



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

ANDREA LIMAVERDE DE ARAÚJO

**MECANISMOS DOMINANTES NA SALINIZAÇÃO DE ÁGUA EM ROCHAS
ANISOTRÓPICAS COM BASE EM RAZÕES IÔNICAS E NÚMERO *FUZZY*, EM
ÁREA DO SERTÃO CENTRAL NO CEARÁ**

FORTALEZA

2017

ANDREA LIMAVERDE DE ARAÚJO

MECANISMOS DOMINANTES NA SALINIZAÇÃO DE ÁGUA EM ROCHAS
ANISOTRÓPICAS COM BASE EM RAZÕES IÔNICAS E NÚMERO *FUZZY*, EM ÁREA
DO SERTÃO CENTRAL NO CEARÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Geologia. Área de concentração: Hidrogeologia e Gestão Hidroambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Marlúcia de Freitas Santiago.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A687m Araújo, Andrea Limaverde de.

Mecanismos dominantes na salinização de água em rochas anisotrópicas com base em razões iônicas número Fuzzy em área do Sertão Central no Ceará / Andrea Limaverde de Araújo. – 2017.
185 f.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Maria Marlúcia de Freias Santiago.

1. Salinização de água subterrânea. 2. Razões iônicas. 3. Lógica Fuzzy. 4. Rochas anisotrópicas. 5. Trópico semiárido. I. Título.

CDD 551

ANDREA LIMAVERDE DE ARAÚJO

MECANISMOS DOMINANTES NA SALINIZAÇÃO DE ÁGUA EM ROCHAS
ANISOTRÓPICAS COM BASE EM RAZÕES IÔNICAS E NÚMERO *FUZZY*, EM ÁREA
DO SERTÃO CENTRAL NO CEARÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Geologia. Área de concentração: Hidrogeologia e Gestão Hidroambiental.

Aprovada em: 24/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Raimundo Oliveira de Souza
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Sílvia Helena Lima dos Santos
Universidade da Integração da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Prof. Dr. Francisco Maurício de Sá Barreto
Instituto de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Itabaraci Nazareno Cavalcante
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho a meu avô, José Soares
Limaverde, pelo incentivo, mesmo que *in*
memoriam.

A minha mãe, Delma Lima Verde Aguiar de
Araújo, por tudo! Muito obrigada!

A meus dois milagres, Mariana Pinheiro
Limaverde e Ana Júlia Campos Limaverde,
que estiveram presentes, mesmo nas minhas
ausências. Dois raios de luz!

A meus “pequenos” amigos, por todo carinho.
Laços eternos!

AGRADECIMENTOS

Uma tese não é uma obra individual. Resulta de um conjunto de pensares e saberes que se somam e que dão forma ao conteúdo. Agradeço a todos que participaram, desde a concepção da ideia deste aprimoramento profissional até sua conclusão, estando aqui citados ou não. Todos fazem parte deste trabalho.

À CAPES, posto que o presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, conforme Portaria nº 206, de 4 de setembro de 2018.

À professora Maria Marlúcia Freitas Santiago pelo acolhimento, pela presteza e disponibilidade, pela orientação tranquila e pela compreensão nos momentos em que necessitei durante o transcorrer deste tempo.

Ao professor Afonso Rodrigues de Almeida pela eterna disponibilidade. Muito grata pelas sugestões enriquecedoras que me auxiliaram principalmente nas abordagens intrínsecas à geologia. Muito contribuiu na formulação da discussão e das conclusões deste trabalho. Quando muitos me desestimulavam aos estudos em rocha anisotrópica, sua participação foi decisiva. Grata ainda pela memória afetiva.

Ao professor Horst Frischkorn, pelo grande mestre, e pelas conversas amistosas sobre artes, plantas, gatos e peixes, e sobre uma história de vida que daria um bom livro. Minha sincera admiração!

Ao professor Itabaraci Nazareno Cavalcante por conduzir-me nos passos iniciais da hidroquímica.

Meu reconhecimento ao professor Josué Mendes Filho pelo apoio valoroso e decisivo.

Ao meu pai, Danilo Aguiar de Araújo, que muito me auxiliou na logística e no financiamento de parte da pesquisa. Grata também pela companhia na etapa de campo.

A Fernando José Araújo da Silva, meu companheiro, pela cessão de material bibliográfico, pelo auxílio na elaboração da tese, e principalmente no conhecimento da lógica *fuzzy*. Agradeço também pela compreensão de minhas ausências.

A minha grande família, com menção especial aos que não estão mais aqui. Vocês têm uma importância maior do que imaginam.

À Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE, nas pessoas de seu Superintendente José Ricardo de Araújo Lima e do Diretor Florestal Djalma Lima Paiva Filho, pela liberação parcial de tempo para conclusão desta tese.

A Alexandre Brito, meu companheiro de campo, que me abriu muitas portas na etapa de localização e coleta das amostras. Por sua disposição incansável, pela vontade de aprender e por sua simpatia. Agradeço também ao Sr. Pedro, pela condução às fontes, na íngreme e longa jornada de subir a Serra do Camaleão. Estendo-me ainda a todos que, gentilmente, me permitiram entrar em suas casas e coletar as amostras de que precisava.

Ao professor Marcos Timbó, da Universidade Federal do Cariri, pela ajuda com as ferramentas de geoprocessamento.

À Iramaia Furtado Braga, a Robério Boto Aguiar e aos demais amigos da CPRM que disponibilizaram dados.

Aos professores do Departamento de Geologia, especialmente aos que foram meus mestres e amigos, contribuindo para o embasamento teórico deste curso de doutorado.

Aos professores do Departamento de Física que me auxiliaram na análise das amostras, Carla Maria Salgado Vidal Silva (Laboratório de Hidroquímica), e fotografias de minerais, Alejandro Pedro Ayala (Laboratório de Cristalografia).

Ao professor Amaury Jardim de Paula da Central Analítica da UFC, pela orientação e auxílio na utilização do MEV.

À Carminha (Maria do Carmo Germano de Souza), do Laboratório de ^{14}C , pela alegria e solidariedade. Continuamente prestativa.

Ao colega, Joel pela análise de conteúdo salino por raio-X no laboratório do Departamento de Física.

A todos os servidores e colegas do Departamento de Geologia pela cordialidade.

Aos membros da banca examinadora.

Mais uma vez, muito obrigada a todos!

“O livro da natureza está escrito em caracteres matemáticos.” (Galileu Galilei, 1564-1642), citado em Vargas (1996, p. 273)

RESUMO

Nesta pesquisa, investigou-se os mecanismos dominantes na salinização de águas subterrâneas em rochas anisotrópicas através da interpretação de razões iônicas. O emprego de correlações iônicas entre elementos maiores, menores ou traços, tem sido uma boa ferramenta para se estimar a origem de salinidade. A partir destas, é possível inferir sobre os principais fenômenos que atuam na geração dos solutos, sejam endógenos ou exógenos. Neste estudo, ponderou-se as razões iônicas via “Teoria dos Sistemas Difusos” ou Lógica Nebulosa (*Fuzzy*), visando interpretar o estado de flexibilidade do sistema. A área de estudo está localizada no trópico semiárido, na região do Sertão Central do Estado do Ceará, entre os municípios de Quixadá e Quixeramobim (CE), delimitada pelas coordenadas 4°57’18” e 5°10’34” de latitude S e 38°48’42” e 39°11’01” de longitude W. Os pontos de coleta de água foram previamente categorizados de acordo com as unidades geológicas onde estavam encravados. A pesquisa revelou que a salinidade da água subterrânea resulta da atuação conjunta de vários mecanismos. Foi possível a identificação de cinco grupos distintos de água, que sugerem estágios sucessivos de evolução da composição hidrogeoquímica. O estudo indicou como mecanismo dominante a interação entre a água e a rocha para as amostras da Unidade Juatama. Contudo, no estágio atual de conhecimento, o intemperismo de rocha não pode explicar sozinho as altas salinidades das amostras da Unidade Acopiara, principalmente em relação ao conteúdo aniônico. A utilização da lógica *fuzzy* apresentou uma boa aproximação para interpretar o ambiente hidrogeoquímico natural, constituindo importante ferramenta de mensuração relativa dos mecanismos indicados pelas razões iônicas. O método demonstrou ainda a importância de mapeamento em escala compatível, visando uma boa categorização das informações geológicas. No estudo sugere-se, de maneira complementar, a utilização de isótopos ambientais, posto que estes têm um caráter determinístico, enquanto a teoria *fuzzy* faz um mapeamento intervalar da informação.

Palavras-chave: Salinização de água subterrânea. Razões iônicas. Lógica *Fuzzy*. Rochas anisotrópicas. Trópico semiárido.

ABSTRACT

In this research, the interpretation of ionic ratios served as basis for explaining the dominant mechanisms that contribute to the salinization of groundwater in anisotropic rock. The use of ionic ratios using major, minor or trace elements has been a good tool to estimate the origin of salinity in groundwater. From these ratios, it is possible to infer about the dominant phenomena in the generation of solutes, whether endogenous or exogenous. In this study, the analysis of ionic ratios was weighted via "Fuzzy Systems Theory" or Fuzzy Logic. The study area was under tropical semi-arid climate and located in the central portion (Sertão Central) of the State of Ceará, Northeast Brazil. The area is located between two municipalities: Quixada and Quixeramobim. The following coordinates bound them: 4°57'18 "and 5°10'34" of latitude S and 38°48'42 "and 39°11'01" W longitude. The water points, mostly wells, were previously grouped according to the geological unit where they were located. The study revealed that the salinity of the groundwater is a result of the joint action of several factors, suggesting successive stages of evolution of the hydrogeochemical composition. Results indicated the interaction between water and rock as the dominant mechanism in the Juatama geological unit. However, at the present stage of knowledge, rock weathering does not explain alone the high salinities in water samples from the Acopiara unit, especially in relation to the anionic content. The use of the fuzzy method presented a good approximation to interpret the natural hydrogeochemical environment, demonstrating the importance of compatible scale mapping. The study should be complemented with the use of environmental isotopes, since these have a deterministic character, while the fuzzy theory provides a mapping of an interval information.

Keywords: Groundwater salinization. Ionic ratios. *Fuzzy logic*. Anisotropic rocks. Semi-arid tropic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Localização geográfica da área de pesquisa e dos pontos de amostragem hídrica e litológica	23
Figura 2	– Precipitação total anual média nas estações pluviométricas localizadas na área de estudo	26
Figura 3	– Distribuição das precipitações pluviométricas médias mensais ao longo do ano nas estações meteorológicas	27
Figura 4	– Bacia hidrográfica e padrão de drenagem prevalecente na área	31
Figura 5	– Anfiteatro Jaguaribe-Piranhas na Província Borborema, entorno da Bacia Potiguar Emersa	36
Figura 6	– Mapa de profundidades da interface crosta-manto (descontinuidade de Mohorovicic) da porção norte da Província Borborema	38
Figura 7	– Modelo digital do terreno com a localização dos pontos de coleta hídrica	39
Figura 8	– Distribuição das formas de cloro nos aerossóis atmosféricos, médias de velocidades (m/s) e direções de ventos ao longo da costa cearense	42
Figura 9	– Localização da área de estudo em relação aos domínios tectonoestratigráficos do Ceará	47
Figura 10	– Sinopse estratigráfica resumida da área de estudo	49
Figura 11	– Sequência estratigráfica do Magmatismo Sertão Central	60
Figura 12	– Reservatórios planetários do cloro	84
Figura 13	– Ordem de precipitação de evaporitos na água do mar	96
Figura 14	– Sistema de inferência <i>fuzzy</i>	110
Figura 15	– Número <i>fuzzy</i> triangular	111
Figura 16	– Índice de concordância <i>fuzzy</i> entre um número difuso e outro não difuso	112
Figura 17	– Balanço hídrico para as estações meteorológicas situadas na área de entorno dos pontos amostrados	113
Figura 18	– Tipo e intensidade de intemperismo atuante na área	116
Figura 19	– Sais sob Microscópio Ótico	118
Figura 20	– Minerais sob Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	119
Figura 21	– Mapas de fases químicas dos cristais, elaborados ao MEV.....	120
Figura 22	– Espectro composicional dos sais ao MEV	121

Figura 23 – Variação da condutividade elétrica das amostras no período de agosto/2013 a setembro/2014	126
Figura 24 – Diagrama de Piper	130
Figura 25 – Campos do Diagrama de Piper para águas oriundas de diferentes tipos de rochas	132
Figura 26 – Relação entre a concentração de cloreto e de sódio	133
Figura 27 – Correlação entre Li^+ e Mg^+ para o conjunto das amostras localizadas em meio anisotrópico	139
Figura 28 – Variação da razão molar Cl^-/Br^- em função de cloreto	140
Figura 29 – Mecanismos de salinização sugeridos pelas baixas razões Cl^-/Br^-	142
Figura 30 – Mecanismos de salinização sugeridos pelas altas razões Cl^-/Br^-	142
Figura 31 – Representação das razões iônicas dedutivas de origem dos solutos através de número fuzzy	147
Figura 32 – Representação do número fuzzy triangular para a razão $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$	151

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	– Razão Cl-/Br- para diferentes materiais naturais e antrópicos	69
Quadro 2	– Classificação de águas quanto à salinidade	77
Quadro 3	– Concentração de halogênios em diferentes ambientes	81
Quadro 4	– Teor de cloro (% em peso) em minerais do Cráton Amazônico, do Complexo Pedra Aguda (CE) e do stock granítico Serra do Barriga em Sobral (CE)	82
Quadro 5	– Organismos produtores de compostos organoclorados naturais	83
Quadro 6	– Teor de flúor (% em peso) em minerais do Cráton Amazônico, do Complexo Pedra Aguda (CE) e do <i>stock</i> granítico Serra do Barriga (CE) .	91
Quadro 7	– Índices climáticos e padrões de classificação	98
Quadro 8	– Resumo dos elementos descritivos dos pontos de amostragem hídrica	103
Quadro 9	– Parâmetros analisados e respectivos métodos analíticos	105
Quadro 10	– Sumário de razões utilizadas em meq/L	106
Quadro 11	– Localização e caracterização dos recursos hídricos mostrados	123
Quadro 12	– Classificação quanto ao tipo de água pelo diagrama de <i>Piper</i>	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação dos parâmetros físico-químicos- Batólito Rio Quixeramobim	124
Tabela 2 – Variação dos parâmetros físico-químicos – Coberturas Cenozoicas e Açude Pedra Branca	124
Tabela 3 – Estatística dos parâmetros físico-químicos – Unidades Acopiara e Juatama	125
Tabela 4 – Distribuição da condutividade elétrica	127
Tabela 5 – Estimativa do teor de cloro total e solúvel para rochas ígneas em g/m ³	135
Tabela 6 – Razão Cl ⁻ /Br ⁻ por litologia ou modo de ocorrência	141
Tabela 7 – Razões hidroquímicas dedutivas da origem dos solutos	146

LISTA DE DOCUMENTOS FOTOGRÁFICOS

Prancha I	– Aspectos ambientais das fontes amostradas	24
Prancha II	– Aspectos da vegetação em relação à distância dos relevos residuais	30
Prancha III	– Aspectos da hidrografia da área	33
Prancha IV	– Visão panorâmica da área de afloramento da Unidade Acopiara	40
Prancha V	– Visão panorâmica da área de afloramento da Unidade Juatama	41
Prancha VI	– Grupo Orós / Formação Santarém	51
Prancha VII	– Unidade Acopiara	54
Prancha VIII	– Complexo Ceará / Unidade Juatama	56
Prancha IX	– Super-suíte Magmática Rio Quixeramobim	61
Prancha X	– Aspectos do contato entre o Batólito Rio Quixeramobim e Unidade Juatama	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agencia Nacional de Água
APHA	American Public Health Association
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais – Serviço Geológico Brasileiro
DHHS	Department of Health and Human Services
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPECE	Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará
IPLANCE	Instituto de Planejamento do Ceará
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério das Minas e Energia
MS	
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
SPANDS	reagente Parassulfofeniazol
SRH	Secretaria dos Recursos Hídricos
SUDENE	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
UFC	Universidade Federal do Ceará
ZC	Zona de Cisalhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Motivação da pesquisa	18
1.2	Hipótese do trabalho	19
1.3	Objetivos	19
<i>1.3.1</i>	<i>Geral</i>	<i>19</i>
<i>1.3.2</i>	<i>Específicos</i>	<i>19</i>
1.4	Organização do trabalho	20
2	LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	22
2.1	Aspectos socioeconômicos	25
2.2	Condicionantes geoambientais	26
<i>2.2.1</i>	<i>Clima</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2</i>	<i>Solos, vegetação, hidrografia e hidrologia... ..</i>	<i>28</i>
<i>2.2.3</i>	<i>Geomorfologia... ..</i>	<i>34</i>
<i>2.2.4</i>	<i>Ventos</i>	<i>42</i>
<i>2.2.5</i>	<i>Patrimônio paleontológico e arqueológico</i>	<i>43</i>
2.3	Geologia	45
<i>2.3.1</i>	<i>Geologia regional</i>	<i>45</i>
<i>2.3.2</i>	<i>Geologia da área</i>	<i>47</i>
<i>2.3.2.1</i>	<i>Grupo Orós</i>	<i>50</i>
<i>2.3.2.2</i>	<i>Unidade Acopiara</i>	<i>52</i>
<i>2.3.2.3</i>	<i>Complexo Ceará – Unidade Juatama</i>	<i>55</i>
<i>2.3.2.4</i>	<i>Magmatismo Granítico Sertão Central</i>	<i>57</i>
<i>2.3.2.5</i>	<i>Magmatismo básico juro-cretácico e coberturas sedimentares</i>	<i>60</i>
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	63
3.1	Estudos hidrogeoquímicos	63
3.2	Intemperismo e hidroquímica	74
3.3	Significado ambiental dos principais componentes hidrogeoquímicos	76
<i>3.3.1</i>	<i>Salinidade</i>	<i>76</i>
<i>3.3.2</i>	<i>Cloreto</i>	<i>77</i>
<i>3.3.3</i>	<i>Fluoreto</i>	<i>90</i>
<i>3.3.4</i>	<i>Brometo</i>	<i>92</i>
<i>3.3.5</i>	<i>Sílica</i>	<i>93</i>

3.3.6	<i>Íon Lítio</i>	94
3.3.7	<i>Evaporitos</i>	94
3.3.8	<i>Índices climáticos</i>	97
3.4	Introdução à Lógica <i>Fuzzy</i>	98
3.4.1	<i>Lógica Fuzzy e geociências</i>	100
4	MATERIAIS E MÉTODOS	102
4.1	Tipificação do estudo	102
4.2	Base de dados e sistema ambiental	103
4.3	<i>Lógica Fuzzy</i>	110
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
5.1	Balanco hídrico e índices ambientais	113
5.2	Crosta salina	116
5.3	Mecanismos de salinização das águas	122
5.3.1	Condutividade elétrica	126
5.3.2	Salinidade	128
5.3.3	Diagrama de Piper	128
5.3.4	Cloreto e íon sódio	132
5.3.5	Fluoreto	135
5.3.6	Temperatura, pH, propriedades organolépticas, sílica e íons <i>Li⁺</i> e <i>Mg²⁺</i>	136
5.3.7	Brometo e razão iônica <i>Cl⁻/Br⁻</i>	139
5.3.8	Razões iônicas e lógica <i>Fuzzy</i>	144
6	CONCLUSÃO	154
6.1	Hidrogeoquímica	154
6.2	Variáveis ambientais	157
6.3	Métodos	157
7	RECOMENDAÇÕES	158
	REFERÊNCIAS	160
	APÊNDICE A - ESTIMATIVA DO BALANÇO HÍDRICO	182
	APÊNDICE B - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DAS AMOSTRAS LITOLÓGICAS	184
	APÊNDICE C - MATRIZ DE PEARSON: CORRELAÇÃO ENTRE ÍONS	185

1 INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas, em seu conceito, restringem-se normalmente àquelas que ocorrem em subsuperfície, abaixo do nível estático, nos solos e nas formações geológicas que estejam completamente saturados (FREEZE; CHERRY, 1979, MANOEL FILHO, 2000). A Resolução CONAMA 396 (BRASIL, 2008) define o termo como águas “que ocorrem natural ou artificialmente no subsolo”. O início de sua utilização antrópica perde-se no tempo e muitas passagens das Antigas Escrituras revelam o conhecimento já existente desse recurso como exemplificam: Êxodos 20:4 “...nem nas águas em baixo da terra...” e Gênesis 7:11 “...se romperam todas as fontes do grande abismo...”.

O crescimento de sua utilização tem acompanhado o desenvolvimento do homem na Terra (COSTA; SANTOS, 2000). Não obstante, considera-se que foi a partir dos anos cinquenta do século passado, que os mananciais subterrâneos assumiram maior relevância no equacionamento do problema de disponibilidade hídrica. Em tempo atuais, segundo Rebouças (1999), todos os países do mundo (independente de situação econômica) utilizam, em maior ou menor proporção, água subterrânea para suprir suas necessidades.

Somado ao conjunto de riquezas naturais de que é detentor, o Brasil destaca-se no cenário mundial pelo seu potencial hidrogeológico. A água do subsolo brasileiro está estimada em mais de 95% do estoque hídrico disponível no país (CLEARY, 2007), em volume armazenado da ordem de 112.000 km³ (BRASIL, 2001).

No Ceará, embora os recursos hídricos superficiais ainda sejam a principal fonte de suprimento de água, a exploração subterrânea tem crescido significativamente (SILVA; ALMEIDA; ARAÚJO, 2001). Isso se deve a pressões de demanda, associadas às intempéries climáticas. Ainda assim, os meios fissurados, por suas características quantitativas, qualitativas e a imprevisibilidade dos fraturamentos, têm despertado menos interesse entre os pesquisadores. Esse fato vem se modificando à medida que cresce a importância estratégica dos mananciais subterrâneos nas amplas regiões ocupadas por rochas cristalinas. Essas reservas constituem-se, muitas vezes, na única fonte hídrica para a sobrevivência dos rebanhos (FEITOSA, 2000).

O Estado do Ceará ocupa uma área com cerca de 148.000 km². Insere-se no Polígono das Secas, cujo regime pluviométrico é marcado por irregularidade na distribuição de chuvas em seu espaço geográfico e temporal (BRASIL, 1998a). Além disso, seu território é composto majoritariamente por rochas do embasamento cristalino (CAVALCANTE *et al.*,

2003), que comportam águas subterrâneas com conteúdo iônico variado, onde predominam águas cloretadas. Os principais mecanismos de origem de salinidade são: o intemperismo, a dissolução de sais contidos nos aquíferos e a deposição de aerossóis marinhos. A importância desses fatores varia de área para área, conforme os resultados obtidos por Frischkorn, Santiago e Serejo (1989), Santiago et al. (1998), Frischkorn e Santiago (2000).

1.1 Motivação da pesquisa

A escassez natural de um recurso torna o bem ainda mais precioso; com a água não é diferente.

Sanchez-Martos *et al.* (2002) consideram que as pesquisas sobre a salinização de águas subterrâneas em regiões semiáridas são de importância estratégica, uma vez que impõem limitações a seus usos, principalmente no abastecimento humano e na agricultura. Entretanto, os aspectos qualitativos das águas subterrâneas têm recebido maior atenção somente em regiões economicamente abastadas ou onde estas constituem a principal, senão a única fonte de abastecimento (SILVA; ARAÚJO; SOUZA, 2007).

A compreensão dos processos e mecanismos de salinização de águas subterrâneas em ambientes semiáridos tem constituído um campo de estudo controverso, dada a aleatoriedade inerente aos eventos naturais e o pouco conhecimento sobre processos e mecanismos essenciais como o ciclo dos elementos, a exemplo do cloro.

Em geral, rochas anisotrópicas são consideradas inviáveis, por constituírem, em sua maioria, fontes depressíveis de água subterrânea, posto que são caracterizadas por pequena espessura de solo (≤ 2 m), ficando a acumulação hídrica restrita às zonas fraturadas. Entretanto, Silva, Araújo e Souza (*op.cit.*) ressaltam que a maioria (62,5%) dos poços do Estado foram perfurados em rochas cristalinas. Dentre estes, as vazões médias apresentadas em alguns estudos (CEARÁ, 1992; FEITOSA, 2000) sugerem que vários municípios cearenses, em embasamento cristalino, podem dispor do recurso de maneira significativa. Apesar disso, aquíferos sedimentares têm sempre recebido maior atenção dos pesquisadores por suas características (qualitativas e quantitativas) mais favoráveis.

Águas provenientes do cristalino são em geral impróprias para alguns usos, principalmente em função dos teores salinos. A compreensão dos processos de salinização de água subterrânea em regiões semiáridas é de importância estratégica, uma vez restringe o uso de um recurso essencial e naturalmente escasso. É certo que a composição química da água

subterrânea é influenciada por fatores endógenos e exógenos; no entanto, imprecisões e incertezas estão relacionadas aos diferentes processos e fenômenos envolvidos.

No Brasil, a problemática relacionada a concentrações salinas das águas extraídas em meio anisotrópico é abordada em diversos trabalhos técnicos. Entretanto, apresentam, principalmente, um caráter de levantamento ou são trabalhos pontuados no espaço e no tempo. Os bancos de dados com controle e monitoramento ambiental são, em geral, inexistentes ou insuficientes. A origem e a evolução da salinização não são abordadas em grande parte das publicações nacionais.

Estudos com este caráter podem agregar novas informações e complementar o conhecimento já estabelecido. Podem elucidar melhor os mecanismos e a interação dos processos de salinização das águas, em condições climáticas e ambientais intrínsecas ao semiárido do Nordeste Brasileiro. Conceitos e hipóteses podem ser reconsiderados sob o enfoque de novas proposições ou aplicações metodológicas, que favoreçam a compreensão do fenômeno e/ou a gestão do recurso.

1.2 Hipótese do trabalho

Através de mapeamento com razões iônicas e lógica *fuzzy* é possível inferir a origem do conteúdo iônico das águas subterrâneas em rochas anisotrópicas no trópico semiárido.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

O objetivo geral desta pesquisa é determinar as contribuições relativas dos diferentes processos e mecanismos de salinização em meio anisotrópico no Sertão Central do Ceará, semiárido nordestino.

1.3.2 Específicos

Esta investigação, sobre conteúdos salinos em águas subterrâneas, deve atender aos seguintes objetivos específicos:

- Identificar os tipos litológicos e as características mineralógicas das rochas aflorantes na área de localização dos recursos hídricos estudados;
- Analisar o conteúdo hidroquímico, obtendo a caracterização das águas subterrâneas quanto a seus componentes maiores: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_2 ; menores: NO_3^- , F^- ; Li^+ , Br^- ; e Al^{+3} como elemento traço, além das características físico-químicas: condutividade elétrica (CE), potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura ($^\circ\text{C}$);
- Analisar a composição de crosta salina formada por evaporação em baixios topográficos confinados;
- Utilizar correlações entre íons na determinação das fontes de salinidade e dos processos de salinização das águas subterrâneas;
- Inferir trocadores mineralógicos;
- Utilizar, para um melhor controle de informações, índice de concordância *fuzzy* no mapeamento dos resultados.

1.4 Organização do trabalho

A presente tese foi dividida em sete capítulos, dentre os quais o primeiro Capítulo trata da introdução geral, com definição da motivação do trabalho e dos objetivos do mesmo, finalizando com sua organização.

O Capítulo 2 apresenta uma descrição sobre a localização da área de estudo, indicando os pontos amostrados, sua caracterização socioeconômica e fisiográfica.

Na divisão seguinte, o Capítulo 3 discorre sobre a fundamentação teórica. Nesse texto são destacados a evolução dos estudos de hidrogeoquímica, o significado ambiental dos elementos mais importantes para a interpretação dos resultados e tomada das conclusões. Contém ainda uma introdução à lógica *fuzzy*, contemplando conceitos fundamentais e relato de aplicações em geociências para destacar sua importância nesta área do conhecimento.

Os materiais e os métodos empregados na tese estão apresentados no Capítulo 4, com definição do tipo de estudo, descrição das bases de dados e índices ambientais empregados. Contempla também a exposição do sistema *fuzzy* aplicado na investigação, em consonância com os objetivos propostos.

Os resultados e discussão são considerados no Capítulo 5. Esta parte da tese faz uma análise em formato usual acerca dos dados considerados. Em seguida são mostrados os

cômputos da abordagem *fuzzy*, aplicados de acordo com a metodologia e discutidos de maneira pertinente aos objetivos da tese.

Encerra-se o trabalho com o Capítulo 6, em que são apresentadas as conclusões da investigação, com algumas sugestões para estudos futuros, enumeradas no Capítulo 7. Seguem, logo após, as referências bibliográficas e os apêndices relativos aos cálculos estimativos do balanço hídrico, a localização geográfica das amostras litológicas e a matriz de Pearson relativa às correlações entre íons.

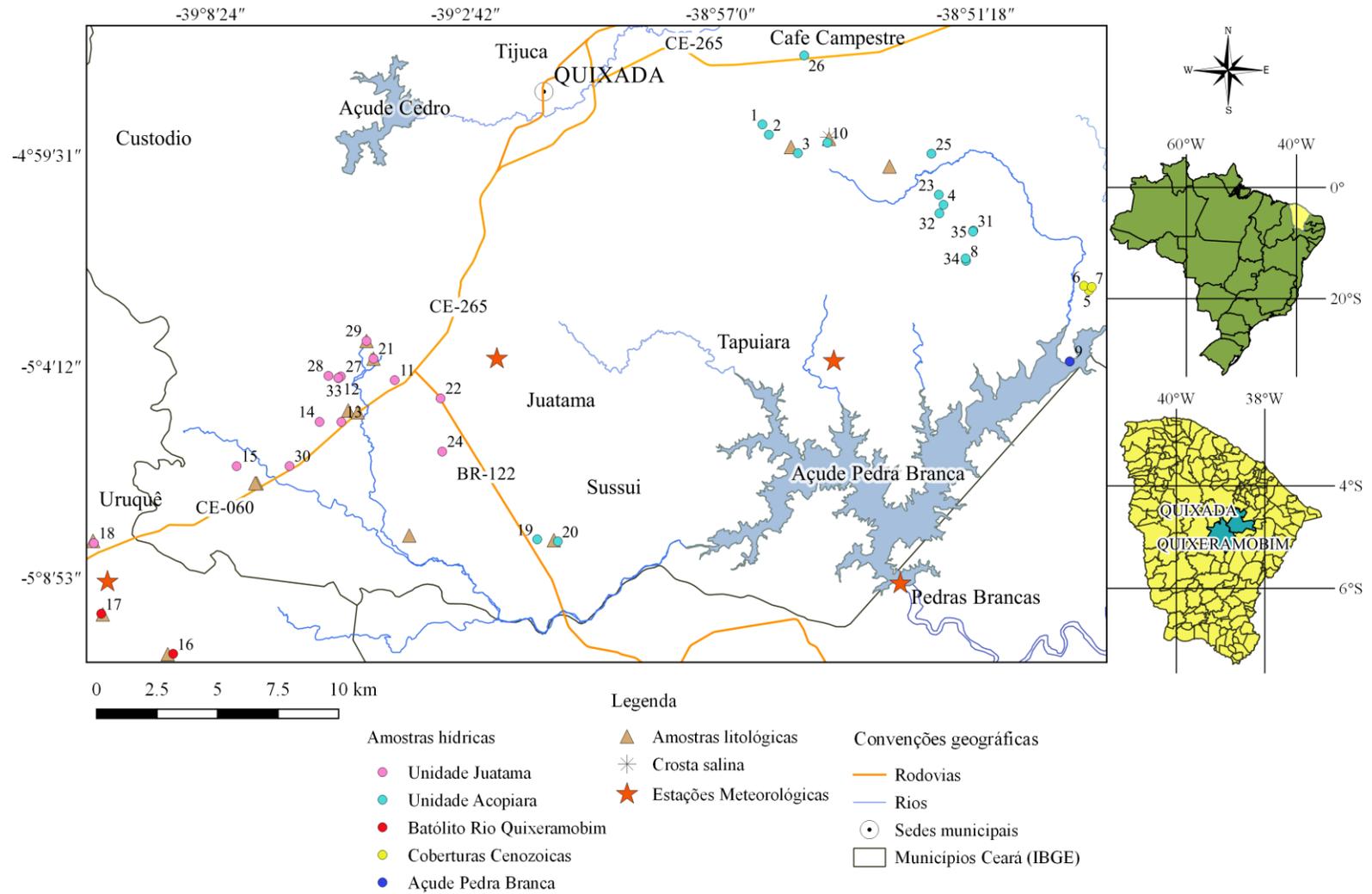
2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área objeto dessa pesquisa está localizada a aproximadamente 190 km ao sul de Fortaleza, na região do Sertão Central cearense. As amostras hídras do estudo eram relativas a dois conjuntos, localizados entre os municípios de Quixadá e Quixeramobim, delimitada pelas latitudes 4°57'18" e 5°10'34" S e longitudes 38°48'42" e 39°11'01" W, de acordo com a Figura 1.

O primeiro conjunto distribui-se ao longo da CE-265, entre as localidades de Café Campestre e Sussuí (Quixadá). É constituído por dezoito pontos de amostragem, dos quais três representam coberturas cenozoicas, além de uma amostra do açude Pedra Branca. Os demais estão encravados em rochas da Unidade Acopiara, descritas no item 2.3.2.

O segundo conjunto dispõe-se ao longo da BR-122 (distrito de Juatama– Quixadá) e da CE-060 (distrito de Uruquê - Quixeramobim). São treze poços (um amazonas e duas cacimbas) e três fontes (Prancha I), geologicamente distribuídos entre a Unidade Juatama e o Batólito Rio Quixeramobim, cujas descrições petrográficas encontram-se no item 2.3.3. A Figura 1 localiza ainda quatorze pontos de coleta de amostras litológicas e uma de crosta salina, resultante da evaporação de água superficial. Apresenta também a distribuição espacial das estações meteorológicas, cujos dados serviram de base a esse estudo.

Figura 1 - Localização geográfica da área de pesquisa e dos pontos de amostragem hídrica e litológica.



Fonte: elaborado pela autora

Prancha I
Aspectos ambientais das fontes amostradas



Fonte do Açudinho (canto superior esquerdo) e o corpo lântico formado pelo escoamento, visão a sul (canto inferior esquerdo) e visão a norte (a direita). ($5^{\circ}04'01,1''$ S / $39^{\circ}05'45,5''$ W)



Fonte do Caboclo ($5^{\circ}04'24''$ S / $39^{\circ}05'45,9''$ W)



Fonte da Limeira ($5^{\circ}03'37,6''$ S / $39^{\circ}04'54,8''$ W)

2.1 Aspectos socioeconômicos

Os municípios de Quixadá e Quixeramobim têm uma população de 80.604 e 71.887 habitantes, respectivamente, segundo o censo demográfico do IBGE (BRASIL, 2010). Mais da metade das populações dos dois municípios estão concentradas em suas respectivas zonas urbanas, principalmente nas sedes municipais. A densidade demográfica é de 22 hab./km² em Quixeramobim e 40 hab./km² em Quixadá.

Em razão da proximidade geográfica entre os dois municípios, as atividades econômicas desenvolvidas são muito similares. Predomina a agricultura de subsistência, que tem como principais culturas o milho, o feijão, a fava, a mandioca e em menor escala o arroz. Outras culturas que merecem destaque são a do algodão herbáceo, da castanha-de-caju, da cana-de-açúcar, de sorgo, de frutas diversas e de hortaliças. A pecuária, desenvolvida de forma essencialmente extensiva, abrange a criação de bovinos, ovinos, asininos, equinos, muares, suínos e caprinos, além de granjas avícolas. A produção de mel de abelha e a pesca artesanal somam-se a essas as atividades econômicas. A fabricação de redes, chapéus-de-palha e bordados são as formas mais expressivas de artesanato (BRASIL, 2010; BRASIL, 1998a, BRASIL, 1998b; CEARÁ, 1997).

Ao extrativismo vegetal vinculam-se a fabricação de carvão, extração de madeira para lenha e construção de cercas. Destacam-se ainda as atividades desenvolvidas com matérias-primas obtidas de mamona, oiticica e carnaúba (óleos, ceras e fibras).

O extrativismo mineral é mais desenvolvido no município de Quixeramobim, onde a extração de rochas ornamentais, de brita e de usos diversos na construção civil representa fonte de renda para o município. A extração de minerais industriais e gemas em pegmatitos também possui relevância. Os principais minerais associados são o quartzo, o feldspato, a moscovita, a lepidolita e gemas como a turmalina (rubelita e afrisita) e o berilo. Refletem uma mineralogia rica em tântalo, nióbio, estanho, berílio e lítio. A disponibilidade de gemas ensejou o desenvolvimento de lapidação e fabricação artesanal de joias. Também são comuns a ambos os municípios, a comercialização de areias, a utilização de argilas em olarias e a exploração de calcário para fabricação de cal (BRASIL, 2010; BRASIL, 1998a; BRASIL, 1998b, CEARÁ, 1997; ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008).

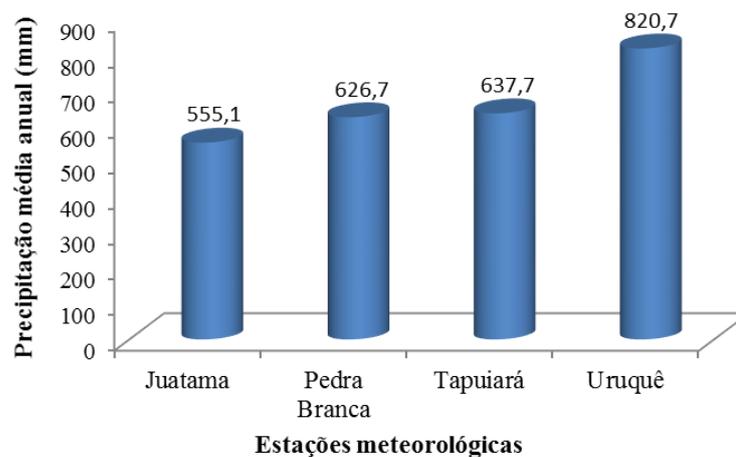
2.2 Condicionantes geoambientais

2.2.1 Clima

A região está inserida no Polígono das Secas, caracterizada por altos índices de evaporação. O clima pode ser classificado como do tipo Bsh de Köppen (KÖPPEN, 1948) definido por elevadas temperaturas (médias anuais em torno de 26°C), amplitude térmica anual reduzida e chuvas escassas, irregulares e muito concentradas no tempo. Apresenta uma estação chuvosa, que, normalmente, inicia em janeiro, prosseguindo até junho.

A Figura 2 mostra a precipitação anual média em quatro estações meteorológicas localizadas na região de entorno dos recursos hídricos amostrados: Tapuiará, Pedra Branca e Juatama no município de Quixadá e Uruquê em Quixeramobim. Os dados baseiam-se nas séries históricas registradas pela FUNCEME (CEARÁ, 2014), referidas no item 4.2 desta pesquisa

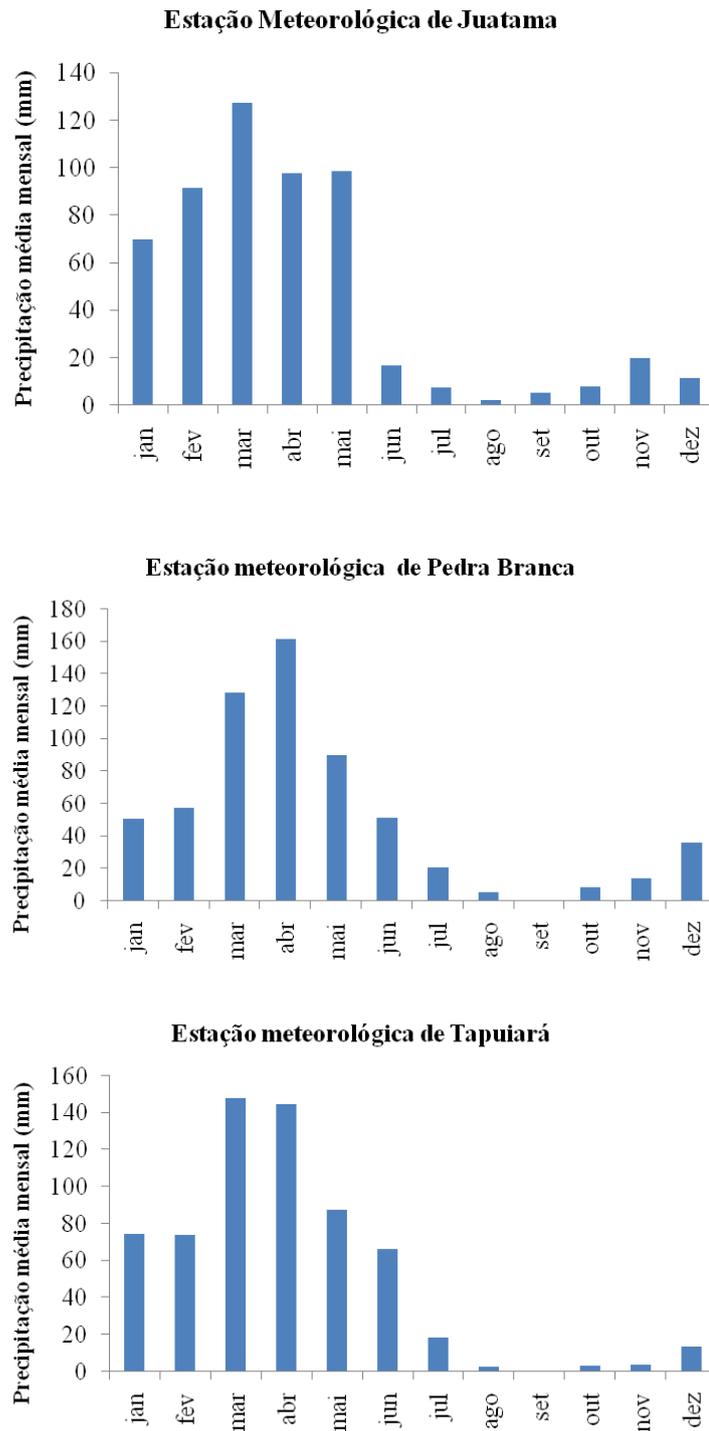
Figura 2 - Precipitação total anual média nas estações pluviométricas localizadas na área de estudo.



Fonte: elaborado pela autora, baseada nas séries históricas de Ceará (2014).

A Figura 3 mostra a distribuição das precipitações médias mensais para os mesmos postos, também baseada nos dados das séries históricas registradas pela FUNCEME (CEARÁ, 2014) e referidas no item 4.2 desta pesquisa. Observa-se que os meses de março e abril concentram as máximas pluviométricas, com o período de estiagem estendendo-se de agosto a dezembro e o pico de seca entre agosto e outubro.

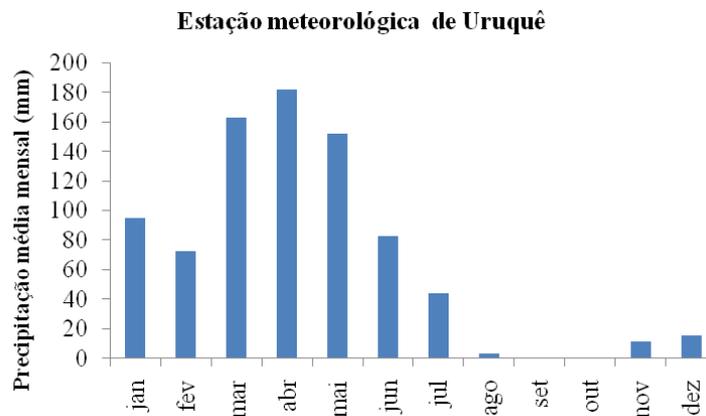
Figura 3 - Distribuição das precipitações pluviométricas médias mensais ao longo do ano nas estações meteorológicas.



Fonte: elaborado pela autora, baseada nas séries históricas de Ceará (2014).

(continuação)

Figura 3- Distribuição das precipitações pluviométricas médias mensais ao longo do ano nas estações meteorológicas.



Fonte: elaborado pela autora, baseada nas séries históricas de Ceará (2014).

A variação térmica registrada no município de Quixadá de 20 a 35° C mostra um gradiente um pouco mais elevado que em Quixeramobim, onde as temperaturas variam de 23 a 33 ° C, segundo informações do IPLANCE (CEARÁ, 1997) e da SRH (CEARÁ, 1992).

2.2.2 Solos, vegetação, hidrografia e hidrologia

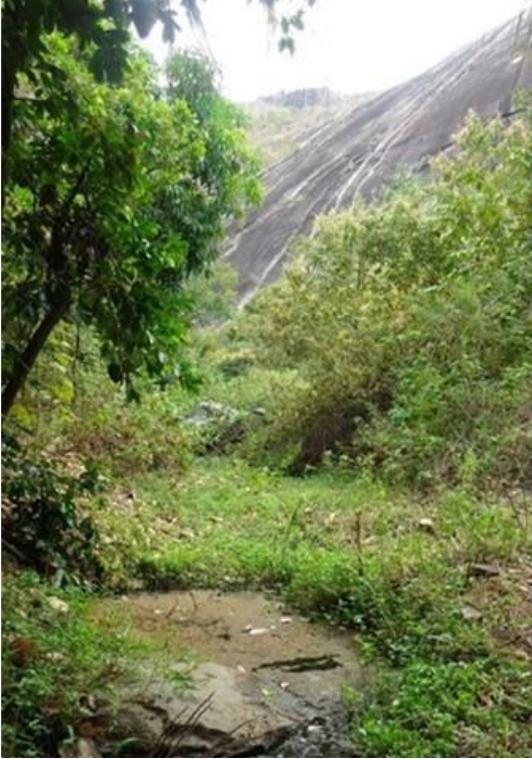
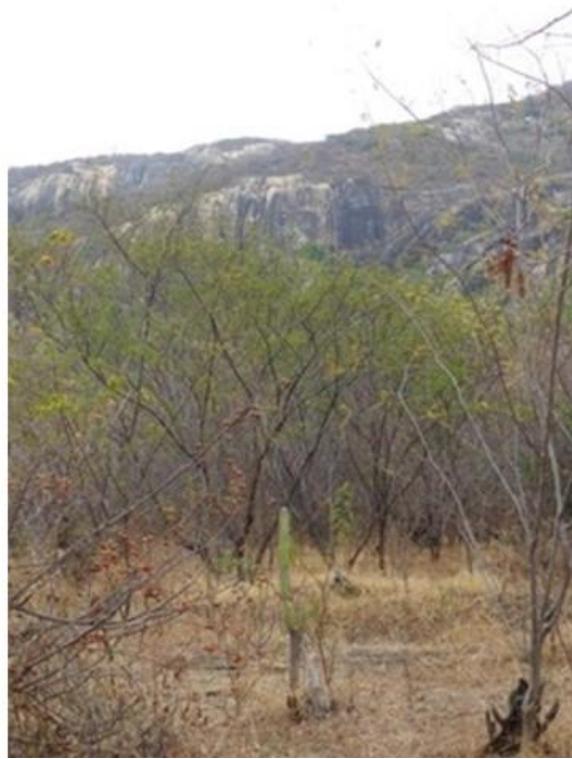
Há uma larga variação pedológica, resultando na ocorrência de solos litólicos, podzólicos, planossolos, brunizem e bruno não-cálcicos. O revestimento florístico pouco contribui para amenizar a ação das enxurradas, resultantes da concentração temporal do período chuvoso. Assim, o material de superfície vai aos poucos sendo removido pelo escoamento superficial de chuvas torrenciais, resultando em pequena profundidade do solo e a ocorrência de pavimento desértico (chão pedregoso), visto que o gradiente térmico é o principal fator de desagregação física da rocha, na opinião de Magalhães e Silva (2010). De acordo com a proposição de Huggett (2007), a área está localizada na zona de intemperismo da caolinita, caracterizada por um processo de lixiviação suficiente para remover todos os cátions e parte da sílica, resultando na formação de solos ricos no argilo-mineral.

