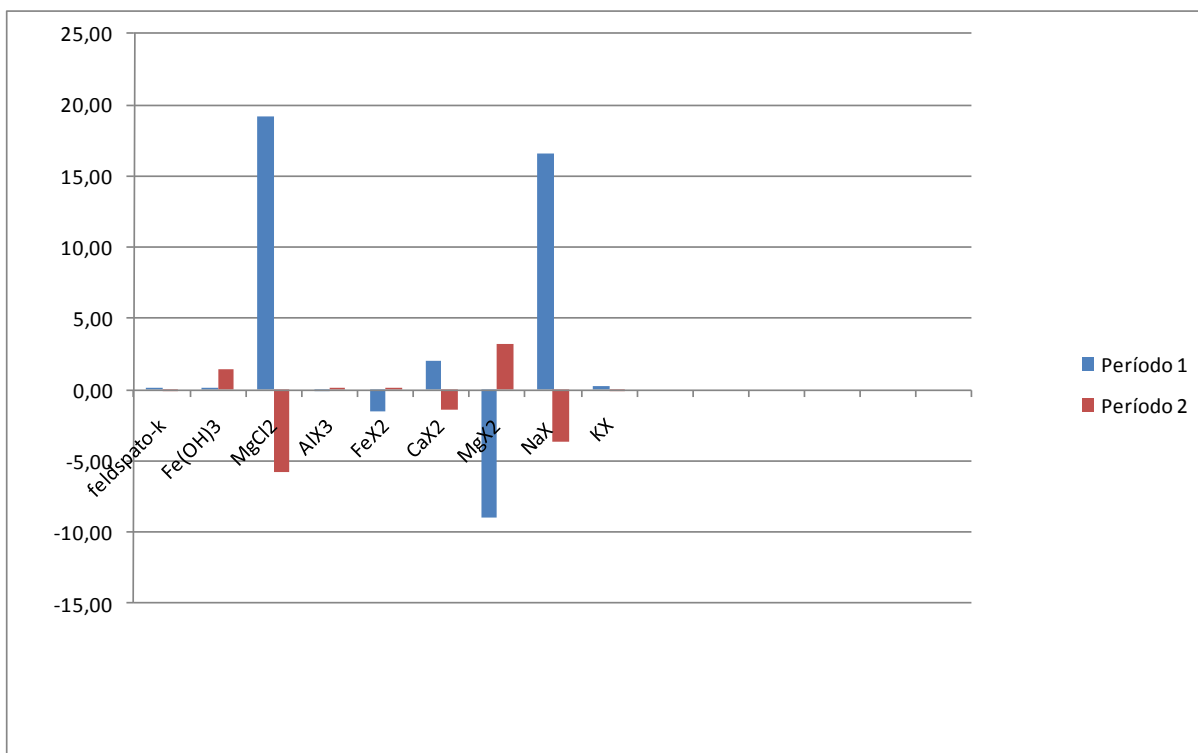


Figura 4.13 - Transferências molares para as águas do poço P4.

Simulação para amostras do 5

O modelo gerado com as amostras das águas do poço 5 (Tabela 4.13 e Figura 4.14), mostra que a evolução das concentrações de sais no período 1, ocorreu por dissolução das fases de clorita e MgCl_2 e por trocas dos tipos CaX_2 e NaX . Nesse mesmo período, ocorreu também precipitação de feldspato-F e trocas dos tipos AlX_3 , FeX_2 , KX e MgX_2 .

No período 2, a evolução das concentrações salinas, mostra que o aumento se deve a dissolução de feldspato-K e à trocas do tipo FeX_2 , KX e NaX ; e por precipitação da fase de Clorita e somente troca do tipo CaX_2 .

Tabela 4.13 - Transferência molar de fases em amostras do poço 5 no período 1 e no período 2.

Fase	Formula química	Transferências molares (mol/kg H ₂ O)	
		Período 1	Período 2
Clorita	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	0,108	-0,005
MgCl ₂	MgCl ₂	7,843	-
Feldspato-K	KAlSi ₃ O ₈	-0,08	0,0116
AlX ₃	AlX ₃	-0,136	-
CaX ₂	CaX ₂	2,055	-0,699
FeX ₂	FeX ₂	-0,020	0,008
KX	KX	-0,350	0,453
MgX ₂	MgX ₂	-5,060	-
NaX	NaX	6,785	0,930