Sobre estes solos medram caatinga arbustiva de densa a aberta, com talhões de caatinga arbórea espinhosa e floresta subcaducifólia tropical pluvial nas elevações. Predominam espécies hiperxerófilas arbustivas, destacando-se espécies arbóreas como o pau-branco, o juazeiro, o pau-d'arco, a aroeira e o jatobá (ALMEIDA, PARENTE; ARTHAUD, 2008). Composto as matas ciliares são comuns a oiticica e a carnaúba, que são aproveitadas

como matéria-prima para atividades econômicas desenvolvidas pela população local (BRASIL, 1998a; BRASIL, 1998b). A documentação fotográfica (Prancha II), exhibe aspectos da vegetação no entorno dos pontos amostrados. Observa-se que na zona de influência dos relevos residuais a vegetação com características xerófitas, típica da região, mantém-se vicejante além do tempo daquela que cresce na superfície de arrasamento, com características xerófitas mais evidentes.

Prancha II

Aspectos da vegetação em relação à distância dos relevos residuais

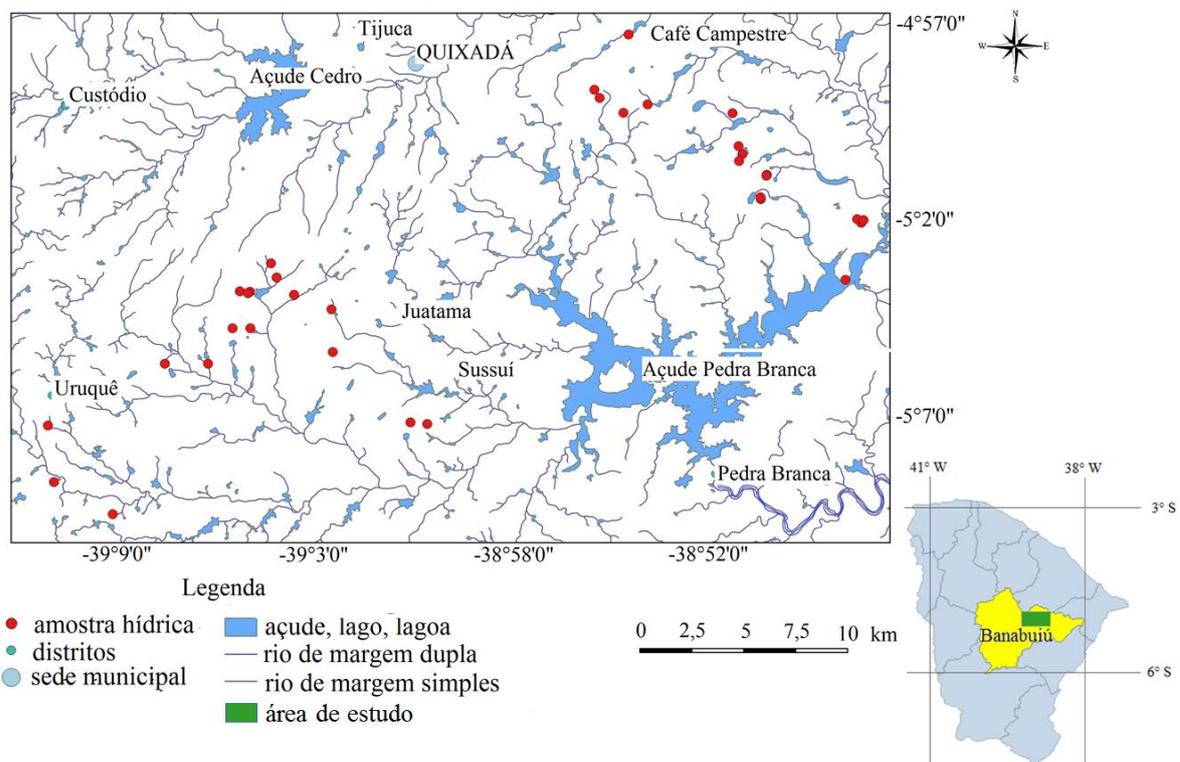
Fazenda Ouro Preto ($5^{\circ}03'37''$ S / $39^{\circ}04'54''$ W) $(5^{\circ}04'09''$ S / $39^{\circ}05'07''$ W)Fazenda Bom Sucesso ($5^{\circ}06'24''$ S / $39^{\circ}07'49''$ W)

Fonte: elaborado pela autora, setembro/ 2014

A área está inserida na bacia hidrográfica do rio Banabuiú (Figura 4), que tem como principais contribuintes o riacho Uruquê, riacho do Quinim e o rio Quixeramobim. O açude Pedra Branca merece destaque por compor o conjunto de amostras coletadas e por ser a principal fonte de abastecimento do município de Quixadá (documentação fotográfica na Prancha III). Podem ser citados ainda outros açudes importantes na região como o Banabuiú e o Quixeramobim. O açude do Cedro merece destaque especial por sua beleza cênica e importância histórica, já que foi o primeiro açude construído, ainda no Brasil Império de D. Pedro II, com utilização de mão de obra escrava. Além desses, muitos outros açudes de pequeno porte compõem reservas hídricas particulares.

A área apresenta características hidrográficas determinadas pelas condições climáticas, onde toda a drenagem é intermitente. Por ocasião das chuvas formam-se nos baixios lagoas temporárias com extensões variadas, que auxiliam no abastecimento animal durante a estiagem, juntamente com a pequena açudagem. A drenagem obedece a padrão dendrítico e localmente pode ocorrer padrão em treliça (SIQUEIRA; CAVALANTE; REIS, 2002). O sítio estudado não apresenta condicionamento estrutural (Figura 4) embora Almeida, Parente e Arthaud (2008) relatem esse padrão em zonas de cisalhamento e áreas mais fraturadas.

Figura 4- Bacia hidrográfica e padrão de drenagem prevalente na área



Fonte: elaborado pela autora, baseada na malha hidrográfica de CEARÁ (2017).

O modelo hidrogeológico conceitual para o cristalino, apresentado por Feitosa *et al.* (2000), é classicamente representado por um substrato aflorante de rochas heterogêneas e anisotrópicas, onde a ocorrência de água subterrânea restringe-se a bolsões de intemperismo e é favorecida pelo acúmulo em condutores hidráulicos das rochas. Localmente, a ocorrência de manto de intemperismo e aluviões facilitam a infiltração. No entanto, em rochas cristalinas, sob clima semiárido, o desenvolvimento insipiente do solo favorece ao predomínio do escoamento superficial (CEARÁ, 1992).

Prancha III

Aspectos da hidrografia da área



Açude Pedra Branca (5°04'04"S / 38°49'11"W).



Pequena açudagem, sem denominação conhecida (5°07'56" S / 39°03'57" W).
Fonte: elaborado pela autora, setembro/2014.

2.2.3 Geomorfologia

A área insere-se no Domínio de Escudos e Maciços Antigos, segundo Souza (1988), onde predominam as formas suaves e pouco dissecadas da superfície de aplainamento da Depressão Sertaneja. Esta se caracteriza pela predominância de morfologias planas ou levemente onduladas, formando lombadas e morrotes rebaixados, em níveis altimétricos inferiores a 400 m. Apresenta uma considerável diversidade geológica, truncamento de litótipos por processos de morfogênese mecânica e erosão diferencial. Nela estão inseridos os batólitos Rio Quixeramobim e Quixadá, dos quais Almeida e Hulbrich (2003) estimam que 70% do primeiro plúton constituam uma planície arrasada inserida na extensa Depressão Sertaneja.

Utilizando critérios litoestruturais e superficiais de aplainamento, Torquato *et al.* (1989) dividiram a área em: pediplano conservado, constituindo a depressão central, e pediplano dissecado. No primeiro, as cotas hipsométricas variam entre 170 e 220 m. No pediplano dissecado as cotas situam-se entre 230 e 280 m.

Inselbergs destacam-se sobre o relevo plano da Depressão Sertaneja. Essa presença é característica marcante da região, principalmente no município de Quixadá, conhecido por seus monólitos de dimensões e formas variadas, que chegam a atingir cotas entre 200 e 700 m de altitude (BRASIL, MME, 1998a). Apresentam composição variável desde sieno-granítica (facies Uruquê), granodiorítica (Fácies Muxuré Novo e Serra Branca) do batólito Quixeramobim; sienito-monzonítica do batólito Quixadá e migmatíticas da Unidade Juatama-Complexo Ceará (ALMEIDA; ULBRICH, 2003). Ocorrem ao longo dos contatos leste e oeste da Fácies Serra Branca e eventualmente em seu eixo central, como relevos residuais alinhados, que sobressaem na planície arrasada (ALMEIDA, PARENTE; ARTHAUD, 2008). Matacões ocorrem com frequência, resultantes do diaclasamento e deslocamento gravitacional.

Torquato *et al.* (1989) consideram como Maciço Residual as Serras Guaribas-Macaco, referidas por Souza (1988) como um nível basal, a partir do qual o relevo atual foi modelado através de vários ciclos erosivos. A morfogênese química é mais acentuada a partir da cota de 500m, dando origem a um processo pedogenético nas vertentes mais suaves (ALMEIDA, PARENTE; ARTHAUD, 2008).

O conjunto de *Inselbergs* e maciços possui uma escala de ocorrência gigantesca, atribuindo a paisagem um aspecto singular que conferiu ao sítio o reconhecimento como parte integrante da Associação Mundial de Montanhas Famosas (World Famous Mountains Association – WFMA) (CEARÁ, 2016).

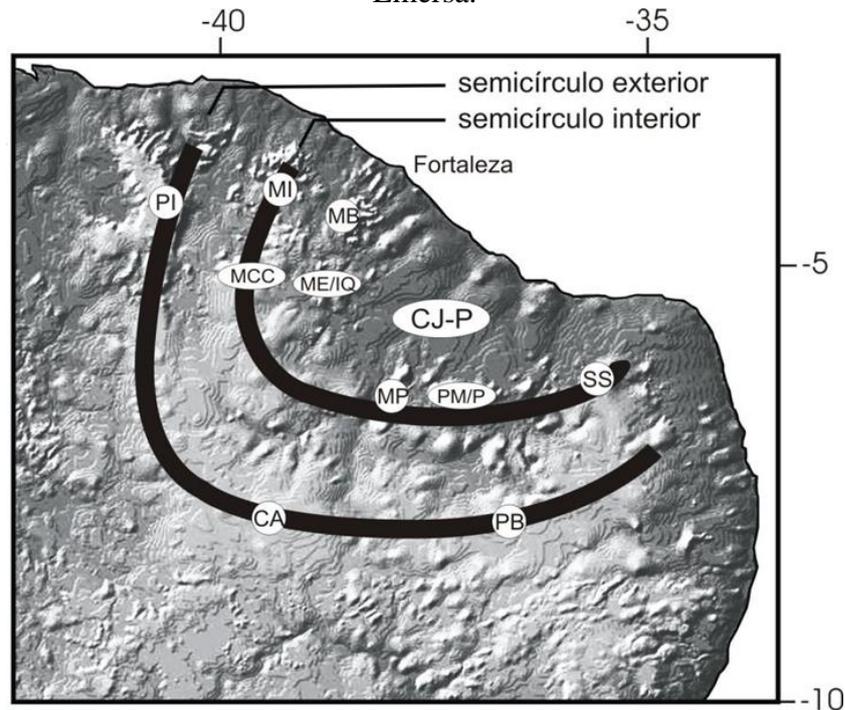
Diversificando a paisagem, as áreas de acumulação inundáveis correspondem a pequenas depressões com forma semicircular. Sujeitam-se a inundações periódicas e recebem o aporte de sedimentos aluviais e coluviais da planície de inundação de corpos hídricos (TORQUATO *et al.*, 1989). As planícies e terraços fluviais bordejam os cursos d'água e são constituídos por aluviões de areias finas e médias a grosseiras, com ocorrência de argilas e leitos de cascalhos (SOUZA, 1988).

O desenvolvimento desse conjunto morfológico exhibe reflexos de eventos geotectônicos pretéritos. No enfoque da geomorfologia clássica (MABESOONE *et al.*, 1972; MABESOONE; CASTRO, 1975; SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979; MOREIRA; GATTO, 1981; SOUZA, 1988) essas formas estariam associadas a fatores paleoclimáticos e eustáticos ocorridos principalmente no Pleistoceno Médio e Superior, combinados à dinâmica morfogenética atual.

Numa abordagem mais moderna, Peulvast e Sales (2003) consideraram que as variações no relevo são bem mais remotas, estando subordinadas à preservação diferencial de paleoformas cretáceas, talvez até mais antigas, entre superfícies de aplainamento e escarpas de falhas residuais. Peulvast *et al.* (2006) e Claudino-Sales e Peulvast (2007) avaliam que o padrão morfoestrutural da margem passiva equatorial do Nordeste do Brasil está relacionado à abertura do Atlântico, que teve início no Neojurássico. Peulvast *et al.* (2008) declaram que a paisagem na costa norte do Nordeste brasileiro resulta de um contexto de flutuações episódicas de um nível de base continuamente em queda desde o Cenomaniano (100,5 a 93,9 Ma). Peulvast *et al.* (2006) ressaltaram também que a contribuição da neotectônica para a formação de novas escarpas é mais baixa que a taxa de erosão, confirmando, em consequência, a subordinação predominante da tectônica do Cretáceo e do início do Paleógeno.

Peulvast e Sales (2003) e Claudino-Sales e Peulvast (2007) consideraram que a área de estudo está inserida em um vasto anfiteatro, aberto para o mar, abrigando um intrincado conjunto morfoestrutural modelado e escalonado, cujo arranjo foi herdado do contexto transtrativo/transformante do Cretáceo, ocorrido com a individualização da Placa Sul-Americana. Essas afirmações respaldaram Barros *et al.* (1999), ao sugerirem a disposição em anfiteatro como uma resposta crustal aos esforços extensionais do Eocretáceo, que gerou o rifte da Bacia Potiguar. Esse anfiteatro, com cerca de 450 km de diâmetro (Figura 5), recebe a denominação de Anfiteatro Jaguaribe-Piranha (PEUVAST; SALES, 2003).

Figura 5 - Anfiteatro Jaguaribe-Piranhas na Província Borborema, entorno da Bacia Potiguar Emersa.



Fonte: Silva Filho (2004).

CJ-P: Compartimento Jaguaribe-Potiguar; MB: Maciço de Baturité; MCC: Maciços do Ceará Central; ME/IQ: Maciço do Estevão/*Inselbergs* de Quixadá; MI: Maciço de Irauçuba; MP: Maciço do Pereiro; PM/P: Platôs de Martins/Portoalegre; SS: Serra de Santana; PI: Planalto da Ibiapaba; CA: Chapada do Araripe; PB: Planalto da Borborema.

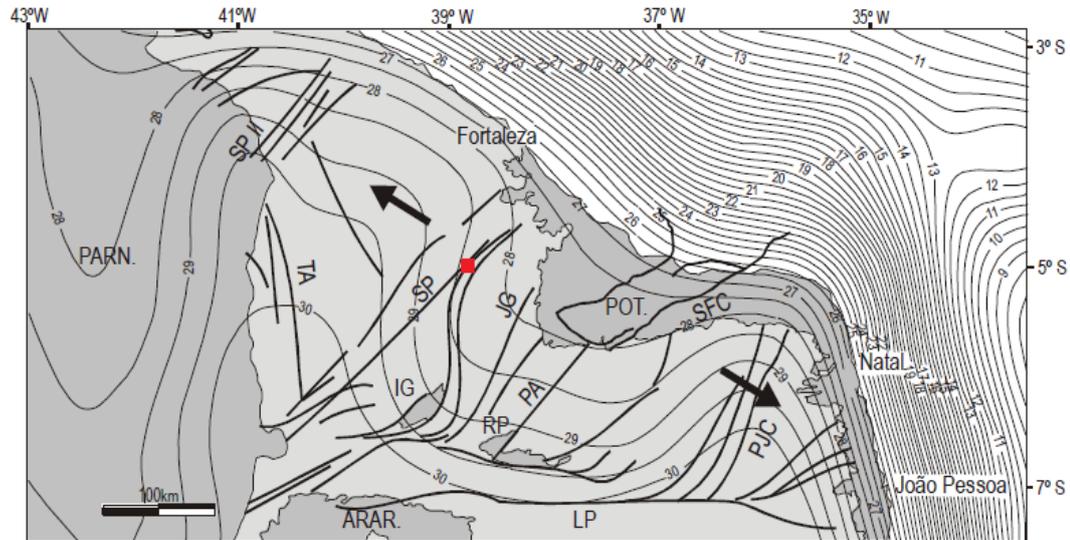
Em seu centro abriga um setor rebaixado, ainda parcialmente inumado, designado de Compartimento Jaguaribe-Potiguar, onde se incluem a Chapada do Apodi e as superfícies exumadas e esculpadas, nas adjacências da Chapada, em continuidade com a Depressão Sertaneja. Nas considerações de Claudino-Sales e Peulvast (2007), a superfície de aplainamento Jaguaribe sofreu episódios de sedimentação pós-rifte, demonstrando que existiram importantes massas de relevo, correspondentes às ombreiras do rifte, hoje incompletamente erodidas, e a conjuntos geomorfológicos não mais existentes. Após, surge um primeiro conjunto de elevações de um semicírculo interior, constituído pelas ombreiras NW e Sul do rifte intracontinental da Bacia Potiguar Emersa e, em sentido NW-E, alinhamentos descontínuos dos maciços cristalinos de Irauçuba, Ceará Central e Pereiro, além de serras de natureza sedimentar como a do Martins, de Portoalegre, de Santana, etc. Claudino-Sales e Peulvast (2007) preconizam que, na paisagem cretácea do Nordeste brasileiro, os Maciços do Ceará Central constituíram, a ombreira oeste do rifte da Bacia Potiguar, e os granitos brasileiros, hoje colocados em relevo como *inselbergs* na região de Quixadá, provavelmente, estiveram, na

época, expostos como afloramentos do substrato rochoso. O semicírculo exterior inclui o Planalto da Ibiapaba, Chapada do Araripe e Planalto da Borborema. A Superfície Sertaneja e corredores de erosão diferencial separam os dois semicírculos (MORAIS NETO; ALKMIM, 2001).

Peulvast *et al.* (2008) consideraram que a taxa média de denudação dos últimos 90 Ma (desde o Cenomaniano) nunca excedeu a 10 m (Ma)^{-1} na margem continental do Nordeste brasileiro. Contudo, estudos de traços de fissão em apatitas demonstram que ocorreram alguns picos, entre 60-80 Ma, relacionados ao rebaixamento do nível de base regional e, localmente, à erosão das ombreiras dos riftes, na época, recentemente formados ((HARMAN *et al.*, 1998). O resultado desses processos de denudação foi a exumação de inconformidades estratigráficas cretáceas e reexposição, no Cenozoico, de baixas superfícies topográficas de paisagens mesozoicas. Peulvast *et al.* (2008) afirmam também que as coberturas clásticas da Formação Barreiras, próximas à linha de costa, testificam o último pico de erosão continental ocorrido há 13 Ma ou mais (Mioceno), sob condições ambientais de um clima predominantemente úmido e quente (SAADI; TORQUATO, 1992).

Castro *et al.* (1998) postularam que o compartimento Jaguaribe-Potiguar corresponde, geograficamente, a uma zona de afinamento crustal com cerca de 28 Km de espessura (Figura 6). Apresenta uma diferença da ordem de 2 km em relação a crosta continental dos terrenos altos adjacentes, correlacionados ao semicírculo exterior. Na área estudada a crosta tem espessura um pouco inferior a 28,5 km, o que reforça a hipótese de atuação de processos erosivos.

Figura 6 - Mapa de profundidades da interface crosta-manto (descontinuidade de Mohorovicic) da porção norte da Província Borborema.

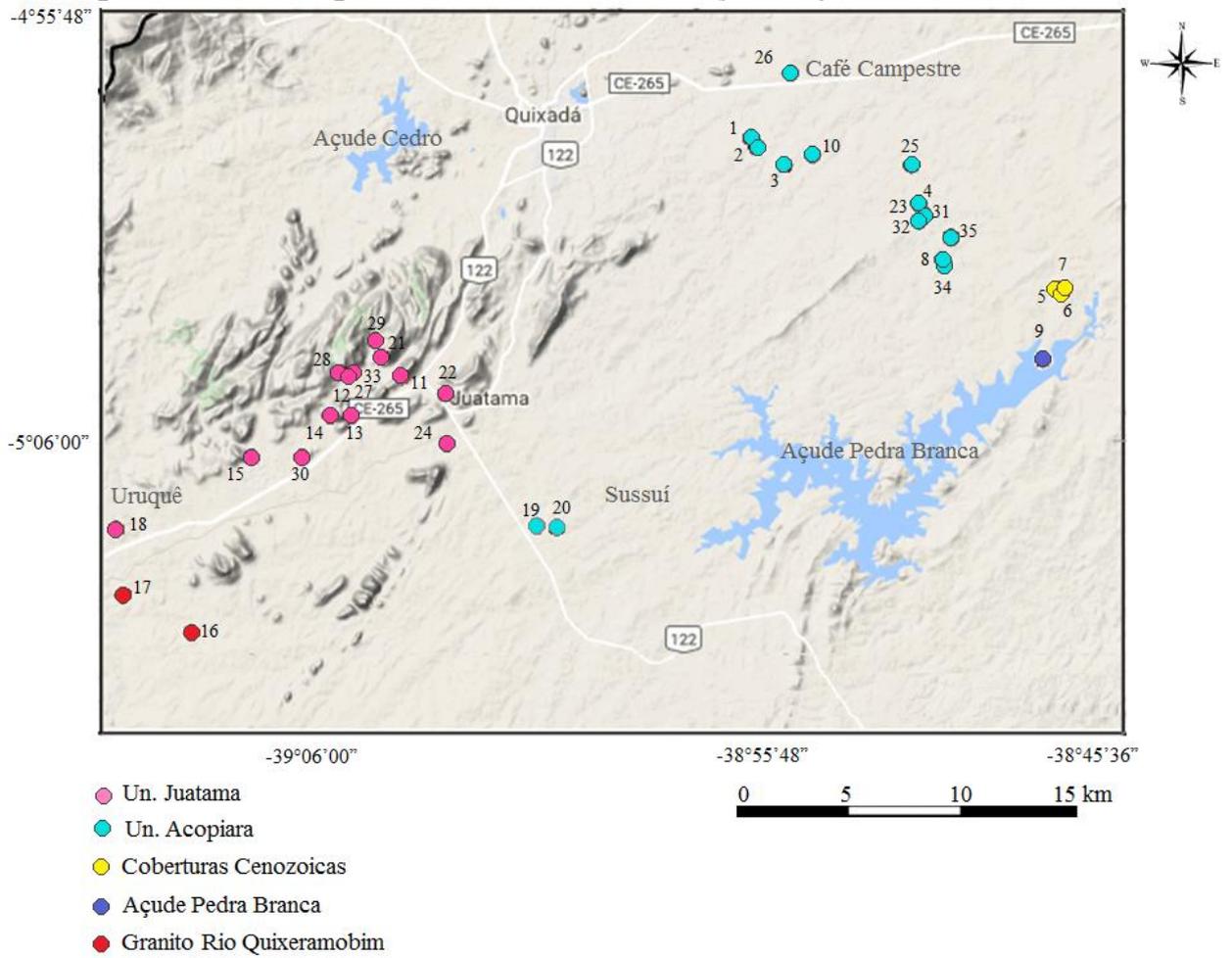


Fonte: modificado de Castro *et al.* (1998).

Zonas de cisalhamento brasileiras: SII – Sobral-Pedro II; TA –Tauá; SP – Senador Pompeu; JG – Jaguaribe; PA - Porto Alegre; PJC – Picuí-João Câmara; LP – Lineamento Patos; SFC- Sistema de Falhas de Carnaubais. Bacias fanerozoicas: PARN. – Parnaíba; ARAR- Araripe; POT – Potiguar; IG – Iguatu; RP – Rio do Peixe. O destaque em vermelho representa a localização aproximada da área de estudo.

Na área de estudo, o conjunto composto pelas amostras Acopiara, Batólito Rio Quixeramobim e alguns poços da Unidade Juatama estão encravados na ampla superfície de aplainamento da Depressão Sertaneja, enquanto os demais poços Juatama encontram-se nos domínios dos Maciços Residuais e *Inselbergs*, conforme apresentado na Figura 7 e na documentação fotográfica, Prancha IV e V.

Figura 7 - Modelo digital do terreno com a localização dos pontos de coleta hídrica



Fonte: elaborado pela autora, baseada nos dados de CEARÁ (2017).

Prancha IV

Visão panorâmica da área de afloramento da Unidade Acopiara.



Depressão Sertaneja /Fazenda São Sebastião (4°59'14" S / 38°54'36" W).

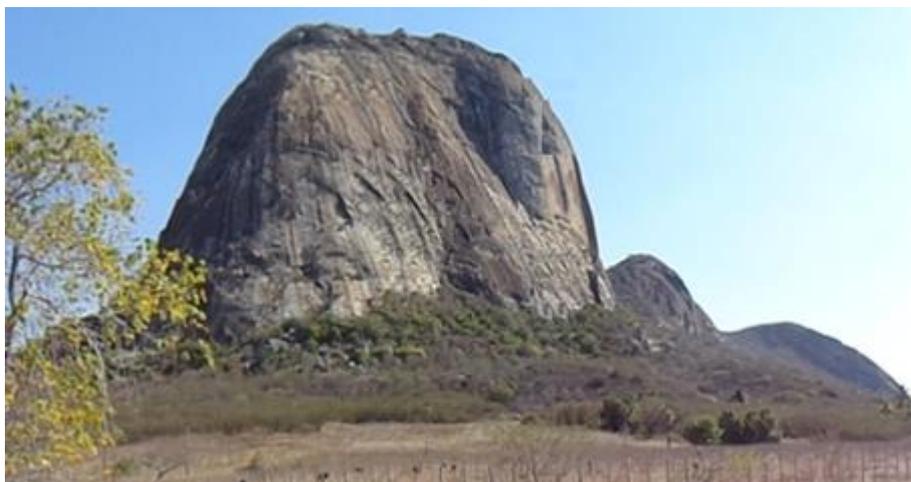


Depressão Sertaneja / estrada carroçável para a comunidade de Novo Contrato (setembro/2014) (5°01'37" S / 38°50'05" W).

Fonte: elaborado pela autora, setembro/2014.

Prancha V

Visão panorâmica da área de afloramento da Unidade Juatama

Maciços Residuais na Fazenda Ouro Preto ($5^{\circ}06'40''$ / $39^{\circ}04'49''$).Inselbergs de Quixadá ($4^{\circ}57'15''$ / $39^{\circ}59'25''$)Serra da Independência ($3^{\circ}06'40''$ / $39^{\circ}03'03''$).

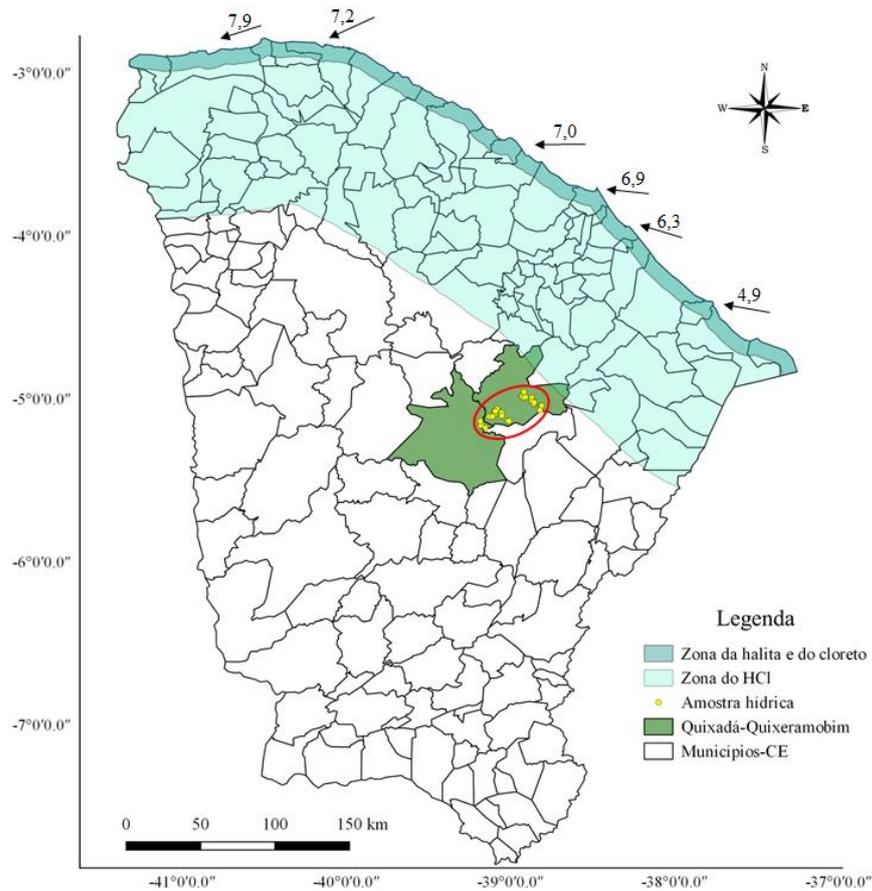
Fonte: elaborado pela autora, setembro/2014.

2.2.4 Ventos

Maia (1998), citado por Silva Filho (2004), afirma que no Nordeste Brasileiro confluem ventos de direção nordeste e sudeste.

A velocidade média dos ventos na costa cearense varia geograficamente na extensão do litoral e temporalmente ao longo do ano. Entre os meses de agosto a novembro a velocidade dos ventos alcança seu máximo (8 m/s) e entre os meses de fevereiro a maio, ocorre a mínima registrada 3 m/s. Geograficamente, o setor norte sofre maior influência eólica de alísios de nordeste e também apresenta velocidades maiores, quando comparado ao litoral leste do Estado do Ceará (Figura 8).

Figura 8 - Distribuição das formas de cloro nos aerossóis atmosféricos, médias de velocidades (m/s) e direções de ventos ao longo da costa cearense.



Fonte: adaptado de Silva Filho (2004).

Destacada em vermelho a localização da área de estudo com os pontos de amostragem hídrica.

A relevância da informação sobre os ventos neste estudo deve-se à hipótese de transporte e influência dos aerossóis marinhos, carregados da faixa litorânea, sobre a salinidade das águas em regiões intracontinentais, principalmente através de deposição seca. Na área de estudo, destacada em vermelho na Figura 8, essa possibilidade está relacionada ao litoral leste. Neste setor, a velocidade anual média dos ventos é a mais baixa do conjunto litorâneo e a direção predominante é SE-NW, quase paralela à linha de costa. Não há evidências fortes de que a área sofra um considerável transporte atmosférico de aerossóis marinhos. Resta a hipótese do transporte de aerossóis via calha do Rio Jaguaribe, porém deve-se atentar que o transporte de aerossóis é bimodal, cabendo às partículas maiores ($\geq 10\mu\text{m}$) o transporte de sais (microcristais de halita e cloreto). Como descrito no item 3.2.2, essa fração maior dos aerossóis apresenta rápida deposição, com alcance aproximado de 10 Km da costa. Após essa distância, predomina o cloro na forma de ácido clorídrico, que é volátil. Assim, quando a distância intracontinental aumenta, a quantidade de íons diretamente derivados dos oceanos decresce exponencialmente, tornando-se pouco expressiva em distâncias superiores a 100 km. A Figura 8 mostra as áreas onde a influência de aerossóis é mais provável. É também de frágil sustentação a hipótese de que o transporte de aerossóis da costa potiguar contribua significativamente para a salinidade das águas estudadas.

2.2.5 Patrimônio paleontológico e arqueológico

Coube ao tenente-coronel e naturalista carioca João da Sylva Feijó o primeiro registro sobre os fósseis existentes no Estado do Ceará, especificamente na Bacia do Araripe. A pesquisa foi publicada pela Imprensa Regia do Rio de Janeiro, em 1810, e relata uma expedição que realizara ao Engenho Gameleira (próximo à Missão Velha- Ceará) entre 1799 e 1800 (HESSEL; BRUNO, 2007). Nos últimos duzentos anos, outros estudos foram efetuados, revelando o Estado como um importante sítio paleontológico mundial. As coleções de fósseis, dispersas por vários municípios, caracterizam diversos ambientes em diferentes tempos geológicos.

Na região do Sertão Central destaca-se a ocorrência de restos de animais que ali viveram há mais de 10.000 anos atrás. Representam principalmente grandes mamíferos extintos, mas também restos de outras espécies associadas como pequenos mamíferos, répteis, aves, conchas de gastrópodes e fragmentos vegetais. Nesse contexto, parte da área

compreendida pelos municípios de Quixadá e Quixeramobim tem despertado, nas últimas décadas, o interesse para estudos paleontológicos e arqueológicos.

Frequentemente, inscrições pré-históricas estão associadas a *inselbergs* e matacões, enquanto os depósitos fossilíferos ocorrem nas depressões naturais do embasamento cristalino (tanques e caldeirões ou marmitas de gigantes). São estruturas geomorfológicas peculiares de grande beleza cênica, que constituíram antigos bebedouros e cemitérios de animais pré-históricos (XIMENES, 2008). Tais feições são ainda mais expressivas no município de Quixeramobim, onde ocorre a maior quantidade de registros da megafauna neopleistocênica e/ou holocênica, fragmentos materiais e culturais de grupos humanos pré-históricos (ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD; 2008).

A presença dos herbívoros de grande porte, cujas necessidades de alimento indicam condições ambientais diferentes das atuais, infere um meio considerado mais frio e úmido que o atual (LESSA *et al.*, 1998). Tal afirmação foi respaldada pelos estudos de Oliveira; Barreto e Suguio (1997) e Cartelle (1999), desenvolvidos sob a ótica de técnicas variadas (sedimentológicas, palinológicas, paleoecológicas, etc). Nesse ambiente, sugere-se a expansão das florestas úmidas de galeria e cerrados ou savanas (OLIVEIRA; BARRETO; SUGUIO, 1997) sobre a área atualmente ocupada pela caatinga, a qual se restringia, na época, a *habitats* isolados (COIMBRA FILHO; CÂMARA, 1996).

Na opinião destes autores, há ainda farta indicação de que os biomas Amazônia e Mata Atlântica estiveram interligados em passado recente, devendo-se à aridez, crescente nos últimos 4.000 anos, a dominância da caatinga e do cerrado sobre a vegetação anteriormente existente. Tais modelos, ainda que não diretamente propostos para a área, podem ser, possivelmente, extrapolados de outras regiões do Ceará e do Nordeste, posto à similaridade das ocorrências fossilíferas. Outro fato a ser considerado é o tipo e a espessura do solo que dera suporte a essa vegetação pretérita. Certamente fora distinto do ralo substrato pedológico atual. No entanto, é uma hipótese de difícil comprovação, considerando os sucessivos ciclos erosivos ocorridos.

Dentre os principais depósitos fossilíferos e arqueológicos dos municípios de Quixadá e Quixeramobim, Almeida, Parente e Arthaud (2008) destacam os sítios letreiros do Serrote da Lagoa do Fofô, do Serrote da Onça, do Canhotinho, do Serrote da Fortuna, entre outros.

2.3 Geologia

2.3.1 Geologia regional

A área do Sertão Central, no Estado do Ceará, está encravada no Domínio Setentrional da Província Tectônica Borborema, cuja evolução crustal antiga e intensa, iniciada no Arqueano, sofreu grande influência de eventos Proterozóicos (ALMEIDA *et al.*, 1981). Tais eventos originaram zonas de cisalhamento transcorrentes de escala continental, com direção preferencial nordeste-sudoeste (DELGADO *et al.* 2003).

A história geológica dessa Província resume-se ao desenvolvimento policíclico de aglutinação de terrenos acrescionários amalgamados à crátons adjacentes e de posterior fissão continental em diversos Ciclos de Wilson. Na primeira fusão continental, ocorreu a formação do supercontinente Atlântica (entre 2,2 e 1,8 Ba), ao qual se seguiram Rodínia (1 Ba a 750 Ma); Panótia (880 e 550 Ma) e, o último, Pangea há 230 Ma (BRITO NEVES, 1999, SCHOBENHAUS; BRITO NEVES, 2003).

O processo de colagem de Panótia recebeu na América do Sul, o nome de “Orogênese Brasileira” (SCHOBENHAUS *et al.* 1984) e amalgamou Gondwana (América do Sul, Austrália, Índia e Antártica) em colisão do tipo himalaiana, gerando, nos limites da colagem, o sistema de dobramentos e deformação pertencente à Província Borborema (CABY; ARTHAUD; ARCANJO, 1995).

Os últimos registros do Ciclo Brasileiro no Ceará ocorreram por volta de 532 Ma (VAUCHEZ *et al.*, 1995), quando processos extensionais, relacionados a este Ciclo e à fissão de Panótia, produziram, no interior da Província Borborema, intensa atividade magmática, formando diversos corpos graníticos e rochas extrusivas, além de bacias intracratônicas (SCHOBENHAUS *et al.*, 1984; SOUSA, 1999).

A Orogênese Brasileira representa, na evolução geológica do Brasil, o mais importante de todos os eventos tectônicos (SCHOBENHAUS *et al.*, 1984). Após, esse evento ocorreu um período de estabilidade na Província Borborema, que durou até o Mesozoico, quando houve a dispersão do Pangea, a individualização da Placa Sul-Americana e a formação do Oceano Atlântico (BRITO NEVES, 1999).

O forte condicionante estrutural serviu de base para dividir em domínios a porção setentrional da Província Borborema. O maior deles é o Domínio Ceará Central, que se limita a oeste pelo lineamento transbrasileiro Sobral-Pedro II, estando a norte, o Oceano Atlântico. O

limite leste é controverso. Alguns autores consideram a Zona de Cisalhamento de Senador Pompeu (BRITO NEVES; SANTOS; VAN SCHMUS, 2000), enquanto outros, a Zona de Cisalhamento Orós e Aiuaba (ARTHAUD *et al.*, 1998).

O Domínio Ceará Central conserva registros magmáticos, metamórficos e deformacionais dos vários ciclos orogenéticos e dos episódios de acreção crustal, desde o Arqueano, como testemunha o Maciço de Tróia. Quanto às Unidades, são remanescentes de prováveis arcos de ilhas, formados em ambiente oceânico aberto, que colidiram com o bloco arqueano, durante a colagem Transamazônica (FETTER *et al.*, 2000). Contudo, as feições geológicas atuais derivam do final do Ciclo Brasileiro/Pan- Africano, quando tomou parte na formação de Gondwana Ocidental, integrante do Supercontinente Pangea (ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008).

Coberturas sedimentares não metamorfasadas sobrepõem-se a esses terrenos. São constituídas por sedimentos quaternários, somados aos sedimentos clásticos conglomeráticos a areno-argilosos pouco espessos da Formação Barreiras (BRASIL, 1998a; BRASIL, 1998b).

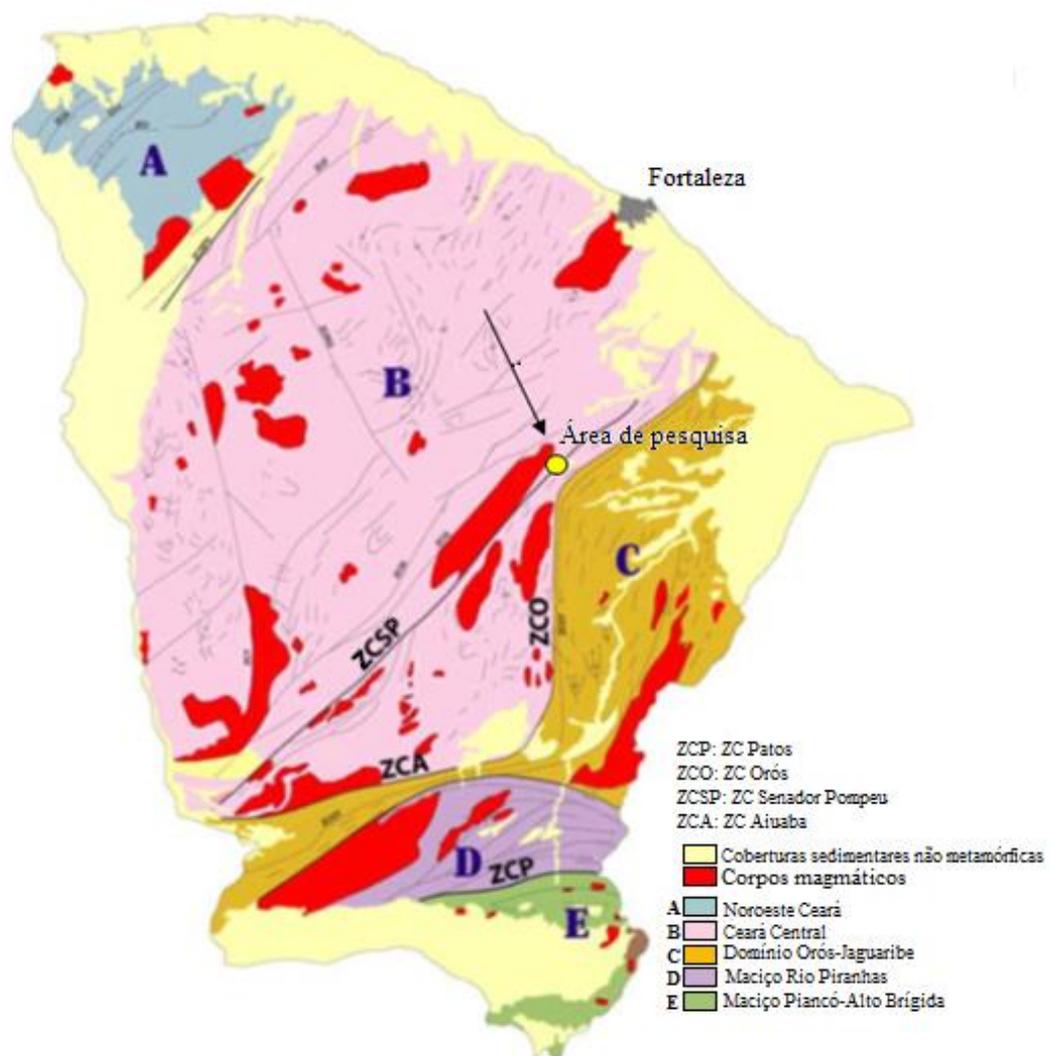
Em considerações sobre o paleoambiente de formação dos sedimentos Barreiras, Saadi e Torquato (1992) enfatizam que algumas características, como o conteúdo de argilominerais das fácies pelíticas, a grande maturidade petrográfica das fácies conglomeráticas e as capas intempéricas onipresentes nos seus topos, revelam a predominância absoluta de climas úmidos e quentes durante o longo período de acumulação desses sedimentos.

Divergindo dos modelos clássicos que imputam aos sedimentos Barreiras origem de natureza francamente continental, Sales (2002) considera também a influência de processos litorâneos, durante uma elevação pliocênica do nível do mar (PEUVAST; SALES, 2002). Para Sales (*Op. cit.*), essa fácies litorânea do Barreiras teve origem no processo de progradação das praias que incorporou feições tipicamente litorâneas (como barreiras, lagunas e flechas litorâneas) à linha de costa. Essa acreção aos depósitos continentais pré-existentes teria ocorrido pela migração de dunas sobre lagunas, resultando nas camadas argilosas e areno-argilosas basais, típicos depósitos de fundo de lagunas colmatadas, sotopostos por camadas arenosas de dunas eólicas. Os níveis conglomeráticos representam o retrabalhamento de depósitos anteriores por cursos d'água litorâneos.

2.3.2 Geologia da área

Secionada pela Zona de Cisalhamento (ZC) Senador Pompeu, a área está completamente inserida, segundo a proposta de Arthaud *et al.* (1998), no Domínio Ceará Central (Figura 9). Nela predominam rochas proterozóicas, que registram em suas feições petro-estruturais a atuação dos ciclos orogênicos Transamazônico e Brasiliano (ALMEIDA; ULBRICH, 2003). Sidrim *et al.* (1988) afirmam a ocorrência de cinemática dextral para o cisalhamento. Vauchez *et al.* (1995) consideram que a descontinuidade de Senador Pompeu apresenta largura de 10 a 15 km, constituindo a contraparte americana do Lineamento africano Ile-Ife.

Figura 9 - Localização da área de estudo em relação aos domínios tectonoestratigráficos do Ceará.



Fonte: modificado de Arthaud *et al.* (1998).

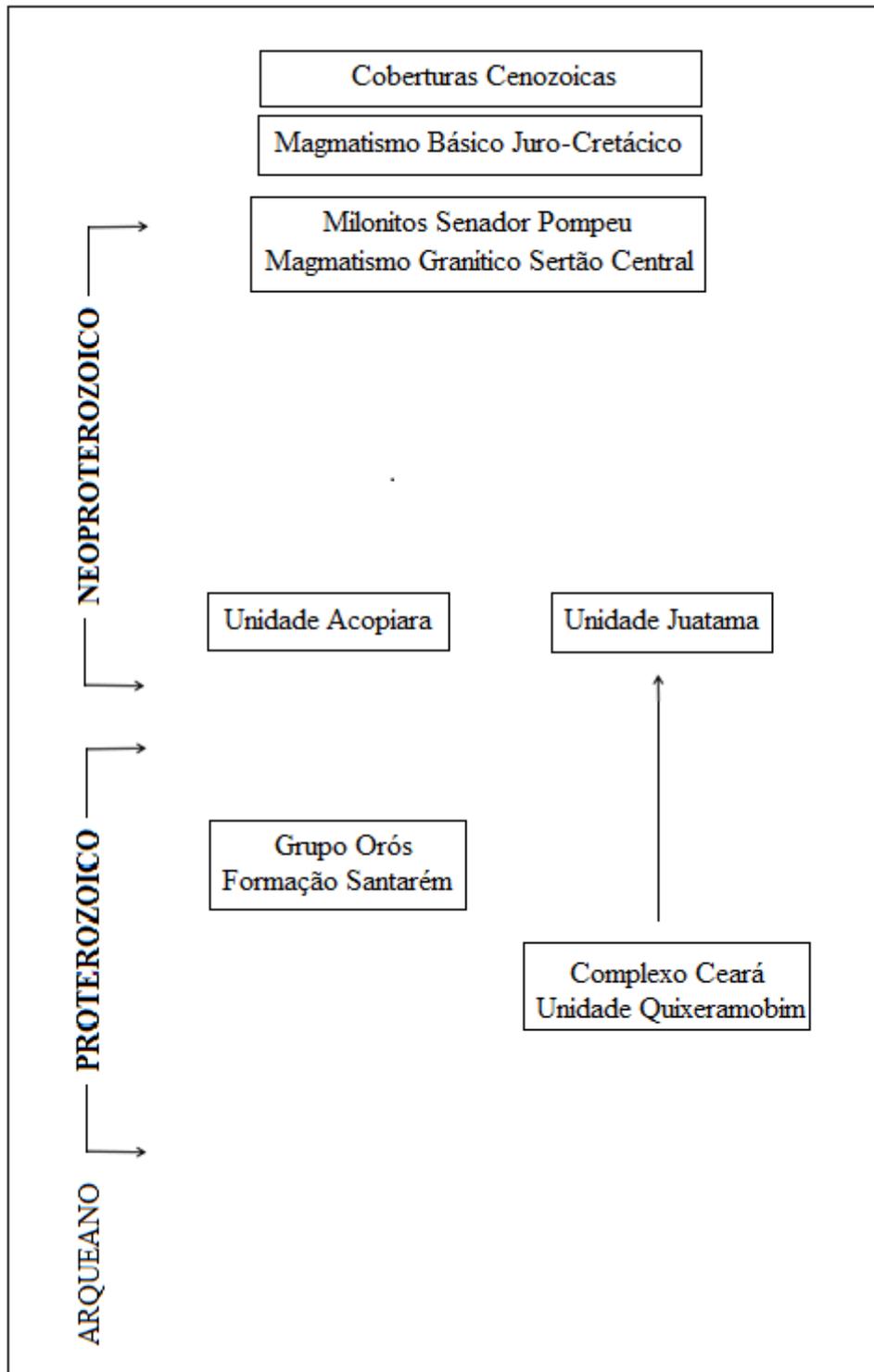
O círculo amarelo destaca a área da pesquisa

No presente trabalho buscou-se, dentro da literatura especializada, a descrição geológica em escala compatível com a área. No entanto, por estar inserida em mais de uma folha e inexistindo uma publicação que a abrangesse em sua totalidade, não foi possível adotar um escopo uniforme. Optou-se pelas propostas de Almeida, Parente e Arthaud (2008), que consta no mapa geológico da folha Quixeramobim, escala 1:100.000 (ALMEIDA, 2008); Almeida *et al.* (2011) e de Cavalcante *et al.* (2003), no mapa geológico do Estado do Ceará (escala 1:500.000).

De modo geral, os principais tipos litológicos são granitos, gnaisses e migmatitos, associados a fragmentos de supracrustais, que preenchem estreitas faixas com xistos, quartzitos, metacalcários e anfibolitos. Distinguem-se, com base em trabalhos anteriores, três unidades lito-estratigráfica do embasamento (Figura 10) de expressiva extensão territorial na área. Compõem-se, da base para o topo, pelo Complexo Ceará/Unidade Juatama, Unidade Acopiara e o Magmatismo Granítico Sertão Central (onde se incluem os pegmatitos mineralizados). Além destas, os metassedimentos do Grupo Orós, os milonitos da ZC Senador Pompeu e outras unidades menos extensas como o vulcanismo jurássico Ceará Mirim e as coberturas sedimentares cenozóicas.

De acordo com Almeida, Parente e Arthaud (2008), o alojamento crustal do Batólito Rio Quixeramobim e a formação dos migmatitos Juatama e Acopiara estão completamente controlados pela Zona de Cisalhamento Senador Pompeu. Ocorrem evidências de cavalgamento da Unidade Acopiara sobre o milonito.

Figura 10 - Sinopse estratigráfica resumida da área de estudo.



Fonte: Modificada de Almeida *et al.* (2011).

2.3.2.1 Grupo Orós

Ocorrências da Formação Santarém, do Grupo Orós, estão representadas por estreitos e sinuosos cordões de rochas metassedimentares, intercalados a Unidade Acopiara (CAVALCANTE *et al.*, 2003).

Almeida *et al.* (2011) adotam a divisão do Grupo em Formação Santarém, Formação Campo Alegre e Suíte Magmática Serra do Deserto, com idade paleoproterozoica.

Na área de estudo, aflora a Formação Santarém (Prancha VI), constituída por uma sequência metassedimentar de natureza plataformar, composta por litologias do tipo QPC (quartzo-pelito-carbonato), essencialmente meta-arcoseanas, xistos variados, anfibolitos e em menor proporção rochas calcissilicáticas e mármore. Vulcânicas estão ausentes.

As rochas carbonáticas variam de mármore calcíticos, dolomíticos a magnésíticos, formando margas nos contatos com argilitos. Estas originaram as rochas calcissilicáticas e anfibolitos atuais, que ocorrem em camadas de espessuras diversas, não mapeáveis na escala de 1:100.000. Por vezes, o anfibolito é monominerálico, contendo apenas hornblenda. Embora aflorem por toda a área, os mármore ocorrem descontinuamente intercalados aos xistos, frequentemente na forma de *boudins*.

Apesar da predominância de feições dúcteis no Grupo, os contatos com o Unidade Acopiara são definidos por natureza frágil com cinética dextral e por quase toda a extensão destes, são encontradas brechas cataclásticas monomíticas, cuja composição depende do tipo de rocha encontrado no contato. Todos os litótipos estão milonitizados, por vezes com forte cominuição mineral e estrutura caracterizada por uma clivagem ardosiana intensa, que lhes confere grande fissilidade. Apresentam mergulhos caracteristicamente verticais.

Prancha VI

Grupo Orós / Formação Santarém

(A)



(B)



(A) Xisto milonítico e (B) brecha cataclástica ao longo dos contatos com a Unidade Acopiara

Fonte: Almeida *et al.* 2011.



Lente de mármore intercalado em xisto

Fonte: Almeida *et al.* (2011).

2.3.2.2 Unidade Acopiara

Os litótipos da Unidade Acopiara (Prancha VII), provavelmente, datam do Neoproterozóico, resultante de abundante fusão parcial de metassedimentos paleoproterozoicos. São delimitados a oeste pela ZC Senador Pompeu e estão interceptados pela ZC Orós, na interpretação de Almeida, Parente e Arthaud (2008). Divide-se em duas unidades principais: metatexitos com estrutura gnáissico-migmatítica e leucogranitos.

Os metatexitos apresentam coloração cinza-escuro, cujo bandamento caracteriza-se pela alternância de leucossoma, corresponde a aproximadamente 20% do volume rochoso, exibindo composição predominante granítica, rica em feldspato albitico (albita-oligoclásio), a granodiorítica, podendo ocorrer granada. O paleossoma apresenta composição que varia de biotita xistos a para-anfibolitos. Por vezes, ocorrem intercalações de quartzito, onde é comum a presença de carbonatos (VALE FILHO; MARTINS, 2006).

Na descrição de Almeida, Parente e Arthaud (2008), o conjunto mineralógico presente nas rochas não migmatizadas corresponde a muscovita + biotita + plagioclásio + quartzo, com turmalina, apatita, zircão, granada e ilmenita como acessórios. Algumas vezes apresentam camadas com K-feldspato, sillimanita e rutilo. O desaparecimento da muscovita e o aparecimento da sillimanita estão associados ao surgimento de neossoma. Nas migmatizadas, a assembleia mineralógica é composta por muscovita + biotita ± K-feldspato + apatita + ilmenita + grafita. Granada pode ocorrer, além de turmalina.

Os leucogranitos são constituídos por granitos miloníticos de cor cinza-esbranquiçada e granulação fina, exibindo tipos petrográficos que variam de granitos a granodioritos. A microclina é o feldspato mais abundante na composição mineralógica, sem demonstrar sinais de alteração. Associa-se ao plagioclásio, quartzo e menos de (10%) de biotita e muscovita. Apresentam enclaves compostos em mais de 90% por biotita, associada a quartzo e plagioclásio. São frequentes veios tardios pegmatíticos e outros.

Ocorrem ainda lentes anfibolíticas que apresentam granulação fina a média, algumas monominerálicas, ou quase; outras bandadas com anfibólios actinolíticos formando as bandas escuras, enquanto as claras exibem albita e quartzo como minerais essenciais, eventualmente incluindo microclina. O bandamento e o teor de quartzo sugerem origem sedimentar para essas rochas.

Rochas calcissilicáticas estão frequentemente associadas aos leucogranitos e anfibolitos. Apresentam composição mineralógica similar aos anfibolitos, sendo comum o K-

feldspato. Escapolita podem ocorrer como mineral secundário, resultante da alteração do plagioclásio.

Apresentam preferencialmente direção N-S com mergulhos leste, crescentes com a aproximação da ZC Senador Pompeu (ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008). Estes autores consideram, através da interpretação de dados geocronológicos, que essa unidade sofreu forte influência do evento Transamazônico e recomendam estudos detalhados para demonstrar se a Unidade Acopiara pode ser incluído na Unidade Ceará ou se constitui uma sequência mais antiga. Cavalcante *et al.* (2003) consideram a idade paleoproterozóica.

Prancha VII
Unidade Acopiara

Biotita-xistos com intercalações
metapsamíticas finas



5°06'48"S / 39°00'32"W

Fonte: Almeida, Parente, Artaud, 2008

Contato entre biotita-xisto e um veio pegmatítico
rico em afrisita



5°53'59"S / 38°57'16"W

Fonte: Almeida et al. 2011

Biotita-xisto milonitizado, próximo
ao contato com o Grupo Orós



5°53'47"S / 38°57'00" W

Fonte: Almeida et al. 2011

Biotita-xistos a para-anfibolitos (esquerda) com *sheets* de leucogranito, algumas vezes
contendo granada (direita).



Biotita-xisto

Fonte: Almeida *et al.* (2011).

2.3.2.3 Complexo Ceará – Unidade Juatama

As rochas do Complexo Ceará – Unidade Juatama (Prancha VIII) são constituídas por um pacote metassedimentar, subdividido em sequências informais, com conotações apenas cartográficas. Portanto, não se definiu ao certo se representam o resultado de histórias geológicas distintas de bacias separadas ou apenas o desmembramento de uma única bacia (ARTHAUD; VASCONCELOS; OLIVEIRA, 1998). Correspondem a depósitos pelítico-psamíticos de margem continental passiva, cuja acumulação, a partir de um rifte continental arqueano-paleoproterozóico, deve-se ter estendido até o Meso a Neoproterozóico (ALMEIDA, PARENTE; ARTHAUD, 2008). Posteriormente, o metamorfismo de fácies anfibolito alto (zona da silimanita) é brasileiro (Neoproterozóico), caracterizando estruturas em *nappes*. Cavalcante (op. cit) no mapa geológico do Ceará (2003), atribuiu a essas rochas idade paleoproterozóica.

Na área, o Complexo Ceará, está representado pelos metassedimentos da Unidade Quixeramobim, onde, localmente, a produção de fluidos anatéticos, ao longo da foliação, permitiu o desenvolvimento do cinturão migmatítico da Unidade Juatama, individualizados por Almeida, Parente e Arthaud (2008). A descrição litológica dessa Unidade corresponde a metaxitos e diatexitos ricos em restitos xistosos ou anfibolíticos, mármore, rochas calcissilicáticas e granitos cinza finos tipo S. O evento de deposição dos sedimentos da Unidade Juatama estendeu-se até o final do Neoproterozoico, caracterizando-se por sequencias sedimentares plataformais. São encaixantes dos batólitos Rio Quixeramobim e Quixadá. Caracterizam-se por um conjunto mineralógico composto por quartzo-plagioclásio-biotita±granada-ilmenita ± K-feldspato ± muscovita ± sillimanita ± cianita, variando quanto a distribuição dos minerais, suas relações texturais e proporções modais, observável sobretudo em secção delgada. Quando o K-feldspato está presente, resulta em paragênese granítica. As diferenças mais significativas estão relacionadas aos diatexitos, mais ricos em hornblenda. Os mármore calcíticos ou dolomíticos estão dispostos como corpos lenticulares de até 15 m. Segundo Cavalcante *et al.* (2003) o Complexo Ceará constitui-se de paragneisses em níveis distintos de migmatização e micaxistos aluminosos, ocorrendo subordinadamente quartzitos, metacalcários e rochas calcissilicáticas.

Prancha VIII
Complexo Ceará / Unidade Juatama

Metatexitos com restitos anfibolíticos



5°05'17"S / 39°02'53"W

Fonte: Vale Filho e Martins, 2006

Estrutura gnáissica, homogênea,
com bandas fêlsicas resultantes de
fusão parcial



5°13'44"S / 39°19'21"W

Fonte: Almeida, Parente, Artaud, 2008

Bandamento migmatítico centimétrico
com paleossoma e lecosoma (fêlsico)
seccionado por falha



5°6'46"S / 39°7'22"W

Fonte: autora

Metatexitos (homogêneos) na porção
superior da imagem e diatexitos
(heterogêneos) na porção inferior, zona
urbana de Juatama



5°5'45"S / 39°2'53"W

Fonte: Almeida, Parente, Artaud, 2008

2.3.2.4 Magmatismo granítico Sertão Central

Os granitos brasileiros foram agrupados por Almeida e Ulbrich (2003) sob a denominação de Magmatismo Sertão Central. Nele estão inseridos o conjunto de corpos plutônicos correspondente ao Complexo Granítico Quixadá-Quixeramobim, ao batólito Banabuiú, aos “stocks” Serra Azul, Milhã, Solonópole e São José do Solonópole e à Província Pegmatítica Solonópole. Incluem-se ainda os leucogranitóides associados aos migmatitos.

No presente trabalho serão caracterizados apenas o Complexo Granítico Quixadá-Quixeramobim, aflorante na área de estudo e os leucogranitóides Juatama e Acopiara já descritos.

Complexo granítico Quixadá-Quixeramobim

O Complexo granítico Quixadá e Quixeramobim é formado pelos batólitos Rio Quixeramobim, Quixadá e Senador Pompeu. Estão encaixados em rochas da Unidade Juatama, que se encontram bastante arrasadas, permitindo aflorarem os plútons (SIDRIM *et al.* 1988, ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008). Esses corpos magmáticos foram designados por Cavalcante *et al.* (2003) no mapa geológico do Ceará como Suíte granitoide sintardiorogenética Itaporanga

Batólito Quixadá

Na área, está inserida a porção meridional do batólito, estendendo-se até as imediações da rodovia CE-060. Constitui as serras do Padre, dos Guaribas, do Macaco, do Mel e da Estrela. Dispõe-se de forma diapírica, evidenciando, por sua foliação, um processo de baloneamento.

Todos os seus litótipos apresentam textura porfirítica, composta por K-feldspato (frequentemente ortoclásio pertítico) e plagioclásio que variam de 2 a 8 cm, imersos em matriz de granulação média a grossa de cor preta esverdeada, constituída essencialmente por anfibólio e biotita e plagioclásio. Plagioclásio, microclina e quartzo, além de titanita, apatita, zircão, epidoto e allanita ocorrem como acessório ou inclusos em outros minerais. São frequentes carbonatos como produto de alteração de minerais primários. Seus litótipos são representados por rochas de natureza intermediária ($57 < \text{SiO}_2 \leq 65$), potássica, rica em MgO, Sr e Ba. A

constante presença de enclaves e diques sin-plutônicos descontínuos, de composição diorítica a granodiorítica, sugere que a mistura de magmas mantélicos foi o mecanismo principal na geração do corpo, parecendo ausente a participação de magmas crustais. Também ocorrem enclaves de composição basáltica, ou basáltico-andesítica, revelando uma variedade litológica deste batólito resultante de um processo de mistura de magmas, cujas composições são relativamente contrastantes (ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008).

Batólito Rio Quixeramobim

A denominação Rio Quixeramobim segue a proposição de Almeida, Parente e Arthaud (2008) para definir o batólito de aproximadamente 1600 km² de área aflorante, anteriormente denominado de Quixeramobim.

É constituído por uma Super-suíte intrusiva, que os autores dividiram em seis grandes suítes, na seguinte sequência estratigráfica: Muxuré Novo, Água Doce, Boa Fé, Serra Branca, Uruquê e Muxuré Velho (Figura 11 e Pranchas VIII e IX). Variações laterais entre as Suítes Uruquê e Muxuré Novo foram individualizadas como Mobilizados Tardios e Uruquê Transicional Muxuré Novo. Destas, afloram na área as Suítes Uruquê, Muxuré Novo (e Transicional), Muxuré Velho e Serra Branca. Apenas a Suíte Uruquê teve amostras de água extraídas, cabendo-lhe uma descrição mais detalhada.

A mistura de magmas parece ter sido o mecanismo principal na formação do corpo ígneo, estando evidenciada pela presença constante de enclaves microgranulares e diques sin-plutônicos descontínuos (ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008). Os dados geoquímicos indicam a participação de magmas crustais em cerca de 65%; o restante corresponde a magmas mantélicos (ALMEIDA; ULBRICH, 2001).

Os litótipos Rio Quixeramobim apresentam teores de SiO₂ variando entre 51 e 73%, com natureza fortemente sódica e pobres em MgO e CaO. As Suítes Serra Branca, Muxuré Novo e Boa Fé formam uma série petrográfica composta predominantemente por granodioritos, associados a quartzo-dioritos e monzonitos que se diferenciam pelo padrão textural porfirítico. Os fenocristais de feldspato variam, respectivamente, de 6 a 20 cm; 2 a 6 cm e aproximadamente equidimensionais (2,5 cm). Apresentam como acessório titanita, allanita, apatita, zircão, epidoto e raramente pirita. Como minerais secundários: carbonatos, epidoto, mica branca, clorita e argilominerais. A Suíte Muxuré Novo é a unidade litológica mais abundante. A Suíte

Água Doce é constituída principalmente por quartzo dioritos e tonalitos com biotitas e anfibólios como minerais máficos essenciais, de granulação média e coloração cinza azulado.

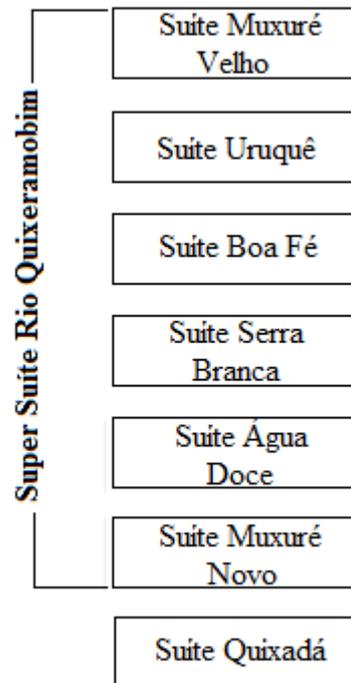
As rochas leucocráticas da Suíte Uruquê ocorrem predominantemente entre os distritos de Juatama e Uruquê ou na forma de diques cortando as demais suítes, à exceção de Muxuré Velho. Dentre os tipos litológicos que compõem o batólito, apresentam os menores teores de FeO, MgO e CaO e opostamente é mais rica em álcalis, com natureza fortemente sódica. Apresentam coloração cinza claro a amarelado, formadas majoritariamente por granodioritos, de granulação média a fina e textura predominantemente afirítica. Apresentam frequentes enclaves e diques da Suíte Muxuré Velho. Mineralogicamente, o oligoclásio é o mineral predominante, identificando-se microscopicamente também microclina, biotita e quartzo como minerais essenciais. Apresentam apatita, zircão e titanita como acessórios e clorita, muscovita e calcita como minerais de alteração de minerais primários. A biotita, aparece em percentuais de 5 a 15% (conferindo índice de cor holo a leucocrático), podendo conter inclusões de apatita, zircão e ocasionalmente allanita. A microclina, quase sempre pertitzada, apresenta frequentes alterações para micas brancas e minerais de argila.

Os contatos com a Suíte Muxuré Novo variam de brusco a gradacional, originando a Sub-Suíte Uruquê Transicional Muxuré Novo, composta essencialmente por granodioritos de coloração cinza claro, textura porfirítica, onde os fenocristais de microclina e plagioclásio (Pl > K-F) estão inseridos em matriz fina composta por plagioclásio, microclina, biotita e quartzo (ALMEIDA; PARENTE; ARTHAUD, 2008). Os contatos gradacionais entre a Suíte Uruquê e Muxuré Novo são o resultado da mistura dos dois magmas, quando o magma Uruquê intruiu no Muxuré Novo ainda não totalmente cristalizado

Os litótipos da Suíte Muxuré Velho estão dispostos como enclaves e diques sin-plutônicos ou formando *sheets* nas demais suítes. São constituídos por rochas mesocráticas (35-40% de máficos) e intermediárias (50,5% a 64% de SiO₂), ricas em óxidos de cálcio. Apresentam caráter básico, principalmente quando ocorrem junto à Suíte Uruquê, coloração escura e granulação fina. O plagioclásio é o mineral mais abundante, rica em hornblenda, frequentemente contendo xenocristais de K-feldspato. A calcita e minerais-argila ocorrem como produto de alteração de minerais primários.

A Prancha X ilustra aspectos do contato entre a Suíte Serra Branca e a Unidade Juatama.

Figura 11- Sequência estratigráfica do Magmatismo Sertão Central.



Fonte: Almeida, Parente e Arthaud (2008).

2.3.2.5 Magmatismo básico juro-cretácico e coberturas sedimentares quaternárias

Na área, aflora ainda um enxame de diques de direção preferencial ENE-WSW, aos quais Almeida, Parente e Arthaud (2008) atribuíram provável idade jurássica. Em campo, assumem feições de blocos alinhados com extensão variando de 1 a 5 km. Representam o vulcanismo básico Ceará-Mirim que, em geral, corresponde a micro-gabros ou basaltos mesocráticos, cinza escuro, cujos minerais essenciais, labradorita e augita, dispõem-se em textura sub-ofítica, tendo como acessórios apatita e minerais opacos, segundo descrição daqueles autores.

Fragmentos de cobertura recente estão irregularmente distribuídos sobre as unidades do embasamento. São representados por aluviões quaternárias e coluviões (BRASIL, 1998a; CAVALCANTE *et al.*, 2003).

Prancha IX

Super-Suíte Magmática Rio Quixeramobim



5°14'10" S / 39°17'18" W

Suíte Muxuré Velho:
enclave microgranular com
fenocristais de K-feldspato da Suíte
Serra Branaca inseridos total ou
parcialmente



5°9'16" S / 39°10'57" W

Suíte Uruquê:
rochas equigranulares finas,
exibindo foliação de fluxo, em
contato com rochas da Suíte
Muxuré Novo (parte inferior)



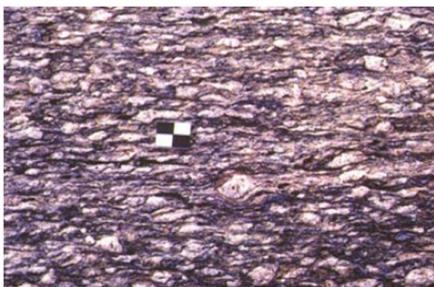
5°14'10" S / 39°17'18" W

Suíte Serra Branca:
textura porfírica com megacrístais
de K-feldspato, alguns incluídos em
enclave microgranular da Suíte
Muxuré Velho, indicando natureza
líquida do enclave



5°13'58" S / 39°14'28" W

Suíte Água Doce:
tonalitos afíricos não
deformados



5°13'11" S / 39°9'41" W

Suíte Muxuré Novo:
matriz com foliação protomilonítica e
pórfiros de K-feldspato com sombra
assimétrica de recristalização indicando
cinemática destal

Prancha X

Aspectos do contato entre o Batólito Rio Quixeramobim e Unidade Juatama.

Rochas porfiríticas da Suíte Serra Branca (esquerda) e metatexitos da Unidade Juatama (direita).



Metatexitos e diatexitos da Unidade Juatama nas proximidades do contato com a Suíte Serra Branca.



SW da Serra da Independência ($5^{\circ}7'56''$ S / $39^{\circ}3'57''$ W).

Fonte: autora, setembro/2014.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estudos hidrogeoquímicos

A busca do conhecimento sobre a composição química das águas e a origem de seus solutos motiva estudos que remontam aos séculos XVII na Europa e XVIII nos Estados Unidos, conforme relatam Davis *et al.* (2001). Nesses estudos, o conteúdo químico das águas de fontes foi utilizado como indicador de possíveis origens e percursos. Mas, somente na década de 1960, cerca de dez anos após intensificar-se mundialmente o uso dos mananciais subterrâneos (REBOUÇAS, 1999), iniciou-se um aprimoramento sistemático das pesquisas hidroquímicas como exemplificam os trabalhos de Logan (1965) e de Schoeller (1962) (citado por SANTOS, 2000).

Desde então, a salinização da água em ambientes semiáridos estimulou a realização de várias pesquisas, já que impõe limitações de uso a um bem essencial e naturalmente escasso. No entanto, esses estudos revelaram um campo controverso, uma vez que há uma aleatoriedade inerente aos processos naturais, ainda de difícil entendimento.

Os fatores capazes de influenciar a composição química e a qualidade da água subterrânea foram divididos em endógenos - litologia, estruturas e soluções mineralizantes; e exógenos - clima, relevo, vegetação, hidrografia, infiltração de soluções, coberturas sedimentares (COSTA; SILVA, 2000) e atividades antrópicas, cujos impactos ganharam maior representatividade no último século, como atestam Kobayashi (1988); Vengosh e Pankratov, (1998); Davis, Whittemore, Fabryca-Martin, (1998); Martos, Bosch, Calaforra, (1999); Martos *et al.*, (2002); Hudak (2003) e Bali (2011).

A SUDENE foi, no Brasil, uma das pioneiras em investigações hidroquímicas, resultando em um legado de vários relatórios e hipóteses, conforme histórico feito por Santos, Azevedo e Mistretta (1984). Neste resumo, os autores relatam que as principais hipóteses formuladas sugeriam que os sais provinham: da dissolução dos minerais das rochas (TEIXEIRA; OLIVEIRA, 1962; COSTA, 1965; SIQUEIRA, 1967), de sal remanescente de transgressão cretácea, ocorrida em grande parte do Nordeste (SCHOFF, 1967) e da concentração devido a aridez climática, magnificando o teor de sais por evaporação (CRUZ; MELO, 1968).

Outras considerações relevantes foram em relação as condições de pouca circulação da água (abaixo de 40 m) que favoreceriam sua estagnação e elevação da salinidade (CRUZ; MELO,

1968) e a importância da lenta dissolução de minerais pouco frequentes, mas de grande solubilidade, que, em um tempo muito longo, resultaria em concentrações mais elevadas nas águas associadas que a dos elementos mais comuns e menos solúveis (LEAL, 1969).

Rebouças (1973), citados por Santos, Azevedo e Mistretta (1984), sugeriu a teoria dos aerossóis marinhos transportados por correntes atmosféricas, os quais seriam responsáveis pela salinização das águas superficiais e subterrâneas do cristalino no Rio Grande do Norte.

Essas teorias foram depois total ou parcialmente questionadas por Salati, Leal e Campos (1974) e Santos, Azevedo e Mistretta (1984), os quais argumentaram que as águas do cristalino são jovens e portanto os sais não poderiam advir de resíduos marinhos cretáceos. Afirmaram ainda que as águas não sofrem evaporação significativa antes ou depois de penetrar no aquífero, não justificando a teoria da concentração progressiva de sais.

Santos, Azevedo e Mistretta (*op. cit.*) contestaram a teoria dos aerossóis marinhos transportados por correntes atmosféricas, argumentando que a capacidade de transporte destas partículas é limitada em função das distâncias à costa. Concluíram em seus estudos que as águas, ao infiltrarem-se nos solos, sofreriam diversos estágios de transformação através não somente de evaporação, como principalmente de interações com o meio pedológico e com as plantas, enumerando alguns fenômenos desses intercâmbios. Assim explicam as concentrações de sais da água, mas não esclarecem a origem dos sais no solo.

Concomitantemente, a discussão da origem dos sais, associaram-se hipóteses de categorização das águas em função do conteúdo salino.

Leprun (1983) afirma que águas oriundas de rochas sedimentares são principalmente sulfatadas ou mistas, enquanto em aquíferos fissurais há a predominância de águas cloretadas sódicas ou magnesianas. Mencionou ainda que o modo de jazimento também influencia, estando as águas subterrâneas notadamente mais mineralizadas que os recursos hídricos superficiais. O autor concordou com Cruz e Melo (1968) considerando que a elevação do grau de salinidade conduz ao aumento de íons Cl^- , Na^+ e Mg^{2+} , enquanto águas bicarbonatadas, sulfatadas ou mistas predominam em baixas salinidades.

Tais afirmações encontraram respaldo também nas observações de Costa e Gheyi (1984) e Silva Júnior, Gheyi e Medeiros (1999). Os primeiros autores caracterizaram águas de poços amazonas e açudes e observaram comportamento sazonal. Embora, de modo geral, o Na^+ predominasse sobre Ca^{2+} e Mg^{2+} , no período chuvoso, ocorria algumas vezes a predominância do

Ca^{2+} ou de Mg^{2+} , principalmente quando as concentrações de HCO_3^- superavam as de Cl^- , em águas de baixa salinidade (condutividade elétrica $\leq 750 \mu\text{S/cm}$). Silva Júnior, Gheyi e Medeiros (1999) concluíram que águas com condutividade elétrica até $750 \mu\text{S/cm}$ podem ter as concentrações percentuais de bicarbonatos iguais ou superiores as de cloreto. Também encontraram forte correlação entre a salinidade das águas e as ocorrências de tipos pedológicos e apresentaram resultados de relação inversa entre o índice de aridez e os níveis salinos. Afirmam que com alguns compostos ou íons, a exemplo da gipsita, pode ocorrer um aumento na solubilidade (2,04 para 7,09 g/L), quando em solução saturada de cloreto de sódio.

Oliveira e Batista (1998), baseados no “Zoneamento Árido do Nordeste” de DeMartonne, correlacionaram o índice de aridez e o resíduo seco da água de 500 poços perfurados em vários estados no cristalino nordestino. Destacaram que há um contínuo decréscimo da salinidade da primeira para a última zona de aridez e que a litologia apresenta uma resposta tão mais diferenciada quanto maior é o rigor climático. Esse comportamento se verifica até a 5ª zona e, a partir da 6ª, a lixiviação predominante conduz a águas de boa qualidade independentemente da litologia. Atribuem origem pluvial ao cloreto e às elevadas concentrações de sais, a evaporações sucessivas.

Santiago *et al.* (1998) pesquisaram na região dos Inhamuns (município de Tauá, Ceará) águas superficiais de corpos lóticos e águas subterrâneas de fontes, poços e cacimbas. Na área de estudo afloram gabros, dioritos e migmatitos. Os autores constataram que as maiores salinidades ocorrem nas águas coletadas nos poços e fontes e as menores, relacionadas aos recursos superficiais. Dominavam águas cloretadas sódicas nestes mananciais e magnesianas nos subterrâneos. Concluíram que as elevadas concentrações iônicas nas águas subterrâneas são decorrentes de processos de intemperismo de minerais ferro-magnesianos, liberando Mg^{2+} , enquanto a apatita seria a fonte do cloreto. Afirmaram ainda que os valores de ^{18}O demonstram pouca importância da evaporação nos processos de salinização de fontes e poços.

Costa e Silva (2000) consideram o clima como o fator mais importante no controle da química da água do cristalino brasileiro. Atribuem influência moderada à litologia e às estruturas e mencionam a existência de poucas pesquisas sobre a contribuição litológica na composição da água. Contudo, citam alguns estudos realizados no Brasil (COSTA, 1965; 1979) e no exterior (LEGRAN, 1959; SEVER, 1964), que apontam para os micaxistos como portadores do maior grau de salinização, seguidos de migmatitos, granitos e gnaisse, todos baseados em medidas de resíduo seco.

Suassuna (2000) considera a origem dos sais sob aspecto triplo: i) dissolução e intemperismo de minerais primários; ii) concentração dos sais pela ação climática e iii) endorreísmo, dificultando a drenagem.

O tema propiciou também o desenvolvimento de teses e dissertações. Segundo Silva (2003), o processo de salinização dos aquíferos fissurais tem origem, regionalmente, em fatores que destacam o clima e a morfologia do relevo, determinantes da evaporação e da qualidade das águas que abastecem os aquíferos. Localmente, sobressaem-se o intemperismo de rochas (até 80% do CaO inicial e 70% do Na₂O inicial presente nos ortognaisses, por exemplo); a liberação de Cl⁻ a partir da degradação orgânica; os processos de troca iônica com argilominerais e sedimentos de fundo de açude; os padrões de fraturamento e direções de fluxo, a presença e espessura de solos e aluviões e o processo de evaporação que age sobre reservatórios de água superficial. Assim, anomalias em escala local, resultam da complexidade da interação entre todas as variáveis descritas. Em seu trabalho, realizado em área próxima à costa do Rio Grande do Norte, identificou dois grupos principais de águas. No primeiro, predomina Na-Cl e a salinidade média é mais elevada (5800 mg/L de resíduo seco). No outro, a composição é mais variável. Ora domina o HCO₃⁻, ora o Cl⁻. Entre os cátions, prevalecem os divalentes (Ca⁺² e Mg⁺²) e a concentração média de sais (1900 mg/L de resíduo seco) é menor. Concluiu que a deficiência na circulação das águas subterrâneas resulta em altas salinidades e que a litologia não é um fator determinante, pois regiões com mesma litologia podem possuir salinidades diferentes.

No Ceará, Souza Filho (2008) realizou estudo no município de Irauçuba, distrito de Juá, onde analisando poços e fontes observou uma sazonalidade na composição química das águas subterrâneas, com predominância de tipos cloretados sódicos. Estabeleceu uma relação iônica onde Cl⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻ e Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺. Quartzitos, mármore e ortognaisses apresentaram comportamento mais estável, quanto ao conteúdo salino, produzindo águas salobras. Nos paragnaisses e granitoides, a hidroquímica é mais heterogênea. Considerou que a tectônica rúptil favorece à geração de estruturas abertas e o intemperismo localizado (SOUZA FILHO, 2002; SOUZA FILHO *et al.*, 2007).

Em outros locais no planeta também podem ser citados vários estudos que representam muitos esforços na tentativa de compreender a origem e os mecanismos de salinização. Alguns tipos de modelagem foram propostos a partir da década de 1970, quando se tornou mais frequente, em estudos hidríquímicos, a utilização de comparações entre as concentrações relativas de íons para inferir a origem e a história da água.

Durante as primeiras fases das investigações sobre origem de salinidade, os estudos basearam-se apenas na análise dos íons maiores, resultando, por isso, em interpretações com certa limitação. O aprimoramento do conhecimento geológico e o desenvolvimento de técnicas precisas e acuradas na análise de elementos (menores, traços e de radionuclídeos) permitiram conhecer o comportamento geoquímico dos elementos que ocasionou importantes avanços na interpretação da hidrogeoquímica pela possibilidade de revelar os ambientes geológicos relacionados à história da água.

Beaucaire e Michard (1982) enfatizam que o fracionamento entre elementos pode ser o resultado de pelo menos três processos diferentes em ambientes graníticos: i) reações incongruentes ou não estequiométricas; ii) diferença nas taxas de dissolução de dois ou mais minerais contendo o mesmo elemento maior (nesse caso, o conteúdo total dos íons refletirá a quantidade relativa de minerais dissolvidos por essas águas); iii) deposição e aprisionamento de elementos em minerais neoformados. Os autores salientam ainda que muitas vezes as diferenças hidroquímicas para o contexto geológico só aparecem a nível de metais traços.

A pesquisa de Tellam, Lloyd e Wallters (1986) utilizou um modelo de fluxo e razões iônicas equivalentes para propor um modelo conceitual de evolução hidrogeológica de um conjunto aquífero da Inglaterra, onde o Cl^- variava de 15 a 97000 mg/L. Afirmaram que as trocas iônicas em águas salinas podem ser imperceptíveis quando comparadas à concentração total de íons sódio e recomendaram a utilização conjunta das razões Na^+/Cl^- e $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-)/\text{Cl}^-$ na interpretação da química da água. Baixas razões Na^+/Cl^- estão melhor relacionadas ao equilíbrio da solução com aluminossilicatos secundários, que com lixiviado mineral e razões $\text{Na}/\text{Cl} > 1$, indicam troca iônica normal. Salientam os autores que, normalmente, trocas iônicas reversas tendem a ocorrer quando águas salinas migram para ambientes de água doce (Na^+ decresce), enquanto trocas iônicas normais acontecem quando águas doces fluem para meios salinos (Na^+ cresce). Para a área de estudo, inferiram que inicialmente a água salina ocuparia um volume bem maior, reduzido, ao longo do tempo, pelo estabelecimento de um fluxo de recarga na maioria da área da bacia.

Richter e Kreitler (1991) indicaram o uso de diferentes razões como instrumento de inferência na explanação de análises hidroquímicas. Hounslow (1995) também ofereceu suporte na análise e interpretação de dados hidrogeoquímicos e sistematizou a utilização de várias razões iônicas para inferir a origem dos solutos e os ambientes geoquímicos e geológicos.

A razão Cl^-/Br^- tem sido muito utilizada em investigações sobre origem de salinidade e evolução de sistemas de águas subterrâneas. Com base em valores previamente conhecidos para várias substâncias, é possível identificar contribuições diversas naturais ou antrópicas. Algumas origens e as razões Cl^-/Br^- associadas estão sumarizadas na Quadro 1.

Edmunds *et al.* (1984) encontraram em biotitas e outros minerais de aquífero granítico profundo, na Inglaterra, razões molares Cl^-/Br^- idênticas as da água subterrânea correlata (600).

Fontes e Matray (1993a) consideram que somente em dois casos a razão Cl^-/Br^- não permanece constante: quando ocorre precipitação ou dissolução de sais de cloreto ou através de misturas difusiva ou convectivas de soluções salinas. Posteriormente Vengosh (2003) ratificou a afirmação. Fontes e Matray (1993b) afirmaram que a simples diluição da água marinha por água meteórica não pode provocar alteração da razão Cl^-/Br^- , no que concordaram Beaucaire *et al.* (1999). De forma oposta, mesmo durante a evaporação intensa da água, a razão Cl^-/Br^- permanece constante até o início da precipitação da halita, que é muito pobre em bromo (DAVIS; WHITTEMORE; FABRYCA-MARTIN, 1998). Estes autores citam que processos sucessivos de dissolução e recristalização da halita em água doce pode provocar grande elevação da razão Cl^-/Br^- , enquanto repetidos processos de evaporação em água do mar, produzem elevação da concentração de bromo (SCHREIBER; TABAKH, 2000).

Quadro 1– Razão Cl⁻/Br⁻ para diferentes materiais naturais e antrópicos.

Cl ⁻ /Br ⁻		(molar) ^a	(massa-mg) ^b
Água do mar		655±4	288-292
Lixiviado de rochas	Granítica e metamórfica	400 ^c	100-200
	Basáltica	-	320
Lixiviado antrópico	Rural animal	200-350	-
	Pesticidas	>300	-
	Resíduos sólidos	1500	-
Água residuária urbana		> 1500	300-600
Água afetada por dissolução de depósitos de halita			1000-10000
Água afetada por processos de natureza sedimentar		≅ 1200	
Água afetada por dissolução de silvita e carnalita		<40	-
Organoclorados naturais		10-50	-
Água doce e salmoura de subsuperfície			38-5720
Precipitação	Costa marinha	655±4	130-180
	Poucas dezenas a algumas centenas de km da costa	300	75-120
	Muitas centenas de km da costa	300	>50

Fonte: ^a citado por Acalá e Custodio (2008); ^b citado por Davis, Whittemore e Fabryca-Martin (1998); ^c citado por Beaucaire *et al.* (1999).

Edmunds (1996) investigou as razões de Br⁻/Cl⁻ em aquífero triássico do Reino Unido e atribuiu a depleção do íon Br⁻ a fontes evaporíticas dos sais da água, enfatizando que a razão Br⁻/Cl⁻ pode ser usada para entender a paleohidrogeologia. Andreasen e Fleck (1997) utilizaram a razão Br⁻/Cl⁻ para diferenciar origens marinha e antrópica em aquífero sedimentar livre e raso de área residencial em Maryland (EUA). Concluíram que dos 36 poços analisados, 22 apresentavam mistura com água do mar e sete davam sinais de resíduos antropogênicos, demonstrado pelas concentrações de nitrato e principalmente nitrito.

Langmuir (1997) considera que a presença de apenas 1% de minerais muito solúveis como halita, gipsita e carbonatos (em ordem decrescente de estabilidade), refletirá na hidroquímica por dissolução.

Davis, Whitemore e Fabryca-Martin (1998) comentam que as razões Cl^-/Br^- já eram, desde a década de 1960, utilizadas em pesquisas sobre a origem e evolução de águas de alta salinidade, sejam superficiais ou subterrâneas. Posteriormente, Davis *et al.* (2001) ilustram o potencial de utilização da razão Cl^-/Br^- , associado com a razão $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} \times 10^{-15}$, na determinação da origem da salinidade em água subterrânea. Foi possível aos autores distinguirem aquelas cuja origem relacionava-se a sítios geológicos profundos de outras que apresentavam em sua história mistura com mar ancestral, e um terceiro grupo onde a contaminação era antrópica e atual. Os autores utilizaram dados complementares de trício, ^{14}C , alcalinidade, dureza, íons maiores e temperatura. Essa razão iônica foi ainda útil na determinação de fontes geoquímicas de cloreto por Vengosh e Pankratov (1998).

Fontes, Louvat e Michelot (1999) afirmaram que a depleção da razão Br^-/Cl^- , em relação a água do mar, em água subterrânea do cristalino, pode refletir a interação água-rocha ou uma salinidade alóctone, tal como a mistura com um membro final de evaporação da água marinha.

Beaucaire *et al.* (1999), que estudaram a evolução química e a origem da salinidade em águas derivadas de granitos, na França, consideraram cloreto e brometo como parâmetros chave. Registraram razões molares Cl^-/Br^- de até 400 em águas de poços profundos em ambiente cristalino, coincidindo com a razão anteriormente reportada por Frapé, Fritz e McNutt (1984). Enfatizaram que por considerações volumétricas, na maioria dos casos, a interação água-rocha não pode explicar sozinha a salinidade total. Afirmam que o cloreto dissolvido pode provir de inclusões fluidas, minerais primários ou secundários; mistura de água com salmouras ancestrais, ou, em zona de sutura, pode ter contato com blocos destacados de antigas napes evaporíticas. Os autores, citando Gascoyne *et al.* (1987), afirmam também que quando a razão molar Cl^-/Br^- está em torno de 1200, deve-se cogitar a contribuição de uma origem sedimentar para a salinidade.

Davis, Whitemore e Fabryca-Martin (1998) declararam que as mais baixas razões Cl^-/Br^- em substâncias sólidas são as encontradas em matéria orgânica, inclusive algas marinhas (razão média de 21); as mais altas, são encontradas em evaporitos alcançando até 30.000 em halita. O lixiviado de rochas graníticas e metamórficas apresenta razão de massa entre 100 e 200, similar à concentração de Cl^- e Br^- medidas diretamente dessas rochas (90-140).

Gaye (2001) indica as razões $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, Br^-/Cl^- e $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, em conjunto com isótopos, como particularmente importantes na distinção entre influências marinhas atuais ou antigas.

Martos *et al.* (2002) estudaram a origem dos sais em aquífero localizado na região semiárida do baixo rio Andarax, na Espanha. A salinização foi caracterizada pela análise de íons maiores, menores (B e Br) e traços (Li), associados a uma série de razões iônicas (B^+/Li^+ ; SO_4^{2-}/Cl^- ; Na^+/Cl^- ; Cl^-/B^+ e Cl^-/Br^-). Trata-se de uma região altamente complexa, que inclui a presença de evaporitos, intrusão marinha, manifestações hidrotermais localizadas e condições climáticas onde a precipitação (média de 300 mm/ano) é irregular em sua distribuição temporal. Concluíram por uma compartimentação da área, quanto à origem da salinidade.

Ao demonstrar a influência da atividade antrópica no ciclo do cloro, o trabalho de Krapac *et al.* (2002) revelou concentrações de cloreto, sódio e potássio em esterco suíno valores de 1700 mg/L, 840 mg/L e 3960 mg/L, respectivamente. Vengosh (2003) dá suporte à esta declaração.

A razão Cl^-/Br^- pode auxiliar na identificação de sistemas de fluxo subterrâneo, quando a salinidade aumenta devido a interações água-rocha (PARK; BETHKE; JONHSON, 2002) e também na identificação de poluição antrópica difusa (HUDAK, 2003).

Vengosh (2003) considera que rochas plutônicas normalmente exibem águas com baixas razões Na^+/Cl^- e associa a razão $Na^+/Cl^- > 1$ a indícios de fontes antropogênicas. Afirma ainda que as salinidades dos solos e das águas subterrâneas se elevam significativamente, após um longo tempo de aplicação de esterco animal com fins agrícolas e que, geralmente, água subterrânea salina com alto teor de nitrato (com alto $^{15}N_{NO_3^-}$), baixa razão Cl^-/Br^- e alta razão K^+/Cl^- sugerem contaminação por resíduo animal. As afirmações complementam Vengosh e Pankratov (1998) que declararam que o consumo de sal de cozinha produz efluentes residuários de origem humana com altas razões Cl^-/Br^- .

O estudo de Krimissa *et al.* (2004) sugere que o conteúdo de cloreto (acima de 4.300 mg/L) na água subterrânea de região semiárida de Marrocos foi derivado do intemperismo de biotita e de um outro mineral não identificado em xistos. Em condições de laboratório, eles observaram altas concentrações de cloreto no lixiviado da rocha. Além disso, descrevem que baixa razão Na^+/Cl^- , alta razão Cl^-/Br^- e alta sílica (≥ 30 mg SiO_2/L) indicam intemperismo da rocha. Esse critério também foi adotado por Ettayfi *et al.* (2012). Entretanto, Krimissa (*op. cit.*) admitem que o conteúdo excepcionalmente elevado de cloreto nesses xistos é difícil de explicar sem admitir que eles também contêm minerais evaporíticos. Igualmente, Monjerezi *et al.* (2012) utilizaram íons menores no estudo de águas salinas em Malawi.

Acalá e Custodio (2008a) utilizaram a razão Cl^-/Br^- para identificar a origem da salinidade em zona árida da Espanha e Portugal. Foi ainda útil como traçador, através do balanço de massa do cloreto, na estimativa de recargas atuais (ACALÁ; CUSTÓDIO, 2008 b) em águas com salinidade derivada de fontes atmosféricas, ou paleorrecargas, no caso do estudo de Fontes *et al.* (1991).

Eckardt *et al.* (2008) também utilizaram medidas hidroquímicas (íons maiores e Br^-) e isotópicas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{34}S) para identificar a origem do soluto em uma bacia continental semiárida, no Kalahari, porção sul da África.

Yousef *et al.* (2009) consideraram que nas unidades geológicas, as interações água-rocha e a mobilidade relativa dos íons são os principais fatores que influenciam na geoquímica das águas subterrâneas em área localizada no Egito. Afirmaram ainda que os íons maiores e suas razões são significativos para inferir o impacto da química da rocha sobre a composição da água subterrânea.

Naseem, Hamza e Bashir (2010) estudaram a qualidade da água disponível para irrigação em região semiárida do Paquistão. Predominou a fácies hidroquímica do tipo Ca-MgCl, e secundariamente, o tipo NaCl. Através da estimativa de várias razões entre os elementos maiores da água, *i.e.* $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-$; K^+/Na^+ ; $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ vs $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$; concluíram que a composição química das amostras estudadas reflete a dissolução incongruente das rochas ofiolíticas com influência de rochas sedimentares (calcário) e minerais de sulfetos (esfalerita, galena, pirita, marcassita e calcopirita). Mondal *et al.* (2010) também investigaram, em região da Índia, as diferenças químicas entre as águas subterrâneas de salinidades distintas e inferiram, com base nas análises de íons maiores e suas razões, as interações dos diferentes processos químicos atuantes nas águas.

Na sistematização dessas pesquisas, a salinização foi classificada em primária, se ocorre naturalmente; ou secundária, se devido a fatores antrópicos (WHEATER; MATHIAS; LI, 2011).

Ettayfi *et al.* (2012) estudaram a origem, as fontes de salinidade e o tempo de residência da água em aquíferos da bacia de Lakhssas, em região árida de Marrocos, através de investigações geoquímicas e isotópicas. A precipitação anual média da área é de apenas 150 mm. Foram utilizadas medidas de isotópicas ^{18}O , ^2H , ^{14}C , ^{13}C e as razões de Na^+/Cl^- , Br^-/Cl^- , $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Os resultados revelaram três tipos de água subterrânea na área de estudo.