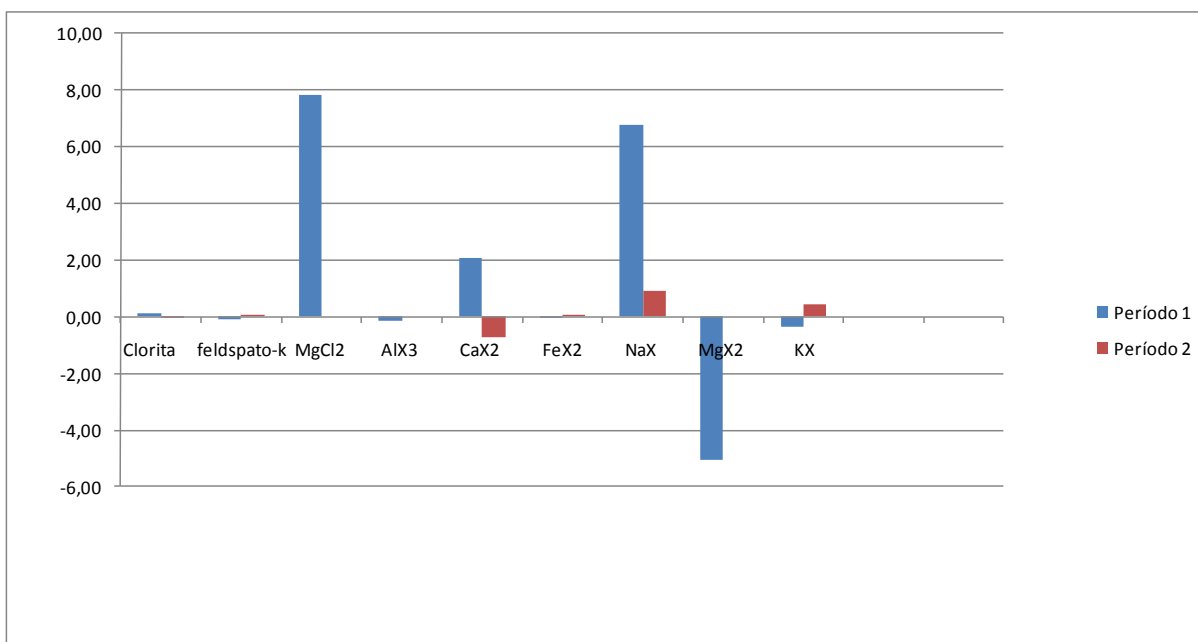


Figura 4.14 - Transferências molares para as águas do poço P5.

Simulação para amostras do 6

O modelo gerado com as amostras das águas do poço 6 (Tabela 4.14 e Figura 4.15) mostra que as concentrações de sais aumentaram no período 1 com a dissolução das fases clorita e MgCl_2 e por trocas dos tipos CaX_2 , NaX , KX e NaX , e diminuiram por precipitação de feldspato-K e por trocas dos tipos AlX_3 , FeX_2 e MgX_2 .

No período 2, houve somente trocas dos tipos AlX_3 e MgX_2 , ocorreu precipitação das fases MgCl_2 , feldspato -K e de trocas dos tipos CaX_2 , FeX_2 e NaX .

Tabela 4.14 - Transferência molar de fases em amostras do poço 6 no período 1 e no período 2.

Fase	Formula química	Transferências molares (mol/kg H ₂ O)	
		Período 1	Período 2
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,289	-
MgCl_2	MgCl_2	13,850	-5,455
Feldspato-K	KAlSi_3O_8	-0,299	-0,005
AlX_3	AlX_3	-0,2778	0,007
CaX_2	CaX_2	2,942	-1,519
FeX_2	FeX_2	-0,006	-0,026
KX	KX	0,369	-
MgX_2	MgX_2	-10,390	3,619
NaX	NaX	15,360	-4,169