O primeiro, de origem termal; o segundo, caracterizado por águas de baixas temperatura e salinidade (cloreto acima de 100 mg/L) com composição química refletindo o equilíbrio entre rochas calcárias e dolomíticas e o terceiro, com baixas temperaturas e alta salinidade (cloreto acima de 800 mg/L). Diferenças também foram refletidas pela composição isotópica, sugerindo que a origem das altas salinidades do terceiro grupo estavam relacionadas a presença de xistos, com evidências adicionais fornecidas pelas baixas razões Na^+/Cl^- , Br^-/Cl^- e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Por outro lado, as razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicaram que as águas termais refletem interações com carbonatos e sulfatos de cálcio do Período Eocambriano. Em resumo, os autores concluíram que a qualidade da água e a hidroquímica têm origem, prioritariamente, na interação água-rocha. Também em Marrocos, Massault, Lgourna e Vengosh (2012) estudaram a origem da salinidade e o tempo de residência da água subterrânea, através da interpretação de razões hidrogeoquímicas e isotópos (oxigênio, hidrogênio, carbono e estrôncio).

Outras referências da utilização de razões iônicas são encontradas em Edmunds, Smedley (2000), Farber *et al.* (2004), Faye *et al.* (2005), Panno *et al.* (2006), Lenahan e Bristow (2010), Katz, Eberts e Kauffman (2011), Jalali (2013), Bakari *et al.* (2013), Demdoum *et al.* (2013) e Hamed e Dhahri (2013).

Em resposta à demanda de um melhor conhecimento hidrogeológico, necessário à avaliação dos riscos inerentes à disposição em profundidade de resíduos nucleares, surgiram, por volta da década de 1990, alguns estudos baseados nas análises de minerais secundários depositados em condutores hidráulicos das rochas, coletados em testemunhos de perfuração de poços. Estes estudos desenvolveram metodologias para obter informações paleohidrogeológicas através dos minerais formados sob condições pretéritas de águas subterrâneas em locais com diferentes histórias climáticas e várias condições geológicas. Focam na reconstrução de paleo-sistemas geológicos, hidrogeoquímicos e hidrogeológicos, fazendo inferências sobre as variações da interface entre água doce e salina, suas variações em profundidade e informações físicas e químicas da paleoágua como: composição química, temperatura, paleoambiente, localização do *front* redox no leito rochoso, etc. (BATH *et al.*, 2000; ELLIOT; CHADHA; YOUNGER, 2001; GEHÖR, 2002; IWATSUKI *et al.*, 2002; BATH, 2006; SANDSTRÖM *et al.*, 2008; TULBORG; DRAKE; SANDSTROM, 2008; DRAKE; TULBORG, 2009; ALEXANDER *et al.*, 2009; DRAKE; TULBORG; MACKENZE, 2009; MIZUNO; MILODOWSKI; IWATSUKI, 2010). Constituem importante ferramenta na determinação da origem do conteúdo iônico de águas subterrâneas, uma vez que esses minerais podem afetar a química de águas modernas.

A paleohidrogeologia pode ser utilizada do Proterozoico ao Quaternário e, embora a princípio qualquer mineral possa ser utilizado, há uma melhor resposta da calcita, já que o mineral precipita durante uma ampla faixa de condições, incluindo baixas temperaturas e apresenta uma resposta relativamente rápida a mudanças na composição química e na temperatura dos fluidos (TULBOR; DRAKE; SANDSTROM, 2008).

3.2 Intemperismo e hidroquímica

O intemperismo da crosta terrestre é um processo natural, muitas vezes, tão lento que se torna virtualmente imperceptível durante a carreira de um pesquisador (NEZAT *et al.*, 2004). O intemperismo dos silicatos desempenha um importante papel nas ciências da Terra. É reconhecido como um regulador climático a longo prazo através da absorção de CO₂, (BRAD; CARROL, 1994; GIBBS; KUMP, 1994; WHITE *et al.*, 2001; GOLDSMITH *et al.*, 2010). Além disso, é considerado o mais importante mecanismo de tamponamento contra a acidificação do solo e das águas subterrâneas, já que todas as reações de intemperismo de silicatos são consumidoras de ácido (APPELO; POSTMAN, 1999).

Nesbitt, Markovics e Price (1980), estudaram reações de intemperismo em granodioritos, através de razões entre Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Rb⁺, Cs⁺, Na⁺ e K⁺. Sugeriram que processos de dissolução e lixiviação dominavam os estágios iniciais, enquanto a fixação, por trocas e adsorção, governa os estágios mais avançados do intemperismo.

Stumm e Wollast (1990) declararam que as diferenças na composição da água de escoamento superficial estão relacionadas à solubilidade dos minerais presentes na rocha mãe e na taxa de dissolução desses minerais. Concluíram afirmando que, embora as alterações hidroquímicas em rochas silicáticas ocorram, são menos aparentes que em litótipos carbonáticos. Estimaram que o intemperismo de silicatos contribui com cerca de 45% da carga total dissolvida nos rios de todo o mundo. Embora o cloro não seja um constituinte maior em rochas ígneas e metamórficas, podem-se distinguir, nesses grupos litológicos, dois tipos predominantes de minerais contendo halogênios, principalmente flúor e cloro. No primeiro tipo, o cloro, ou o flúor, está relacionado à substituição da hidroxila (OH⁻) na fórmula peso de diversos minerais essenciais (KURODA; SANDELL, 1953; JOHNS; HUANG, 1967; FUGE, 1988; DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1997). De outra forma, os halogênios, cloro ou flúor, ocorrem como um constituinte essencial ou não da fórmula peso de minerais acessórios como

topázio, apatita, ambligonita, escapolita e fluorita ou alguns feldspatóides (sodalita, lazurita) em rochas alcalinas (SILVA *et al.*, 2002; DANA; HURLBUT, 1984).

Blum, Erel e Brown (1994) sugeriram que a composição dos cátions maiores na água do rio Serra Nevada e as razões entre isótopos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ estão prioritariamente subordinadas ao intemperismo do plagioclásio e da biotita, originando caolinita e vermiculita, respectivamente. Indicaram ainda que o intemperismo da biotita ocorre até 8 vezes mais rápido que o do plagioclásio em solos jovens (alterando para biotita hidratada e depois vermiculita), decrescendo para apenas 20 % da taxa de intemperismo do plagioclásio em solos antigos. Bullen *et al.* (1997) afirmaram que a hornblenda e o plagioclásio estão ausentes dos solos após aproximadamente 1 Ma de intemperismo.

Dorn (1995) afirmou que o intemperismo ocorre em faixas de profundidade que variam de micrômetro a centenas de metros e atua em ampla escala do tempo geológico – às vezes acima dos 100 Ma. Destacou a importância da idade da superfície de intemperismo e o microambiente do mineral como fatores relevantes na liberação dos solutos.

Baseados no reconhecimento da sequência de intemperismo elaborada por Goldich (1938), Appelo e Postma (1999) afirmam que as micas negras e a hornblenda (minerais ferromagnésios) estão entre os primeiros minerais a sofrerem alteração. Assim, reações incongruentes do intemperismo desses minerais poderiam liberar o cloreto, altamente solúvel, para o ciclo hidrogeoquímico. Os autores asseveraram que as reações de intemperismo ocorrem tanto no solo como nas rochas percoladas por água subterrânea. Advertiram, no entanto, que nas rochas, principalmente nas silicáticas, as transformações mineralógicas são muito mais difíceis de detectar do que no solo, embora ocorram. Citando Goldich (*op. cit*) e Berner (1971), complementam a afirmação, descrevendo a ordem de desaparecimento dos minerais em perfis de solo: olivina → Ca-plagioclásio → augita → plagioclásio intermediário → hornblenda → Na-plagioclásio → biotita → K-feldspato → muscovita → quartzo.

Mcsween, Richardson e Uhle (2003) afirmam que o tipo e a intensidade de reações de intemperismo são expressos pelo conjunto de minerais residuais formados e pela composição das águas associadas. Já a deposição de minerais causa uma remoção seletiva de íons e modifica a composição química da água, que ao final, vai depender da quantidade e da suíte mineral precipitada nos sucessivos estágios de mineralização.

Oliva *et al.* (2004) estudaram as rochas, o solo e a hidroquímica em três bacias hidrográficas localizadas sobre depósitos glaciais nos Pirineus. Os depósitos derivam de granitos caracterizados pela ocorrência de plagioclásios (oligoclásio) zonados e uma fase cálcica de minerais traços (*i.e.* epidoto, prehnita, titanita e apatita). Os autores atestaram a interação água-rocha em uma interessante correlação entre a composição química dos cursos d'água e das rochas graníticas. Ressaltaram o papel dos minerais traços no controle hidroquímico dos estágios iniciais do intemperismo e afirmaram que esses minerais são responsáveis por 90% do íon cálcio contido nas águas e 80% do fluxo anual de cátions. Os dados isotópicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ confirmam a hipótese da interação entre as rochas e o recurso hídrico. Os autores ressaltaram ainda que a importância da fase cálcica é ampliada em ambiente jovem, como montanhas elevadas e depósitos glaciais.

De forma análoga, Lerman e Wu (2008) propõem uma escala, tomando a dissolução da dolomita como padrão (fator 1). O resultado mostra que evaporitos, Na-Cloretos (fator 15) e Ca-Sulfato (fator 7,8) dissolvem mais rápido que os carbonatos; pirita (fator 3,3) também oxida mais rápido do que o carbonato dissolve. Dentre os silicatos, os primeiros são Mg-silicatos (fator 1,4), seguidos dos Ca-silicatos (fator 1), Na-Silicatos (0,6) e K-Silicatos (0,4).

As pesquisas de Abdelgawad *et al.* (2009), desenvolvidas no Japão, reconheceram a influência de mineral traço fluorita (1%) na hidroquímica das águas subterrâneas em cotas aproximadas de 170 m acima do nível do mar até abaixo de 1000 m de profundidade. Os autores observaram as variações espaciais na distribuição da fluorita e afirmaram a importância do tempo de residência da água. Enfatizaram a proporcionalidade direta entre grau de intemperismo e alteração da rocha e as concentrações (2,0 a 7,0 mg/L) de flúor detectadas na água subterrânea.

3.3 Significado ambiental dos principais componentes hidrogeoquímicos

3.3.1 Salinidade

A salinidade das águas foi originalmente conceituada como a “quantidade da massa de sais dissolvidos em uma dada quantidade de solução” (APHA, 2012). Na legislação brasileira não há norma específica de salinidade para água subterrânea, adotando-se, para estes casos, as normas vigentes para água superficial. A Resolução do CONAMA 357 (BRASIL,

2005), utiliza a divisão descrita na Quadro 2 para a classificação de salinidade dos corpos hídricos.

Outros critérios foram adotados por diferentes autores. Ruppe e Ginn (2007) consideram que águas doces têm tipicamente, conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) menor que 500 mg/L. Para a água do mar, a concentração é de aproximadamente 35.000 mg/L. Freeze e Cherry (1979) dividem as águas em quatro classes de salinidade, conforme a Quadro 4.1. Tellam, Lloyd e Wallters (1986) basearam-se no teor de cloreto para conceituar como água salina, àquelas que contêm pelo menos 100 g Cl⁻/L e águas doces, as com menos de 300 mg Cl⁻/L. Bali (2011) adverte que, além do cloreto, outros íons, como magnésio, cálcio, carbonato, bicarbonato e sulfato, também podem contribuir para a salinidade da água.

Quadro 2- Classificação de águas quanto à salinidade.

Fonte	Parâmetro	Doce	Salobra	Salina	Salmoura
CONAMA	Salinidade	0,5 ‰	> 0,5 ‰ e < 30 ‰	≥ 30 ‰	-
Freeze e Cherry	STD (mg/L)	0-1000	1000-10000	10000-100000	> 100000
Tellam, Lloyd e Wallters	Cl ⁻ (mg/L)	< 300	-	≥100.000	-
Ruppe e Ginn	STD (mg/L)	< 500	-	-	-

Fonte: Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005), Freeze e Cherry (1979), Tellam, Lloyd e Wallters, (1986), Ruppe e Ginn (2007).

3.3.2 Cloreto

Por suas afinidades, o cloro é classificado como elemento siderófilo, altamente hidrófilo, atmófilo e junto com a maioria dos halogênios é também classificado como um elemento litófilo, a exceção do iodo (KURRODA; SANDELL, 1953, FUGE, 1988). Pesquisas recentes têm sugerido também afinidades biófilas (OBERG *et al.*, 2005; MATUCHA *et al.*, 2010; THIRY *et al.*, 2013).

O cloro é, dentre os 92 elementos naturais, o 18º em ordem de abundância na Terra, mas é o halogênio em maior quantidade no Cosmos (FUGE, 1988). Na litosfera externa é o 15º; na hidrosfera, é o mais profuso nos oceanos e, proporcionalmente, o 5º em sistemas lóticos. O ³⁵Cl é a forma ambiental mais abundante, ocorrendo, como isótopo natural estável, junto com ³⁷Cl. Existem ainda sete formas radioativas, a maioria muito efêmera. Destas, somente o ³⁶Cl

permanece com meia-vida de 301.000 anos (FETH, 1981; FUGE, 1988; GRAEDEL; KEENE, 1996; DAVIS; WHITTEMORE; MARTIN, 1998; DAVIS *et al.*, 2000; DAVIS *et al.*, 2001).

Em ambientes naturais, está presente na forma dominante de íon cloreto e ainda como compostos orgânicos. As maiores fontes de cloreto são os mares e oceanos; enquanto organoclorados derivam de fontes naturais ou antropogênicas (GRAEDEL; KEENE, 1996, ÖBERG, 2002; MATUCHA *et al.*, 2010; THIRY *et al.*, 2013).

O cloreto é sempre o foco principal em discussões sobre problemas de salinização de água, justificado por sua alta solubilidade e por seu comportamento geoquímico menos influenciado por reações redox, absorção e adsorção, que os outros íons comuns em hidroquímica (HEM, 1992, SANTOS, 2000).

Apesar de estar presente em todas as águas naturais, ainda que em algumas esteja em pequenas quantidades, a origem do cloreto difere de uma região para outra, ou mesmo entre as fontes hídricas de uma determinada área (FETH, 1981), como decorrência de fatores naturais ou de uso e ocupação da terra (HUDAK, 2003, VENGOSH, 2003).

Feth (1981) afirma que em bacias onde as águas superficial ou subterrânea contêm até 10 mg/L de Cl^- , fontes atmosféricas podem ser consideradas como a principal contribuição. Mas, em áreas de altas concentrações de Cl^- , os estudos indicam que fontes continentais são o suprimento de quase toda a carga. O autor ilustra a afirmação apresentando dados de onze bacias hidrográficas, no oeste dos Estados Unidos, em que as deposições atmosféricas corresponderam a apenas 2 a 20% da carga lixiviada de cloreto, em valores médios, correspondentes a 10 anos de pesquisa. Também concluíram isto Risacher e Fritz (1991), que estimaram que a chuva contribuía com cerca de 1 a 10% dos solutos em área localizada nos altiplanos bolivianos.

Dentre as propriedades hidrogeoquímicas do cloro, sumarizadas por Feth (1981), pode-se ressaltar:

- i) a ausência de adsorção, quando dissolvido no estado iônico. O cloreto é um dos ânions de menor retenção pelas partículas do solo (BOHN; McNEAL; O'CONNOR, 2001; REDON *et al.*, 2011), não sendo facilmente adsorvido à superfície, nem significativamente incorporado pelos minerais do solo. Por tanto, não compete quimicamente com outros por sítios de adsorção. Também, sais de outros ânions, mesmo em concentrações muito baixas, são capazes de colocá-lo em solução (ÖBERG, 2002);
- ii) baixa concentração na maioria dos minerais essenciais;
- iii) alta solubilidade quando em compostos simples não silicatados e;
- iv) geralmente baixa bioconcentração em ambientes aquáticos.

Hem (1992) afirma que rochas ígneas não podem produzir altas concentrações de cloro em águas com circulação normal. Porém, parece possível em ambientes de circulação mais restrita, como afirmam Tellam, Lloyde e Wallters, (1986). Eles verificaram que as concentrações de cloreto mostraram, em todos os locais estudados, um padrão de aumento constante a partir dos 320m de profundidade, mesmo em aquífero sedimentar, sem a ocorrência de halita.

As análises geoquímicas de corpos litológicos normalmente não contemplam o cloro (apesar de estarem em balanço químico), de forma que a concentração do elemento nas rochas é pouco conhecida (FETH, 1981). No entanto, o cloro geralmente ocorre como um componente menor na maioria dos magmas (CARROL, 2005).

Kuroda e Sandell (1953) citam que a média de cloro encontrada em rochas graníticas foi de 0,022% (100 amostras); 0,021% em gabros (20 amostras); 0,014 % em basaltos e diabásios (40 amostras); ultramáficas de 0,005 a 0,2 % e que, algumas vezes, alterações metamórficas dessas rochas podem conter mais alto conteúdo de cloro.

Embora seja patente o conhecimento de que o cloro não ocorre em grande quantidade em nenhum mineral essencial, sabe-se que uma grande fração do cloro que ocorre em rochas ígneas está associada a substituição da hidroxila em minerais máficos (como micas, anfibólios) e apatitas (KURODA, SANDELL, 1953; FUGE, 1988). Essa substituição chega a ocorrer completamente em ensaios laboratoriais, sem referência igual em ocorrências naturais (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1997), as quais podem conter muitas dezenas percentuais de cloro (KURODA; SANDELL, 1953; DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1997). Teores menores podem ocorrer em muscovita e outros minerais. Fuge (1977) afirma que o enriquecimento em cloro por substituição da hidroxila ocorre, principalmente, em rochas básicas e no início do processo de diferenciação magmática. Esse comportamento pode ser explicado pela baixa solubilidade do cloro nos silicatos em fusão e uma forte afinidade associativa com a fase aquosa, tendendo a se concentrar nos primeiros hidroxil-silicatos formados. Kuroda e Sandell (1953) afirmam que minerais félsicos de granitos podem contribuir de 1/3 a 2/3 do conteúdo de cloro total da rocha. Em minerais anidros, como os feldspatos, é provável que o cloro ocorra em grande parte na forma de inclusões fluidas aquosas (BEAUCAIRE *et al.*, 1999).

Peters (1986) declara que de um total de 115 ppm de cloro medido em uma amostra de rocha granítica, 60 ppm estavam contidos em inclusões fluidas aquosas, 1-2 ppm na apatita e 50 ppm na biotita. Concluiu que as altas salinidades (1.330 mg/L Cl⁻) das águas extraídas dessas rochas derivaram de uma fração de cloro liberada por inclusões fluidas rompidas em

brechas tectônicas de zonas de falha. Westrich, Stockman e Eichelberger (1988) descrevem um processo de formação de inclusões fluidas durante o resfriamento de magma riolítico. Nordstrom *et al.* (1989) sugerem a influência de inclusões fluidas sobre a composição química da água subterrânea do granito Stripa, na Suécia, baseados no balanço de massa e na assinatura química da razão Cl^-/Br^- . Os autores afirmam que o *stress* tectônico pode quebrar o mineral e permitir conexão das inclusões salinas com os poros da rocha. Guedes (2001) em contexto metamórfico, e Veloso, Santos e Rios (2013), em granitóides, citam a ocorrência de minerais de cloro (como halita, silvita, bishofita, entre outros holóides) em inclusões fluidas.

Fuge (1979) estudou 96 amostras de rochas graníticas na Escócia, e concluiu que de um a dois terços do cloro contido nas amostras era solúvel. Relacionou a solubilidade ao estado de alteração das amostras, observando que 70% do cloro em granito caolinizado estava em estado solúvel (possivelmente adsorvido na caolinita), enquanto, em seis amostras de xenólitos (rocha sã), 80% estavam em um estado insolúvel, provavelmente preso à rede cristalográfica dos minerais. Afirmou ainda que a concentração de cloro solúvel cresce com o aumento de cloro total, mas percentualmente o cloro solúvel diminui com o aumento do teor de cloro.

Apesar de considerar grandes as incertezas, Feth (1981) sugere que em rochas ígneas as concentrações do cloro são menores que 500 ppm. Pode ser maior em alguns minerais individuais como sodalita, apatita, micas, hornblenda e especialmente na escapolita, onde o teor de cloro pode alcançar mais de 50.000 ppm. Em rochas sedimentares, excluindo evaporitos, varia de 100 a 1000 ppm. Cita algumas pesquisas indicadoras de que o conteúdo de cloro em amostras aflorantes é menor que os medidos em amostras de subsuperfície. Com essa afirmação aquiesce Fuge (1988). Feth (*op. cit*) também afirma existir uma parcela não solúvel de cloro nas rochas, no que concordaram Sharp e Barnes (2004), em pesquisas com amostras de serpentinitos.

Hem (1992) declara que em climas semiáridos a concentração de produtos de intemperismo dissolvidos no solo pode ser maximizada devido à evaporação. Porém, Feth, (1981) adverte que os solos em si, não podem ser considerados como fonte de cloro, exceto quando estejam banhados por efluentes de irrigação. Como produto de intemperismo das rochas, é de se esperar que o solo apresente teor igual ou abaixo de seu material parental.

Fuge (1988) comenta que as propostas para quantificar a abundância de halogênios em diferentes tipos de rochas, estão em geral superestimadas e baseado em várias pesquisas propõe os valores da Quadro 3.

Quadro 3 – Concentração de halogênios em diferentes ambientes

Ambiente	Halogênio (mg/Kg)			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cosmos*	780	4.740	9,2	1,27
Crosta terrestre	544	160	0,75	0,25
Rochas ígneas				
Félsicas	735	230	0,71	0,23
Intermediárias	500	150	0,81	0,22
Máficas	400	165	0,61	0,20
Rocha sedimentar				
Folhelho	740	160	14,8	1,2
Arenito	270	200	6,7	0,8
Carbonatos	330	320	10,2	2,7

Fonte: modificada de Fuge (1988).

* Expressa em átomos por 10⁶ átomos de Si.

Dados sobre o conteúdo de cloro em rochas do embasamento brasileiro e cearense, embora também escassos, são exemplificados, Quadro 4 (a) e (b), em Lamarão e Dall’Agnol (2004), que mediram a concentração de cloro em biotitas e anfibólios de rochas magmáticas paleoproterozoicas do Cráton Amazônico (PA); em Bessa (2000), que estudou o Complexo Pedra Aguda (Aracoiaba – CE) e em Mattos (2005) que analisou alguns minerais do stock granítico da Serra do Barriga (Sobral - CE).

Quadro 4 - Teor de cloro (% em peso) em minerais do Cráton Amazônico (a), do Complexo Pedra Aguda (CE) e do stock granítico Serra do Barriga em Sobral -CE (b).

(a)

Cráton Amazônico – PA				
Mineral	Nº análises	Mínimo	Máximo	Média
Biotitas	14	0,002	0,139	0,041
Anfibólio	14	0	0,174	0,041

(b)

Mineral	Complexo Pedra Aguda - CE				Serra do Barriga - CE			
	Nº análises	Mínimo	Máximo	Média	Nº análise	Mínimo	Máximo	Média
Biotitas	12	0,059	0,086	0,075	22	0	0,111	0,049
Anfibólio	9	0,031	0,051	0,038	5	0,066	0,159	0,114
Muscovita	-	-	-	-	11	0	0,029	0,006
Plagioclásio	-	-	-	-	53	0	0,141	0,006
K-feldspato	-	-	-	-	24	0	0,016	0,004

Fonte: Lamarão e Dall’Agnol (2004), Bessa (2000) e Mattos (2005).

O ciclo biogeoquímico do cloro

A origem do cloro no planeta Terra remonta à nebulosa solar que o gerou. Seu ciclo teve início quando a intensa atividade vulcânica da Terra primitiva liberou grandes quantidades de cloro de seu interior para a atmosfera ancestral, sob a forma de HCl. Com a ocorrência das primeiras precipitações, houve o retorno do cloro à superfície terrestre, similarmente ao processo atual (GRAEDEL; KEENE, 1996).

Há mais de 150 anos tem-se estudado o teor de cloro contido em diferentes materiais naturais (DAVIS *et al.*, 1998), mas o ciclo do cloro, foi, por décadas, estudado de modo fragmentado em diferentes áreas da Ciência. Cada disciplina elaborou um conteúdo teórico próprio, aplicado a seus próprios questionamentos e sem trocas de informação (ÖBERG, 2002).

Por isso, parecem existir paradoxos quando se juntam as partes desse ciclo. Um grande número de afirmações, geralmente ou tacitamente aceitas, tem obscurecido o completo entendimento do ciclo do cloro e causado lacunas importantes. Talvez, a principal delas seja a concepção de que o cloro na natureza é inerte.

Até recentemente considerava-se que o cloro estava, em ambientes naturais, somente na forma de cloreto, e que todos os compostos organoclorados eram xenobióticos (ÖBERG, 2002, CASEY, 2002). Algumas décadas de pesquisas revelaram que a geoquímica do cloro é bem mais ampla que a do cloreto e que o elemento tem uma participação ativa em

um ciclo biogeoquímico complexo, parte integrante de um ciclo maior, a exemplo do carbono, nitrogênio e enxofre. Ademais, o cloro foi reconhecido como um dos elementos maiores da matéria orgânica do solo, alcançando concentrações ambientais de toneladas por km² de compostos orgânicos naturalmente formados, pelo menos em ambientes de clima temperado. Esse fato é atualmente bem aceito perante a comunidade científica especializada, mas não está amplamente difundido entre os pesquisadores (ÖBERG, 2013). Hoje, sabe-se que existem mais de 3.000 compostos organoclorados naturais, fabricados por milhares de organismos, exemplificados na Quadro 5 (GRIBBLE, 2003, OBERG *et al.*, 2005; MATUCHA *et al.*, 2010).

Quadro 5 - Organismos produtores de compostos organoclorados naturais.

Tipo de organismo	Organismo	
	Nome científico	Nome comum
Bactéria	<i>Pseudomonas aeruginosas</i>	-
Fungo	<i>Aspergillus terreus</i>	-
	<i>Penicillium patulum</i>	-
Protozoário	<i>Dictyostellum discoideum</i>	Amoeba
Algas		
Marron	<i>Ascophyllum nodosum</i>	-
Vermelha	<i>Gigartina stellata</i>	-
Verde	<i>Ulva lacta</i>	Alface do mar
Líquens	<i>Ramalina ceruchis</i>	-
Musgos	<i>Bazzania trilobata</i>	Briófita hepática
Fitoplâncton	<i>Nitzschia stellata</i>	-
Plantas superiores	<i>Piper hookeri</i>	Pimenta silvestre
	<i>Solanum tuberosum</i>	Batata
	<i>Pisum sativum</i>	Ervilha verde
	<i>Valeriana officinalis</i>	Valeriana
Insetos	<i>Rhipicephalus sanguineus</i>	Carrapato
	<i>Schistocerca gregaria</i>	Gafanhoto
	<i>Blatella germanica</i>	Barata alemã
Invertebrados marinhos	<i>Biflustra perfragilis</i>	Briozoário
	<i>Batzella sp.</i>	Esponja

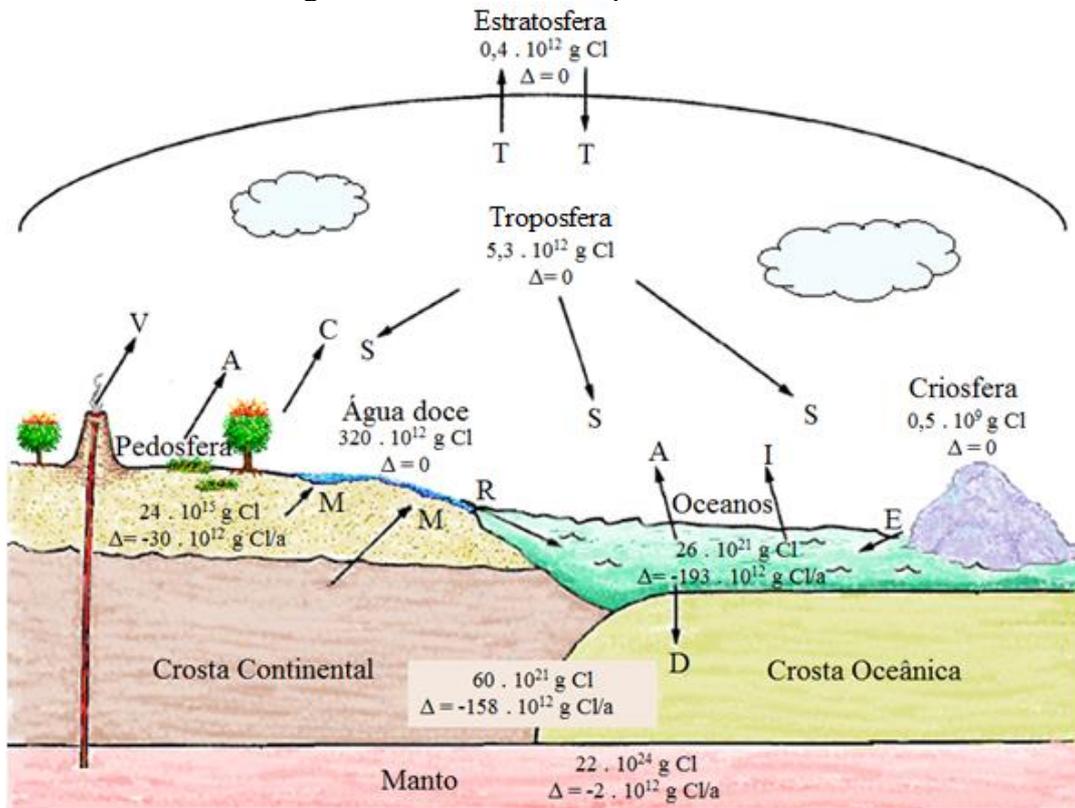
Fonte: modificada de Oberg *et al.* (2005).

Os fatores que controlam sua formação, degradação e transporte não estão bem entendidos. Esses compostos estão envolvidos em mecanismos variados como respiração, defesa e processos de degradação da matéria orgânica vegetal, especialmente a lignina, que geram compostos organoclorados como subproduto (ÖBERG, 2013; PIROVANO; LERI, 2013;

BASTVIKEN, 2013). Alguns desses compostos têm utilização antrópica na indústria farmacológica ou de pesticida (ÖBERG, 2002; CLARKE *et al.*, 2009; THIRY *et al.*, 2013).

Graedel e Keene (1996) descreveram o ciclo planetário do cloro, propondo seus repositórios e calculando as reservas. Discriminam e quantificam os principais reservatórios de cloro da Terra (Figura 12), na atualidade, em ordem decrescente de grandeza: (i) manto (99,6%); (ii) crosta (0,3%) e pedosfera; (iii) oceanos (0,1%); (iv) atmosfera (troposfera e estratosfera); (v) água doce (água subterrânea, lagos e rios), e (vi) criosfera (geleiras continentais e calotas polares). A descrição destes compartimentos segue após a Figura 12.

Figura 12 - Reservatórios planetários do cloro.



Fonte: adaptado de Graedel e Keene (1996).

Os processos de transferência entre reservatórios são: A, atividade de algas e fungos; C, combustão de biomassa; D, diagênese e subducção; E, elution; I, injeção de aerossóis; M, dissolução mineral, R, escoamento superficial; S, deposição superficial; T, mistura turbulenta e V, vulcanismo.

(i) No manto, o cloro distribui-se em uma razão estimada por Cameron (1968) (In: GRAEDEL; KEENE, 1996) de 190 átomos de cloro para 10.000 átomos de silício. Embora o manto contenha a maior reserva de cloro, sua interação com os demais reservatórios ocorre apenas por emanções vulcânicas, lançadas principalmente na troposfera, e águas termais.

(ii) A concentração de cloro na crosta continental e na pedosfera é bastante variada. Além do aporte de aerossóis marinhos, o cloro dos continentes pode originar-se da dissolução de minerais no solo ou nas rochas. Alguns autores admitem (STALLARD; EDMOND, 1983; BERNER; BERNER, 1987; GRAEDEL; KEENE, 1996) que em torno de 80% do cloro contido nas águas de rios e riachos têm origem atribuída ao intemperismo da crosta (rochas e solos). Essas fontes podem ser, principalmente, evaporitos em bacias sedimentares, fontes de água mineral termal (em áreas vulcânicas) ou resultante de processos muito lentos, através da dissolução incongruente de minerais silicatados ferromagnesianos (SILVA, 2002). Esta última fonte quase sempre é desprezada por ser considerada uma contribuição extremamente baixa (ÖBERG, 2002), no que discordam alguns autores (*e.g.* FRAPE; FRITZ, 1984; PETERS, 1986; KRIMISSA *et al.*, 2004; NASEEM; HAMZA; BASHIR, 2010; ETTAYFI *et al.*, 2012) que atribuíram a alta concentração de cloreto da água subterrânea à interação rocha-água. Apesar de ser expressiva a massa de cloro em fluxo na pedosfera, a maioria das bacias hidrográficas está em balanço quanto ao aporte e remoção do cloro (REDON *et al.*, 2011; ÖBERG, 2013). O cloro da crosta (continental e oceânica) poderá retornar aos ciclos terrestres endógenos através da tectônica de placas (MATUCHA *et al.*, 2010), onde serpentinitos parecem ser, no ciclo global do cloro, os maiores condutores na transferência de cloro superficial para o manto profundo (SHARP; BARNES, 2004).

(iii) Os oceanos participam como repositório primário de cloro na hidrosfera terrestre, comportando mais de 75% do cloreto presente na parte externa da crosta (HEM, 1992). Wortmann e Paytan (2012) sugerem, baseados em dados de inclusões fluidas, que a composição de elementos maiores na água do mar mudou lentamente durante o tempo geológico. No entanto, a concentração de cloreto permaneceu sem alteração significativa, com teor variando de 18.000 a 21.000 mg/L, desde o Período Ediacariano (635-541 Ma) e só pequenas alterações ocorreram durante o Fanerozoico por ocasião da formação de grandes depósitos evaporíticos (GRAEDEL; KEENE, 1996; SANTOS, 2000; HEM, 1992). Os mares e oceanos atuais apresentam composição média de 19.000 mg/L de cloreto (FETH, 1981).

Apenas nos oceanos, o cloro é facilmente móvel, em um ciclo entre as baixa e média atmosferas, a pedosfera, a água doce e a criosfera. Eles recebem a contribuição de sais contidos nas drenagens subterrâneas e superficiais que ali deságuam, oriundas de terras emersa. Assim obtêm o aporte da dissolução de minerais da crosta continental e da pedosfera. Os oceanos interagem ainda diretamente com a crosta oceânica através dos processos de precipitação e diagênese em bacias evaporíticas, relevantes principalmente em algumas latitudes (SILVA; SCHREIBER; SANTOS, 2000).

Na pedosfera e nos oceanos ocorre o ciclo biogeoquímico envolvendo a formação, o transporte, a degradação e a volatilização do cloro orgânico. O ciclo subaéreo está, atualmente, melhor estudado (MATUCHA *et al.*, 2010).

(iv) Os aerossóis marinhos são lançados na atmosfera, transportados e depositados nas formas seca ou úmida, quase todos (90%) diretamente sobre os próprios oceanos, segundo Friend (1989). O restante deposita-se sobre os solos dos continentes e sobre a criosfera. A intensidade dessa deposição pode variar desde alguns gramas até centenas de g/ha/ano (AAMLID; HORNVEDT, 2002). Quando a distância intracontinental aumenta, a quantidade de íons diretamente derivados dos oceanos decresce exponencialmente (FRIEND, 1989; HEM, 1992; APPELO; POSTMAN, 1999, DAVIS *et al.*, 2000; ACALÁ; CUSTODIO, 2008a). Também podem influenciar outros fatores, como: condições climáticas e geográficas, salinidade da água do mar, direção do vento e altitude (AAMLID; HORNVEDT, 2002; CLARKE *et al.*, 2009).

As partículas de aerossóis apresentam, quase universalmente, uma distribuição bimodal de tamanho, que afeta o teor e a forma de cloro presente (APPELO; POSTMAN, 1999; FERREIRA *et al.*, 2011; RODRIGUES, 2009; RODRÍGUEZ, 2004; ALVES, 2005). A fração maior (10-100 μm) apresenta maior velocidade de deposição, dominando a forma iônica do cloro (Cl^-) (APPELO; POSTMAN, 1999; ÖBERG, *et al.*, 2005) e micro cristais de halita. A fração fina (0,1- 0,8 μm) tem maior capacidade de transporte e por isso é mais importante em longas distâncias (10 - 100 Km). Nesta predomina o cloro na forma de HCl, volatilizando da fase particulada para a gasosa (GARRELS; MACKENZIE; HUNT, 1975, ÁVILA, 2010). Na chuva, Öberg *et al.* (2005) constataram que as formas inorgânicas de cloro são mais abundantes.

A troposfera mantém interações ainda com a estratosfera (por mistura turbulenta), oceanos, criosfera e pedosfera.

Os processos que ocorrem em cada reservatório de cloro são indicadores do tempo de residência em cada um deles; variam de extremamente lentos a muito rápidos. Os processos

que ocorrem na pedosfera são relativamente rápidos e responsáveis pelos fluxos para outros reservatórios exógenos. Na pedosfera, os caminhos de fluxo do cloro podem levar ao retorno à atmosfera de até mais da metade da carga depositada por aerossóis (GRAEDEL; KEENE, 1996) através de:

- (a) processos mecânicos (suspensão de partículas edáficas);
- (b) ação metabólica de vários tipos de organismos (Quadro 5) e
- (c) da queima de biomassa (ÖBERG, 2002; FIELD, 2013), pois é um micro-nutriente essencial para plantas superiores, ocorrendo retorno à atmosfera de 70 a 85% do total de cloro contido na biomassa, principalmente na forma inorgânica (GRAEDEL; KEENE, 1996). Há indícios de que alguns tipos de vegetação apresentam necessidade de cloro superior à deposição atmosférica local (THIRY *et al.*, 2013; WHITE; BROADLEY, 2001).

Devido à alta solubilidade de seus compostos e estabilidade quando em solução, o cloro não permanece no local onde se deposita (GRAEDEL; KEENE, 1996). Estudos revelaram que boa parte do cloro inorgânico que é depositado sobre os continentes é transformada em cloro orgânico (25% do cloreto proveniente da deposição úmida anual) por micro-organismo no solo ou pela vegetação (BASTVIKEN *et al.*, 2007).

Nos solos de todos os tipos e em todos os sistemas bióticos (reinos e ambientes naturais), tais transformações metabólicas parecem ocorrer, de onde a presença de organoclorados naturais parece ser ubíqua em florestas, pastos e áreas agrícolas (THIRY *et al.*, 2013, REDON *et al.*, 2013), ainda que florestas temperadas estejam melhor estudadas (CLARKE *et al.*, 2009; MATUCHA *et al.*, 2010; BASTVIKEN, 2013; REDON *et al.*, 2011).

Os resultados obtidos por pesquisadores em solos de florestas francesas (REDON *et al.*, 2011) estão de acordo com estudos de solos suíços (ÖBERG, 2002, ÖBERG *et al.*, 2005) e um pouco menores que as concentrações medidas na Dinamarca (ÖBERG *et al.*, 1998).

As concentrações de cloro no húmus e serrapilheira mostraram maior variabilidade em relação a parâmetros ambientais, mostrando que as concentrações de cloro total no húmus e serrapilheira foram equivalentes, enquanto no solo mineral foi mais baixa. Redon *et al.* (2011) calcularam um estoque de cloro orgânico no solo mineral (até 40 cm de profundidade) na faixa de 0,2 a 64 Kg ha⁻¹ e 53 a 400 Kg ha⁻¹ no húmus.

Espécies vegetais dominantes foram consideradas o maior fator de influência nas concentrações de cloro orgânico e total no húmus e na serrapilheira. Este fato parece estar relacionado com o tempo necessário à decomposição de cada matéria vegetal. A deposição atmosférica também influencia a concentração total de cloro no húmus. Já a camada de solo

mineral (até 40 cm de profundidade) parece ser mais estável a variações da espécie vegetal dominante, teor de carbono, deposição atmosférica e variações pedoclimáticas (REDON *et al.*, 2011). Esse resultado diverge parcialmente do apresentado por Johansson, Sadén e Öberg (2003) que encontraram correlação positiva entre a deposição de cloro inorgânico e a formação de cloro orgânico do solo. Nenhuma correlação foi observada entre conteúdos de cloro-total ou cloro-orgânico com parâmetros dos solos como razão C/N, capacidade de troca de cátions (CEC) e percentual de argila.

A razão Cl/C aumenta com a profundidade do solo, ou seja, da camada orgânica para os horizontes minerais (ÖBERG, 1998; REDON *et al.*, 2011). É preciso determinar se há cloração ativa da matéria orgânica no solo mineral ou se seu conteúdo provém simplesmente da lixiviação das camadas orgânicas superiores.

Um grande número de micro-organismos, mas principalmente os decompositores de matéria vegetal, têm a habilidade de formar compostos organoclorados de baixo peso molecular, onde se incluem alguns voláteis. Por outro lado, compostos organoclorados de alto peso molecular foram encontrados em percentual maior que 50% do total de organoclorados em solo profundo (HJELM; JOHASSON; ÖBERG-ASPLUND, 1995; MATUCHA *et al.*, 2010). Isso sugere duas possibilidades: (i) os compostos de baixo peso são formados predominantemente nas camadas orgânicas superficiais e então lixiviados para horizontes inferiores do solo, onde passam a integrar compostos de alto peso molecular ou, (ii) sujeitam-se a mais “halogenação”. Uma base de sustentação para a hipótese da cloração continuar é dada pela independência entre cloro-orgânico e carbono no solo mineral.

Obviamente, as concentrações totais de cloro-orgânico ou cloro-inorgânico não são estáticas. Johansson *et al.* (2001) observaram variação sazonal na produção de OCl, decrescendo de junho a agosto e aumentando no outono. Desse modo, diferenças nos períodos de amostragem podem influenciar nos resultados.

Os processos naturais de cloração da matéria orgânica têm um efeito significativo sobre o tempo de residência do cloro no solo, fazendo supor que as formas orgânicas são tanto ou mais abundantes que o íon na pedosfera, sobretudo nas camadas superficiais do solo (BATISVIKEN *et al.*, 2007; THIRY *et al.*, 2013; ÖBERG, 2002; REDON *et al.*, 2011).

A estimativa dos tempos de residência das formas orgânicas e inorgânicas de cloro no solo e biosfera não foi expressivamente diferente entre os distintos grupos de florestas, mostrando-se, no húmus, acentuadamente mais longa em sítios intracontinentais do que nos costeiros. Os tempos de residência variaram, em média, de 4, 22 e 25 anos para cloro-

inorgânico, cloro-total e biosfera terrestre, respectivamente (REDON *et al.*, 2011; CORNETT *et al.*, 1997). Vale ressaltar também a grande variabilidade desses tempos em função das diferenças de compostos formados.

A alta mobilidade do cloreto no solo transporta praticamente todo o cloro não metabolizado para águas superficiais (WHITE; BROADLEY, 2001; ÖBERG, 2002). O cloro inorgânico contido nas águas se origina, em grande parte, da decomposição da matéria orgânica, podendo ter anos, décadas ou milhares de anos. Sob uma forma mais estável, o cloro pode ser transportado para camadas mais profundas do solo, precipitar e eventualmente mineralizar.

Com o tempo, esse processo leva a liberação e a concentração de cloro inorgânico (THIRY *et al.*, 2013) e somente em camadas geológicas mais profundas, o cloreto pode ser considerado conservativo (WINTERTON, 2000). Essa afirmação vai de encontro ao entendimento geral, firmado desde a década de 1950, que o cloreto nas águas reflete a composição da chuva e que o comportamento conservativo do cloro nos solos o torna um bom traçador em sistemas hidrológicos (MATUCHA *et al.*, 2010; ÖBERG, 2002; BATISVIKEN *et al.*, 2006).

Durante o ciclo do cloro, ocorre ainda o retorno do elemento à atmosfera através da volatilização nas formas predominantes de HCl e clorometanos (GRAEDEL; KEENE, 1996). Essas transformações resultam de processos abióticos, mas também são produtos do ciclo biogeoquímico do cloro. No ciclo, compostos com estruturas solúveis em água e mais facilmente degradáveis são parcialmente convertidos a hidrocarbonetos clorados voláteis (MATUCHA *et al.*, 2010), os quais podem alcançar a camada de ozônio atmosférico (HOEKSTRA *et al.* 2001) ou contaminar a água subterrânea (LATURNUS *et al.*, 2002).

Resumindo, o estudo do ciclo biogeoquímico do cloro está apenas em seu início; parece ser um componente terrestre essencial do ciclo total, embora também ocorra nos oceanos (BASTVIKEN, 2013, GRAEDEL; KEENE, 1996). O seu papel ecológico não está bem definido, nem se as transformações (incluindo volatilização de clorados) e os processos de transporte são influenciados por variáveis ambientais (ÖBERG, 2013).

Sabe-se, no entanto, que: a retenção de organoclorados no solo está relacionada ao ciclo do carbono (como sub-produto de degradação da matéria orgânica); à atividade microbológica; ao aporte de cloro e ao pH do solo (REDON *et al.*, 2013; BASTVIKEN *et al.*, 2007). Além disso, a formação de organoclorados naturais é maior sob condições óxicas, enquanto a mineralização do cloro ocorre em condições anóxicas, relacionada à respiração microbiana, através de reações redox. Cerca de 10% dos compostos orgânicos são refratários à

degradação (FIELD, 2013; BASTVIKEN, *et al.*, 2013) e é possível que essa fração recalcitrante possa existir por centenas de anos em camadas mais profundas do solo, como ocorre com compostos de céσιο e plutônio, aumentando a razão Cl/C (REDON *et al.*, 2011). Embora o processo não esteja completamente entendido, evidências indicam que seja governado por processos bióticos, ainda que processos abióticos também demonstrem existir através da cloração da matéria por ácido hipocloroso (CLARKE *et al.*, 2009, ÖBERG, 2013).

3.3.3 Fluoreto

O flúor é o halogênio mais comum (544 mg/kg) na crosta terrestre e também o 13º elemento em abundância nela (FUGE, 1988; DHHS, 1991). Em alguns aspectos o flúor comporta-se de modo peculiar em relação a outros halogênios. Opostamente ao cloro, o repositório principal de flúor são os minerais da litosfera e apenas pequena percentagem da concentração total do elemento está contida na água do mar. Em sistemas aquáticos naturais está principalmente na forma de fluoreto (F^-), cuja faixa de concentração varia de 0,1 a 10 mg/L (SANTOS, 2000), na maioria das vezes com menos de 1 mg/L de fluoreto. No entanto há registros de valores acima de 60 mg/L. No geral, as concentrações mais elevadas, em águas naturais, ocorrem em baixa concentração relativa de íon cálcio (HOUNSLOW, 1995).

O flúor é considerado como um dos elementos maiores em análises geoquímicas de rochas (FUGE, 1988). No Brasil, algumas análises do conteúdo de flúor em rochas e minerais estão disponíveis, a exemplo de Lamarão e Dall’Agnol (2004) que analisaram teor de flúor em minerais da porção central do Cráton Amazônico, Província Aurífera do Tapajós (Quadro 6 a). No Ceará, Bessa (2000) analisou a química de minerais do Complexo Pedra Aguda (Aracoiaba – CE) e Mattos (2005) encontrou teor de flúor em minerais do stock granítico da Serra do Barriga (Sobral - CE) (Quadro 6 b). Na área de estudo, as pesquisas de Moraes e Bessa (1990) detectaram, nas rochas do Batólito Rio Quixeramobim (Fácies Muxuré Novo, Uruquê, Uruquê Transicional e Muxuré Velho) valores de flúor máximo e mínimo de 0,780 e 0,026, com média $0,170 \pm$ (% em peso), em universo amostral igual a dez.

Quadro 6 - Teor de flúor (% em peso) em minerais do Cráton Amazônico, do Complexo Pedra Aguda (CE) e do stock granítico Serra do Barriga (CE).

(a)

Mineral	Cráton Amazônico – PA			
	Nº análises	Mínimo	Máximo	Média
Biotitas	14	0,213	1,376	0,631
Anfibólio	14	0	1,260	0,351

(b)

Mineral	Complexo Pedra Aguda - CE				Serra do Barriga - CE			
	Nº análises	Mínimo	Máximo	Média	Nº análise	Mínimo	Máximo	Média
Biotitas	12	0,059	0,086	0,075	22	0	0,111	0,049
Anfibólio	9	0,031	0,051	0,038	5	0,066	0,159	0,114
Muscovita	-	-	-	-	11	0	0,029	0,006
Plagioclásio	-	-	-	-	53	0	0,141	0,006
K-feldspato	-	-	-	-	24	0	0,016	0,004

Fonte: Lamarão e Dall'Agnol (2004), Bessa (2000) e Mattos, (2005).

A remoção de íon flúor de soluções aquosas pode resultar de muitos fatores que afetem o limite da concentração do elemento na água. Um exemplo é a complexação de parte do fluoreto e a adsorção, principalmente, por caolinita, que ocorre em pH levemente superior a 6, tornando-se insignificante em $\text{pH} < 4$. Águas alcalinas ($\text{pH} > 7,5$) podem apresentar alta concentração de flúor por dessorção (HOUNSLOW, op.cit.)

Ocorre em ambientes geológicos ígneos, sedimentares e metamórficos, em minerais como a fluorita, principal mineral de flúor, apatita, topázio e mais comumente provem da dissolução de micas e anfibólios. (HEM, 1992). Possui baixa solubilidade, a exemplo da flúorapatita (que é a menos solúvel das apatitas), por isso, pouco contribui com a salinidade da água (SANTOS, 2000; SILVA *et al.*, 2002).

Nas micas e anfibólios costuma, junto com o cloro, substituir a hidroxila. O flúor é favorecido nesse mecanismo, já que as substituições são facilitadas devido à compatibilidade de carga e do raio iônico idêntico ao da hidroxila, sem causar nenhuma distorção na rede cristalina do mineral, que se torna mais estável do que aqueles em que o cloro é o substituinte. Devido a essa diferença de raio iônico, ambos os elementos não podem substituir um ao outro no mesmo mineral (JOHNS; HUANG, 1967). A substituição da hidroxila pelo flúor em silicatos ocorre, preferencialmente, em rochas graníticas e nos últimos estágios da diferenciação magmática, opostamente ao cloro. Isso ocorre devido à grande afinidade do flúor com silicatos em fusão, levando ao enriquecimento dos últimos hidroxil-silicatos formados (FUGE, 1977).

Já os sedimentos argilosos podem conter quantidades apreciáveis desses elementos. A concentração de flúor no solo reflete a rocha parental. Ocorre ainda em carbonatos, fosfatos, óxidos e sulfatos (FUGE, 1988; HUDAK, 1999).

O conteúdo de flúor em alguns minerais de rochas granitoides foi medido por Alman e Koritining (citado por SILVA *et al.*, 2002), alcançando valores de até 6,74% de peso em flogopitas, 3,99% em biotitas, 2,06% em muscovita e 0,53% em anfibólios. Esses mesmos minerais parecem ter o teor reduzido, quando ocorrem em rochas sedimentares, a exemplo da muscovita que apresenta o máximo de 0,454% de peso. Alman e Koritining citam ainda o conteúdo médio de flúor em litótipos ígneos de respectivamente: 800, 400, 420 e 100 (ppm) para rochas ácidas, intermediárias, básicas e ultrabásicas.

Hem (1992), citando Rankama e Sahama (1950), observa que rochas ricas em metais alcalinos e também obsidiana apresentam valores mais elevados de flúor que outras rochas ígneas. No entanto, existem muitos fatores que podem afetar o limite da concentração de flúor na água, como a presença do íon cálcio, ocasionando a precipitação da fluorita.

3.3.4 Brometo

O bromo está classificado como um elemento litófilo, hidrófilo, biófilo e atmófilo (FUGE, 1988; DAVIS; WHITTEMORE; FABRICA-MARTIN, 1998, ACALÁ; CUSTODIO, 2008a). Apresenta comportamento químico semelhante ao cloreto, mas está presente em concentrações menores, variando de 0,01 mg/L a 10 mg/L, por ser um constituinte menor na composição química de águas naturais (RUPPE; GINN, 2007). Apresenta, em ambiente aquoso, uma melhor afinidade química com cátions bivalentes que com monovalentes, conforme os resultados das pesquisas de Seaman *et al.* (1996).

Na chuva, a concentração de brometo varia de 5 a mais de 150 µg/L; nos oceanos, atinge concentração de 65 mg/L e em salmouras residuais, nos estágios finais de evaporação, alcançam 3.720 mg/L de Br⁻ (HEM, 1992). A origem dos dois íons, Cl⁻ e Br⁻, pode ser associada, até certa distância, a fontes oceânicas, porém suas concentrações atmosféricas decrescem em áreas continentais, onde outras fontes tornam-se mais importantes como: a dissolução de evaporitos, extrusão de salmouras de argilas compactadas, difusão de íons de inclusões fluidas salinas e microporos das rochas, expulsão de água por recristalização mineral e intrusão marinha em aquíferos costeiros (DAVIS; WHITTEMORE; FABRYCA-MARTIN, 1998).

Existem poucos minerais essenciais que tenham halogênios como um constituinte principal. Embora o cloro e o flúor possam substituir a hidroxila em vários silicatos, é improvável que a mesma substituição ocorra em grande extensão com o bromo, em razão de seu grande raio iônico. É mais provável que, em rochas ígneas, o bromo esteja associado a inclusões fluidas, adsorvido na superfície do cristal ou ainda em defeitos na rede cristalina do mineral (FUGE, 1988), como declaram Kogarko e Gulyayeva (1965) (citado por FUGE, op. cit.) afirmando que, em rochas alcalinas, o bromo pode substituir o cloro na rede cristalina de feldspatoídes, como a sodalita e outros.

A importância dos halogênios (Cl^- , F^- , I^-) na saúde dos mamíferos é amplamente reconhecida. Quanto ao Br^- , sua ubiquidade nos ambientes naturais sugere que ele tenha uma função até agora desconhecida na saúde humana e animal (FUGE, 1988). Neste sentido, está comprovado que, nos processos biológicos, o bromo é preferido ao cloro, e resulta, pela atividade biológica do solo ou próxima da superfície oceânica, na liberação de compostos organoclorados voláteis (*i.e.* CH_3Cl e CH_3Br), com razão molar Cl^-/Br^- da ordem de 10 a 50. Nos continentes, outras substâncias orgânicas, provenientes da degradação da matéria orgânica e da queima da vegetação, provocam o enriquecimento do bromo atmosférico, que altera a razão molar Cl^-/Br^- da água do mar de 655 (± 4) para abaixo de 300 em áreas interiores (ACALÁ; CUSTODIO, 2008b). Ludström e Olin (1986) sugerem que o brometo de água meteórica foi mais facilmente sorvido por matéria orgânica morta, que o cloro. No entanto, a bioacumulação de halogênios não está uniformemente documentada na literatura científica (FUGE, 1988; REDEKER *et al.*, 2000; GONT; FELMAN; EDMUNDS, 2001; DAVIS; WHITTEMORE; FABRICA-MARTIN, 1998; ACALÁ; CUSTODIO, 2008b).

Atividades antropogênicas podem contribuir, apreciavelmente, em algumas áreas, com a concentração ambiental de bromo, a exemplo de insumos agrícolas. Fuge (1988) afirma que alguns fertilizantes potássicos podem conter quantidades significativas de bromo, enquanto Acalá e Custódio (2008b) reportam que pesticidas contendo bromo podem permanecer por muito tempo no ambiente. Hudak (2003) declara que a pecuária também é fonte de bromo através do lixiviado de resíduos animais (bovinos, equinos, suínos e caprinos).

3.3.5 Sílica

A sílica é considerada um bom indicador da interação entre a água e a rocha em águas de baixa temperatura. O intemperismo de silicatos tem, como efeito imediato, a adição

de sílica e cátions à água (APPELO; POSTMAN, 1999). Em águas naturais, distribui-se comumente numa faixa de 1 a 30 mg/L, com valor médio de 14 mg/L para águas superficiais e 17 mg/L para água subterrânea. No entanto, pode chegar à concentração de 3.400 mg/L de SiO₂, em águas com pH 11,6, presumidamente, proveniente do intemperismo de silicatos. A superfície da água do mar apresenta teor de sílica de apenas 1 mg/L, aparentemente devido ao metabolismo de organismos marinhos, como diatomáceas. Águas geotermiais podem conter altas concentrações de sílica como quartzo dissolvido ou calcedônia (HEM, 1992; HOUNSLOW, 1995).

3.3.6 Íon Lítio

O lítio é conhecido como um bom indicador do tempo de interações água-rocha em ambiente cristalino, já que não é facilmente removido da solução pela formação de minerais secundários (BEAUCAIRE *et al.*, 1999; LEMARCHAND *et al.*, 2010) e tende a permanecer no estado dissolvido, pois reações de adsorção com minerais do solo tendem a ser mais fracas que com outros elementos comuns em hidroquímica (HEM, 1992).

É um elemento comum em minerais de pegmatitos. Os mais importantes são espodumênio, amblygonita e lepidolita. Ocorre também em biotita e flogopita substituindo o magnésio. Isso implica que os minerais são as principais fontes de ambos os elementos para hidroquímica (HEM, 1992; HOUNSLOW, 1995) e por isso Li⁺ apresenta forte relação com o Mg²⁺, refletindo a influência da litologia (BEAUCAIRE *et al.*, 1999; LIU; RUDNICK, 2011).

Compostos de lítio também podem ocorrer em evaporitos e salmouras naturais, principalmente onde a contribuição continental seja significativa (HEM, 1992; BABEL; SCHREIBER, 2014), conforme será detalhado no item 3.3.7.

Valores médios de lítio em águas naturais são da ordem de µg/L, mas concentrações de poucas mg/L podem ocorrer em águas com alto teor de STD (HEM, 1992). A Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) estabelece o valor máximo permitido (VMP) de 2,5 mg/L total para todas as classes de águas doces.

3.3.7 Evaporitos

Evaporitos são rochas sedimentares formadas em ambientes de clima seco, onde o baixo aporte terrígeno e a elevada taxa de evaporação permitem a formação de uma salmoura a

partir da qual os minerais são precipitados. Ocorrem em ambientes marinhos raso ou profundo, em ambientes marginais marinhos tipo sabkha e salina ou em lagos salinos em áreas continentais, onde podem formar espessas camadas (SILVA, SCHREIBER, SANTOS, 2000).

Uma característica peculiar a todos os evaporitos é sua alta solubilidade em água, provocando o acúmulo de sais em mananciais hídricos e especialmente nos oceanos, donde a remoção ocorre, significativamente, apenas por evaporação (BABEL; SCHREIBER, 2014).

Os estudos sobre rochas evaporíticas iniciaram há mais de 130 anos com enfoque basicamente composicional ou químico, mas apenas na segunda metade do Século XX vêm sendo utilizados para o conhecimento da evolução da composição química das águas e a compreensão de paleoambientes (SILVA; SCHREIBER; SANTOS, 2000).

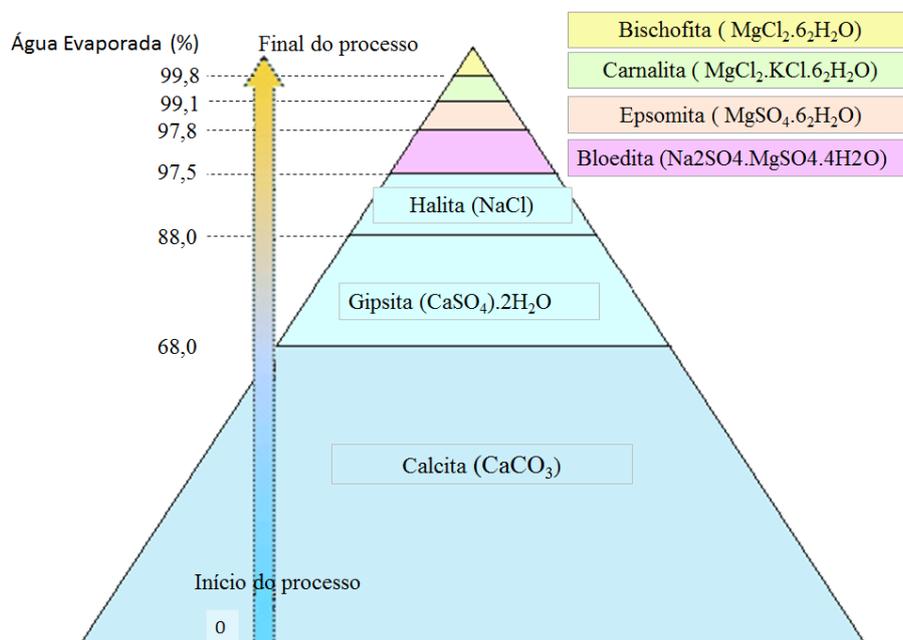
Quanto à química de salmouras, Risacher e Fritz (1991) reafirmam, baseados em Al-Droubi *et al.* (1980), o conceito de alcalinidade residual ($\text{alcalinidade}/2\text{Ca}^{2+}$), que é baseado na eletroneutralidade da água. A relação entre a composição inicial da água e a fase da precipitação da calcita e em seguida de silicatos magnesianos autigênicos (argilas) alteram a hidroquímica pela remoção desses íons, levando a ocorrência de dois pontos críticos no desenvolvimento dicotômico da química de salmouras naturais. Se, a alcalinidade $> 2\text{Ca}^{2+}$, a precipitação inicial da calcita elevará a alcalinidade na solução residual, que se tornará rica em carbonatos e pobre em cálcio, gerando uma salmoura residual de fácies alcalina e pH acima de 10. Opostamente, se alcalinidade $< 2\text{Ca}^{2+}$, a salmoura residual se tornará rica em cálcio e pobre em carbonatos, desenvolvendo salmouras de fácies neutra, com pH abaixo de 9. Em um segundo estágio, de precipitação de silicatos magnesianos, se alcalinidade da água inicial também for $> (2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+})$ a salmoura continuará o desenvolvimento em fácies alcalina. Fácies neutra ocorrerá se alcalinidade $< (2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+})$. A precipitação da dolomita tem efeito similar ao causado pela precipitação de Mg-silicatos sobre a alcalinidade. Óbvio que o conjunto mineralógico formado difere entre os dois tipos de salmouras.

Silva, Schreiber e Santos (2000) detalham a sequência de precipitação de evaporitos para água marinha. Os primeiros minerais a precipitarem são os carbonatos (normalmente calcita ou aragonita) quando a água marinha atinge uma concentração duas vezes a inicial; seguem os sulfatos (geralmente gipsita ou anidrita) que precipitam quando a salmoura atinge concentração cinco vezes a da água do mar. A precipitação da halita ocorre a uma concentração de onze a doze vezes maior que a água marinha. Normalmente é o sal mais abundante, chegando a ocupar 80 a 90% dos depósitos do mar morto (TORSHIZIAN, 2009).

Nos últimos estágios evolutivos da salmoura, em concentrações superiores a sessenta vezes à da água do mar, precipitam sais complexos de magnésio e potássio (como a carnalita, a silvita, a polialita etc.). Os sais de magnésio refletem o último estágio de formação da série evaporítica, conforme está representado na Figura 13. A carnalita ($\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) inicia sua precipitação quando o Mg^{2+} atinge a concentração de 100g/L e só após todo o K^+ ter precipitado, ocorre a formação da bischofita - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que pode conter significativa concentração de bromo. Devido à diferença de tamanho entre os dois íons, o bromo não pode substituir o cloro e acumula-se na água residual. Por ser mais solúvel, o bromo só começa a precipitar nos estágios finais de cristalização dos haloides, substituindo o Cl^- , quando o Na^+ é substituído pelo K^+ e alcança concentrações máximas nos sais de magnésio como carnalita, silvita e bischofita (ACALÁ; CUSTODIO, 2008b). Esse processo de fracionamento pode ser considerado independente da variação das temperaturas (SCHREIBER; TABAKH, 2000).

Outros minerais ainda podem ocorrer como boratos, fluoretos e compostos de lítio, cobre, ferro, arsênico e selênio, principalmente onde ocorra aporte de sólidos dissolvidos continentais (URAI, 1983; BABEL; SCHREIBER, 2014).

Figura 13- Ordem de precipitação de evaporitos na água do mar



Fonte: adaptado de Ancient Minerals (2014). Disponível em <http://www.ancientminerals.eu/index.html>. Acesso em 12/11/14.

A composição inicial da água, a temperatura (do ar e da água) e suas flutuações, o teor de matéria orgânica, as taxas de evaporação e de precipitação, a profundidade da água, a umidade relativa do ar e suas variações serão determinantes no tipo de sais complexos formados (SILVA; SCHREIBER; SANTOS, 2000). A cristalização natural é sempre politermal e não é um processo unidirecional, estando os minerais formados em constante interação com meio (BABEL; SCHREIBER, 2014). Assim, em temperaturas baixas, precipitam minerais crio-fílicos com alto grau de hidratação, como a epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), que podem sofrer dissolução parcial durante o dia. Minerais termofílicos, como a halita e a kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), precipitam preferencialmente durante o dia (SANCHEZ-MORAL *et al.*, 2003).

3.3.8 Índices climáticos

Muitos índices ambientais foram desenvolvidos em estudos climatológicos (índices de aridez, de umidade, de erosão, de termicidade, de continentalidade, de oceanidade, etc). Considerando que a salinização das águas está muitas vezes relacionada com a aridez climática, foram utilizados dois índices climáticos para compor o modelo conceitual da área de estudo, cujas formulas para os cálculos estão descritas no Capítulo 4 desta pesquisa.

O primeiro está estabelecido na Política Nacional de Controle da Desertificação (PNCD), formalizada pela Resolução CONAMA n° 238 (BRASIL, 1997). Seguindo a Agenda 21, a PNCD define a desertificação como: “A degradação de terras nas zonas áridas, semiáridas e sub-úmidas secas resultante de fatores diversos tais como as variações climáticas e as atividades humanas”, implicando comprometimento da Terra; dos solos e dos recursos hídricos; da vegetação e da biodiversidade e da qualidade de vida da população afetada.

Esta Resolução recepcionou o Plano de Ação de Combate à Desertificação - PACD, declarado pela Convenção Internacional de Controle da Desertificação e à Seca (1994) da ONU, que adota a metodologia desenvolvida por Thornthwaite (1941). As classes de variação climática da Resolução CONAMA n° 238 (BRASIL, 1997) estão descritas no Quadro 7, subordinando-se à Convenção as áreas cujos índices estejam entre 0,21 a 0,65. O segundo índice ora adotado é o Índice de Lang, que estabelece seis classes de ambiente, de acordo com a Quadro 7.

Quadro 7- Índices climáticos e padrões de classificação.

Resolução CONAMA N°		Índice de Lang*	
238/97			
Classe	Valor	Classe	Valor
Hiper-árido	0,05	Desertos	0-20
Árido	0,05 – 0,20	Árida	20-40
Semi-árido	0,21 – 0,50	Úmidas de estepes e savanas	40-60
Sub-úmido seco	0,51 – 0,65	Úmidas de bosques abertos	60-100
Sub-úmido/úmido	> 0,65	Úmidas de grandes bosques	100-160
		Hiper-úmidas com prado e tundra	>160

*Fonte: WWW. Miliarium.com/prontuário/MedioAmbiente/Atmosfera/IndicesClima.htm. Acessado em 14/05/2014.

3.4 Introdução à Lógica *Fuzzy*

A mente humana lida diariamente com conceitos subjetivos através de informações imprecisas ou aproximadas. O emprego de termos linguísticos, como alto, baixo; magro, gordo; quente, frio; velho e novo, permite a interpretação subjetiva dessas informações (KOSKO, 1993).

No entanto, a interpretação de informações imprecisas é incompatível com a lógica clássica, que admite apenas a dicotomia de verdadeiro ou falso para uma determinada hipótese. Ainda que seja possível o auxílio da teoria das probabilidades, não existe, em muitos casos, uma propriedade característica que permita uma representação numérica precisa. Esse caráter é realçado quando o universo amostral é pequeno (SILVA, 2010) e em sistemas naturais, onde estejam admitidas suas incertezas epistêmicas próprias.

Nas teorias clássicas, baseadas em lógica aristotélicas, um elemento pertence ou não pertence ao Conjunto Universo, atribuindo-se valores 0 ou 1. Em teoria *fuzzy* ou nebulosa, o princípio da dualidade é destacado; existe um grau de pertinência do elemento a um conjunto determinado, em que não há um limite bem definido. É possível que dois eventos opostos possam coexistir. O elemento pode pertencer em certo grau a um conjunto e, em outro grau, a outro conjunto (KLIR; YUAN, 1995)

Um valor lógico difuso é um valor qualquer no intervalo de 0 (absolutamente falso) a 1 (absolutamente verdadeiro). Este intervalo inclui os vários estados de verdade da hipótese investigada e reflete o grau de certeza ou verdade associado a esta hipótese - grau de pertinência (μ).

Isso significa que as variáveis podem assumir valores *fuzzificados* de forma que a verdade ou falsidade não são absolutas. Uma pertinência de 0,5 representa uma hipótese meio verdade, enquanto valores de 0,9 e 0,1 significam quase verdade e quase falso, respectivamente. Os valores que pertencem estritamente a uma classe assumem valor de pertinência 1.

A lógica *fuzzy* é, pois, uma ferramenta capaz de converter informações vagas, utilizadas em linguagem natural, para um formato numérico de fácil manipulação. Permite ainda a elaboração de várias regras para a modelagem dos problemas, tornando-os menos complexos, aferindo o controle das informações e a flexibilidade dos sistemas.

Embora a construção dos princípios *fuzzy* seja anterior (1920) e deva-se ao polonês Jan Lukasiewicz (RIGNEL; CHENCI; LUCAS, 2011), foi o iraniano Lotfi Zadeh (1965), professor de ciências da computação da Universidade da Califórnia, em Berkeley, quem introduziu, no ocidente, o conceito de conjunto difuso, nebuloso ou *fuzzy* para tratar informações de caráter impreciso ou vago em linguagem matemática.

Belquior (1997) relata dois enfoques para a formulação da teoria dos conjuntos *fuzzy*: o axiomático e o semântico. Um axioma é uma hipótese admitida como verdadeira, posto que dela se podem deduzir proposições dentro de um sistema lógico, matemático. Nas abordagens axiomáticas, uma função numérica é utilizada para modelar o conjunto *fuzzy* de modo a fornecer uma interpretação consistente para o mesmo, apesar de não evidenciar diretamente a estrutura sob esse conjunto. É necessário, entretanto, que as definições tenham suporte científico anterior.

No enfoque semântico (estudo do sentido), o significado físico dos conceitos do sistema envolvido e sua modelação através de conjuntos *fuzzy* são considerados por análise empírica. O enfoque semântico pode ainda ser dividido em normativo, quando conjectura sobre a organização do julgamento humano em uma situação específica através de conjuntos *fuzzy*; e descritivo, que é o mais empregado e investiga como de fato os julgamentos são realizados.

O conceito *fuzzy* pode representar uma situação em que, mesmo conhecendo as informações necessárias, não seja possível responder simplesmente “sim” ou “não”, e o mais apropriado seja dizer “talvez” ou “quase”, segundo a teoria das possibilidades.

Resumindo, a lógica difusa é uma lógica multivalorada, capaz de converter informações vagas, em geral descritas em uma linguagem natural, em formato numérico; ou ainda, a parte da lógica matemática dirigida ao raciocínio incerto ou aproximado.

3.4.1 Lógica *fuzzy* e geociências

Sistemas de análise baseados em matemática difusa são muito promissores no campo das ciências da natureza, incluindo as geociências. Esta visão resulta de axiomas de compreensão e extensionalidade que podem ser formulados para todas as construções teóricas. Novák (2012) destaca em sua revisão que a lógica *fuzzy* é a abordagem mais conveniente para resolver problemas relacionados a modelos de imprecisão, em circunstâncias cujo alcance da investigação material - indutiva propriamente dita – não é possível.

Limitações na utilização de informações diretas que descrevam ou qualifiquem o meio natural são situações frequentes (SILVERT, 1997). Dificuldades em distinguir um *status*, estrutura ou sistema a partir de atributos podem ser superadas com emprego da lógica *fuzzy*. Esta alternativa interpretativa parte de conjuntos ordinários abruptos (*crisp sets*) e faz proposições de inferência para qualificar sistemas: uma incondicional e outra condicional. O sistema proposto faz a conversão *fuzzy* de atributos e qualificadores probabilísticos, estima a frequência ou intensidade de distribuição dos qualificadores e desenvolve proposições com regras de inferência. O sistema permite ainda avaliar a sensibilidade condicional de alterações nos atributos, com diferentes combinações destes ou mesmo através de simulações estocásticas.

O fato é que sistemas convencionais de avaliação e descrição podem apresentar ambiguidades e imprecisões na interpretação conjunta de parâmetros, conforme destaca Silvert (2000). Uma avaliação sintética *fuzzy* possibilita inclusive incorporar variáveis subjetivas e construir índices e interpretação ambiental. Ou seja, as implementações da lógica *fuzzy* permitem que estados imprecisos possam ser tratados por dispositivos de controle. Torna possível a avaliação de conceitos não quantificáveis, através da teoria das possibilidades.

Um dos atrativos da lógica *fuzzy* é seu aspecto computacional simples. A aritmética difusa costuma ser discutida não apenas por matemáticos e suas teorias ou cientistas da computação (*e.g.* KAUFMANN; GUPTA, 1991; GIACHETTI; YOUNG, 1997; BODJANOVA, 2005), mas por todos os que delas se servem.

No campo da Geologia, por exemplo, a mecânica das rochas foi objeto de aplicação da lógica nebulosa por Grima e Verhoef (1999). Os autores desenvolveram pesquisa sobre corte de rochas e precisão na determinação de volumes de trincheiras. Os resultados indicaram equivalência aos de métodos tradicionais.

Na área de geofísica aplicada à hidrogeologia, Hsieh, Lewis e Lin (2005) investigaram a determinação da litologia dominante em sistema aquífero sedimentar clástico

para interpretação de potencial de exploração de águas subterrânea. Para tanto, desenvolveram um sistema de inferência *fuzzy*, alcançando grau de predição de cerca de 90% em profundidades entre 100 e 200 m em Taiwan.

Em metalogenia, Baars *et al.* (2003) apresentaram alguns exemplos de aplicação da possibilidade *fuzzy* para delinear quantitativamente áreas preditivas para diferentes modelos de depósitos e substâncias minerais associadas. Propuseram mapas de favorabilidade metalogenética em algumas das principais províncias geológicas brasileiras.

Bede e Fodor (2006) detiveram-se discutindo sobre que representações numéricas difusas seriam mais apropriadas para as ciências geológicas. Os autores concordaram que as representações tradicionais definidas por triângulos e trapézios seriam mais apropriadas, tanto para modelos determinísticos quanto empíricos. Tal conclusão considerou erro e incerteza inerente, advindo do cômputo em relação a ganhos na operação computacional. Isto foi extensivo mesmo a funções secundárias, em que se espera acúmulo de erro mais considerável. Na verdade, os autores até recomendaram emprego de aritmética difusa para este tipo de função em razão da simplicidade computacional.

Sistemas difusos podem ser aplicados também na priorização e avaliação de sítios contaminados, conforme mostrado por Polat, Aksoy e Unlu (2015). Estes autores desenvolveram uma metodologia baseada em lógica difusa para classificação de risco de áreas contaminadas por nitrato. O enfoque permitiu definir sítios com diferentes graus de risco para consumo de água. O sistema *fuzzy* possibilitou ainda produzir um mapa com ranking de alternativas e prioridades.

Pourjabbar *et al.* (2014) empregaram técnica de agrupamento para identificar áreas sujeitas à influência de contaminação por metais pesados oriundos de uma mina abandonada na Alemanha. Os algoritmos *fuzzy* mostraram-se uma ferramenta excelente para análise e interpretação de dados geológicos e hidrogeológicos, em que os conjuntos de dados têm uma imprecisão inerente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Tipificação do estudo

O estudo aqui empreendido teve caráter essencialmente indutivo, com natureza científica original. Partiu-se de dados particulares para o desenvolvimento de uma inferência que ampliasse o alcance do conhecimento sobre o objeto de estudo e o tema a ele associado. Prodanov e Freitas (2013) relatam que os argumentos indutivos adicionam diferentes graus de entendimento temático, elevando o conteúdo das premissas do estudo.

A investigação, quanto à finalidade foi definida como básica, com o propósito de adquirir conhecimentos novos que contribuíssem para o avanço da geociência, sem que houvesse uma aplicação prática prevista, concordando com Alves-Mazzotti e Gewandsznajder (2004). Também, neste tipo de pesquisa, a investigação possibilita acumular conhecimentos e informações que podem, eventualmente, levar a resultados acadêmicos ou a aplicações importantes.

Com base em apreciações de Lakatos e Marconi (2008) e de Fontelles *et al.* (2009), quanto ao objetivo, a pesquisa foi exploratória para que fatos e fenômenos do estudo se tornassem mais habituais às futuras investigações. Ao mesmo tempo, tratou-se de estudo explicativo, cujo intuito foi esclarecer melhor acerca de fatores determinantes da ocorrência dos fenômenos em apreciação, sendo isto uma consequência da pesquisa exploratória.

Em termos procedimentais o estudo foi baseado em investigação de campo, com exigência de suporte logístico e laboratorial. A pesquisa teve natureza observacional, sem qualquer interferência no curso do objeto analisado. Quanto à abordagem, esta foi quantitativa, para fornecer subsídio de precisão e confiabilidade ao processo de análise no estudo. Por fim, no que tange ao desenvolvimento no tempo, a investigação foi transversal (ou seccional), desenvolvida em um curto intervalo, em um determinado momento.

Na pesquisa recorreu-se à linguagem lógica, sustentada na aritmética difusa, para dar explicação científica aos objetivos definidos. Assim, quanto à especificidade metodológica, o trabalho relaciona-se à aplicação direta de uma teoria (OLIVEIRA, 2001).

4.2 Base de dados e sistema ambiental

A seleção inicial da área foi baseada no conhecimento prévio da situação local de exploração da água subterrânea e obedeceu à disponibilidade de cadastros disponíveis em órgãos federais, estaduais e prefeituras. Os pontos amostrados foram selecionados considerando a diversidade geológica e a facilidade de acesso. Foram elegidos 34 locais de amostragem de água subterrânea, além do Açude Pedra Branca como amostra superficial. O Quadro 8 sumariza os dados dos locais de amostragem, que estão detalhados no Quadro 11. No total, três campanhas foram realizadas: agosto/ 2013, dezembro/2013 e setembro/2014.

Quadro 8 - Resumo dos elementos descritivos dos pontos de amostragem hídrica.

Descrição	Tipos de poços			Açude Pedra Branca	Fontes
	<i>Tubulares</i>	<i>Cacimbas</i>	<i>Amazonas</i>		
Número	28	2	1	1	3
*Profundidade (m)	50-92	18-19	8	-	0,5-1,0
*Vazão (L/h)	500-9500	-	-	-	-
Total		31		1	3

Fonte: elaborado pela autora.

*Profundidade e vazão informadas; - dados não obtidos

Foram analisados os constituintes maiores e alguns menores da composição química das águas, correspondendo aos seguintes íons e compostos: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, nitrogênio inorgânico (NO₃⁻, NO₂⁻ e amônia total: NH₄⁺/NH₃), F⁻, Br⁻, SiO₂, Al³⁺, Li⁺, dureza total, alcalinidade (total, carbonatos (CO₃²⁻) e bicarbonatos (HCO₃⁻) e sólidos totais dissolvidos (STD). Como propriedades organolépticas foram medidas a cor aparente e a turbidez e como características físico-químicas, a condutividade elétrica (CE), o potencial hidrogeniônico (pH) e a temperatura (°C). Esses parâmetros foram selecionados visando obter a caracterização das águas estudadas e ainda as correlações com fatores ambientais ou antrópicos que podem auxiliar na interpretação das contribuições relativas aos diferentes mecanismos atuantes na salinização.

Alguns procedimentos analíticos foram efetuados em campo através do emprego de eletrodos específicos: WTW-LF 92, modelo tetraCon 96 para condutividade elétrica (CE) e temperatura (°C), e eletrodo Mettler Toledo SevenCo para potencial hidrogeniônico (pH). Nos procedimentos de amostragem, foram utilizadas garrafas coletoras de polietileno. A limpeza dos frascos e a coleta das amostras seguiram os protocolos estabelecidos pelo manual da ANA/CETESB (BRASIL, 2011).

No Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física, as amostras foram analisadas de acordo com metodologias recomendadas por APHA (2012), ou através de sachês reagentes da marca Hexis disponibilizados para leitura em espectrofotômetro, no caso, da marca Hach DR 3900. A dureza total e o cálcio (Ca^{2+}) foram determinados pelo método titulométrico por complexometria com EDTA-sal dissódico e a dureza ao magnésio (Mg^{2+}) obtida pela diferença entre as duas (dureza total - dureza ao cálcio). O cloreto foi determinado pelo método argentométrico. Sódio, potássio e lítio foram medidos pelo método fotométrico por emissão de chama, em fotômetro da marca Digmed DM – 62. Carbonatos e bicarbonatos, integrantes da alcalinidade total, foram determinados por titulação com HCl. O sulfato foi analisado por meio de precipitação com cloreto de bário; o flúor mensurado através do método *SPANDS*; brometo pelo método colorimétrico do vermelho fenol; o alumínio, pelo método do eriocromo cianina R; a sílica, determinada pelo método do molibdossilicato. Para os nitrogenados (amônia, nitrito e nitrato) utilizaram-se sachês de reagentes da Hexis. O Quadro 9 apresenta um resumo dos métodos utilizados para a determinação do conteúdo hidroquímico das amostras. Os resultados foram obtidos em mg/L, exceto pH, temperatura, condutividade elétrica e alcalinidade e dureza, dadas também em mg de CaCO_3/L e mg/L.

Os sólidos totais dissolvidos (STD) foram calculados com base na metodologia de Hounslow (1995), que recomenda o somatório das massas dos íons, de acordo com a equação 1, cujo resultado é expresso em mg/L.

$$[(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{F}^- + \text{SiO}_2 - \text{HCO}_3^-) \times 0,508] \quad (1)$$

Quadro 9 - Parâmetros analisados e respectivos métodos analíticos.

Método Fotométrico por emissão de chama (mg/L)	
Sódio	
Potássio	
Lítio	
Método Titulométrico (mg/L)	
Cloreto	Argentométrico
Dureza	Complexometria com EDTA-sal dissódico
Cálcio	Complexometria com EDTA-sal dissódico
Magnésio	Diferença entre as durezas
Alcalinidade (carbonato e bicarbonato)	Neutralização ácido/base com HCl
Método de Espectrocolorimetria (mg/L)	
Sílica	Molibdossilicato
Nitrito	Diazotização
Nitrato	Redução do cádmio adaptado
Amônia	Nesslerização
Sulfato	Cloreto de bário
Alumínio	Eriocromo cianina R
Fluoretos	Spands
Brometos	Vermelho fenol
Método Potenciométrico	
Potencial Hidrogeniônico (pH)	
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$ ou mS/cm)	
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	
Outros (mg/L)	
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	Σ de íons

Fonte: elaborado pela autora.

A análise de razões iônicas (massa, molar ou equivalentes) foi utilizada para determinar o mecanismo dominante no conteúdo iônico das águas amostradas. Adotaram-se as proposições de interpretação de Tellam, Lloyd, Walters (1986), Hem (1989), Housnlow (1995), Beaucaire *et al.* (1999), Appelo e Postma, (1999), Vengosh (2003), Krimissa, (2004), Naseem, Hamza e Bashir (2010) entre outros, conforme descrito no capítulo 3 desta pesquisa. O resumo das razões utilizadas e as respectivas interpretações sugeridas estão disponíveis no Quadro 10. Todas as informações obtidas foram analisadas através de mapeamento com número *fuzzy* triangular.

Quadro 10- Sumário de razões utilizadas em meq/L.

	Razões	Valores	Inferência
a		>10	Intemperismo de carbonatos
	$\frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	> 5 e < 10	Ambíguo
		< 5	Intemperismo de silicatos
a		< 1	Trocas catiônicas
	$\frac{SiO_2}{Na^+ + K^+ - Cl^-}$	> 1 e < 2	Intemperismo da albita
		> 2	Minerais ferromagnesiano
a		> 0, 2 e < 0,8	Intemperismo de plagioclásio possível
	$\frac{Na^+ + K^+ - Cl^-}{Na^+ + K^+ - Cl^- + Ca^{2+}}$	< 0,2 ou > 0, 8	Intemperismo de plagioclásio improvável
a		> 0, 5	Outras fontes de Na ⁺ que não halita: albita, troca iônica
		= 0,5	Halita em solução
	$\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$	< 0,5 STD > 500	Abrandamento reverso, água do mar
		< 0,5 STD < 500 > 50	Erro analítico
		< 0,5 STD < 50	Água de chuva
a		$\frac{HCO_3^-}{SiO_2} > 10$	Intemperismo de carbonatos
		= 0,5	Intemperismo da dolomita
		< 0,5	Intemperismo de calcário dolomítico
	$\frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}}$	> 0,5	Dissolução da dolomita, precipitação da calcita ou água do mar
		$\frac{HCO_3^-}{SiO_2} < 5$	Intemperismo de silicatos
		> 0,5	Minerais ferromagnesianos
		< 0,5	Intemperismo granítico
a		= 0,5	Dissolução da gipsita
		< 0,5 pH < 5,5	Oxidação da pirita
	$\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$	< 0,5 pH neutro	Remoção de cálcio – trocas iônicas
		> 0,5	Outras fontes de Ca ⁺² que não gipsita: carbonatos ou silicatos

	Razões	Valores	Inferência
a		> 0,8 STD > 500	Água do mar, salmoura ou evaporitos
	$\frac{Cl^-}{\sum \hat{anions}}$	> 0,8 STD < 100	Água de chuva
		< 0,8	Intemperismo de rocha
a		> 0,8	Intemperismo de silicato ou carbonato
	$\frac{HCO_3^-}{\sum \hat{anions}}$	< 0,8 e sulfato alto	Dissolução da gipsita
		< 0,8 e sulfato baixo	Água do mar ou salmoura
b		> 1,4	Trocas iônicas normais, lixiviado mineral
c			
d		> 1 e < 1,4	Água em fluxo subsuperficial
	$\frac{Na^+}{Cl^-}$	< 1	Trocas reversas, tempo de residência longo o suficiente para estabelecer equilíbrio com aluminossilicatos secundários
a		= 1	Halita em solução
e		0,86 – 1,0	Precipitação de origem marinha
b		< 0	Trocas normais
	$\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+} - SO_4^{2-} - HCO_3^-}{Cl^-}$	> 0	Trocas reversas
		< 0	Subsaturado em calcita
	Índice de Langelier	= 0	Saturado
		> 0	Supersaturado em calcita

Fonte: baseada em Hounslow^a (1995), Tellam, Lloyd e Wallters (1986)^b, Beaucaire et al. (1999)^c, Krimissa, (2004)^d, Appelo e Postma, (1999)^e.

Na campanha de dezembro/2013 foi coletada, para análise laboratorial, uma amostra da crosta salina formada por evaporação em baixio topográfico, em Quixadá-CE (coordenadas 4°59'45,8"S e 38°59'34,2"W). O procedimento almejou caracterizar a área e avaliar as possíveis fontes de sais para as águas subterrâneas, através da infiltração de salmouras. Por tratar-se de fácies mineralógica representante de eventos de acumulação recorrentes, considerou-se suficiente apenas uma amostragem.

A amostra foi dividida e estudada através de duas metodologias. Na primeira, com a amostra em estado natural, foi feita a separação dos cristais de sal do material detrítico grosseiro (minerais clásticos e fragmentos orgânicos) com lupa modelo microscopy SB digital.

No segundo ensaio, após sofrer maceração, o conteúdo salino foi removido da matriz do sedimento através de dissolução por 24 horas em água bidestilada.

Seguiu-se um processo de sifonamento e filtração mecânica da fase líquida para remoção de material particulado de fundo e do sobrenadante. A solução resultante foi submetida à centrifugação em equipamento da marca Excelsa II, modelo 206 BL por 20 minutos, em 3000 rpm. O sólido obtido desse processo foi, juntamente com a fase líquida, evaporado em estufa com termostato da marca Med Clave (modelo 3), a 50°C por 72 horas. A suíte mineralógica precipitada foi identificada opticamente, a vista desarmada, com lupa microscopy SB digital e com microscópio Zeiss-Stemi 2000-C. Foi fotografada com câmera para microscopia Fujitsu, utilizando o *software Power Link*.

Ambas as amostras, em estado natural e dissolvida (material sólido resultante da centrifugação e material evaporado), tiveram os conteúdos identificados através de difratometria de raio-X, enquanto imagens e mapas de fases químicas foram construídos ao MEV. Esses equipamentos estão instalados no Departamento de Física da UFC, e pertencem respectivamente ao Laboratório de raios-X da Física e à Central Analítica da UFC.

O ambiente litológico foi reconhecido através de pesquisas bibliográficas prévias e levantamento de campo dos afloramentos circunjacentes aos pontos de amostragem hídrica. Foram coletadas 14 amostras de rochas, visando a auxiliar na identificação de tipos petrográficos e de minerais que possibilitassem inferir transferências de massa entre a água e a rocha. Mapas e relatórios do Serviço geológico do Brasil-CPRM foram utilizados. Dentre eles o Mapa geológico da Folha Quixeramobim SB.24-V-D-III. Escala 1:100.000 (ALMEIDA, PARENTE; ARTHAUD, 2008) e Mapa geológico do Estado do Ceará. Escala 1:500.000 (CAVALCANTE *et al.*, 2003).

Embora não conste especificamente dos objetivos desta pesquisa, alguns estudos climatológicos foram efetuados no intuito de construir um modelo conceitual para a área. Esses dados são relevantes na caracterização e na avaliação dos múltiplos fatores que podem influenciar na salinização das águas, a exemplo de evaporação e recarga. Quatro estações meteorológicas foram identificadas nas imediações da área de estudo. As séries históricas correspondentes, disponibilizadas pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME, 2014 (CEARÁ, 2014), variaram em escala temporal. A estação de Juatama é a mais antiga, com dados acumulados de 1974 a 2011. As demais estações são de Pedra Branca, de Tapuiará e de Uruquê, que registram dados pluviométricos de 1991 a 2014, de 2000 a 2013 e de 1988 a 2013, respectivamente. Foram adotadas temperaturas médias

mensais calculadas pela FUNCEME (CEARÁ, 2014). De posse dos dados, foram avaliados os balanços hídricos referentes às quatro estações meteorológicas, utilizando a fórmula de Thornthwaite (Equação 2), na estimativa da disponibilidade hídrica para recarga dos aquíferos e a consequente renovação e mistura de águas. A fórmula é baseada no volume precipitado e na temperatura, fornecendo a evapotranspiração potencial.

$$ETP = 16 (10.T/I)^a K \quad (2)$$

Em que: T é a temperatura média mensal (°C), I o índice térmico, K um fator de correção que depende da latitude e **a** é obtido em função de I

O índice térmico I é calculado a partir da fórmula:

$$I = \sum_{i=1}^{12} (I_i) \quad (3)$$

Em que *i* é o mês, e:

$$I_i = (T_i/5)^{1,5} \quad (4)$$

O somatório dos índices térmicos mensais (*i*) para cada mês do ano dará o índice térmico anual (I). As planilhas de cálculo constam do Apêndice A.

Sabendo que as reservas de água do solo variam em razão do tipo de solo, adotou-se o valor de 100 mm, sugerido por Castany (1975) como uma boa média.

Para o cômputo de índices climáticos foram empregados o Índice de Aridez de Lang (IA) e o Índice de Aridez, recomendado pela Resolução CONAMA n° 238 (BRASIL, 1997), que estabelece a Política Nacional de Controle da Desertificação. O IA de Lang é determinado pelo quociente entre a precipitação média anual (mm) e a temperatura média anual (°C) – Equação 5. A Resolução CONAMA n° 238 (BRASIL, 1997) define o grau de aridez de uma região como dependente da razão entre o total anual das médias de precipitação pluviométrica (PPT) e a média da perda anual máxima possível de água por evapotranspiração (ETP) – Equação 6.

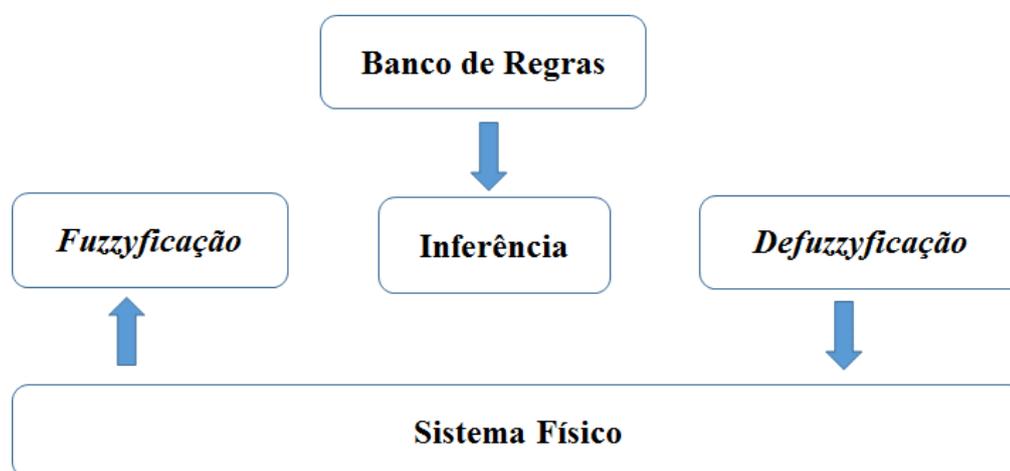
$$IA_{Lang} = PPT / Tm \quad (5)$$

$$IA_{CONAMA} = PPT / ETP \quad (6)$$

4.3 Lógica *Fuzzy*

Os fundamentos da aritmética *fuzzy* foram aplicados ao estudo das correlações iônicas pela abordagem do Índice de concordância *fuzzy* (I_{CF}). As etapas de execução estão resumidas na Figura 14.

Figura 14- Sistema de inferência *Fuzzy*.



Fonte: adaptado de Kosko (1993).

Os componentes do sistema consistiram em:

a. **definição das variáveis *fuzzy* de entrada e de saída:** forma e valores das variáveis, englobando a análise do problema, definição das variáveis e criação das regiões. Nessa etapa, o conjunto de dados hidrogeoquímicos foi separado segundo a data da coleta e a unidade geológica a que pertencem.