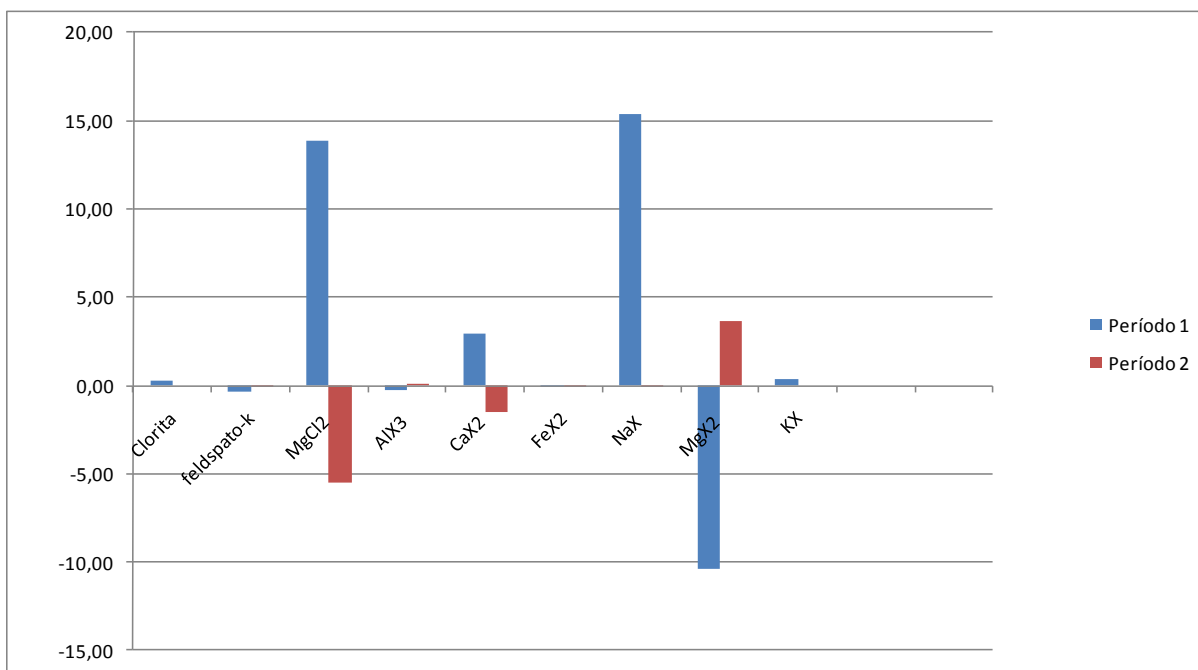


Figura 4.15 - Transferências molares para as águas do poço P6.

Simulação para amostras do poço 7

O modelo gerado com as amostras das águas do poço 7 (Tabela 4.15 e Figura 4.16) mostra que a evolução das concentrações de sais ocorreu no período 1, por dissolução de clorita e MgCl_2 , trocas dos tipos CaX_2 , KX e NaX e por precipitação feldspato-K e por trocas dos tipos AlX_3 , FeX_2 e MgX_2 .

No período 2 houve dissolução somente de dissolução de feldspato-K, clorita, MgCl_2 , AlX_3 , CaX_2 , FeX_2 , KX , MgX_2 e NaX .

Tabela 4.15 - Transferência molar de fases em amostras do poço 7. Simulação para o período 1 e o período 2.

Fase	Formula química	Transferências molares (mol/kg H ₂ O)	
		Período 1	Período 2
Clorita	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,127	-0,027
MgCl_2	MgCl_2	5,945	-4,358
Feldspato-K	KAlSi_3O_8	-0,177	0,054

AlX ₃	AlX ₃	-0,077	-
CaX ₂	CaX ₂	2,221	-1,167
FeX ₂	FeX ₂	-	-0,009
KX	KX	0,244	-0,125
MgX ₂	MgX ₂	-3,835	2,497
NaX	NaX	3,217	-2,515