Em razão de sua simplicidade, foi aqui adotado como função de pertinência, o número difuso triangular (NFT), (KAUFMANN; GUPTA, 1991, KLIR; YUAN, 1995). Nesta forma, foram admitidos três valores: mínimo (mín. $\rightarrow \mu = 0$), máximo (máx. $\rightarrow \mu = 0$) e mais provável (mpv. $\rightarrow \mu = 1$), correspondendo à média (Figura 15). A adoção deste parâmetro estatístico baseou-se na afirmação de McBean e Rovers (1998), de que a maioria dos fenômenos ambientais, quando analisados em sua distribuição estatística, tende a mostrar calda alongada à direita, cuja

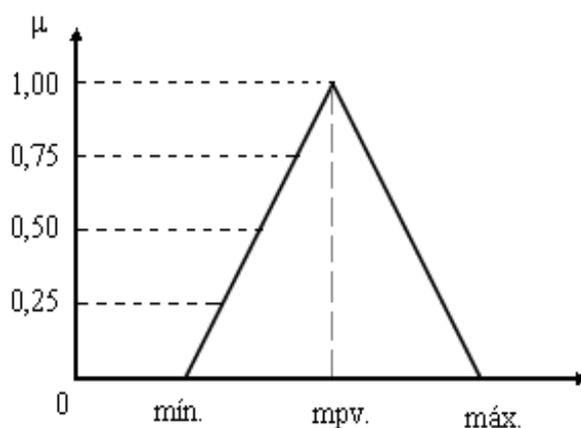
média aritmética permanece com parâmetro mais representativo do valor central do fenômeno ambiental.

O conjunto de razões hidrogeoquímicas foi tratado dentro da teoria dos números difusos, gerando um conjunto *fuzzy* A, expresso como um conjunto de pares ordenados, segundo a Equação 7.

$$A = \{(x, \mu_A(x)) \mid x \in X\} \quad (7)$$

Em que: $\mu_A(x)$ = função de pertinência, e X = Universo

Figura 15 – Número fuzzy triangular

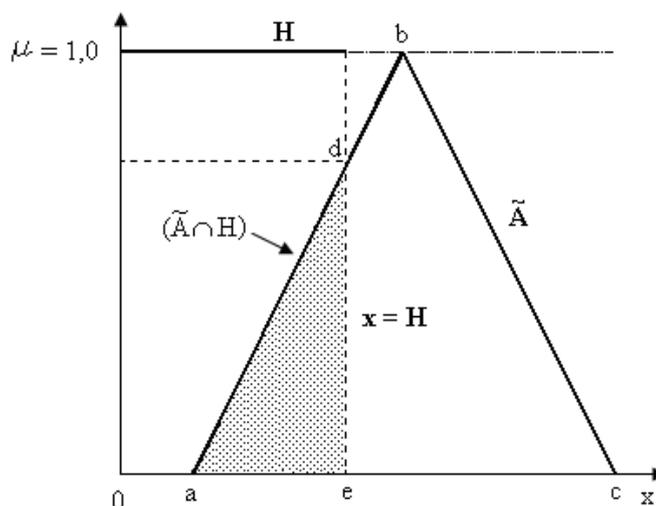


Fonte: elaborado pela autora

b. **regras fuzzy:** foram relacionadas a números abruptos, definidos pelas razões hidrogeoquímicas adotadas nesse trabalho (Quadro 10). Nessa etapa avaliou-se o antecedente e aplicou-se o resultado ao consequente, mediante a adoção de raciocínio do tipo: se *condição*, então *conclusão*.

A aplicação das regras gerou o Índice de concordância *fuzzy* (I_{CF}). A concordância de números *fuzzy* é uma análise da razão das áreas de interseção entre dois números difusos (\tilde{A} e \tilde{H}), ou entre um difuso e um não difuso (\tilde{A} e H) (KAUFMANN; GUPTA, 1991). No último caso, assumido no presente estudo, o número não difuso (x) pode ser contínuo em um intervalo definido à esquerda ou à direita, conforme $x \leq H$ ou $x \geq H$, respectivamente. Para efeito do presente estudo, tratou-se de mapear os achados, para a consequente inferência. A Figura 16 mostra a concordância entre um número *fuzzy* e outro não *fuzzy* contínuo à esquerda.

Figura 16 - Índice de concordância fuzzy (ICF) entre um número difuso (\tilde{A}) e outro não difuso (H).



Fonte: adaptado de Kaufmann e Gupta (1991).

A definição do índice de concordância *fuzzy* (I_{CF}) é dada pela expressão da Equação 8. Com base na figura anterior, o valor de I_{CF} é dado pela Equação 9.

$$I_{CF}(\tilde{A}, H) = \left[\frac{(\text{Área } \tilde{A} \cap H)}{(\text{Área } \tilde{A})} \right] \in [0, 1] \quad (8)$$

$$I_{CF}(\tilde{A}, H) = \frac{\text{Área } \Delta ade}{\text{Área } \Delta abc} \quad (9)$$

c. técnicas de *defuzzificação*: nessa etapa as regiões *fuzzy* resultantes são convertidas em valores aceitáveis pelo sistema; ou seja, a interpretação do I_{CF} , fornecida pelo cômputo das áreas geradas, serve de base para a inferência. A partir dela, foi possível conhecer o resultado, a informação *defuzzificada*, que propiciou a interpretação das razões hidrogeoquímicas e consequentemente dos processos e mecanismos de salinização atuantes.

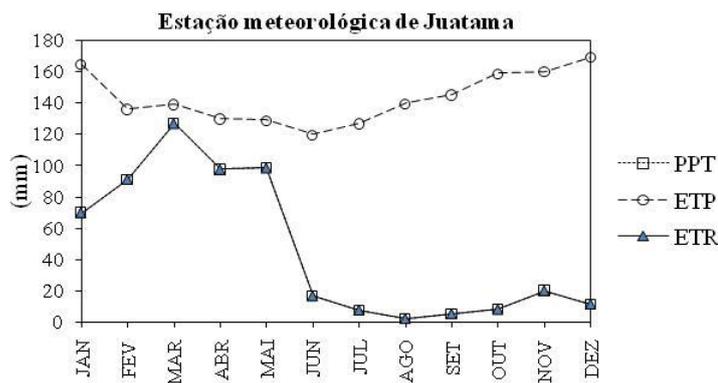
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Balanço hídrico e índices ambientais

O estudo ora apresentado auxilia na caracterização da área, porém não constitui parte dos objetivos desta pesquisa, posto que não determinam a origem dos sais. No entanto, contribuem indiretamente por processos de magnificação ou diluição da concentração destes sais na água.

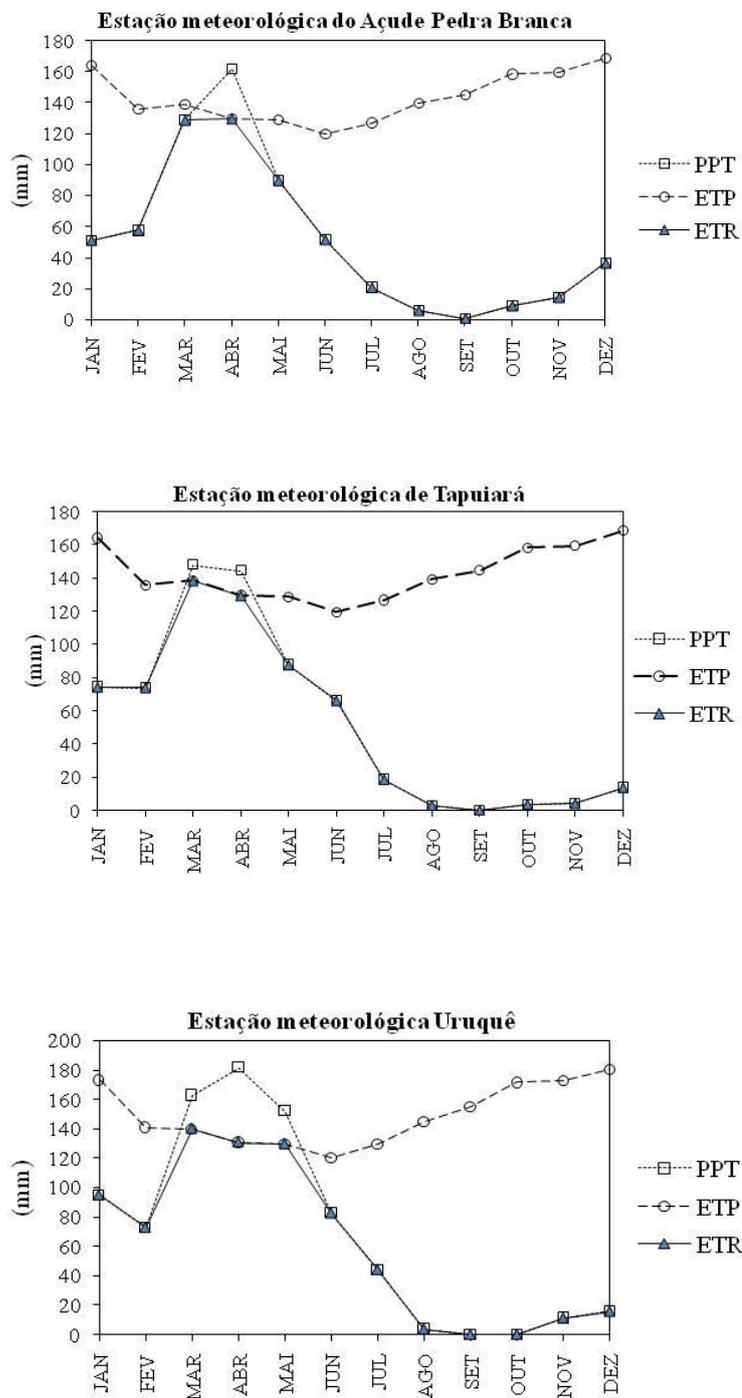
A recarga dos aquíferos atuam na renovação das reservas hídricas, ocasionando a diluição de soluções salinas e favorecendo a circulação das águas subterrâneas. Aplicando o método de Thornthwaite aos dados obtidos nas quatro estações meteorológicas situadas na área de entorno dos pontos amostrados, foi avaliado o balanço hídrico e estimada a variação das reservas de água. Baseados no banco de dados da FUNCEME (CEARÁ, 2014), os cálculos indicam que não ocorre, em média, recarga anual dos aquíferos, embora haja pequenos excedentes, 95,6; 24,3 e 31,9 mm, variando de março a maio nas estações de Uruquê, Tapuiará e Pedra Branca, respectivamente. Na estação de Juatama, a média anual da série histórica, mostra-se em déficit, conforme representado na Figura 17.

Figura 17 - Balanço hídrico para as estações meteorológicas situadas na área de entorno dos pontos amostrados.



(continuação)

Figura 17 - Balanço hídrico para as estações meteorológicas situadas na área de entorno dos pontos amostrados.



Fonte: elaborado pela autora, baseado nos dados de Ceará (2014)

PPT: precipitação média mensal; ETP: evapotranspiração potencial; ETR: evapotranspiração real.

A estimativa do balanço hídrico sugere que, em geral, quase toda a água precipitada é evapotranspirada ou fica retida no solo, assumindo-se o valor médio de 100 mm para as reservas máximas de água retida (CASTANY, 1975; VASCONCELOS, 1994). Somente em anos de precipitação acima da média, quando a capacidade de retenção do solo é alcançada (100 mm), a recarga subterrânea pode acontecer. Os cálculos estão apresentados no Apêndice A. As médias pluviométricas anuais foram, de forma geral, inversamente proporcionais à mineralização das águas subterrâneas, conforme discutido no item 5.3.2.

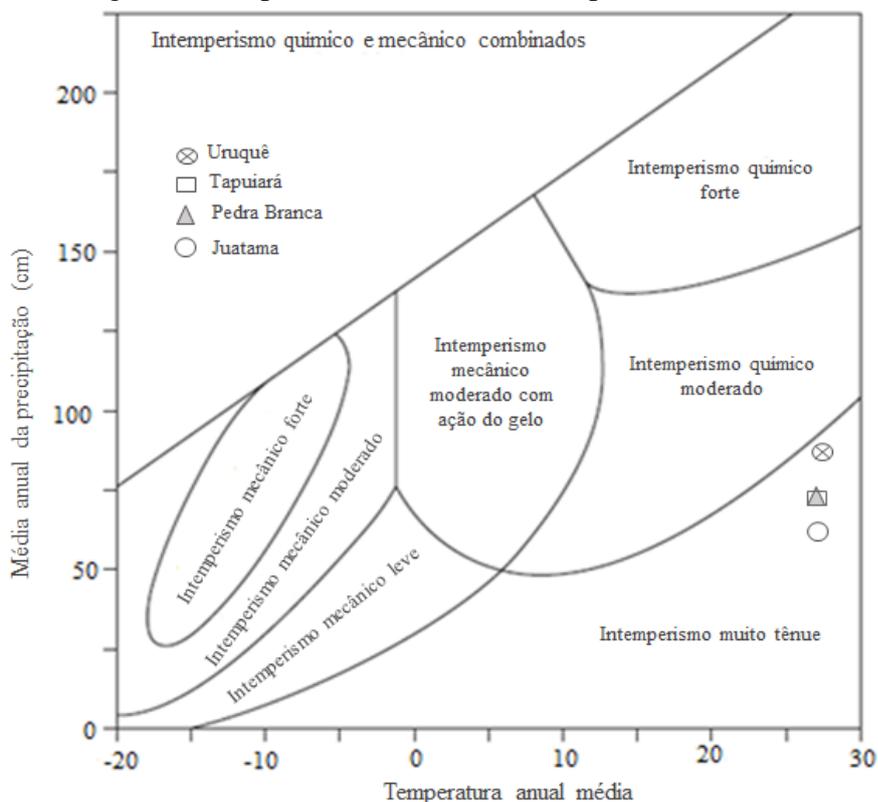
As condições de aridez do ambiente também afetam a disponibilidade da água para compor reservas. A elevação das taxas de evaporação pode concentrar soluções diluídas, ocasionando a formação de salmouras que podem afetar a química das águas superficiais e subterrâneas. O Índice de Lang, estima a eficiência da precipitação em relação à temperatura, com resultados entre 30,25 e 20,70 em Uruquê e Juatama, respectivamente. As regiões de Pedra Branca e Tapuiará apresentaram índices muito semelhantes, de 23,37 e 23,78, respectivamente. A área enquadra-se como árida, ressaltando que a localidade de Juatama está quase no limite para regiões desérticas ($IA \text{ Lang} \leq 20$).

A estimativa dos Índices de Aridez pela Resolução CONAMA nº 238 (BRASIL, 1997), classificou a área de estudo como semiárida. O índice variou de 0,32 (em Juatama) a 0,46 (em Uruquê), com valores intermediários de Pedra Branca e Tapuiará coincidindo em 0,37. O distrito de Uruquê obteve índice próximo ao limite de clima sub-úmido seco (0,51). Esses dados colocam os sítios deste estudo dentro das áreas de aplicação da Política Nacional de Controle da Desertificação, que estabelece o intervalo de 0,21 a 0,65 (classes semiárido a sub-úmido seco).

As condições climáticas também irão determinar a intensidade e o tipo de intemperismo atuante. Esses fatores podem influenciar na disponibilidade de íons que, lixiviados, irão compor a salinidade das águas. A Figura 18 mostra que, para as condições climáticas vigentes na atualidade, o tipo de intemperismo dominante e a taxa de intemperismo atuante na área correspondem a modalidade muito tênue. Destaca-se, entretanto, que essas são condições reinantes em superfície, influentes nos processos pedogenéticos e/ou morfogenéticos, dependendo do gradiente topográfico. As altas temperaturas que inicialmente tendem a favorecer reações químicas como hidratação e hidrólise, favorecem também a evaporação, limitando a disponibilidade hídrica e conseqüentemente a ação do intemperismo. As condições em aquífero são diferentes, posto que, estando o meio saturado, não há restrição

de água. Ressalta-se ainda que o intemperismo das rochas é um processo que age por longos períodos de tempo e em condições, por vezes, muito diferentes das atuais.

Figura 18 - Tipo e intensidade de intemperismo atuante.



Fonte: adaptado de Huggett (2007).

5.2 Crosta salina

No semiárido do Sertão Central do Ceará, em locais onde aflora o embasamento, é comum a ocorrência de baixios topográficos semiconfinados a confinados, de extensão métrica a decamétrica, onde a água se acumula em lâminas rasas, durante o período chuvoso, sobre um substrato de baixa permeabilidade. Na estiagem, a evaporação completa dessas acumulações, por anos sucessivos, provoca a formação de crosta salina. Os processos sucedidos nesses corpos hídricos guardam alguma semelhança com aqueles de *salares* ou *lagos de playa* ocorrentes em bacias endorreicas em regiões desérticas, supridos por águas pluviais, águas de wadi ou por afloramento do lençol freático (MENDES, 1984; RISACHER; FRITZ, 1991; COUDRAIN *et al.*, 2001).

Nas amostras recolhidas, para estudo em um desses baixios localizado na área de pesquisa, verificou-se que o sal ocorria como cimento entre os minerais clásticos da superfície do solo, formando uma crosta com espessura inferior a 1 cm. Ao exame em difratômetro de

raios-X, observou-se a presença de halita, gipsita e carbonatos dolomíticos, além de albita e outros silicatos que ocorrem como clastos.

Colocados em solução e depois recristalizados, os minerais neoformados foram analisados por microscopia ótica, MEV e difração de raios-X. No conteúdo mineralógico formado predominou a halita, seguida pela gipsita. Esta ocorreu como grânulos, inclusos ou não em cristais euédricos de halita (Figuras 19 e 20) com hábito em tremonha (Figura 19). Sais de magnésio, possivelmente a bischofita ou outros de composição complexa também ocorreram. Carbonatos foram raros. O mapa de fases químicas (Figura 21) mostra em cores a área ocupada pelo elemento químico respectivo, previamente selecionado, ficando em preto os sítios de ausência do mesmo. Já os espectros composicionais (Figura 22) revelam a ocorrência e a abundância relativa de elementos químicos em cada ponto de sondagem. O arranjo dos minerais, observados ao MEV com seus respectivos espectros composicionais e mapas de fases químicas (Figuras 20, 21 e 22), expõe a disposição de cristalização dos minerais, ocorrida na ordem previsível de precipitação de minerais evaporíticos (SILVA, SCHREIBER, SANTOS, 2001), com a gipsita precipitando antes da halita e sais de magnésio ocorrendo como produto final da precipitação, depositados sobre os demais minerais, evidente na Figura 22.

Figura 19 - Sais sob microscópio ótico.

a. Halita e gipsita precipitada



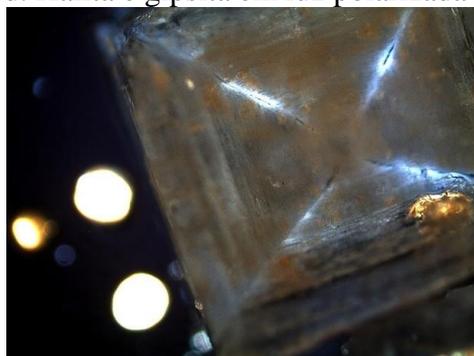
b. Halita com inclusões de gipsita (4x)



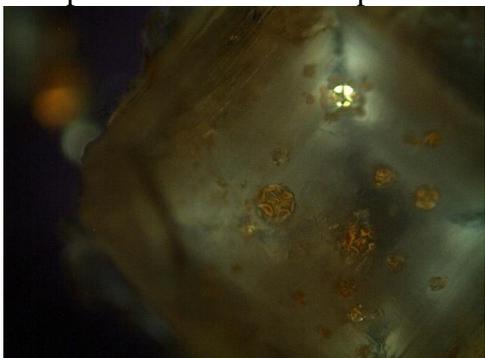
c. Halita com inclusões variadas (4x)



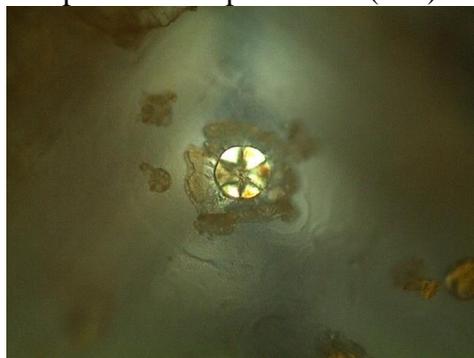
d. Halita e gipsita em luz polarizada (4x)



e. Gipsita em halita em luz polarizada (4x)



f. Gipsita em luz polarizada (10x)



g. Gipsita (40x)



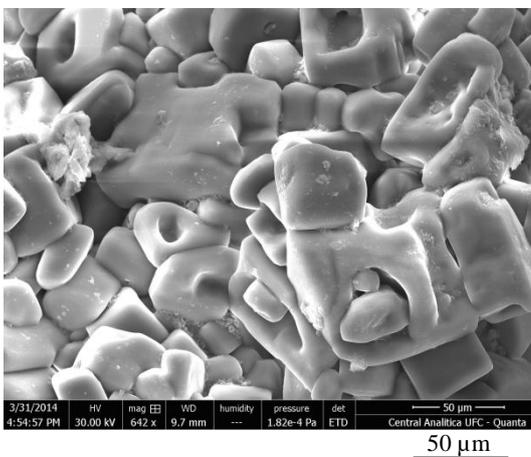
h. Gipsita em luz polarizada (40x)



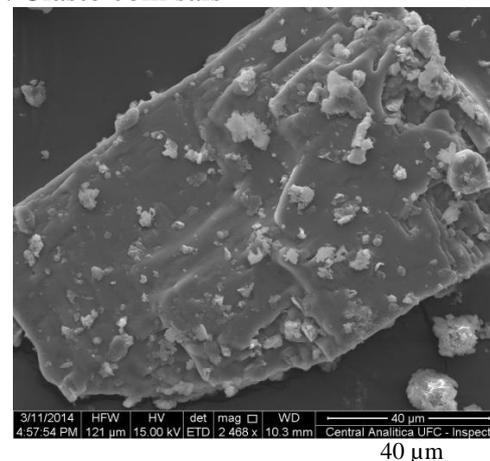
Fonte: elaborado pela autora

Figura 20 – Minerais sob Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

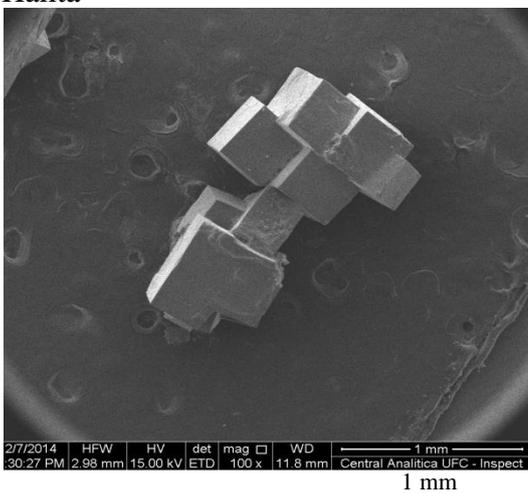
a. Minerais clásticos com cimento salino



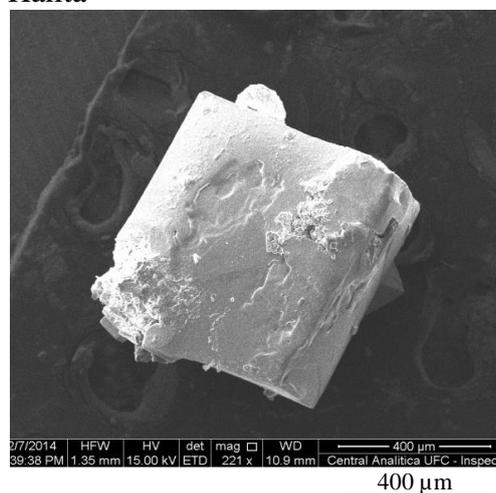
b. Clasto com sais



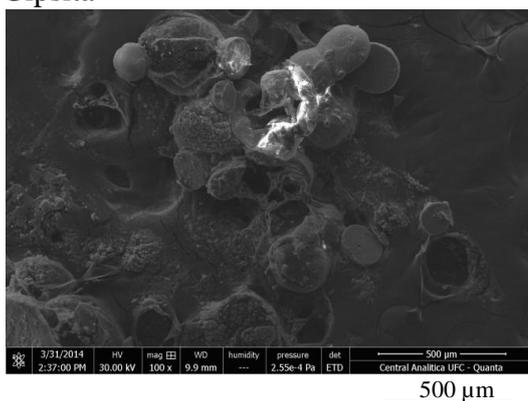
c. Halita



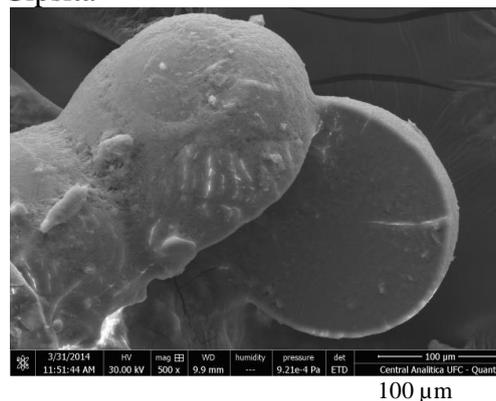
d. Halita



d. Gipsita



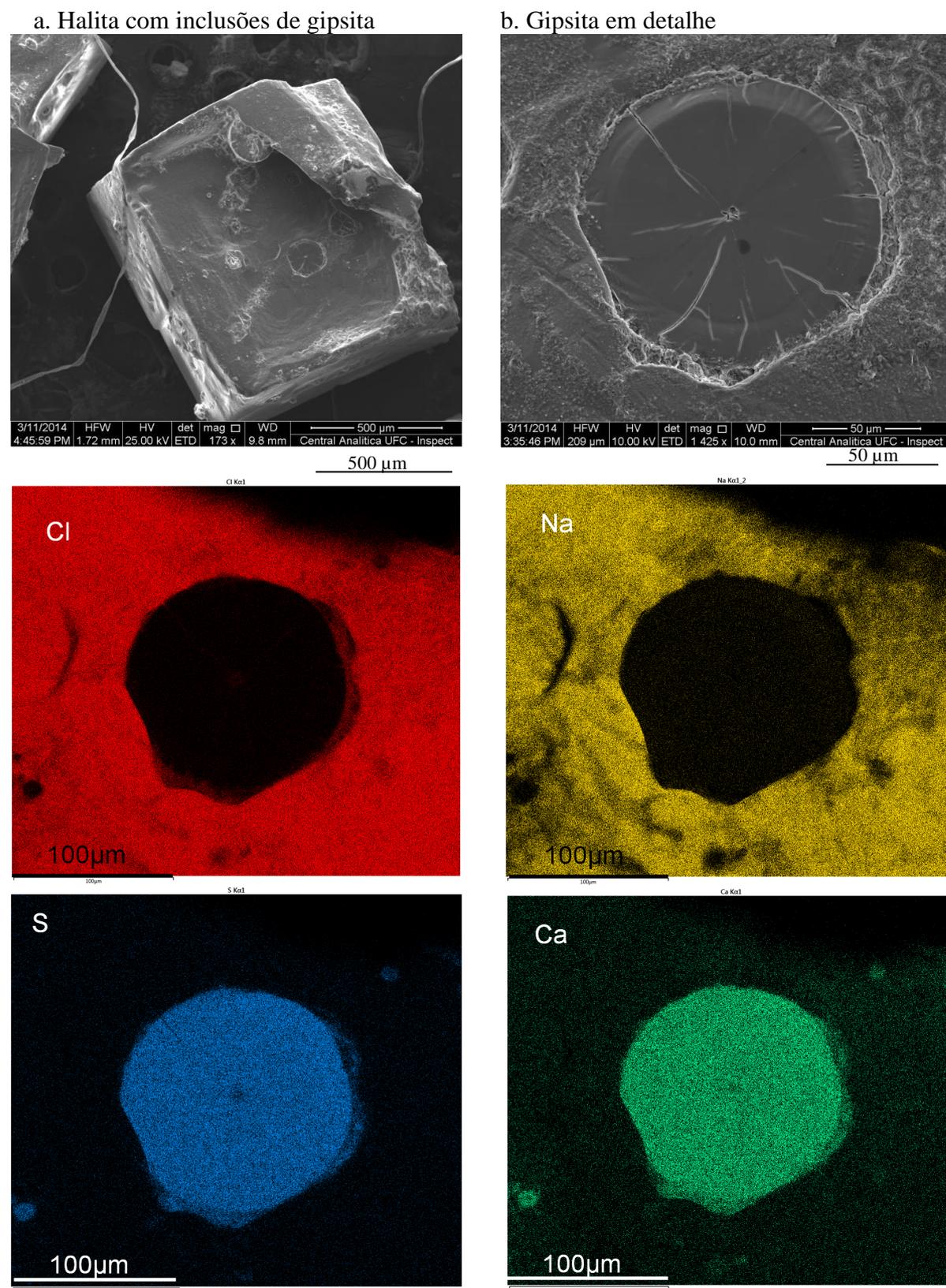
f. Gipsita



Fonte: elaborado pela autora

As imagens a e b correspondem a crosta salina com amostra *in natura*.

Figura 21 - Mapas de fases químicas dos cristais, elaborados ao MEV.



Fonte: elaborado pela autora.

O conjunto mineralógico observado na crosta salina reflete a composição química da água inicial, os processos hidrogeoquímicos, a baixa umidade relativa do ar e a temperatura ambiente elevada. Embora a composição da água inicial não seja conhecida, a pequena ocorrência de carbonatos pode ser explicada pela chamada “dicotomia fundamental” na evolução natural de salmouras, em que a formação de fácies neutra ou alcalina é controlada pela composição inicial da água e pelos minerais inicialmente precipitados. Infere-se que a evolução da salmoura ocorreu em fácies neutra, onde o íon cálcio prevaleceu sobre o carbonato e o pH ficou abaixo de 9.

Essas pequenas ocorrências de minerais evaporíticos, por sua relativa insignificância, não são suficientes para explicar as altas salinidades da maioria das águas da região. A alta solubilidade do cloreto associada à baixa infiltração (recarga) e ao elevado escoamento superficial, característico de terrenos do embasamento, provoca o carreamento da maior parte do cloreto depositado no solo para os recursos hídricos superficiais (ÖBERG, 2002; GRAEDEL; KEENE, 1996).

É importante ressaltar que os dados obtidos neste ensaio refletem parcialmente a composição química e mineralógica original do cimento na superfície do solo, pois subordinam-se aos coeficientes de dissolução dos minerais, maior para haloides e sulfatos, que para carbonatos. Além disso, a mineralogia depende das condições ambientais (gradiente térmico, umidade, atividade biológica e outros fatores).

5.3 Mecanismos de salinização das águas

Os dados geográficos, geológicos e hidrogeológicos dos pontos de amostragem hídrica investigados neste trabalho estão sumarizados no Quadro 11. As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os dados hidrogeoquímicos em mg/L, exceto pH; CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), dureza e alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$), turbidez (uT), cor aparente (uH) e sílica ($\text{mg SiO}_2/\text{L}$). No Apêndice B são apresentadas as coordenadas das amostras litológicas.

Maior enfoque será dado aos pontos encravados em rochas anisotrópicas, concernentes ao escopo do estudo. As Unidades Acopiara e Juatama apresentaram melhores condições de interpretação em função do universo amostral mais extenso que o do Batólito Rio Quixeramobim e por isso foram melhor detalhadas.

Quadro 11- Localização e características dos recursos hídricos amostrados.

Amostra	Logradouro	Latitude	Longitude	Un. geológica	Prof. (m)	Vazão (L/h)
P1	As. comunitária Liberdade	4°58'49,9"	38°56'03,8"	Acopiara	70	800
P2	Faz. Liberdade	4°59'03,5"	38°55'55,2"	Acopiara	62	4.200
P3	Faz. Santo Antônio	4°59'28,1"	38°55'16,2"	Acopiara	-	-
P4	As. comunitária Mulungu-Jurema	5°00'36,7"	38°52'00,9"	Acopiara	55	9.500
P5	Novo contrato – poço do Riacho	5°02'24,4"	38°48'52,5"	Cob. Cenozoica	104	1.650
P6	Novo contrato - Dominguinhas	5°02'25,9"	38°48'42,1"	Cob. Cenozoica	92	900
P7	Novo contrato - Casa de bomba	5°02'30,3"	38°48'45,7"	Cob. Cenozoica	108	3.000
P8	Faz. Lagoa do Feijão	5°01'51,1"	38°51'30,1"	Acopiara	80	-
A9	Açude Pedra Branca	5°04'04,9"	38°49'11,6"	-	-	-
P10	Faz. São Sebastião	4°59'14,2"	38°54'36,5"	Acopiara	60	2.300
P11	As. comunitária Sítios Novos	5°04'29,7"	39°04'17,0"	Juatama	55	-
P12	Faz. Ouro Preto	5°04'27,6"	39°05'32,5"	Juatama	19	1.600
C13	Faz. Ouro Preto	5°04'25,2"	39°05'28,5"	Juatama	-	-
Am14	Faz. Garrafão	5°05'24,8"	39°05'57,8"	Juatama	8	-
P15	Faz. Bom Sucesso	5°06'24,0"	39°07'49,0"	Juatama	-	-
P16	Faz. Vaca Morta	5°10'33,1"	39°09'14,1"	Batólito	65	5.000
P17	Faz. Corcovado	5°09'40,0"	39°10'50,6"	Batólito	-	-
P18	Placas de Uruquê	5°08'06,3"	39°11'00,5"	Juatama	-	-
P19	Assoc. Comunitária Sussuí	5°08'01,2"	39°01'05,8"	Acopiara	65	2.500
P20	Faz. Berro Forte	5°08'03,9"	39°00'38,2"	Acopiara	91	1.000
F21	Fonte do Açudinho	5°04'01,1"	39°05'45,5"	Juatama	0,8	-
P22	Faz. Caraúbas	5°04'53,9"	39°03'15,5"	Juatama	50	2.100
P23	Faz Massapê - Bela Vista	5°00'23,3"	38°52'07,2"	Acopiara	52	1.600
P24	Faz. Água Boa	5°06'04,6"	39°03'13,3"	Juatama	70	3.800
P25	Faz. Massapê - Várzea da Onça	4°59'28,8"	38°52'17,1"	Acopiara	70	500
P26	Assoc. comunitária Café Campestre	4°57'18,3"	38°55'07,7"	Acopiara	65	6.000
C27	Faz. Ouro Preto	5°04'24,4"	39°05'29,2"	Juatama	6	-
F28	Fonte do Caboclo	5°04'24,0"	39°05'45,9"	Juatama	0,5	-
F29	Fonte da Limeira	5°03'37,6"	39°04'54,8"	Juatama	1	-
P30	Faz. Vitória	5°06'23,9"	39°06'38,1"	Juatama	50	5.000
P31	Faz. Guarujá	5°01'10,9"	38°51'20,87"	Acopiara	45	5.500
P32	Faz. Massapê- Lagoa do Mulungu	5°00'04,6"	38°52'06,4"	Acopiara	60	7.500
P33	Faz. Ouro Preto	5°04'25,0"	39°05'33,6"	Juatama	72	1.200
P34	Faz. Lagoa do Feijão	5°01'48,0"	38°51'31,2"	Acopiara	80	2.000
P35	Faz. Guarujá	5°01'12,3"	38°51'21,4"	Acopiara	40	500

Fonte: autora. P: poço tubular; C: cacimba; Am: poço amazonas; F: fonte; A: açude; - não informado.

Tabela 1 - Variação dos parâmetros físico-químicos no Batólito Rio Quixeramobim.

Parâmetro (mg/L)	Batólito Rio Quixeramobim (n=2)			Parâmetro (mg/L)	Batólito Rio Quixeramobim (n=2)		
	dez/13		set/14		dez/13		set/14
	P16	P17	P16		P16	P17	P16
STD	1584	11014	1485	Dureza*	700	3480	680
Ca ²⁺	136,0	488,0	164,0	Sílica*	70,6	51,2	90,5
Mg ²⁺	87,5	549,2	65,6	Alcalinidade*	513,7	411,0	513,7
Na ⁺	522,0	3.345,0	513,0	Br ⁻	-	-	1,58
K ⁺	16,0	14,1	16,8	F ⁻	1,43	2,28	1,65
Cl ⁻	943,4	6.548,0	856,7	Li ⁺	0,60	1,60	0,20
SO ₄ ²⁻	125,9	233,3	67,7	Al ³⁺	<LQ	<LQ	0,03
HCO ₃ ⁻	626,8	426,2	589,2	pH*	6,73	6,10	6,73
NO ₃ ⁻	20,6	37,3	8,4	Cor*	0	0	3,84
NO ₂ ⁻	4,06	1,15	2,16	Turbidez*	0,4	1,6	0,25

Fonte: elaborado pela autora.

* pH; dureza e alcalinidade (mg CaCO₃/L), turbidez (uT), cor (uH) e sílica (mg SiO₂/L).

LQ – Limite quantificável pelo método empregado.

Tabela 2 - Variação dos parâmetros em Coberturas cenozoicas e no Açude Pedra Branca.

Parâmetro (mg/L)	Cobertura cenozoica (n=3) e Açude Pedra Branca (APB)							
	dez/13				set/14			
	P5	P6	P7	APB	P5	P6	P7	APB
STD	376	367	310	477	367	549	326	638
Ca ²⁺	36,2	27,2	25,6	28,8	32,0	60,0	24,0	20,0
Mg ²⁺	18,5	17,5	11,7	39,8	19,4	46,2	9,7	48,6
Na ⁺	121,5	188,1	135,0	141,3	110,7	92,0	169,2	184,5
K ⁺	5,0	5,4	4,6	20,5	7,9	9,4	6,9	27,9
Cl ⁻	186,8	167,5	155,9	310,0	178,1	341,7	168,5	385,0
SO ₄ ²⁻	28,6	50,2	42,2	1,0	17,1	32,5	13,9	9,1
HCO ₃ ⁻	175,5	275,8	225,6	190,5	200,6	263,3	288,3	175,5
CO ₃ ²⁻	4,9	24,7	24,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
NO ₃ ⁻	<LQ	3,7	<LQ	<LQ	<LQ	10,7	<LQ	0,8
NO ₂ ⁻	0,18	0,70	0,13	0,51	0,21	5,65	0,20	0,58
Dureza*	164,0	140,0	112,0	236,0	160,0	340,0	100,0	250,0
Sílica	70,1	50,7	49,0	32,1	103,4	89,3	79,3	50,5
Alcalinidade*	156,2	287,7	246,6	156,2	164,4	215,8	236,3	143,8
Br ⁻	-	-	-	-	3,82	4,47	4,01	3,44
F ⁻	0,02	0,27	0,33	0,65	0,35	0,56	0,80	0,72
Li ⁺	0,40	0,30	0,40	0,30	0,10	0,20	0,10	0,10
Al ³⁺	0	<LQ	<LQ	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
pH*	6,18	5,97	6,69	8,71	5,27	6,09	6,46	7,32
Cor*	3,6	<LQ	1,8	32,4	1,9	3,8	3,8	51,8
Turbidez*	0,3	0,3	1,5	6,2	0,4	0,4	0,5	5,0

Fonte: elaborado pela autora.

* pH; dureza e alcalinidade (mg CaCO₃/L), turbidez (uT), cor (uH) e sílica (mg SiO₂/L).

LQ – Limite quantificável pelo método empregado.

Tabela 3 - Estatística dos parâmetros físico-químicos nas Unidades Juatama e Acopiara.

Parâmetro (mg/L)	Dezembro de 2013		Setembro de 2014	
	Faixa	Média (σ)	Faixa	Média (σ)
Unidade Acopiara (n=15)				
STD	1162 – 4664	2933 (1201)	139 – 6809	3357 (1551)
Ca ²⁺	56,0-672,0	260,4 (207,3)	56,0 - 724,0	310,2 (221,9)
Mg ²⁺	82,6 - 374,2	211,2 (109,5)	72,9 – 716,9	250,5 (176,5)
Na ⁺	287,1 - 982,8	607,2 (271,7)	301,5– 1340,0	752,7 (358,4)
K ⁺	9,7 – 99,7	30,9 (24,3)	11,4 – 96,0	29,6 (21,7)
Cl ⁻	654,6 – 2964,9	1807,1 (831,2)	688,3– 4485,8	2104,8 (1044,5)
SO ₄ ²⁻	16,1 – 248,3	58,9 (64,8)	16,4 – 265,5	47,6 (66,5)
HCO ₃ ⁻	112,8 – 727,1	292,9 (190,1)	150,4 – 476,4	283,5 (115,1)
NO ₃ ⁻	19,69-91,68	54,12 (20,21)	9,27-31,70	20,20 (6,84)
NO ₂ ⁻	0,26-5,21	1,62 (1,70)	0,39-8,63	3,03(3,06)
Dureza *	123,3 – 3140,0	1325,7 (980,3)	510,0– 4440,0	1806,2 (1186,0)
Sílica*	46,5 – 116,1	89,1 (24,4)	60,8 – 153,5	112,4 (31,2)
Alcalinidade*	92,48 – 595,95	268,08 (175,49)	123,30-390,45	232,37 (94,31)
Br ⁻	-	-	2,32-8,22	5,47 (5,64)
F ⁻	0,28-2,30	0,83 (0,69)	0,26-2,16	0,87 (0,62)
Li ⁺	0,50-1,50	0,89 (0,36)	0,40-1,60	0,90 (0,43)
Al ³⁺	0	-	0,02-0,03	0,025 (0,01)
pH*	5,30 - 6,78	6,35 (0,44)	4,33 – 6,79	5,65 (0,85)
Cor*	1,80-32,36	9,00 (13,15)	1,92-38,40	11,04 (10,99)
Turbidez*	0,30-6,50	1,16 (1,79)	0,25-6,80	1,25 (1,88)
Unidade Juatama (n=14)				
STD	38 – 3849	764,8 (1245,1)	73 – 3448	844 (1112)
Ca ²⁺	4,8 – 296,0	57,2 (87,7)	4,0 – 320,0	78,9 (94,1)
Mg ²⁺	1,0 – 243,0	51,2 (83,4)	2,4 – 228,4	61,4 (16,5)
Na ⁺	14,9 - 897,3	197,2 (309,1)	9,0 – 972,0	221,6 (333,0)
K ⁺	1,3 – 28,7	6,0 (7,2)	1,8 – 28,5	9,8 (8,9)
Cl ⁻	9,6 – 2464,3	459,2 (819,7)	19,25 – 2011,86	475,8 (659,0)
SO ₄ ²⁻	0,3 – 93,8	19,5 (25,4)	2,77 – 62,62	17,2 (16,5)
HCO ₃ ⁻	30,1 - 601,7	186,3 (208,5)	37,61 – 601,70	237,5 (180,6)
NO ₃ ⁻	0,46-45,91	14,27 (18,82)	0 - 18,86	6,28 (7,20)
NO ₂ ⁻	0,13-22,67	2,61 (6,37)	0,22-18,50	2,80 (0,33)
Dureza*	16,0 – 1740,0	354,0 (558,4)	20,0 – 1740,0	450,0 (531,1)
Sílica*	30,4 – 86,5	66,7 (19,6)	15,4 – 129,5	95,4 (36,7)
Alcalinidade*	24,66-493,20	153,65 (170,78)	30,83 - 554,85	200,37 (159,66)
Br ⁻	-	-	0,90 - 5,30	2,65 (1,26)
F ⁻	0,01 – 0,73	0,34 (0,21)	0,11 - 1,12	0,42 (0,33)
Li ⁺	0,30-0,90	0,38 (0,21)	0,40 – 0,80	0,50 (0,18)
Al ³⁺	0 – 0,24	0,05 (0,11)	0 – 0,03	0,02
pH*	4,13 – 6,85	6,18 (0,69)	4,80 – 8,74	6,45 (1,28)
Cor*	1,80-96,24	18,70 (31,63)	1,92-71,04	19,39 (21,76)
Turbidez*	0,25-7,90	1,52 (2,18)	0,20-4,60	1,13 (1,22)

Fonte: elaborado pela autora

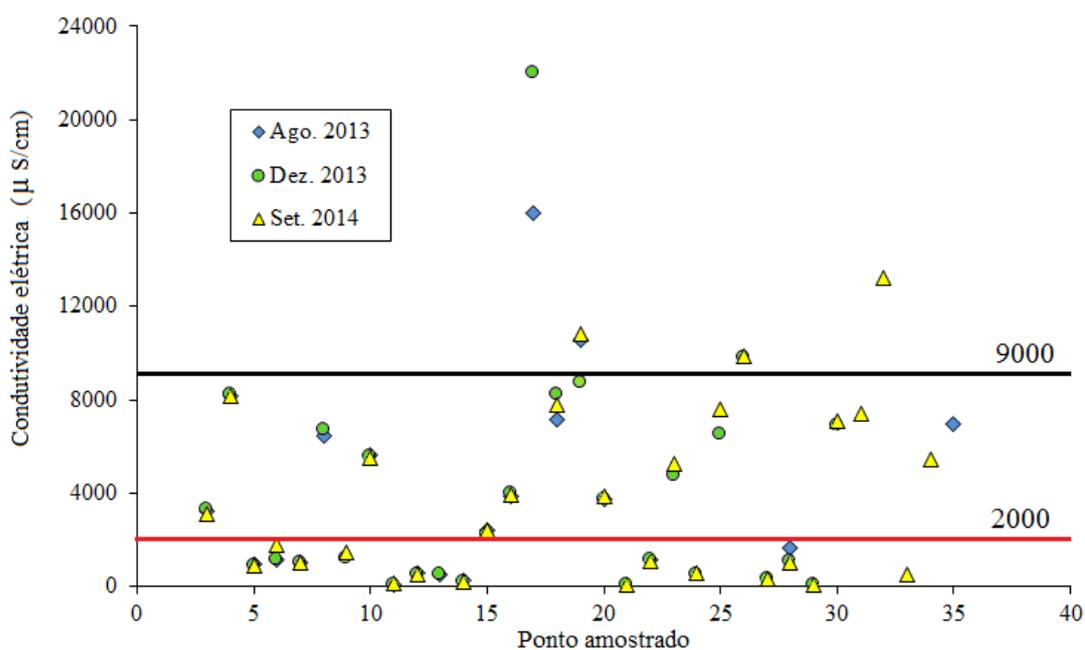
* pH; dureza e alcalinidade (mg CaCO₃/L), turbidez (uT), cor (uH) e sílica (mg SiO₂/L)

LQ – Limite quantificável pelo método empregado.

5.3.1 Condutividade elétrica

O conjunto total de amostras apresenta uma grande heterogeneidade (Figura 23) quanto à concentração de seus conteúdos iônicos, refletidos na condutividade elétrica (CE). A menor CE medida foi de 59 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na fonte da Limeira P-29 (Unidade Juatama) em setembro de 2014 e a máxima de 22.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no poço 17, em dezembro de 2013, encravado em rochas do batólito Rio Quixeramobim.

Figura 23- Variação da condutividade elétrica do conjunto das amostras no período de agosto/2013 a setembro/2014.



Fonte: elaborado pela autora.