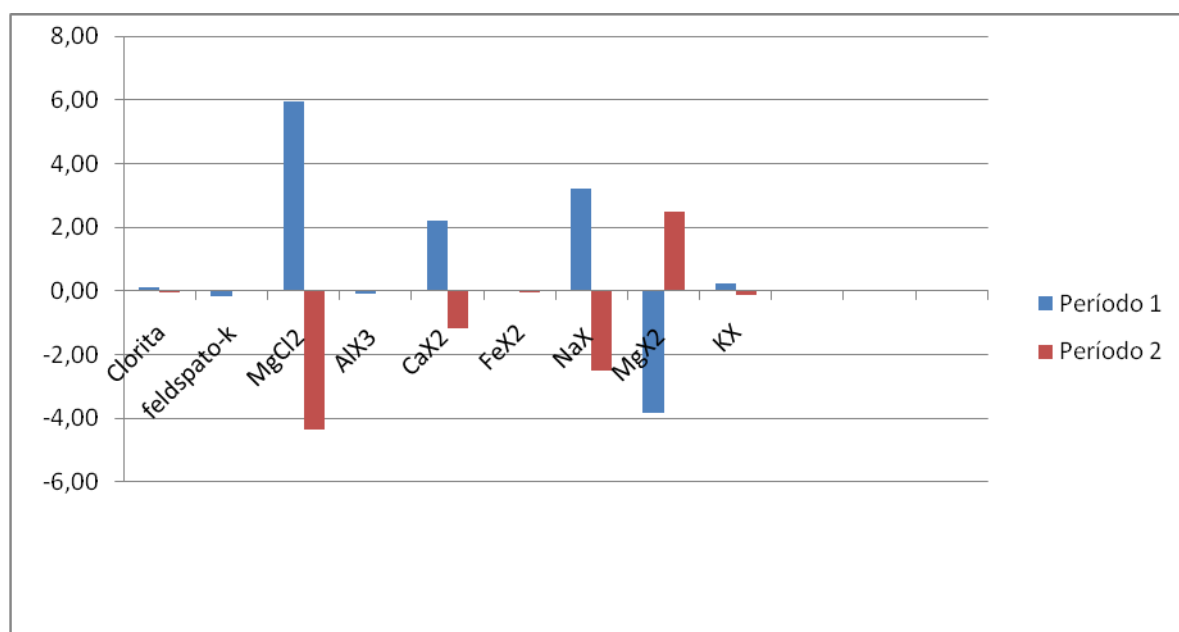


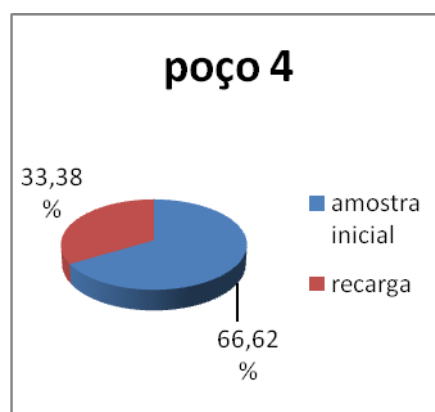
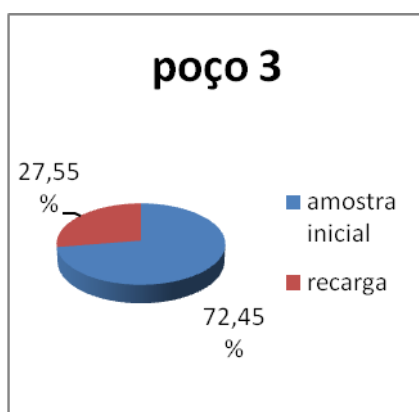
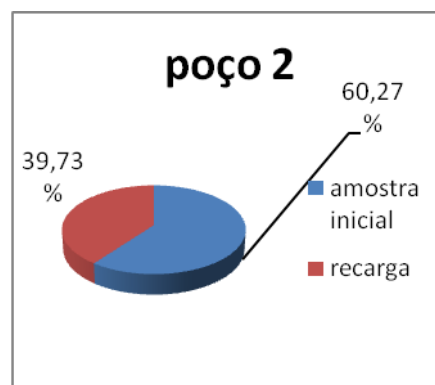
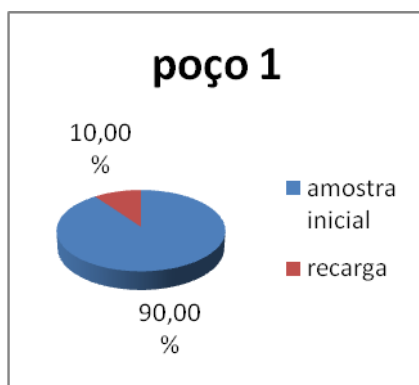
Figura 4.16 - Transferências molares para as águas do poço P7.

As frações de mistura de água no período 2 (Tabela 4.16 e Figura 4.17) mostram que no período chuvoso embora os poços estejam na mesma área as recargas das fendas onde eles estão localizados os poços variam.

Tabela 4.16 - Fração de mistura no período 2 em amostras de água de todos os poços

Poço	Amostra inicial (%)	Água de recarga (%)	Condutividade Elétrica (μS/cm)		
			Amostra inicial	Amostra final	Varição
1	92,00	8,00	2330	1215	1115
2	60,27	39,73	3840	2450	1390
3	72,45	27,55	2710	1470	1240
4	66,62	33,38	7500	3980	3520
5	58,87	41,13	3650	2220	1430