Dentre os pontos localizados em meio anisotrópico, apenas na Unidade Juatama ocorrem condutividades elétricas menores que 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, conforme os dados da Tabela 4. Nesta Unidade, as menores condutividades estão circunscritas às proximidades de relevos residuais (Serra da Estrela, Serra do Mel, Serra do Macaco, Serra da Pendência, citada no mapa da SUDENE como Independência, e outros não denominados), entre a localidade de Sítios Novos (poço 11) e a Fazenda Garrafão (poço 14). O poço 15, localizado ao sopé da Serra dos Guaribas, apresenta condutividade um pouco acima de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, intermediária entre aquelas, próximas dos maciços residuais, e dos dois poços (18 e 30) localizados na ampla depressão central, que apresentam médias acima de 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Do exposto, é plausível a hipótese de aporte de fluxo hídrico proveniente dos maciços para os poços e as fontes localizados em seu entorno. A média da CE (média das médias) das amostras Juatama foi em torno de 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com mínimo de 59 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e máximo de 7800 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabela 4 - Distribuição da condutividade elétrica

Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)							
<i>Unidade Acopiara</i>				<i>Unidade Juatama</i>			
Amostra	Ago/13	Dez/13	Set/14	Amostra	Ago/13	Dez/13	Set/14
01	3870	3840	4150	11	92	102	106
02	9290	9410	9390	12	547	513	506
03	3230	3290	3130	13	525	531	-
04	8140	8210	8140	14	288	200	192
08	6450	6690	-	15	2400	2190	2400
10	5610	5560	5530	18	7130	8210	7800
19	10580	8750	10790	21	-	87	59
20	3710	3760	3840	22	1138	1153	1076
23	-	4750	5280	24	-	488	554
25	-	6540	7610	27	-	304	318
26	-	9810	9850	28	1624	1100	1046
31	-	-	7410	29	-	91	79
32	-	-	13230	30	-	6920	7110
34	-	-	5460	33	-	-	521
35	6.990	-	-				

Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)							
<i>Batólito Rio Quixeramobim</i>				<i>Sedimentos Quaternários e Aç. Pedra Branca</i>			
Amostra	Ago/13	Dez/13	Set/14	Amostra	Ago/13	Dez/13	Set/14
16	3890	3960	3.950	05	958	916	911
17	15970	22000	-	06	1126	1126	1752
				07	1025	1026	1022
				09	-	1217	1471

Fonte: elaborado pela autora. - não determinado

Na Unidade Acopiara a média das CE (média das médias) foi em torno de 6700 $\mu\text{S/cm}$, com pontos mínimo e máximo de 3130 $\mu\text{S/cm}$ e 13230 $\mu\text{S/cm}$, correspondendo aos poços 03 e 32, respectivamente. No batólito Rio Quixeramobim, embora a amostragem restrita prejudique a análise, foi alcançado a maior CE foi atingida no poço 17 com valor de 22000 $\mu\text{S/cm}$.

À exceção deste, a comparação individual das Condutividades Elétricas das amostras entre as coletas de agosto de 2013, dezembro de 2013 e setembro de 2014 não indicou diferença, conforme o resultado de análise de variância (Anova, fator único) ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ e $P \gg 0,05$). De forma oposta, considerando as distinções litológicas (Unidade Acopiara e Unidade Juatama), houve diferença significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ e $P \ll 0,05$) entre os grupos.

A constância das condutividades elétricas, durante o período de estudo, sugere que não houve evaporação intensa e nem recarga significativa, na maioria dos pontos amostrados, respaldando as conclusões obtidas da estimativa dos balanços hídricos para a média dos anos das séries históricas das estações avaliadas (mencionadas no item 4.2). O fato coaduna com os resultados das pesquisas de Acalá e Custodio (2015) que relatam, na Espanha continental semiárida, em rochas com baixa permeabilidade, a eficiência da precipitação para recarga dos aquíferos é em valores médios de apenas 3%.

5.3.2 Salinidade

Em meio anisotrópico, pelas definições estabelecidas no item 3.3.1, somente as amostras da Unidade Juatama, são classificadas como doces, de acordo com os dados sumarizados nas Tabelas 1 e 3. As amostras dos poços 15, 18 e 30 são exceções da Unidade Juatama e junto com as águas da Unidade Acopiara, são consideradas salobras. O batólito granítico Rio Quixeramobim apresenta uma amostra hídrica salobra (poço 16) e a única salina (poço 17). Quanto aos poços localizados em coberturas cenozoicas e ao Açude Pedra Branca (Tabela 2), a água também pode ser considerada doce pela maioria das definições.

Embora a estação meteorológica de Juatama registre o maior déficit hídrico (precipitação média de 555 mm) e apresente o Índice de Aridez de regiões quase desérticas, segundo o índice de Lang, foi no entorno deste distrito que ocorreram as mais baixas salinidades. Fato oposto foi registrado no distrito de Uruquê (Quixeramobim), em cujas imediações anotou-se o mais elevado teor salino (poço 17), contrastando com as médias pluviométricas anuais em torno de 820 mm e condições climáticas sub-úmida seca, de acordo com o índice proposto na Resolução do CONAMA nº 238 (BRASIL, 1997) descrito no item 5.1. Os relatos, aparentemente antagônicos, demonstram que a recarga não foi um fator relevante na diluição da salinidade, coadunando com os resultados obtidos na estimativa do balanço hídrico (item 5.1).

5.3.3 Diagrama de Piper

O diagrama de Piper (Figura 24) indica a predominância de águas do tipo cloretada sódica. Este é o tipo de água mais comum, quando o cloreto é o ânion dominante. De modo geral, os tipos de sais dissolvidos na água refletiram os níveis de salinidade: bicarbonatadas e

mistas (quanto a ânions) correlacionadas com as menores condutividades elétricas (em torno de até 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e cloretadas nas demais.

Na Unidade Acopiara, águas cloretadas dominam unanimemente com composição catiônica quase equitativamente dividida entre sódica e mista (Quadro 12). Entre dezembro/2013 e setembro/2014 (Figura 24), ocorreu um suave incremento na concentração do íon Mg^{2+} relativamente aos outros cátions. O fato sugere a dissolução de minerais, com interação nas transferências recíprocas entre a água e a rocha, uma vez que houve elevação da massa de STD.

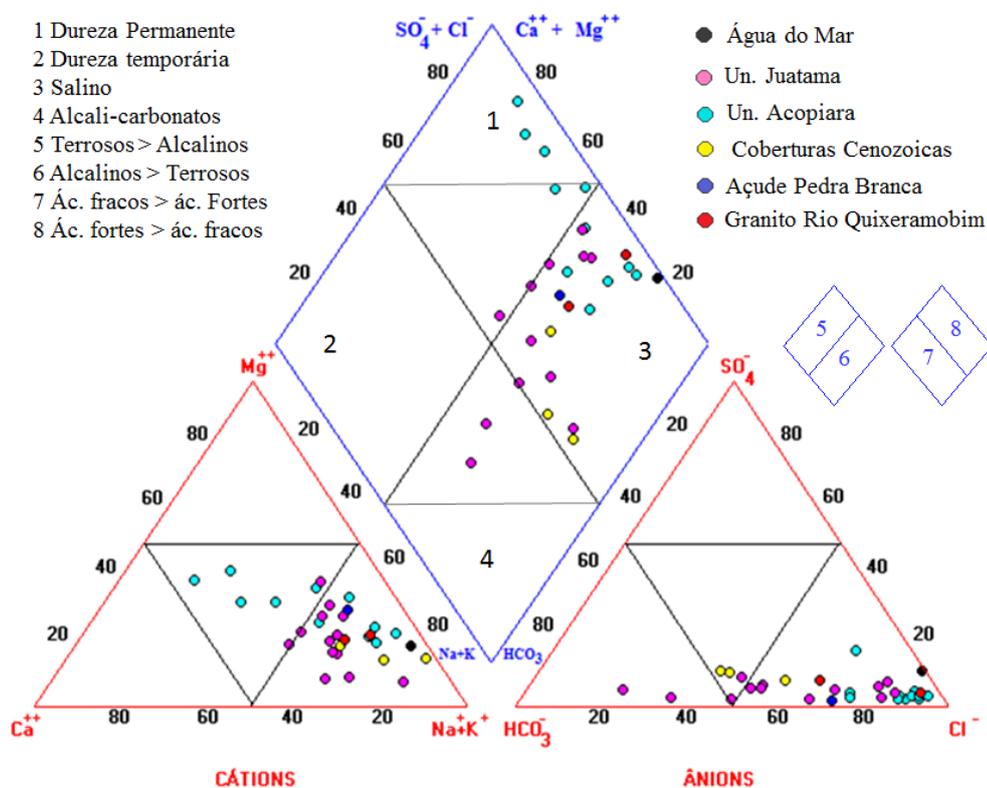
Nas amostras da Unidade Juatama, observou-se, entre dezembro/13 e setembro/14, uma tendência, em algumas águas, de migração de composição cloretada para um conteúdo aniônico misto a bicarbonatado. Em algumas amostras, a composição bicarbonatada, pode estar relacionada à mistura com águas pluviais, devido as baixas CE (menor ou em torno de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ou a misturas com águas em estágio inicial de mineralização, em que o aporte iônico recebeu contribuição da dissolução de carbonatos (calcita/dolomita). Apesar da ocorrência de água magnésiana na amostra do poço 15 em setembro de 2014, ocorreu uma pequena migração composicional para o campo de águas mistas e uma discreta prevalência do Ca^{2+} sobre o Mg^{2+} , principalmente nas amostras que apresentaram CE abaixo de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A dissolução de dolomita é sugerida nas amostras 12, 14 e 21 pela equivalência na concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} .

O diagrama losangular, demonstra que quase todas as amostras são classificadas como de conteúdo salino, em que prevalecem os ânions Cl^- ou SO_4^{2-} . Nas amostras estudadas o conteúdo relativo de sulfato é baixo e a maior parte da salinidade está relacionada ao cloreto, como anteriormente comentado. Somente nos poços 16, 17, 18, 19 e 20 atingem concentração de sulfato da ordem de 100 a 250 mg/L.

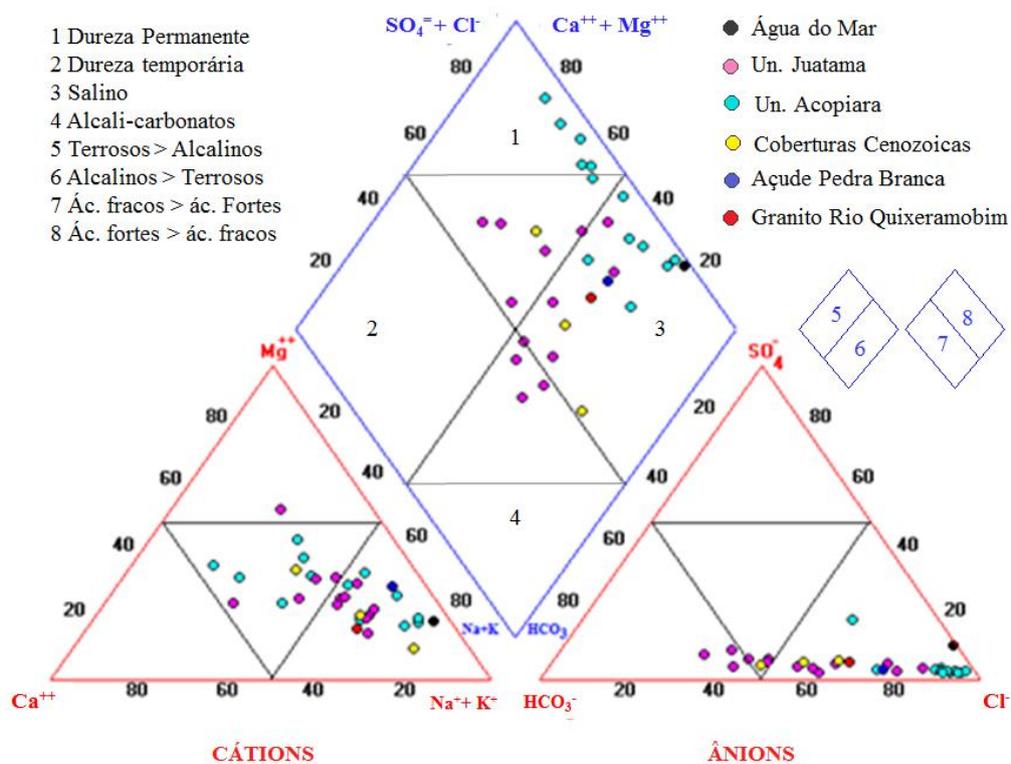
Os poços da Unidade Acopiara que têm composição catiônica mista apresentam também dureza permanente ou de não carbonatos (poços 2, 4, 23, 26, 31, 32 e 34) (campo 1 da figura 24). Essa dureza ocorre, geralmente, devido a presença de sulfato ou cloreto na forma de sais de cálcio ou magnésio, podendo ainda associar-se aos cátions Mn^{2+} , Fe^{2+} e Sr^{2+} que também ocasionam dureza em águas (SAWYER; McCARTY; PARKIN, 2002). Em geral, os metais alcalinos excederam os alcalinos terrosos nas análises de 2013. Estes receberam um incremento de massa em 2014, ainda que o sódio continue predominando na maioria das amostras. Ácidos fortes excedem os fracos e dominam de modo geral, ainda que sejam mais expressivos nas amostras da Unidade Acopiara (ver campo 8 da Figura 24) (PIPER, 1944).

Figura 24 - Diagrama de Piper.

Dezembro/2013



Setembro/ 2014



Fonte: elaborado pela autora.

Quadro 12– Classificação quanto ao tipo de água pelo diagrama de Piper.

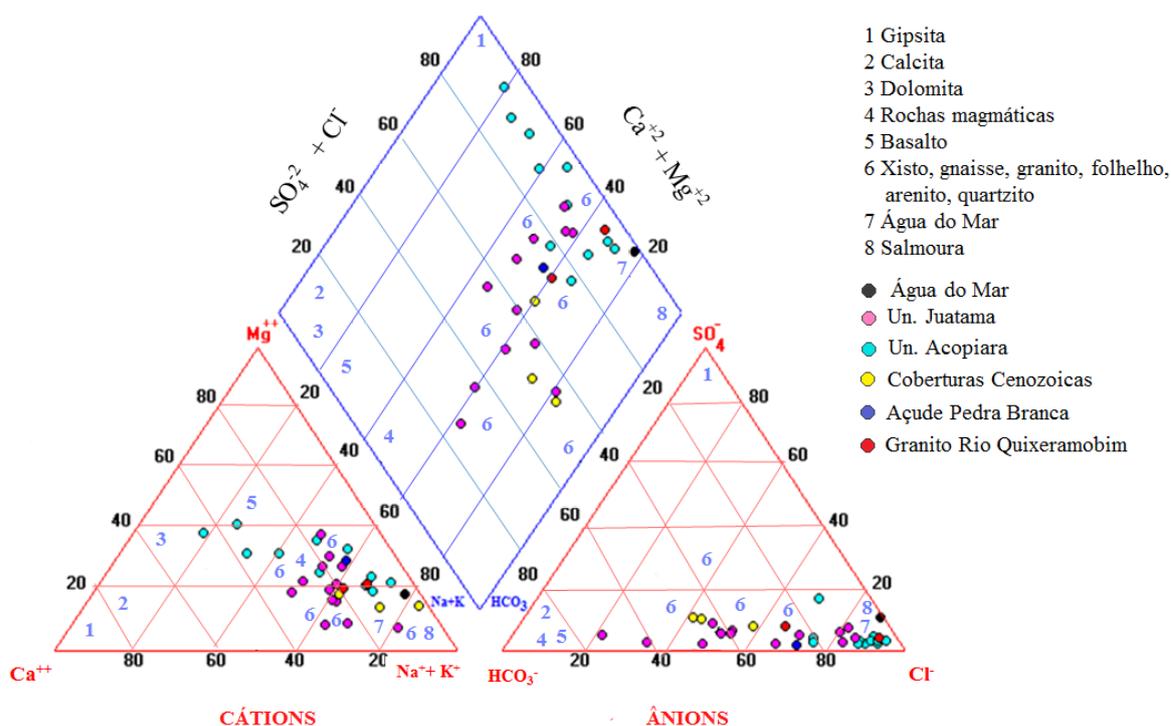
Amostr a	Tipo (dez/13)	Tipo (set/14)
Unidade Acopiara		
1	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
2	Cl-mista (Na > Mg > Ca) *	Cl-Na > Mg > Ca
3	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
4	Cl-mista (Ca > Mg > Na) *	Cl-mista (Ca > Mg > Na) *
8	Cl-mista (Mg > Ca > Na) *	-
10	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
19	Cl-Na > Ca > Mg	Cl-Na > Ca > Mg
20	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
23	Cl-Mista (Ca > Na > Mg) *	Cl-mista (Ca > Mg > Na) *
25	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
26	Cl-mista (Na > Mg > Ca) *	Cl-mista (Mg > Na > Ca) *
31	-	Cl-mista (Na > Ca > Mg) *
32	-	Cl-mista (Mg > Na > Ca) *
34	-	Cl-mista (Na > Mg > Ca) *
Unidade Juatama		
11	Mista (HCO ₃ > Cl) -Na > Ca > Mg	HCO ₃ -Na > Ca > Mg
12	Cl-Na > Ca > Mg	Mista (Cl > HCO ₃ > SO ₄) -Na > Mg = Ca
13	Cl-Na > Ca > Mg	-
14	HCO ₃ -Na > Ca > Mg	HCO ₃ -Na > Ca = Mg
15	Cl-mista (Na > Mg > Ca)	Cl-Mg > Na > Ca
18	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
21	HCO ₃ -Na > Ca > Mg	Mista (HCO ₃ > Cl) -Na > Ca = Mg
22	Cl-mista (Na > Ca > Mg)	Cl-mista (Na > Ca > Mg)
24	Cl-mista (Na > Ca > Mg)	Cl-mista (Ca > Na > Mg)
27	Cl-Na > Mg > Ca	(Cl > HCO ₃ > SO ₄) Mista-mista (Na > Mg > Ca)
28	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-mista (Na > Mg > Ca)
29	Cl-Na > Ca > Mg	HCO ₃ -Na > Ca > Mg
30	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
33	-	Cl-Na > Mg > Ca
Cobertura cenozoica e Açude Pedra Branca		
5	Cl-Na > Ca > Mg	Cl-Na > Mg > Ca
6	(HCO ₃ > Cl) Mista -Na (Na > Ca > Mg)	Cl-mista (Na > Mg)
7	(HCO ₃ > Cl) Mista Na > Ca > Mg	(HCO ₃ > Cl) Mista-Na
9	Cl-Na > Mg > Ca	Cl-Na > Mg > Ca
Batólito Rio Quixeramobim		
16	Cl-Na > Ca > Mg	Cl-Na > Ca > Mg
17	Cl-Na > Mg > Ca	-

Fonte: elaborado pela autora. * Dureza permanente.

Considerando os campos do diagrama de Piper, propostos por Appelo e Postman (1999) e Hounslow (1995), na distinção do grupo litológico do qual a água foi extraída, os

poços das Unidades Juatama e Acopiara enquadram-se na mesma categoria de xistos e gnaisses. Os autores recomendam a utilização da condutividade elétrica na distinção entre as diferentes litologias do mesmo campo. Note-se que, na maioria amostras da Unidade Acopiara, os ânions condizem com água do mar ou salmoura (HOUNSLOW, 1995) (campo 7 e 8 da Figura 25). A composição da água marinha foi obtida de Fontes e Matray (1993a, b) e Hay *et al.* (2006). As amostras referentes ao Granito Rio Quixeramobim inserem-se respectivamente nos campos de gnaiss/xisto/ granito (poço 16) e água do mar (poço 17). A proposta de campos por litologia constitui uma aproximação e apresenta-se subordinada a especificidades locais, visto que o conteúdo hidrogeoquímico é influenciado por outros fatores. Seria apropriada a construção de diagramas regionais.

Figura 25 - Campos do Diagrama de Piper para águas oriundas de diferentes tipos rochas.



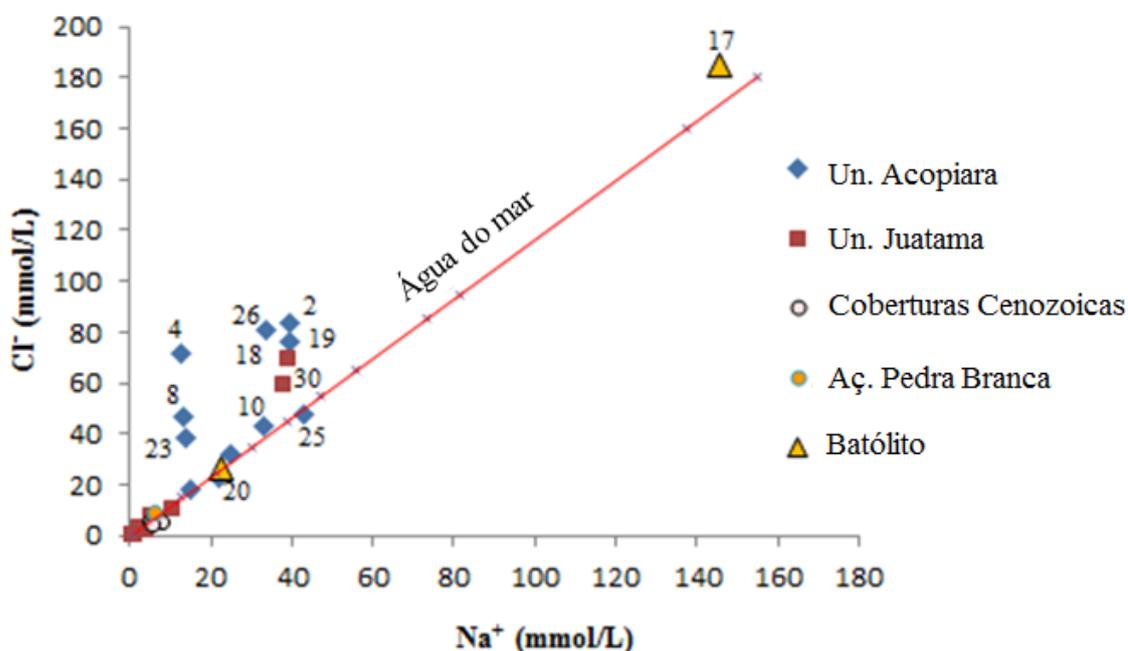
Fonte: adaptado de Appelo e Postman (1999) e Houslow (1995).

5.3.4 Cloreto e íon Na^+

A variação do cloreto, descrita nas Tabelas 1, 2 e 3, situou-se entre 9,6 mg/L e 6548,0 mg/L na Fonte da Limeira (amostra 21) e Fazenda Corcovado (amostra 17), respectivamente. O íon sódio, cátion dominante, variou de 9,7 mg/L a 3345 mg/L nos mesmos pontos.

A Figura 26 demonstra que a concentração de cloreto não variou significativamente entre dezembro/13 e setembro/14 para quase todos os pontos que puderam ser amostrados nas duas campanhas. A linha vermelha representa a variação do teor dos íons Na^+ e de Cl^- em diferentes diluições da água do mar (dados composicionais obtidos de Fontes e Matray, 1993 a, b e Hay *et al.*, 2006), mostrando que as amostras, principalmente da Unidade Acopiara, são relativamente enriquecidas em cloreto, o qual pode estar associado a outros cátions.

Figura 26 - Relação entre a concentração de cloreto e de íon sódio.
Dezembro/2013

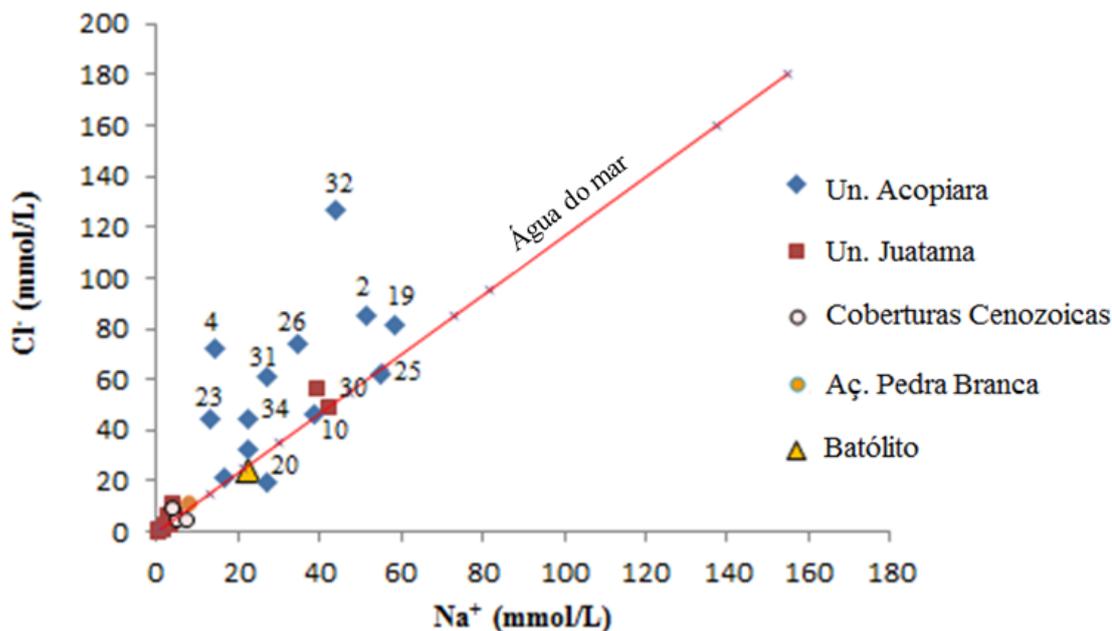


Fonte: elaborado pela autora.

A reta vermelha representa a relação Cl^-/Na^+ em diluições da água do mar, cujos dados composicionais são de Fontes e Matray (1993 a, b) e Hay *et al.* (2006).

(continuação)

Figura 26 - Relação entre a concentração de cloreto e de íon sódio.
Setembro/2014



Fonte: elaborado pela autora.

A reta vermelha representa a relação Cl^-/Na^+ em diluições da água do mar, cujos dados composicionais são de Fontes e Matray (1993 a, b) e Hay *et al.* (2006).

Considerando-se a base bibliográfica apresentada no Capítulo 3 da presente pesquisa, apenas nas Fontes do Açudinho e da Limeira – amostras 21 e 29, a contribuição da precipitação atmosférica (deposição úmida e seca) para o conteúdo de cloreto (9,6 mg/L e 23,1 mg/L em dez/13; 19,2 e 33,7 mg/L em set/14, respectivamente) pode ser inferida como significativa, porém não exclusiva, como propõem Feth (1981) e Risacher e Fritz (1991). As demais amostras têm, portanto, o aporte de Cl^- de outras origens, possivelmente intempéricas.

A escassez de análises geoquímicas sobre o conteúdo de cloro nas rochas e minerais, aliada à baixa concentração do elemento nas análises disponíveis, dificultam a dedução de origem lítica para o cloreto das águas naturais. Kuroda e Sandell (1953) estimam que rochas graníticas contêm 0,022% de cloro. Fuge (1988) relata conteúdo de cloro de 230, 255 e 165 mg/kg em rochas félsicas, intermediárias e máficas respectivamente. Para expressar esses conteúdos em massa por volume, empregou-se valores de densidade respectivas de 2,66; 2,70 e 2,74 (ERNESTO; MARQUES, 2001). O valor estimado de cloro solúvel e disponível para hidrosfera varia de 1/3 a 2/3 do teor total (FUGE, 1979), de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Estimativa do teor de cloro total e solúvel para rochas ígneas em g/m³.

Rocha	Kuroda e Sandell (1953)		Fuge (1988)	
	Cloro total	Cloro solúvel	Cloro total	Cloro solúvel
Félsica	585	195-390	612	204-408
Intermediária	-	-	688	229-459
Máfica	-	-	452	151-301

Fonte: adaptado de Kuroda e Sandell (1953) e Fuge, (1988).

A maior disponibilidade de cloro em rochas intermediárias e félsicas deve-se ao crescimento da razão Cl⁻/H₂O no líquido residual resultante do processo de diferenciação magmática (FUGE, 1988). Porém, magmas silicosos apresentam viscosidades altas e tendência a escape de voláteis reduzindo um pouco a concentração do elemento nas rochas félsicas.

Dada a baixa solubilidade do cloro quando preso à rede cristológica dos minerais silicatados, o valor estimado de cloro na rocha somente subsidiaria uma transferência de massa para água com a determinação do decaimento do cloro na rocha e admitindo-se que toda a massa seria transposta para água na forma de Cl⁻. Esses cálculos requerem um estudo específico e fogem ao escopo desta pesquisa. No entanto, dão suporte a hipótese de participação do intemperismo na origem de salinidade das águas subterrâneas de meio anisotrópico, constituindo um dos pressupostos dessa pesquisa.

5.3.5 Fluoreto

O flúor é um elemento litófilo, comum em silicatos e pode ser interpretado como o resultado da interação entre a água e as rochas. Nas amostras estudadas, a concentração de fluoreto variou de 0 a 2,3 mg/L, com médias de 0,85 e 0,38 mg/L (média das campanhas de 2013 e 2014) para as Unidades Acopiara e Juatama, respectivamente (Tabela 3). Os valores estão na faixa esperada para águas naturais (0,1 a 10 mg/L) (SANTOS, 2000). Sua presença deve estar associada, principalmente, ao intemperismo de micas e anfibólios como minerais essenciais e apatita como acessório.

A faixa de pH das águas (abaixo da neutralidade e acima de 4) favorece os fenômenos de adsorção em argilas, principalmente em caolinita. É possível que a presença de íons Ca²⁺ esteja ocasionando a remoção do flúor da solução pela precipitação de fluorita (HOUNSLOW, 1995, APPELO; POSTMAN, 1999).

O flúor pouco contribui com a salinidade das águas, considerando que é um elemento pouco solúvel.

Em relação ao aspecto de potabilidade, existem duas normas que dispõem sobre a fluoração de água para abastecimento humano. A Portaria MS 635 (BRASIL, 1976), aprova normas e padrões para fluoração da água, estabelecendo, de acordo com as condições térmicas locais, o valor ótimo de concentração do flúor, que para a área de estudo corresponde ao mínimo de 0,60 mg F⁻/L e ao máximo de 0,80 mg F⁻/L. A Portaria MS 2914 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre as normas de potabilidade para consumo humano, adota a recomendação geral de VMP de 1,50 mg F⁻/L recomendado pela OMS (1984), apropriado para águas de abastecimento em regiões de baixa temperatura (média das temperaturas máximas diárias do ar entre 12 e 15 °C).

Apenas quatro poços, Unidade Acopiara (19 e 20) e Batólito Rio Quixeramobim (16 e 17) estão no limite ou acima do VMP (1,5 mg/L) pela Portaria MS 2914 (BRASIL, 2011).

Considerada a recomendação da Portaria MS 635 (BRASIL, 1976), em torno de 50% dos poços da Unidade Acopiara estão dentro dos limites recomendados (0,60 a 0,80 mg F⁻/L). Na Unidade Juatama apenas os poços 15, 18 e 30 (0,87 e 0,76 mg F⁻/L, respectivamente) atendem a norma, os demais apresentam déficit e o poço 30 (em 2014) apresentou teor acima do recomendado (1,12 mg/L).

Observa-se proximidade geográfica entre as amostras que apresentaram concentrações de fluoreto mais elevadas (poços 16, 17, 19, 20 e 30), mesmo que estejam em unidades geológicas distintas. É possível que haja um enriquecimento local de minerais em uma relação de subordinação e exposição ao desenvolvimento da ZC Senador Pompeu.

Ainda que vários poços estejam acima dos limites de flúor, não constituem risco à saúde pelo fato de não serem utilizados no abastecimento humano.

5.3.6 Temperatura, pH, propriedades organolépticas, sílica, íons Li⁺ e Mg²⁺

A temperatura das amostras variou de 27,7 °C a 33,9 °C, principalmente em função do horário da coleta que se estendeu das 7:00 às 17:30. A média registrada foi de 31,9 +/- 1,4 °C para o conjunto de poços, e de 26,8 +/- 1,1 °C para as fontes.

O pH das amostras demonstrou o domínio absoluto de águas ácidas. Variou de 4,33 a 6,79 na Unidade Acopiara, e de 4,13 a 8,7 na Unidade Juatama. A comparação entre os dados das campanhas demonstra que houve, em geral, uma discreta elevação do pH nas amostras. As

águas da Unidade Acopiara mantiveram comportamento mais estável que as coletadas na Unidade Juatama. Nesta, duas amostras (poços 24 e 30) tornaram-se alcalinas, alternando de pH 4,13 para 8,74 e 5,91 para 8,29, respectivamente, denotando variações na interação entre a água e o corpo lítico, conforme detalhado no item 5.3.8.

As propriedades organolépticas (cor e turbidez) não apresentam aplicação em estudos de salinidade. Constam das análises apenas como parâmetro de caracterização das águas.

O modo de ocorrência de alguns pontos amostrados na Unidade Juatama (poço amazonas e fontes) torna-os mais vulneráveis a material em suspensão e coloides provenientes principalmente de matéria orgânica vegetal, elevando a média da cor aparente (em torno de 19 UH) acima do VMP pela Portaria MS 2914 (BRASIL, 2011). Quanto à turbidez, não há restrição de uso para as águas de ambas as Unidades (Juatama e Acopiara). A média de cor aparente da segunda unidade geológica também se encontra dentro do recomendado para fins de abastecimento humano (Tabela 3), sabendo que o valor limite para atender ao critério de potabilidade, pela Portaria 2914, é de 5 uT para turbidez e 15 uH para cor (BRASIL, 2011).

As duas unidades geológicas apresentaram teores elevados de sílica ($> 30,0$ mg SiO_2/L). A Unidade Acopiara mostrou faixa de ocorrência entre 46 e 153 mg/L, com médias de 89 e 112 mg/L, correspondentes às campanhas de dezembro/2013 e setembro 2014 respectivamente. Na Unidade Juatama a concentração da sílica variou entre 15 mg/L e 129 mg/L, com médias de 67 e 95 mg/L, expressas na Tabela 3. O poço 20 (Unidade Acopiara) apresentou os mais baixos teores de sílica, variando de 46 mg/L a 60 mg/L em 2013 e 2014 respectivamente. Também abaixo da média estiveram os poços 8 e 19 na campanha de 2013 (58 e 59 mg/L respectivamente), repetindo em 2014 baixa concentração para o poço 19 (62 mg/L). Quanto ao poço 8, não pode ser amostrado.

Com base na literatura (ver Capítulo 3), apreciou-se nesta pesquisa que toda a sílica existente é liberada para as águas pelo intemperismo de silicatos. Nessas reações, a formação da caolinita a partir de feldspatos alcalinos (albita, K-feldspato), principalmente albita, é a responsável pela liberação das maiores quantidades do composto. De outra forma, a alteração da anortita em caolinita ocorre sem a produção da sílica (HOUSLOW, 1995), posto que concomitante à substituição do sódio pelo cálcio, o alumínio substitui o silício (DANA; HURLBUT, 1984). Ressalta-se que a área está inserida na zona de intemperismo da caolinita pela classificação de Hugget (2007), inferindo-se que grande parte da sílica pode ser resultante

da alteração do feldspato albitico (albita-oligoclásio) frequente na mineralogia dos tipos petrográficos locais.

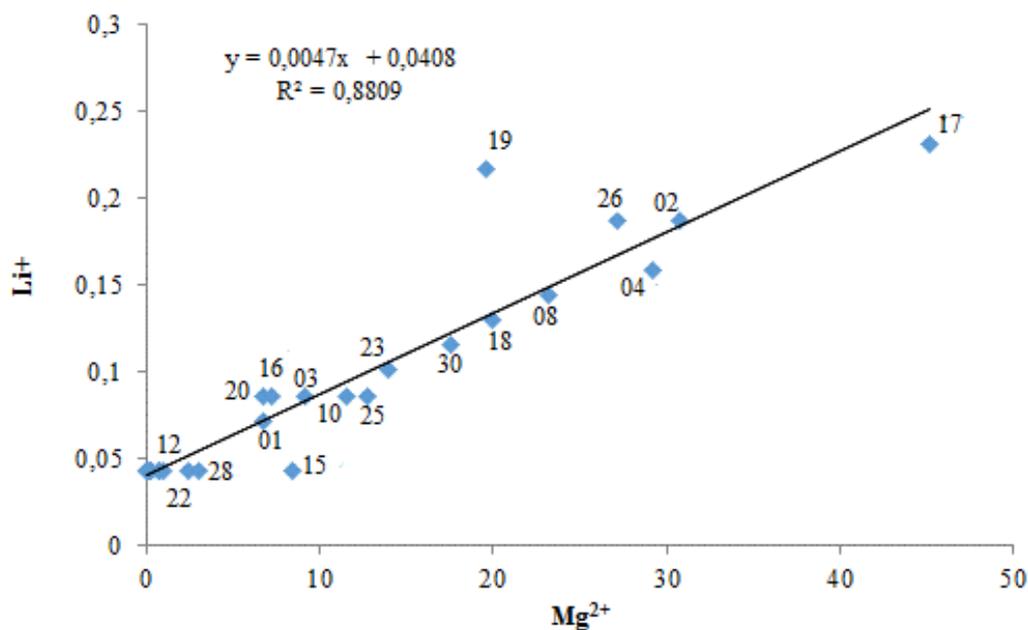
As elevadas concentrações de sílica também confirmam as observações de campo, refletindo-se na escassez de afloramentos no entorno dos poços da Unidade Acopiara, que, quando presentes, estão frequentemente muito alterados. Por outro lado, na área de afloramento na Unidade Juatama, onde algumas amostras apresentam concentrações menores de sílica, as rochas estão melhor preservadas, compondo *Inselbergs* e Maciços Residuais encravados na Depressão Sertaneja, esculpidos por erosão diferencial, como descritos há quase três décadas (SOUZA, 1988; TORQUATO *et al.* 1989; ALMEIDA; ULBRICH, 2003).

Comparado ao sódio e ao potássio, outros metais alcalinos são raros na composição de águas naturais. Os teores de íon Li^+ medidos estão dispostos nas Tabelas 1, 2 e 3.

As amostras do Batólito Rio Quixeramobim apresentam os mais elevados teores de lítio, respectivamente de 1,5 e 1,6, mg/L nos poços 16 e 17. Na Unidade Acopiara cinco poços apresentam valores acima de um. Os teores encontrados estão dentro da faixa normal citada por Hem (1992) ($\mu\text{g/L}$ a poucos mg/L) para águas com elevado teor de STD, como é o caso das amostras Acopiara, e dentro do limite máximo permitido (LMP) pela Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005), que estabelece VMP de 2,5 mg/L de Li^+ para as classes de águas doces.

Os xistos da Unidade Acopiara são os protólitos dos pegmatitos e granitos da região. Revelam-se a provável fonte de íon Li^+ nas águas, demonstrada pela composição mineralógica dos pegmatitos, rica em lepidolita e amblygonita, na descrição de Almeida, Parente e Arthaud, 2008. Assim, é provável que os filossilicatos, especialmente a biotita e a flogopita, presentes na Unidade Acopiara também sejam enriquecidos em lítio, frequentemente substituindo o magnésio na estrutura cristalina desses minerais. Considerando que o Li^+ é um bom traçador para rochas do embasamento cristalino, a boa correlação entre os elementos nas águas amostradas (Figura 27) está possivelmente refletida em uma origem comum, deduzindo as transferências de massa entre a litologia e a água. As amostras enriquecidas em lítio (acima da linha de tendência) podem revelar a presença, frequente na região, de veios pegmatíticos ricos em minerais de lítio. Todas elas são pertencentes à Unidade Acopiara e ao Batólito Rio Quixeramobim. As amostras abaixo da linha de tendência suscitam a hipótese de contribuição de outros minerais para o Mg^{2+} , que não filossilicatos (*e.g.* carbonatos dolomíticos). Nos carbonatos a substituição entre os íons (Li^+ e Mg^{2+}) não ocorre (BEAUCARE, 1982). Resultados semelhantes foram encontrados em 2014.

Figura 27 – Correlação entre Li^+ e Mg^{2+} para o conjunto das amostras localizadas em meio anisotrópico.
Dezembro/2013



Fonte: elaborado pela autora.

A boa correlação entre Li^+ e Cl^- e entre Cl^- e Mg^{2+} sugere também a hipótese de proveniência comum, na origem intempérica de minerais ferromagnesianos, embora esses elementos não ocupem os mesmos sítios na rede cristalina dos minerais (o cloro substitui a hidroxila). Uma vez que suas razões estão distantes da correlação com água marinha, afastam a inferência de origem por deposição atmosférica. A matriz de Pearson para correlação entre os íons do presente estudo consta do Apêndice C.

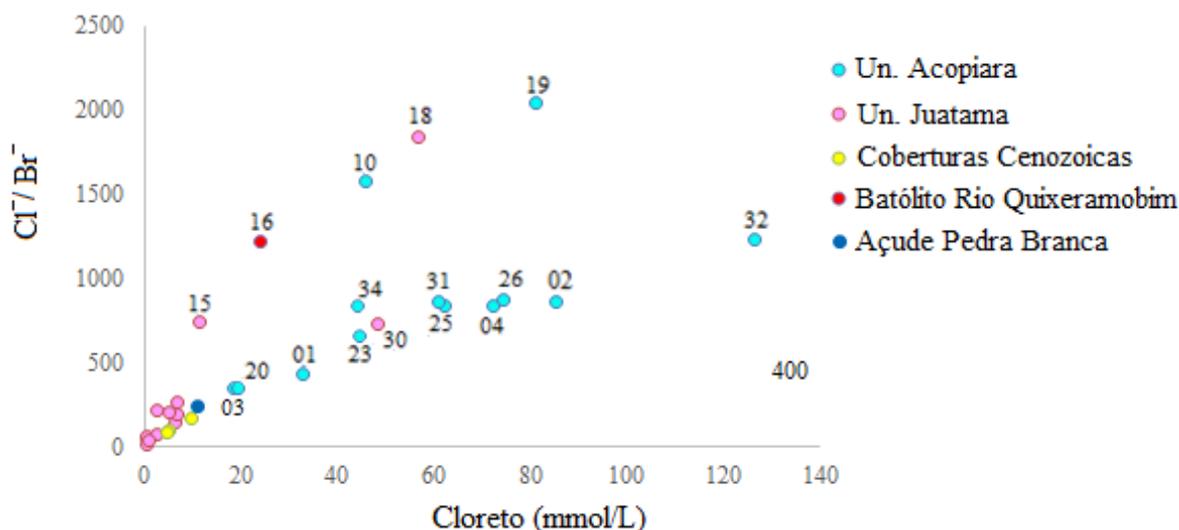
5.3.7 Brometo e razão iônica Cl^-/Br^-

Os dados analíticos mostram que o brometo variou de 0,90 até 8,22 mg/L, correspondendo respectivamente às amostras 21 (Juatama) e 32 (Acopiara). As águas que continham menos de 200 mg/L de Cl^- , apresentaram razão de massa $\text{Cl}^-/\text{Br}^- < 200$, concordando com Davis, Whittemore e Fabryca-Martin (1998).

A partir do cálculo das razões Cl^-/Br^- , considerando as premissas de que: Cl^- e Br^- são conservativos na solução, ambos têm a mesma origem e empregando valores previamente conhecidos como traçadores da proveniência da salinidade (Quadro 1), foram feitas inferências sobre a origem dos sais das águas, avaliando também o arcabouço geológico local.

Na Figura 28, distingue-se facilmente, pela magnitude das razões Cl^-/Br^- , duas curvas. A primeira apresenta razões Cl^-/Br^- relativamente baixa, enquanto a segunda é formada por altas razões iônicas, sugerindo inicialmente pelo menos duas origens distintas para os sais. Ressalta-se o comportamento independente entre as grandezas da condutividade elétrica e da razão iônica.

Figura 28 – Variação da razão molar Cl^-/Br^- em função de Cl^- .



Fonte: elaborado pela autora.

É possível, então, a decomposição da Figura 28 nas Figuras 29 e 30, individualizando-se pela observação da Tabela 6 e da Figura 28, pelo menos quatro conjuntos de mecanismos agindo na salinização das águas: intemperismo/precipitação atmosférica (deposição úmida e seca), evaporação, dissolução de sais/infiltração de salmouras e um grupo de amostras em que não é possível a individualização dos mecanismos apenas com a utilização da razão Cl^-/Br^- , conforme a discussão que se segue.

Tabela 6 - Razão Cl⁻/Br⁻ por litologia ou modo de ocorrência.

Unidade Acopiara			Batólito Rio Quixeramobim			Unidade Juatama		
<i>Amostra</i>	<i>mg</i>	<i>mmol</i>	<i>Amostra</i>	<i>mg</i>	<i>mmol</i>	<i>Amostra</i>	<i>mg</i>	<i>mmol</i>
01	195,40	440,39	16	541,94	1221,43	11	24,17	54,47
02	381,75	860,40	17	-	-	12	97,77	220,35
03	153,44	345,83	-	-	-	13	-	-
04	372,99	840,66	-	-	-	14	29,52	66,53
08	-	-	Sedimentos Quaternários			15	330,02	743,80
10	700,42	1578,62	<i>Amostra</i>	<i>mg</i>	<i>mmol</i>	18	816,64	1840,55
19	909,48	2043,05	05	46,66	105,17	21	6,71	15,12
20	156,42	352,54	06	77,39	174,42	22	66,60	150,11
23	295,02	664,93	07	42,04	94,74	24	84,85	191,24
25	374,23	843,45	-	-	-	27	32,91	74,17
26	390,77	880,72	Açude Pedra Branca			28	116,46	262,47
31	382,63	862,37	<i>Amostra</i>	<i>mg</i>	<i>mmol</i>	29	16,62	37,45
32	545,95	1230,47	09	112,13	252,50	30	324,92	732,31
34	372,11	838,68	-	-	-	33	68,08	153,44
35	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: elaborado pela autora

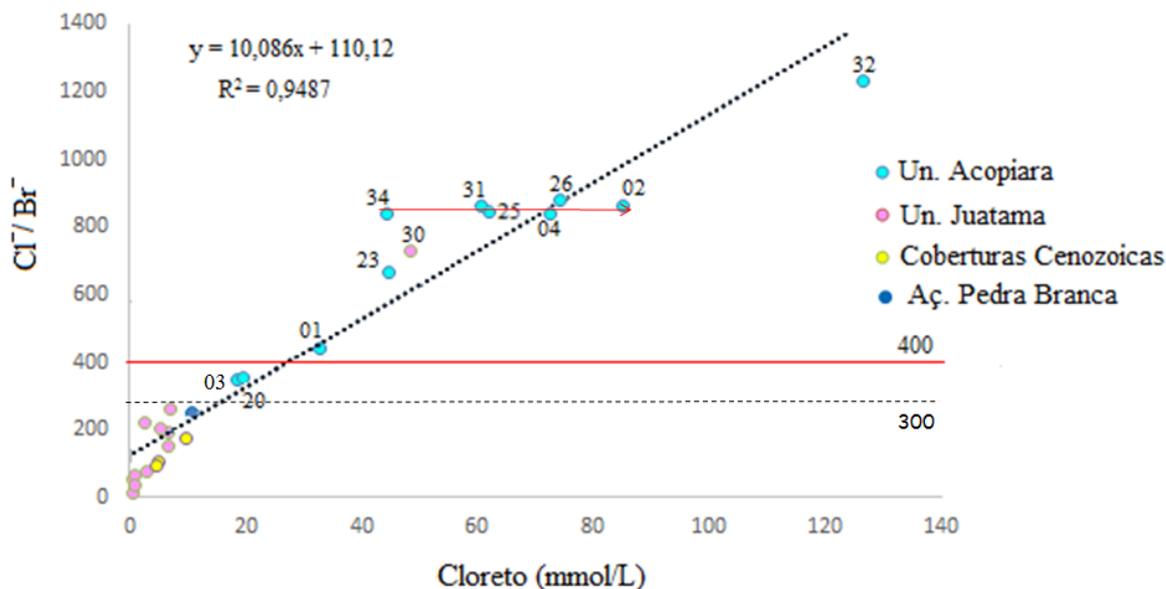
A análise da Figura 29 (curva de baixas razões Cl⁻/Br⁻) mostra um conjunto de razões descrito por uma função linear. Comparada aos valores do Quadro 1, o grupo de amostras cuja razão molar Cl⁻/Br⁻ ≤ 300 pode ter a salinidade dicotomicamente derivada do intemperismo de rocha granítica/metamórfica (Cl⁻/Br⁻ ≤ 400) e/ou da contribuição atmosférica por deposição úmida e seca (considerando a distância da área à costa - razão molar Cl⁻/Br⁻ ≤ 300). Em tal caso, o emprego de outras razões iônicas (ver item 5.3.8.) seria necessário para distinção das duas origens dos sais. Note-se que o conjunto de natureza dicotômica (razão molar Cl⁻/Br⁻ ≤ 300) é composto por amostras da Unidade Juatama, das Coberturas Cenozoicas e do Açude Pedra Branca. Somente duas amostras da Unidade Acopiara, poços 03 e 20, podem ter salinidade exclusivamente resultante do intemperismo de rochas (Cl⁻/Br⁻ ≤ 400 e > 300), não cabendo a hipótese de contribuição atmosférica.