6	59,17	40,83	5160	2200	2960
7	85,69	14,31	2240	1006	1234



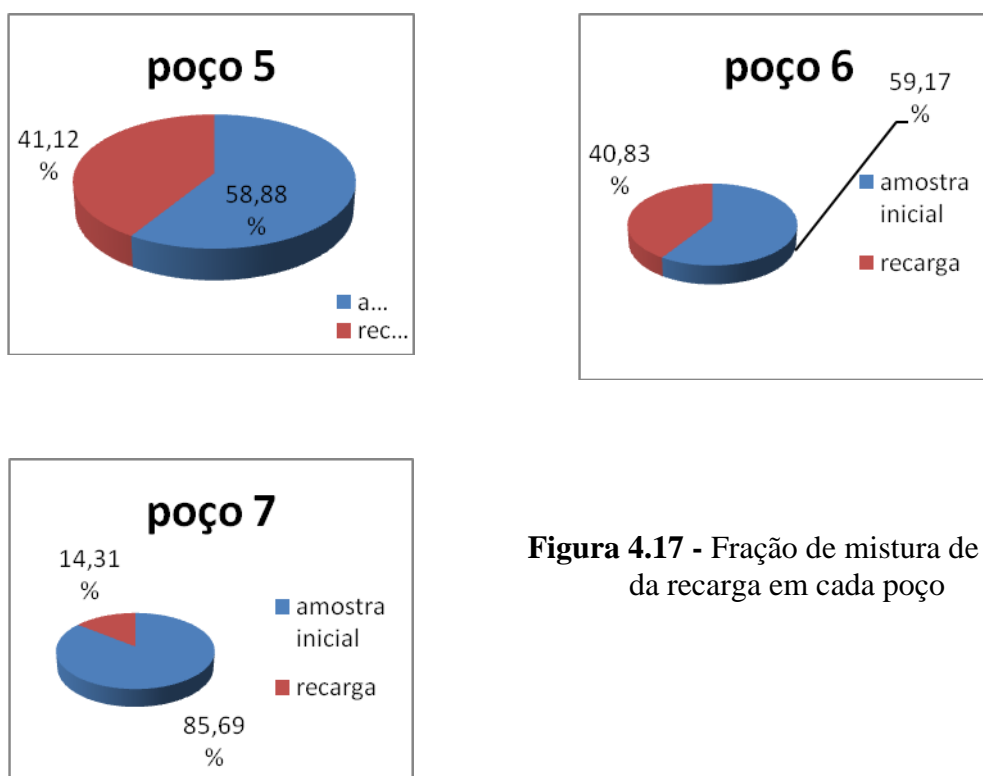


Figura 4.17 - Fração de mistura de água da recarga em cada poço

5 CONCLUSÕES

Das medidas hidroquímicas e físico-químicas em águas subterrâneas armazenadas no cristalino coletadas em 07 poços localizados no município de Caucaia e que são utilizadas principalmente para consumo humano pode-se concluir que:

- A variação espacial da salinidade não depende do clima uma vez que os poços estão nas mesmas condições climáticas e apresentam larga faixa espacial de valores de salinidade. A diferença de salinidade está associada ao sistema de fraturas onde os poços estão localizados; na área, são identificados 04 tipos de famílias de fraturas, umas são fraturas que captam águas e outras que as conduzem.
- A variação temporal da salinidade mostra o efeito das condições climáticas; diferem do período seco para o período chuvoso em todos os poços e a intensidade varia de um poço para outro. No período chuvoso, a salinidade diminui por efeito da recarga com águas do escoamento superficial e no período seco aumenta, por processos geoquímicos intrínsecos no armazenamento da água.

- A classificação das águas quanto à predominância dos íons mais abundantes, utilizando o diagrama de Piper, mostrou que quanto aos cátions, as amostras dos poços P4, P5, P6 e P7 são mistas e são sódicas as dos poços P1, P2 e P3; quanto aos ânions, predominam águas cloretadas e as amostras dos poços P5 e P7 são águas bicarbonatadas.

O aplicativo PHREEQC foi utilizado para identificar os processos que produzem as variações na salinidade nas águas analisadas. As simulações mostraram que:

- A mistura de água de recarga com águas remanescentes nos poços produziu as menores transferências molares e as maiores ocorreram no período sem chuvas, quando o aumento de sais nas águas foi produzido por dissoluções, trocas catiônicas e gasosas.

- A maioria das simulações apresentou trocas catiônicas dos tipos CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX , além de precipitações de K-mica e albita e dissoluções de anortita e feldspato-K, tanto no período seco quanto no chuvoso, evidenciando a ação do intemperismo das águas sobre as rochas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, R. B., SANTIAGO, M. M. F., MENDES FILHO, J. & FRISCHKORN, H. 2000. A origem dos sais nas águas dos aquíferos costeiros no município de Caucaia – Ceará. In: Congresso Mundial Integrado de Águas, 1, **Anais...** Fortaleza, 31/07 a 4/08/2000.

ALMEIDA, J. R. C. 2010. **Análise estatística multivariada e modelo geoquímico inverso no estudo da qualidade de água subterrânea na bacia do Forquilha em Quixeramobim - Ceará.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 120pp.

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). 1992. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 16th. New York: APHA.

ANJOS, N. F. R. e BASTOS, C. A. M. 1968. Estudo das possibilidades hidrogeológicas de feira de Santana-Bahia. SUDENE, Recife, PE, **Série Hidrogeológica** Nº 20, 216pp.

BACK, W. 1966. Hydrochemical Facies and Groundwater Flow Patterns in Northern Part of Atlantic Coastal Plain. **U.S. Geological Survey Professional Paper** 498-A.

BANKS, D. & FRENGSTAD, B. 2006. Evolution of groundwater chemical composition by plagioclase hydrolysis in Norwegian anorthosites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, 6^a ed., p. 1337-1355.

BERNER, R. A., 1971. **Principles of chemical sedimentology**. McGraw-Hill, New York, 240pp.

BILLINS, G.K. & WILLIAMS, H.H. 1967. Distribution of Chlorine in Terrestrial Rocks – A Discussion. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.31, p.449-469.

BRAGA, A. de P.G.; PASSOS, C. A. B.; SOUZA, E. M. de. 1967. **Projeto Fortaleza**. Relatório Final. Recife: DNPM/CPRM. v. 1, 339pp.

BRASIL SOBRINHO, T. P. de S. 1941. Estrutura geológica do Ceará; noções estratigráficas e geogenia. **Rev. Inst. Ceará**, Fortaleza. v. 55: p.159-175.

BRICKER, O.P. & GARRELS, R.M. 1967. Mineralogic factors in natural water equilibria. In: **Principles and Application of water chemistry**. p.449-469.

BRITO, F. A. C. 2005. **Variabilidade espacial e temporal da qualidade da água de poços no cristalino**. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 102 pp.

BROWN, J. G.; BASSETT, R. L.; GLYNN, P. D. 1998. Analysis and simulation of reactive transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek Basin, Arizona. **Journal of Hydrology**, v. 209, n^o 1-4, p. 225-250.

COSTA, W.D. 1963. Hidrologia no cristalino, região de Monteiro-Sumé, PB. In: Congresso Nacional de Geologia, 17, **Anais...**Field trip itinerary: SUDENE, 23p– Resumo hidrogeológico da região centro-sul da Paraíba. **Águas Subterrâneas**, p. 18-24.

COSTA, W.D. 1965. **Análise dos fatores que influenciam na Hidrogeologia do cristalino**. CONESP (Departamento Técnico)-SUDENE, Recife/PE.

COSTA, W. D. 1986. Análises dos fatores que atuam no aquífero fissural. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 4, Anais... Brasília, 4 - 7/11/1986.

COSTA, A. M. B.; MELO, J. G.; SILVA, F. M. 2006. Aspectos da salinidade das águas do aquífero cristalino do Estado do Rio Grande do Norte. **Águas Subterrâneas** (São Paulo), v. 20, p. 67-82.

CPRM (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). 1999. Programa de recenseamento de fontes de fontes e abastecimento por água subterrânea no Estado do Ceará. In: Atlas dos recursos hídricos subterrâneos do Ceará. Meio Digital. Fortaleza.

CPRM (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). 2002. Projeto Cadastro da infra-estrutura hídrica do nordeste, Estado de Sergipe. Diagnostico do Município de Cedro de São João. Organização do texto: Luiz Fernando Costa Bomfim, Ivanaldo Vieira Gomes da Costa, Sara Maria Pinotti Benvenuti.

CRUZ, W. B. & MELO, A.C.F. 1969. Zoneamento e salinização de águas subterrâneas no Nordeste do Brasil. Recife: SUDENE, PE. **BOL.Rec.Nat.**,v. 7, p. 7-40.

CRANDALL, R. 1910. Geographia, Geologia, suprimento d'água, transporte e açudagem nos Estados Orientais do Norte do Brasil, Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará. Rio de Janeiro.

FERNANDES, M. A. B. 2007. **Análise estatística R-modal e modelo geoquímico inverso no estudo da qualidade da água subterrânea na região metropolitana de Fortaleza-CE.** Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 115pp.

FAURE, G. 1992. **Principles and applications of inorganic geochemistry.** Ed. Macmillan Publishing Company, New York, 628 pp.

FETH, J.H.; ROBERSON, C.E.; POLZER, W.L. 1964. Sources of constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California and Nevada. U.S. Geol. Surv. **Water Supply Paper** 1535-I, 70pp.

FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. 1979. **Groundwater**. Ed. Prentice – Hall. New Jersey. 604pp.

GOLDICH, S. S., 1938. A study in rock-weathering. **J. Geol.** 46, p.17-58.

GUO, H.; WANG, Y. 2004. Hydrogeochemical processes in shallow quaternary aquifers from the northern part of the Datong Basin, China. **Applied Geochemistry**, v. 19, 1^a ed., p. 19-27.

HEM, J. D, 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of natural Water: **U.S. Geological Survey Water-Supply Paper** 2254, 3. edition. p.89-120.

HOLANDA, J. L. R. 2003. VASCONCELOS, S. M. S.; MAIA, L. P., Aspectos Hidrogeológicos da Região Costeira do Município de Caucaia – Ceará: **Revista de Geologia**, Vol. 16, nº 1, 7-18.

HUANG, W.H. e KELLER, W.D. 1970. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: simulated first-stage weathering of mineral surfaces. **Amer. Mineral.** V. 55: p. 2076-2094.

JUNGE, C. E. 1960. Sulfur in the atmosphere. **J. Geophys. Res.** v. 65: p.227-237.

HELGESON, H.C. 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, I-Thermodynamical relations. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.32: p.851-876.

INPLANCE. 2000. Fundação Instituto de Planejamento do Ceará.

JOHNS, W.D. & HUANG, W.H. 1967. Distribution of Chlorine in Terrestrial Rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.31, p.35-49.

KRAUSKOPF, K.B. 1972. **Introdução à Geoquímica**. Tradução de Michal Lando e Paulo S.C. Bogus. Ed. USP, São Paulo.v1. 294p.

LAMBRAKIS, N. J. 1998. The impact of human activities in the Malia coastal area (Creta) on groundwater quality. **Chemical Geology** 36, p.87-92.

LEAL, A. de S. 1969. Considerações sobre a circulação de águas em rochas cristalinas e salinização em região árida. Área piloto de Juazeiro – Curaça/BA. **Série Hidrogeologia**, 24. SUDENE. Recife/PE.

LECOMTE, K.L. PASQUINI. A.I; DEPETRIS, P. J. 2005. Mineral Weathering in a Semiarid Mountain River: Its assessment through PHREEQC inverse modeling. **Aquatic Geochemistry** 11, p.173–194.

NASCIMENTO, D. A do; GAVA, A.; PIRES, J. de L. e TEIXEIRA. W, 1981. Geologia. Mapeamento Regional. In: Projeto RADAMBRASIL. **Folha S. A. 24** – Fortaleza. Rio de Janeiro. 21, p.23-133.

MACHADO, C.J.F.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDONÇA, L. A. R.; FRISCHKORN,H.;MENDES,FILHO.J, 2003. Identificação de efeitos ambientais antrópicos usando isótopos naturais e hidroquímica. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 15, **Anais...** Curitiba.

MACHADO, C.J.F.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. 2004. Hidrogeoquímica como indicador de interconexão entre aquíferos na Chapada do Araripe utilizando o aplicativo PHREEQC. **Revista Água Subterrâneas**. 79-88.

MAHLKNECHT J, 2006. Geochemical and isotopic investigations on groundwater residence time and flow in the Independence Basin, México. **Journal of Hydrology**, v. 324, nº 1-4, p. 283-300.

MARINHO, J.L. & SILVA, S.M.S. 2004. Bacia Costeira do Rio Cauípe, Caucaia, Ceará: Levantamentos Geoeletrico e Hidrogeológico. **Revista de Geologia**, UFC. v. 17, nº 1, 22-37.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M. & REBOUÇAS, A.C. 1986. Comportamento geoquímico de íons em águas de chuva. In: congresso brasileiro de águas subterrâneas, 4, **Anais...**Brasília, DF, p.221-236.

OLIVEIRA NERI, T. F. de, 1993. **Correlações Morfo-Pedológicas no Município de Caucaia-Ceará**. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-Ceará.

PARISOT, E.H. & REBOUÇAS, A. C. 1983. Geoquímica de aquíferos do município de São Paulo. **Bol. Instituto de Geociências**, USP, v. 14, p. 55-66.

PARKHURST, D. L.& APPELO, C. A. J. 2005. User's guide to PHREEQC-2.12 a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Colorado: U. S. Geological Survey, **Water-Resources Investigations Report** 99-4259.

PETALAS, C. & LAMBRAKIS, N. 2006. Simulation of intense salinization phenomena in coastal aquifers: the case of the coastal aquifers of Thrace. **Journal of Hydrology**, v. 324, Nº -4, p.51-64.

PIPER, A.M. 1944. A graphic procedure in geochemical interpretation of water analyses. Transactions of the American. **Geophysical Union** 25, p.914–923.

PLUMMER, L. N. & BACK, W.W. 1980. The mass balance approach -Application to interpreting the chemical evolution of hydrologic system. **American Journal of Science**, v. 280, p.130-142.

QUEIROZ, G. H. de. 2000. **Salinização em açudes no município de Tauá – CE. Fortaleza - CE**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 118pp

REBOUÇAS, A.C. 1973. **Le Problème de léau dans la zone semi-aride du Brésil**. Tese de Doc. ès Sci. Univ. L.P.de Strasboug.

RENICK, B.C. 1925. Base Exchange in Ground Water by Silicates as illustrated in Montana. **U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 520-D**. p.53-72.

SANTIAGO, M. M. F. 1984. **Mecanismos de salinização em regiões semi-áridas. Estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré no Ceará**. Tese (Doutorado em Geologia) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 176pp.

SANTIAGO, M. M . F., SILVA, C. M, S, MENDES FILHO, J., FRISCHKORN, H. 1997. Characterization of Groundwater in the Cariri, Ceará/ Brasil, by Environmental Isotopes and Eletric Conductivity. **Radiocarbon**, v.39, Nº 1, 49-59.

SANTIAGO, M. M.: H. TEIXEIRA, Z. A.; FRISCHKORN, H; MENDES FILHO, J. 2002. As águas subterrâneas no cristalino semi-árido no Ceará: o município de Tauá. Congresso Latino Americano de Hidrologia Subterrânea, 6, **Anais...** Mar Del Plata-Argentina, out., CD, p. 294.

SANTIAGO, M. M. F. MACHADO, FRISCHKORN, H. C. J. F., MENDONÇA, L. A. R.; MENDES FILHO, J. 2004. Hidrogeoquímica como indicador de interconexão entre aquíferos na Chapada do Araripe utilizando o aplicativo PHREEQC. **Águas Subterrâneas**, v. 18, p. 79-87.

SANTOS. A.C. 2008. Noções de Hidroquímica *In*: FEITOSA, F. A. C. & FILHO J. M. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. Fortaleza: CPRM, p.81-108.

SANTOS, J.L.L. 2009. **Estudo da variação dos níveis dinâmicos e condutividade elétrica de três poços no cristalino através da telemetria. Município de Caucaia**. Dissertação (Mestrado em Geologia) Centro de Ciência, Universidade Federal do Ceará, 2009.

SCHOFF, S.L. 1972. Origin of Mineralised Walter in Precambrian Rocks of Upper Paraíba Basin, Paraíba, Brasil. **US. Geological Survey Water-Supply Paper 1663-H**, 36p.

SCHORLLER, H., 1962. **Les eaux souterraines**. Paris, Mason ET Cie., 642p.

SILVA, A. B. da & SILVA, F. A. C. 1970. inventário hidriogeologico do Nordeste, Folha N^o 5 –Fortaleza –SO. Recife, SUCENE. 165p., Brasil. SUDENE. **Hidrogeologia**. 27.

SILVA JÚNIOR, G. C.; CRUZ, A.; ALMEIDA, G. M. de. 2006. Modelagem hidrogeoquímica do aquífero freático da restinga de Piratininga, Niterói-RJ. Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, **Anais...** São Paulo, v. 1. p.141-160.

SILVA, F. J. A. da; ARAÚJO, A. L.; SOUZA, R. O. de. 2007. Águas subterrâneas no Ceará - poços instalados e salinidade. **Revista Tecnologia** – UNIFOR, v. 28, p.136-159.

SILLEN, L. G. & MARTELL, A. E., 1964. Stability Constants of Metal – Ion Complexes: **Chemical Society Special Publication** 17, 754 pp.

SHARIF, M. U.; DAVIS, R. K.; STEELE, K. F.; KIM, B.; KRESSE, T. M.; FAZIO J. A. 2008. Inverse geochemical modeling of groundwater evolution with emphasis on arsenic in the Mississippi River Valley alluvial aquifer, Arkansas (USA). **Journal of Hydrology**, v. 350, n^o 1-2, p.41-55.

SCHOELLER, H. 1962. **Les eaux souterraines**. Paris, Mason et Cie., 64p.

SMITH, B., HUTCHINS, M. G., RAWLINS, B. G., LISTER, T. R., SHAND, P. 1998. Methods for the integration, modeling and presentation of high-resolution regional hydrochemical baseline survey data. **Journal of Geochemical Exploration** 64, p.67-82.

SOUZA FILHO, O. A.; VERÍSSIMO, L. S.; SILVA, C. M. S. V.; SANTIAGO, M. M. F. 2004. Medidas hidroquímicas nas águas subterrâneas da região de Irauçuba, norte do Ceará. In: Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, 13^o Cuiabá.

STUDART, T. M. de C., 1991. **Variações sazonais das vazões de fontes da chapada do Araripe**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-Ce. 67p.

SUASSUNA, J. 1996. O processo de salinização das águas superficiais e subterrâneas no semi-árido do Nordeste. In: Workshop Impactos Ambientais Associados a Utilização de Água Dessalinizada no Semi-Árido. **Anais...**, Fortaleza. Impactos Ambientais Associados a Utilização de Água Dessalinizada no Semi-Árido. Brasília: MMA, p. 02-22.

SZIKSZAY, M. & TOLEDO-GROKE, M.C. 1989. Correlation of the chemical composition of water from the unsaturated zone with the mineralogy of a profile on the São Paulo Basin, Brasil. In: intern. Symp. On water/rock interaction, 6, Malvern, U. K. Proceedings. Rotterdam, A. A. Alkema. p. 667-672.

SZIKSZAY, M.; KIMMELMANN, A. A. ; HIPOLITO, R.; FIGUEIRA, R.M.; SAMESHINA, H. R. 1990. Evolution of the chemical composition of Water passing through the unsaturated zone to groundwater at an experimental site at the University of São Paulo, Brazil. **Jour. Hidrol.** 118(1/4): 175 – 190.

TAN, R.K. 1980. The release of silicon, aluminium and potassium decomposition of soil minerals by humic acid. **Soil Sci.** 129, p. 5-11.

TARDY, Y. 1969. Geochimie des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe ET d'Afrique. **Mén. Serv. Carte Géol.** Alsace Lorraine, 31. 199p.

TARDY, Y., 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. **Chem. Geol.**, v. 7. p. 253 – 271.

TEXEIRA, J. A. & OLIVEIRA, S.P.B. 1962. Perfuração de poços tubulares e levantamentos geológicos. Petrolina, PE: SUDENE, 22p.

ULIANA, M. M.; SHARP JR. J. M. 2001. Tracing regional flow paths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models. **Chemical Geology**, v. 179, n° 1, p.53-72.

VELASQUEZ, L. N. M.; OLIVEIRA, F. R.; MOURÃO, M. A. A.; DUARTE, U.; CASTRO, R. E. L.; DINIZ, A. M. A.; ELMIRO, M. A. T.; PEREIRA, P. B.; DINIZ, H. N. 2003.

Hidroquímica das águas subterrâneas do Médio Vale Jequitinhonha, Minas Gerais, Brasil. **Revista Latino Americana de Hidrogeologia**, Curitiba, v. 3, p.49-58.

VAN BREUKELLEN, B. M.; GRIFFIOEN, J.; RÖLING, W. F. M.; VAN VERSEVELD, H. W. 2004. Reactive transport modeling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. **Journal of contaminant hydrology**, v. 70, n° 3-4, p. 249-269.

XAVIER, J. M.; ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C. 2002. Evaluación de La Vulnerabilidad em Sistemas Fissurados. **Revista Latino-Americana de Hidrogeologia** n° 2 p.53.