O alinhamento gráfico horizontal da razão Cl⁻/Br⁻ dos poços 2, 4, 25, 26, 31 e 34, na Figura 29, sugere a hipótese de concentração da solução, incrementando o teor de Cl⁻ proporcionalmente ao de Br⁻. Aponta para a atuação de evaporação como mecanismo de concentração da salinidade, crescente no sentido da amostra 34 para a 2. Todos estes poços pertencem à Unidade Acopiara.

Nas demais amostras, é possível a ocorrência de vários processos agindo em conjunto ou isoladamente, cuja individualização somente poderia ser afirmada mediante a

utilização complementar de outros traçadores como outras correlações iônicas ou isótopos ambientais ($^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{18}O , ^2H , $^{15}\text{NNO}_3$).

Figura 29– Mecanismos de salinização sugeridos pelas baixas razões Cl^-/Br^-

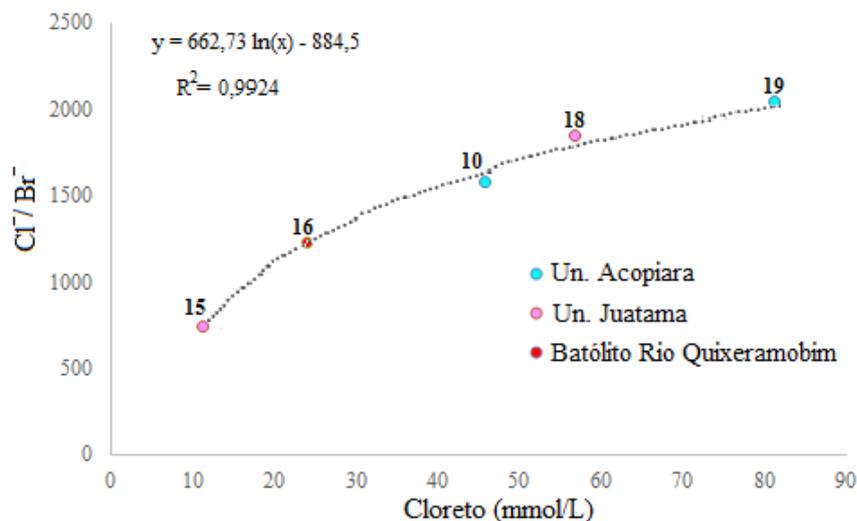


Fonte: elaborado pela autora.

A reta vermelha representa o limite máximo admitido para origem de Cl^- e de Br^- derivados de intemperismo de rochas graníticas e metamórficas.

O quarto grupo - Figura 30 - apresenta altas razões Cl^-/Br^- (a maioria com razão molar superior a 1200), cuja correlação com Cl^- é representada por função logarítmica. Como a halita é muito pobre em bromo, as razões sugerem a dissolução de halita como processo dominante.

Figura 30 – Mecanismos de salinização sugeridos pelas altas razões Cl^-/Br^- .



Fonte: elaborado pela autora.

Esse fato é incompatível com a mineralogia dos tipos petrográficos locais, que não contêm halita em sua associação mineralógica primária. Entretanto, a presença da halita poderia ser explicada por dois processos distintos, um de natureza ígnea e o outro de sedimentar. O cloro apresenta baixa solubilidade nos silicatos em fusão e uma forte afinidade associativa com a fase aquosa, compondo a fração volátil do magma. A halita, de natureza hidrotermal, poderia ocorrer como inclusões fluidas aquosas principalmente em feldspatos. Rompidas por esforços tectônicos em zonas de cisalhamento, as inclusões poderiam ser uma fonte de salinização das águas subterrâneas em processo similar ao descrito por Peters (1986), Nordstrom *et al.* (1989), e Banks, Gleeson e Green, (2000). No entanto, essa hipótese é de difícil acesso, se baseada apenas no conteúdo iônico. Ademais, não foi encontrada na literatura referência a ocorrência de inclusões fluidas nas rochas da região estudada.

Razão molar Cl^-/Br^- em torno de 1200, sugere, na afirmação de Beaucaire *et al.* (1999), a contribuição de uma origem sedimentar para a salinidade, havendo a possibilidade de dissolução de halita ou a extrusão de salmouras de argilas compactadas. As razões molares Cl^-/Br^- das amostras dos poços 10, 16, 18 e 19 enquadram-se nessa premissa, conforme a Tabela 7. O poço 15, com razão inferior, possivelmente recebe a influência de aporte hídrico vindo dos relevos residuais próximos, em um processo de mistura que dificulta a assinatura hidrogeoquímica dos elementos, mas cuja influência pode ser observada também em outros parâmetros analisados (*i.e.* condutividade elétrica).

A afirmação dá origem a hipótese de que a halita ocorreria depositada em condutores hidráulicos (juntas, fraturas, foliação) e microporos da rocha. Processo similar foi citado por Beaucaire *et al.* (1999). Sendo altamente solúvel, uma concentração de apenas 1% de halita na rocha, poderia repercutir na química da água, conforme concluíram os estudos de Langmuir (1997), ratificados por Oliva *et al.* (2004) e Abdelrahman *et al.* (2009). Neste caso, a origem da halita pode relacionar-se a ambientes pretéritos de águas subterrâneas ou a condições atuais se geneticamente relacionada a infiltração de salmouras. Estudos de paleohidrogeologia contribuiriam na elucidação das hipóteses através da reconstrução de paleossistemas geológicos, hidrogeoquímicos e hidrogeológicos.

Tratando-se de aquífero anisotrópico, a suposição de extrusão de salmouras de argilas compactadas restringe-se a aspectos pedológicos, uma vez que os aluminossilicatos secundários formados no interior do corpo rochoso têm que refletir a química da rocha. Na elucidação do fenômeno são necessários estudos específicos, alheios ao escopo desta pesquisa.

Novamente, a utilização de outros traçadores contribuiria no refinamento do conhecimento sobre a origem da salinidade nas águas estudadas.

Embora não tenha sido feita a coleta e a análise de brometo no poço 17 (Batólito Rio Quixeramobim) na campanha de setembro/14, a variação da Condutividade Elétrica na água (Tabela 4 e a Figura 23) sugere um incremento do cloreto em torno de 2.000 mg/L entre agosto/13 e dezembro/13, inferido por correlação direta com a CE. O dado reforça a hipótese de dissolução da halita, já que o cloreto é o íon dominante com 6.548 mg/L na composição hidroquímica da amostra. Essas observações fortalecem a conclusão da atuação de um processo exógeno, não inerente a associação mineralógica de rochas graníticas.

É importante ressaltar que não ocorreu relação evidente entre os processos citados e as unidades geológicas, à exceção da evaporação, restrita à Unidade Acopiara. De certo modo, também não aparentam vínculo com a magnitude das condutividades elétricas das águas como mostram a Tabela 4 e as Figuras 28 e 29. Portanto, altas razões Cl^-/Br^- não demonstram ter relação direta com a concentração de sais nas águas.

5.3.8 Razões iônicas e lógica fuzzy

Associadas ao estudo da razão Cl^-/Br^- , frequentemente estão outros traçadores. Dentre eles, a razão molar Na^+/Cl^- , o conteúdo de sílica e a relação $Cl^- / \sum \text{ânions}$ destacam-se como suporte na interpretação de origem de salinidade. A razão molar Na^+/Cl^- é não conservativa, mas pode ser considerada um bom traçador, sendo amplamente utilizada por pesquisadores, conforme demonstrado no item 3.1. Ressalva-se que as inferências obtidas das correlações feitas entre íons devem sempre se subordinar às características geológicas e ambientais locais.

Assumiu-se nessa pesquisa as declarações de Edmunds *et al.* (1984) e Beaucaire *et al.* (1999) de que razão $Na^+/Cl^- < 1$ revela um tempo de residência na rocha longo o suficiente para estabelecer equilíbrio com aluminossilicatos secundário através de trocas iônicas reversas e que razão molar $Na^+/Cl^- > 1$ está, possivelmente, relacionada a lixiviados minerais ou a fluxo subterrâneo raso através de trocas iônicas normais, como preconizam Tellam, Lloyd e Waters (1986). É utilizada também para deduzir a contribuição da chuva, quando de origem oceânica, razão molar $Na^+/Cl^- \approx 0,86$, de acordo com Hounslow (1995) e Appelo e Postman (1999). Esta e outras razões (Quadro 10) foram detalhadas, estabelecendo a ponderação de fenômenos e mecanismos distintos, porém concomitantes através da lógica *fuzzy*.

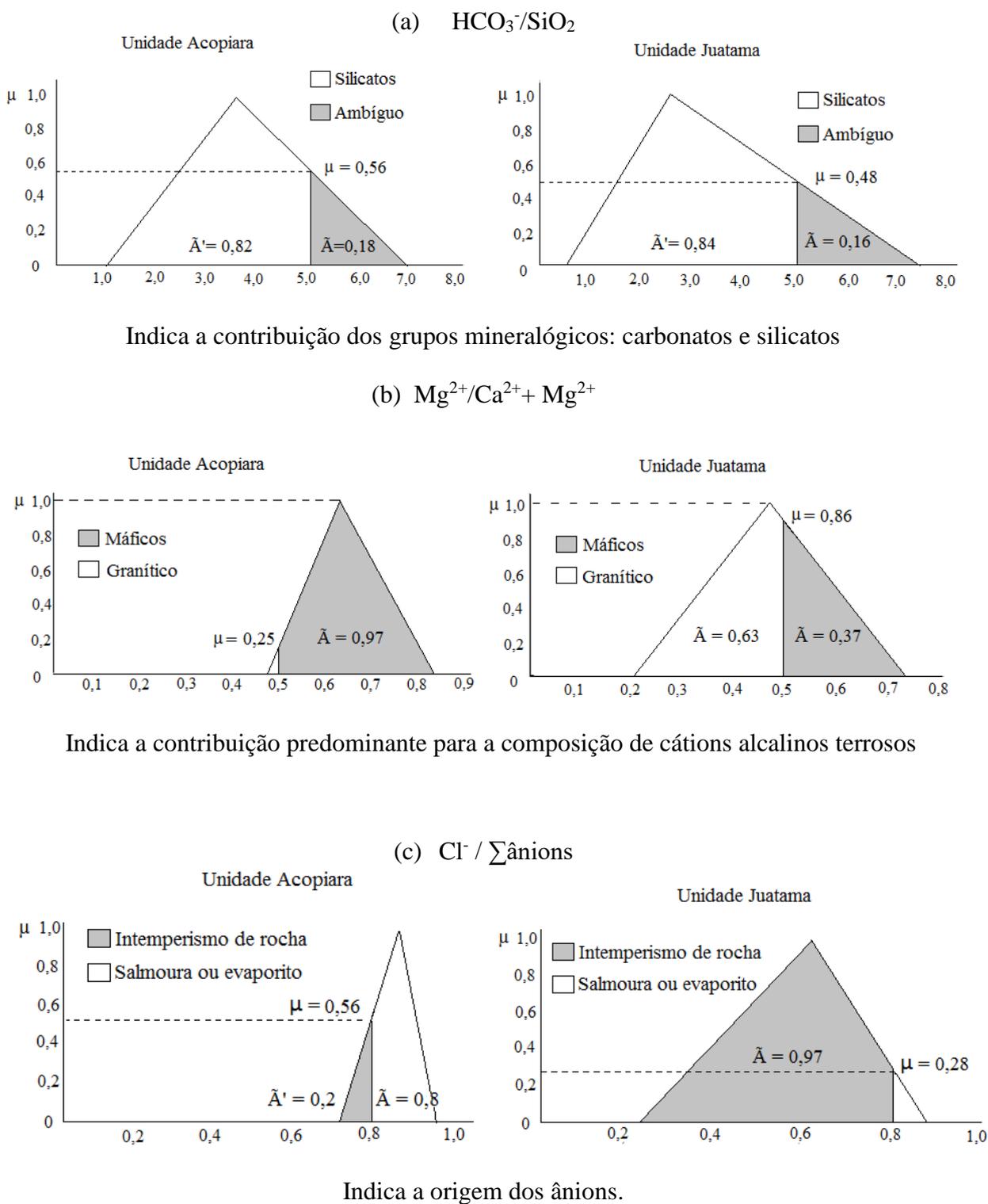
O modelo proposto pelas correlações empregadas neste estudo e o número *fuzzy* triangular correspondente estão apresentados na Tabela 7. Através do significado ponderado desses valores foram caracterizadas as amostras, após serem categorizadas pela unidade geológica de onde foram extraídas. A Figura 31 exemplifica comparativamente o número *fuzzy* triangular de três razões iônicas para as Unidades Acopiara e Juatama.

Tabela 7 - Razões hidroquímicas dedutivas da origem dos solutos: mapeamento *fuzzy*, Unidade/ano.

Mecanismos e Razões Iônicas	Unidade Acopiara		Unidade Juatama	
	Dez/2013	Set/2014	Dez/2013	Set/2014
HCO₃⁻ / SiO₂				
Intemperismo de silicatos	0,82	0,79	0,84	0,41
Intemperismo ambíguo	0,18	0,21	0,16	0,43
Intemperismo de carbonatos	0,00	0,00	0,00	0,15
Mg²⁺ / (Ca²⁺ + Mg²⁺)				
Minerais ferromagnesianos	0,97	0,84	0,37	0,61
Intemperismo granítico	0,03	0,16	0,63	0,39
SiO₂ / (Na⁺ + K⁺ - Cl⁻)				
Trocas catiônicas	1,00	1,00	0,76	0,72
Intemperismo da albita	0,00	0,00	0,09	0,19
Minerais ferromagnesianos	0,00	0,00	0,14	0,09
Na⁺/Cl⁻				
Lixiviado mineral / trocas normais	0,00	0,00	0,40	0,39
Fluxo subsuperficial	0,00	0,00	0,38	0,35
Equilíbrio com aluminossilicatos secundários / trocas reversas	1,00	1,00	0,22	0,26
Origem meteórica / marinha	0,03	0,03	0,11	0,18
(Ca²⁺ + Mg²⁺ - SO₄²⁻ - HCO₃⁻)/Cl⁻				
Trocas normais/lixiviado mineral/fluxo subsuperficial	0,00	0,00	0,72	0,66
Trocas reversas	1,00	1,00	0,28	0,34
Na⁺ / (Na⁺ + Cl⁻)				
Outras fontes de Na ⁺ que não halita: albita ou trocas iônicas	0,00	0,08	0,62	0,70
Abrandamento reverso	1,00	0,92	0,38	0,30
Cl⁻ / ∑ânions				
Intemperismo de rocha	0,20	0,10	0,97	0,97
Água do mar ou salmoura ou evaporito	0,80	0,90	0,03	0,03
Ca²⁺ / (Ca²⁺ + SO₄²⁻)				
Outras fontes de Cálcio que não gipsita: carbonatos ou silicatos	0,98	0,98	1,00	1,00
Remoção do Cálcio: troca iônica	0,02	0,02	0,00	0,00
(Na⁺ + K⁺ - Cl⁻) / (Na⁺ + K⁺ - Cl⁻ + Ca²⁺)				
Intemperismo de plagioclásio possível	0,00	0,00	0,23	0,25
Intemperismo de plagioclásio improvável	1,00	1,00	0,77	0,75
Cl⁻/Br⁻				
Precipitação a poucas dezenas de km da costa	nd	0	nd	0,13
Lixiviado de graníticas e metamórficas	nd	0	nd	0,24
Origem sedimentar	nd	0,37	nd	0,15
Origem indeterminada	nd	0,63	nd	0,61
Índice de Langelier				
Insaturado	0,7	0,2	0,9	0,74
Saturado	0,3	0,8	0,1	0,26

Fonte: elaborado pela autora

Figura 31 – Representação das razões iônicas dedutivas de origem dos solutos através de número fuzzy triangular.



Fonte: elaborado pela autora. Gráficos relativos aos resultados de dezembro de 2013.

Unidade Acopiara e Batólito Rio Quixeramobim

A razão $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ ratifica a litologia ao inferir os silicatos como grupo mineralógico de contribuição prevalecente na composição iônica das amostras da Unidade Acopiara. Durante o período estudado, somente o poço 20, na região do distrito de Sussuí (Quixadá), manteve contínua a contribuição ambígua entre silicatos e carbonatos. Essa evidência somada aos baixos teores de sílica apresentados pelo poço (item 5.3.6.), reforça a hipótese de que as rochas calcissilicáticas ou carbonáticas da Unidade, que ocorrem por vezes como intercalações (quartzitos e carbonatos), ou os metassedimentos da Formação Santarém/Grupo Orós (de composição variando entre calcíta, dolomíta e magnesita) estejam colaborando nas transferências de massas entre a água e a rocha.

Nos demais poços que apresentaram composição ambígua (poços 10, 19 e 26), o aporte de íons provenientes da dissolução de carbonatos é descontínuo ou nem sempre perceptível perante as elevadas contribuições dos silicatos. No contexto, ressalta-se também as concentrações de sílica relativamente baixas para o poço 19 (item 5.3.6), sugerem outras hipóteses de origem para o íon magnésio, além dos filissilicatos. Semelhante a halita, a alta solubilidade dos carbonatos influencia na composição hidroquímica, mesmo em ocorrências muito pequenas. Nesses casos, em que a expressividade dos carbonatos é menos evidente. É admissível que possam estar presentes na rocha como mineral secundário, resultante do intemperismo autóctone, sob condições ambientais recentes ou que se tenham precipitado em condutores hidráulicos em um antigo sistema hidrogeoquímico, já que apresentam a capacidade de ocorrer em amplas faixas de condições ambientais. Na Figura 31 (a) consta a representação do número *fuzzy triangular*, que se mostrou similar para as duas análises realizadas (Tabela 7).

Dentre os silicatos, os minerais ferromagnesianos respondem quase absolutamente ($\tilde{\alpha} = 0,97$) pela origem dos íons alcalinos terrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} , aferido pela razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, conforme a Figura 31 (b) e a Tabela 7.

O índice de Langelier, demonstrou que a maioria das amostras da Unidade Acopiara tornou-se supersaturada em calcita em 2014. Quando a calcita precipita a dolomita dissolve, sendo a recíproca também verdadeira, uma vez que a dolomita se origina pela alteração secundária da calcita, quando o Mg^{2+} substitui parte do Ca^{2+} (WICANDER; MONROE, 2009). O fato auxilia a explicar a suave tendência ao incremento do magnésio, observada no diagrama de Piper. É possível que em alguns poços, carbonatos estejam contribuindo sem que sua assinatura seja claramente registrada pela concomitância e desproporcionalidade com o aporte iônico dos silicatos.

O Na^+ é o cátion dominante na maioria das amostras. O conteúdo de metais alcalinos é controlado principalmente por reações reversas (inferidas pelas razões $\text{SiO}_2/([\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-])$; $\text{Na}^+([\text{Na}^+ + \text{Cl}^-])$; Na^+/Cl^-). Considerando que em águas com salinidade elevada, como é o caso, o íon sódio pode ser removido da solução sem evidência perceptível. A razão $([\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3]/\text{Cl}^-)$ foi utilizada para confirmar os resultados obtidos com a correlação entre cloreto e sódio. O número *fuzzy* encontrado confirma ($\tilde{A} = 1$) que o tempo de interação da água com a rocha foi longo o suficiente para estabelecer equilíbrio com aluminossilicatos secundários em todos os poços. São águas que alcançam valores elevados de STD, com média em torno de 3.000 mg/L, e máximo de 6.800 mg/L. É improvável, ou insignificante, a contribuição de plagioclásios (razão $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-]/[\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}]$) na hidroquímica da Unidade Acopiara, sem variação durante o tempo monitorado. Os resultados coadunam com a geologia da área, em que predomina o paleossoma dos metatexitos bandados, cuja composição é definida por tipos petrográficos variáveis entre biotita-xisto a para-anfibolito.

Embora o conjunto mineralógico da rocha possa explicar o conteúdo catiônico da água, a razão $\text{Cl}^-/\sum \text{ânions}$ indica que, quanto aos ânions, a interação entre a água e a rocha não pode explicar sozinha a composição das amostras, pelo menos no estágio atual do conhecimento. O número *fuzzy*, representado na Figura 31 (c) e o valor de inferência na Tabela 7, ilustra a possibilidade de interação ($\tilde{A} = 0,80$ e $\tilde{A} = 0,90$) da água com salmouras ou evaporitos, que são fatores exógeno à rocha e não condizentes com a litologia da área.

A homogeneidade das medidas de condutividade elétrica, também não indicou, durante o lapso temporal observado, a ocorrência de processos intensos de evaporação das águas subterrâneas que justifiquem a presença de salmouras ou de evaporitos. Registrou-se apenas o indício de evaporação sugerido pela razão Cl^-/Br^- para os poços 2, 4, 25, 26, 31 e 34, sendo possível que o fenômeno tenha ocorrido antes da infiltração da água. As crostas salinas observadas em baixios topográficos ou micro-bacias hidrográficas endorreicas a sub-endorreicas não apresentam significância regional para justificar a composição das águas amostradas.

A aplicação da lógica nebulosa sobre os valores da razão Cl^-/Br^- revelou que para a maioria das amostras ($\tilde{A} = 0,63$), não é possível a individualização de um processo dominante. Evidencia ainda que as hipóteses de salinidade oriunda de precipitação meteórica ou lixiviado de rochas graníticas e metamórficas não são viáveis ($\tilde{A} = 0$), restando a possibilidade de influência de processos sedimentares, correspondendo novamente a uma influência exógena, em uma concordância de *fuzzy* de 0,37. Nesta componente exógena, podem ser consideradas as

hipóteses de dissolução de evaporitos, extrusão de salmouras de argilas compactadas ou difusão de íons de minerais depositados nas fraturas e microporos das rochas, os quais podem remanesecer de condições ambientais pretéritas, como anteriormente comentado. Técnicas isotópicas poderiam refinar este conhecimento.

As amostras do Batólito Rio Quixeramobim apresentam comportamento aparentemente similar à Unidade Acopiara. Revelam intemperismo ambíguo de silicatos e carbonatos nos dois poços (16 e 17), ambos apresentando razão $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2 > 6$. Os carbonatos são frequentes na Suite Uruquê ocorrendo como calcita secundária, conforme comentado no item 2.3.2. Uma melhor explicação para o fenômeno poderia advir do conhecimento dos aluminossilicatos formados pelas reações de intemperismo, uma vez que o teor de sílica liberada pelas reações incongruentes do intemperismo de silicatos, são diferentes para distintos minerais formados (HOUNSLOW, *op. cit.*). Dominam reações de trocas reversas no conteúdo de metais alcalinos ($\text{Na}^+/\text{Cl}^- \approx 0,85$, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-]/\text{Cl}^- > 0$ e $\text{Na}^+ / [\text{Na}^+ + \text{Cl}^-] \approx 0,46$, dados em valores médios) e apresentam supersaturação em calcita ($I_{\text{langelier}} > 0$). A salinidade do poço 16 pode ser explicada pela interação água-rocha ($\text{Cl}^-/\sum\text{ânions} = 0,67$ e $\text{STD} > 1000$ mg/L), resultante de intemperismo oscilante entre associação mineralógica granítica ou ferromagnésiana razão $\text{Mg}^{2+}/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$, com valor de 0,52 e 0,39. No poço 17, a razão $\text{Cl}^-/\sum\text{ânions} = 0,94$ e $\text{STD} > 11000$ mg/L, sugerem contribuição exógena, por salmoura ou evaporito.

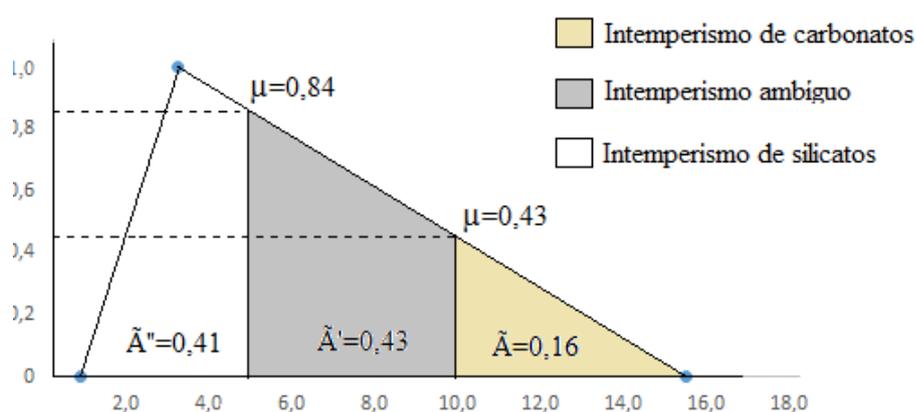
Unidade Juatama

Na Unidade Juatama, de forma similar à Unidade Acopiara, também predominou a contribuição do intemperismo de silicatos (razão $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$) para hidroquímica da água, com possibilidade de $\tilde{A} = 0,84$, descrita pelo número *fuzzy na* Figura 31 (a). O alto teor de sílica ratificou o grupo como origem predominante dos solutos, assumindo que toda a sílica tem origem litológica, conforme comentado no item 5.3.6. Ocorreu contribuição ambígua (silicatos e carbonatos) onde a água está mais mineralizada. As Condutividades Elétricas maiores que 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ensejam um grau de intemperismo localmente mais elevado (poços 15, 18 e 30).

O poço 24 foi o único a registrar mudança no grupo de trocadores mineralógicos, migrando de intemperismo dominante de silicatos (2013) para carbonatos (2014), sugerido pela correlação $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$. A razão $\text{Mg}^{2+}/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ detalha a mudança, indicando que a origem dos metais divalentes alternou de intemperismo granítico para o de carbonatos de natureza

calcário-dolomítica. O fato coaduna com a drástica alteração de pH observada entre os anos de 2013 e 2014 (4,13 e 8,74 respectivamente). A amostra encontra-se saturada em calcita (Índice de Langelier), divergindo da maioria das águas da Unidade Juatama, que estão insaturadas no mineral. Neste caso, é difícil considerar que os carbonatos sejam apenas minerais secundários ou acessórios. É mais provável que estejam associados a ocorrência de rochas calcissilicáticas ou a lentes de mármore calcícticos a dolomíticos, frequentes entre os litótipos da Unidade Juatama (item 2.3.2). A hipótese é reforçada pela observação de intemperismo ambíguo nas circunvizinhanças (poços 15, 18 e 30), inclusive com uma mudança acentuada de pH no poço 30, passando de 5,91 em 2013, para 8,29 em 2014. A composicional magnesiana da água do poço 15 verificada em 2014, soma-se a esse conjunto de evidências. A magnitude do conteúdo iônico destes poços pode estar encobrindo a contribuição de carbonatos. A alteração no grupo de trocadores mineralógicos (poço 24) ocasionou mudança na forma e na ponderação do número *fuzzy* (razão $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$) na coleta de setembro de 2014 (Tabela 7), acentuando o caráter carbonático e ambíguo das amostras Juatama na representação nebulosa (Figura 32). O mapeamento geológico em escala maior, forneceria elementos para uma melhor categorização das unidades geológicas, reduzindo as distorções.

Figura 32 – Representação do número *fuzzy* triangular para a razão $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$.
Unidade Juatama - set. 2014



Fonte: elaborado pela autora.

Nos demais pontos amostrados, a razão $\text{Mg}^{2+}/[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ sugere variação na associação mineral que responde predominantemente pelos cátions alcalinos terrosos, mas não na classe mineral (silicatos). Foi frequente a alternância entre os campos granítico e

ferromagnesiano (Tabela 7). A influência dos minerais máficos domina as reações à medida em que o intemperismo avança, majorando a condutividade elétrica.

As amostras próximas aos relevos residuais (Serras do Macaco, dos Guaribas, do Mel e da Estrela), constituídos pelo Batólito Quixadá, representam águas com solutos oriundos de lixiviado mineral e fluxo subterrâneo raso, em que predomina a contribuição de minerais mais solúveis como os silicatos magnesianos, cálcicos e os carbonatos, conforme descrito no item 3.2. Do fato, resulta, nas águas menos mineralizadas, uma alternância de predomínio entre Ca^{2+} e Mg^{2+} , ainda que o Na^+ seja o cátion mais abundante na maioria das águas. As reações de trocas normais respondem pelo incremento de metais alcalinos, somadas a contribuição de plagioclásio e minerais ferromagnesianos em ponderação *fuzzy* variável, conforme Tabela 7 (razões $\text{SiO}_2/[\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-]$; $\text{Na}^+ / [\text{Na}^+ + \text{Cl}^-]$; Na^+/Cl^- e $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-]/\text{Cl}^-$). A média de STD, entre 250 a 300 mg/L, ratifica a hipótese de estágios iniciais de maturação hidrogeoquímica. Trocas reversas ocorrem nos poços que apresentam maior salinidade, mormente naqueles localizados mais distantes das elevações rochosas.

As razões $\text{Cl}^- / \sum \text{ânions}$ e $\text{Na}^+ / [\text{Na}^+ + \text{Cl}^-]$, aplicadas às amostras das fontes do Açudinho e da Limeira (amostras 21 e 29 respectivamente), indicam equivalência com águas meteóricas (Quadro 10), revelando que são alimentadas diretamente pelas águas das chuvas. Caracterizam-se por CE até aproximadamente 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A Fonte do Caboclo (amostra 28) apresenta outras características hidrogeoquímicas. A condutividade elétrica superior a 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ infere um percurso de percolação na rocha longo o suficiente para que tenha ocorrido transferência de massa entre as fases do sistema.

A correlação $\text{Cl}^- / \sum \text{ânions}$ indica que o intemperismo de rochas silicáticas pode explicar a composição aniônica das amostras Juatama, exceto onde a condutividade elétrica foi maior ou igual a 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 31 (c)). Nestes casos, há sugestão de contribuição de salmoura ou evaporito, que não corresponde aos tipos litológicos ocorrentes na área.

Analogamente à Unidade Acopiara, a razão Cl^-/Br^- não indicou um mecanismo predominante na maioria das amostras ($\tilde{A} = 0,61$), o que pode significar uma mistura de processos. Revelou também que, no universo amostral, as contribuições de fontes sedimentares ocorrem em $\tilde{A} = 0,15$ partes do todo e processos intempéricos estão representados com a possibilidade de $\tilde{A} = 0,24$. Em sobreposição a esta possibilidade, está a hipótese de que a salinidade das águas da Unidade Juatama advenha de água pluvial ($\tilde{A}=13$), considerando a distância à costa e a origem marinha da precipitação pluviométrica. Possibilidade similar para

origem meteórica da salinidade ($\tilde{A} = 0,11$ a $\tilde{A} = 0,18$) foi obtida do estudo da razão molar Na^+/Cl , na Tabela 7.

É importante ressaltar que as correlações entre elementos químicos são uma modelagem sugestiva e, embora com respaldo científico, é relevante considerar na interpretação dos resultados que:

- I. as transferências de massa entre água e rocha são dinâmicas e dependentes do equilíbrio químico entre fases minerais e aquosa;
- II. a interação entre a água e a rocha implica fracionamento das proporções químicas dos minerais, posto que dependem de reações incongruentes (em silicatos) ou não estequiométricas, solubilizando apenas parte do mineral;
- III. há diferentes taxas de dissolução entre minerais contendo o mesmo elemento químico;
- IV. há diferentes taxas de dissolução de um mesmo mineral dependentes do estágio de intemperismo;
- V. há a mobilidade relativa dos íons e a remoção seletiva decorrente da formação de neominerais ou trocas iônicas.
- VI. Os fenômenos não são excludentes e o mais frequente é a ocorrência concomitante de vários deles.

6 CONCLUSÃO

6.1 Hidrogeoquímica

A salinidade da água para a região estudada resulta da atuação conjunta de vários fenômenos, sugerindo estágios sucessivos de evolução da composição hidrogeoquímica.

O primeiro estágio da série representa águas de precipitação atmosférica, como atestam as fontes do Açudinho e da Limeira, em que a composição, é predominantemente bicarbonatada a mista quanto a ânions ($\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$). Quanto aos cátions, o Na^+ é o mais abundante, seguido do Ca^{2+} . Pondera mistura com águas em estágios iniciais de lixiviação mineral (condutividade elétrica até $200 \mu\text{S}/\text{cm}$), em que o aporte iônico deve-se principalmente a minerais acessórios ou secundários de fácies cálcica (*e.g.* apatitas, epidoto, carbonatos) e aos plagioclásios cálcicos (anortíticos) a intermediários (andesina). O conjunto mineralógico contribui para a elevação inicial do Ca^{2+} na solução. Trocas normais prevalecem e a sílica é relativamente baixa (30-45 mg/L).

O segundo grupo caracteriza água em fluxo subterrâneo raso (manto de intemperismo). Constituem soluções diluídas, cuja condutividade elétrica pode alcançar a faixa de $500 \mu\text{S}/\text{cm}$. A composição é predominante Cl^- / mista ($\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$) — Na^+ ($\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$). Apresentam influência do intemperismo inicial de silicatos magnesianos (anfíbólios e biotitas), carbonatos (quando houver) e associação mineralógica granítica. Durante a evolução da água o bicarbonato é gradualmente substituído pelo cloreto, que se torna o ânion maior, à medida em que se intensificam as interações com as rochas. A concentração de Mg^{2+} recebe um incremento e por vezes iguala-se a do cálcio, mas o Na^+ prevalece devido a prevalência de trocas normais em interação com aluminossilicatos secundários. A sílica varia de 45 a 70 mg/L.

O processo acima dá origem ao terceiro grupo hidrogeoquímico, cuja condutividade elétrica eleva-se em torno de $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, conduzindo à formação de águas cloretadas sódicas ou cloretadas mistas ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$), quase sempre insaturadas em calcita. Trocas iônicas normais são as mais frequentes e continuam a elevar a concentração do íon Na^+ . Inicia-se a contribuição de silicatos alcalinos, principalmente plagioclásios albiticos (albita e oligoclásio). Refletem a composição de associação mineral de natureza granítica, associada a minerais ferromagnesianos, relacionados principalmente aos metatexitos e diatexitos, mais ricos em hornblenda e micas negras (flogopita e biotita). A sílica varia de 70 a 130 mg/L.

A ocorrência de rochas carbonáticas ou calcissilicáticas foi demonstrada pela evidência de intemperismo de carbonatos ou ambíguo. Trata-se do quarto grupo, em que se formam águas de composição cloretada mista ($\text{Na}^+ \approx \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$) a magnésiana. A hidrogeoquímica apresenta influência do intemperismo de silicatos, por vezes alternando a predominância entre associação mineral granítica e minerais ferromagnesianos, normalmente na refletida na grandeza da condutividade elétrica ($> 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ quando se intensifica a contribuição de máficos). Dentre os carbonatos, as razões iônicas sugerem diferentes graus de contribuição (intemperismo inicial/dissolução) de calcita, calcário dolomítico ou dolomita. A sílica é relativamente baixa, variando entre 50 a 60 mg/L.

O quinto grupo identificado corresponde a águas mais estáveis, hidrogeoquimicamente maduras, características das amostras referentes à Unidade Acopiara e ao granito Rio Quixeramobim, inclusos também alguns poços da Unidade Juatama (poços 18 e 30). Apresentam composição predominantemente cloretada sódica, algumas mistas quanto aos cátions, com predominância do Mg^{2+} sobre o Ca^{2+} . O fato pode estar relacionado a contribuição predominante do intemperismo de minerais máficos e ao final da hidrólise ácida de silicatos cálcicos e minerais acessórios ou a deposição e formação de neominerais. Trocas catiônicas reversas são mais frequentes, causando a depleção do sódio, ainda que este continue sendo o cátion dominante na maioria das amostras. É provável que ocorra o aporte de silicatos potássicos (principalmente K-feldspatos). No entanto, é uma hipótese de difícil comprovação, devido à remoção do K^+ por interação com minerais de argilas e processos bióticos. Pode ocorrer dureza permanente em algumas águas. Nesse grupo a condutividade elétrica alcançou valores elevados, variando entre maior que 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 22000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que constitui a única água salina. A sílica é elevada, variando entre 80 a 150 mg/L. O aporte do intemperismo de carbonatos como minerais secundários pode ocorrer.

O equilíbrio entre as fases minerais é dinâmico e pode haver migração na composição de uma amostra para grupos hidrogeoquímicos vizinhos.

A Unidade Juatama comporta águas hidrogeoquimicamente imaturas, em estágios gradativos de evolução, onde a interação água-rocha demonstra ser a melhor hipótese. Pode conter águas de todos os grupos propostos, mas predominam os tipos dois e três. Sofrem influência do intemperismo de associação mineral granítica, mas os máficos e as rochas calcissilicáticas também registram suas assinaturas.

A hidrogeoquímica das amostras da Unidade Acopiara representa a predominância do intemperismo de silicatos ferromagnesianos. Classificam-se dentro do quarto e do quinto

grupos descritos. De modo geral, encontram-se supersaturadas em calcita. Devido à alta solubilidade dos carbonatos, que registram sua assinatura hidroquímica mesmo compondo uma pequena fração na rocha, não foi possível definir com segurança se a ocorrência de intemperismo ambíguo em alguns poços está relacionada à presença de rochas calcissilicáticas ou à ocorrência local de minerais secundários, preenchendo poros e condutores hidráulicos nas rochas, geneticamente relacionados a processos atuais ou a paleoambientes. No entanto, os estudos sugerem que, no estágio atual de conhecimento, o intemperismo de rocha não pode explicar sozinho as altas salinidades das amostras da Unidade Acopiara, principalmente em relação ao conteúdo aniônico.

As águas extraídas do Batólito Quixeramobim, enquadram-se no quinto grupo, embora o número reduzido de amostras prejudique a análise.

De forma geral, ocorre a atuação conjunta de pelo menos três processos dominantes na salinização da água subterrânea em meio anisotrópico do semiárido, no Sertão Central do Ceará:

- (i) intemperismo como mecanismo endógeno;
- (ii) contribuição de evaporito ou salmoura de origem exógena (desconhecida), e;
- (iii) localmente, a evaporação pode ser um contribuinte da salinidade de alguns poços.

Pode-se inferir ainda que a contribuição atmosférica é insignificante na salinidade das águas subterrâneas das Unidades Acopiara e Rio Quixeramobim e pouco expressiva na origem dos solutos da água da Unidade Juatama.

As rochas da área apresentam mineralogia semelhante, tendo como principais trocadores mineralógicos do cloreto, os minerais máficos, principalmente micas negras e hornblenda, além de acessórios como apatitas e, em menor frequência, a escapolita, presente na Unidade Acopiara, que pode apresentar elevado teor em cloro. Os silicatos ferromagnesianos controlam também a presença dos metais alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) nas amostras da Unidade Acopiara, enquanto os metais monovalentes são oriundos principalmente de trocas reversas. Na Unidade Juatama, os cátions principais apresentam procedência mais diferenciada. Os metais alcalinos (Na^+ e K^+) são controlados pelo intemperismo de feldspatos alcalinos e minerais ferromagnesianos, enquanto os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} diversificam sua origem entre associação mineral granítica, máficos, dolomita e calcário-dolomítica.

A interação entre a água e a rocha é dinâmica e melhor demonstrada em condições de intemperismo menos desenvolvido, como na Unidade Juatama. Processos de dissolução, trocas normais e lixiviação dominam os estágios iniciais, enquanto a remoção por trocas

reversas, adsorção e formação de minerais secundários, governam os estágios mais avançados do intemperismo, provocando o incremento dos elementos mais solúveis (*i.e.* Cl^- e Mg^{2+}).

6.2 Variáveis ambientais

Os relevos residuais exercem influência sobre a salinidade, contribuindo com o aporte de soluções diluídas, impactando positivamente na qualidade da água das amostras da Unidade Juatama. Assim, na área de estudo, a salinidade dos poços encravados na superfície de arrasamento da Depressão Sertaneja são as maiores. Observou-se uma proporcionalidade direta entre o grau de intemperismo da rocha e a salinidade da água, principalmente quanto ao conteúdo de Cl^- , corroborando com a hipótese de que o intemperismo aumenta a fração de cloro solúvel disponível, dada a baixa solubilidade do elemento em silicatos.

A recarga deficiente, sugerida pelas estimativas dos balanços hídricos, ajuda a explicar a alta mineralização das águas pela circulação restrita e fortalece a hipótese de interação água-rocha.

6.3 Métodos

A utilização das razões iônicas associadas ao mapeamento *fuzzy* possibilitaram uma boa aproximação do estado de flexibilidade do sistema hidrogeoquímico natural. Através das correlações iônicas foi possível inferir trocadores mineralógicos e definir fontes e mecanismos de salinização. Com o número *fuzzy*, exerceu-se um melhor controle das informações, quantificando a medida de contribuição de fenômenos concomitantes (e por vezes aparentemente antagônicos) envolvidos.

Entretanto, as rochas são caracterizadas por uma heterogeneidade inerente e particularidades podem não ser alcançadas ou devidamente interpretadas, sobretudo nas rochas anisotrópicas. Em função de valores extremos, modificando a forma do número *fuzzy* e da ponderação deste, pode resultar magnificação de informações não recuperadas na defuzzyficação. O mapeamento detalhado das unidades geológicas (1:25.000) e o conhecimento do perfil descritivo dos poços, melhorando a categorização das informações, reduziria essas distorções. A abordagem *fuzzy* não dispensaria a utilização de isótopos ambientais, posto que estes têm um caráter determinístico. Entretanto, é uma ferramenta poderosa para estudos prospectivos, apontando caminhos posteriores.

7 RECOMENDAÇÕES

Estudos de paleohidrogeologia, identificando e analisando as gerações dos minerais depositados nas fraturas dos testemunhos dos poços perfurados, comportaria o conhecimento da evolução e da estabilidade do sistema hidrogeológico e hidroquímico, o reconhecimento da influência de ambientes e eventos geológicos pretéritos na química atual da água e a avaliação das respostas do sistema frente as mudanças ao longo do tempo geológico.

Carece de estudos a ocorrência de inclusões fluídas em minerais de rochas da área e a análise da razão Cl^-/Br^- na rocha e nas inclusões fluídas (se cabível). Isto subsidiaria melhor a hipótese da salinidade da água derivar destas inclusões, liberadas pelo esforço rúptil da ZC Senador Pompeu.

A determinação do conteúdo de Ba^{2+} e Sr^{2+} nas águas subterrâneas do meio anisotrópico auxiliariam no detalhamento da origem dos solutos nas águas. Isto porque estes íons estão presentes no K-feldspato e plagioclásio, respectivamente, e considerando que muitas vezes a diferenciação entre águas não ocorre a nível de íons principais.

A análise de isótopos ambientais, principalmente ^{36}Cl ; ^{37}Cl ; ^{81}Br ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; ^{18}O e outros: ^7Li ; ^6Li ; $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$, ^2H , $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, são importantes para o detalhamento dos processos atuantes na origem dos solutos nas águas e determinação do tempo de residência da água na rocha ^{14}C .

O conhecimento da composição química da água da chuva permitiria uma melhor compreensão da evolução dos primeiros estágios da interação entre a água e a rocha.

O estudo do balanço do Cl^- no interior de microbacias hidrográficas, elucidaria a relação entre o Cl^- aportado e o exportado nestas bacias, bem como as contribuições iônicas relativas para águas superficiais e subterrâneas. Neste escopo, a análise química dos solos na área de inserção dos pontos amostrados, permitiria conhecer a fração de Cl^- disponível para a lixiviação.

Investigar o ciclo biogeoquímico do cloro no ambiente semiárido nordestino contribuiria para aprimorar o conhecimento da complexa química ambiental do cloro.

Avaliação do intemperismo de minerais ao MEV, identificando e comparando o grau de alteração entre minerais, entre unidades geológicas e a salinidade das águas possibilitaria inferir contribuições relativas.

O perfil geoquímico nos testemunhos de poços pode ser correlacionado com o teor de cloro, medido em várias profundidades, com o tipo de rocha e seu grau de intemperismo e alteração, permitiria reconhecer a fração relativa de cloro solúvel.

Por fim, recomenda-se a utilização de outras abordagens quantitativas para analisar as informações hidrogeoquímicas, como estatística multivariada e geoestatística.

REFERÊNCIAS

- AAMLID, D.; HORNTVEDT, R. Sea salt impact on forest in western Norway. **Forestry**, Norway, v. 75, n. 2, p. 171-178, 2002.
- ABDELGAWAD, M. A.; WATANABE, K.; TAKEUCHI, S.; MIZUNO, T. The origin of fluoride-rich groundwater in Mizunami área, Japan - mineralogy and geochemistry implications. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 108, p. 76-85, 2009.
- ACALÁ, F.J.; CUSTÓDIO, E. Atmospheric chloride deposition in continental Spain. **Hydrological Processes**, Hoboken, v. 22, n. 8, p. 3636-3650, 2008a.
- ACALÁ, F.J.; CUSTÓDIO, E. Natural uncertainty of spatial average aquifer recharge through atmospheric chloride mass balance in continental Spain. **Journal of Hydrology**, Hoboken, v. 524, p. 642-661, 2015.
- ACALÁ, F.J.; CUSTÓDIO, E. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. **Journal of Hydrology**, Hoboken, v. 359, p. 189-207, 2008b.
- AL-DROUBI, A.; FRITZ, B.; GAC, J.Y.; TARDY, Y. Generalized residual alkalinity concept - application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation. **American Journal of Science**, New Haven, v. 280, n. 6, p. 560-572, 1980.
- ALEXANDER, W.R.; OTA, K. NIZATO, T.; KUNIMARU, T. Paleohidrogeology in coastal site characterisation: a case study at Horonbe, Japan. **Goldschmidt Abstract**, Aubiere, France, v. 73, A24, 2009.
- ALMEIDA, A.F.; MAIA, L.T.S.; BRAGA, R.L.C.; MARTINS, T.F.; FERNANDES, T. R. C. **Folha Jaguaretama - SB.24-X-C-IV**. Relatório Final. Escala 1: 100.000. Programa Geologia do Brasil. Retomada de levantamentos geológicos básicos. CPRM/UFC, Fortaleza, 2011. p.155.
- ALMEIDA, A. R.; ULBRICH, H. H. G. J. O papel da mistura de magmas na gênese do magmatismo granítico cálcio-alcalino Quixeramobim – CE. **Revista de Geologia**, Fortaleza, v. 14, p. 49-80, 2001.
- ALMEIDA, A.R. **Folha Quixeramobim SB.24-V-D-III**. Escala 1:100.000. UFC/CPRM, Fortaleza, 2008.
- ALMEIDA, A.R.; ULBRICH, H.H.G.J. O batólito granítico Quixeramobim-CE. Aspectos estruturais internos e mecanismos de alojamento crustal. **Revista de Geologia**, Fortaleza. v. 16, n. 2, p. 81-98, 2003.
- ALMEIDA, A.R.; PARENTE, C.V.; ARTHAUD, M.H. **Folha Itatira SB-24-V-B-V**. Programa geologia do Brasil, levantamentos geológicos básicos. CPRM/UFC, Fortaleza, 2008. p.196.

ALMEIDA, F.F.M, de; HASUI, Y; BRITO NEVES, B.B; FUCK, R.A. Brazilian structural provinces: an introduction. **Earth Science Review**, Amsterdam,v. 17, p. 1-29, 1981.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28. n. 5, p. 859-870, 2005.

ALVES-MAZZOTTI, A.J.; GEWANDSZNAJDER, F. **O método nas ciências naturais e sociais**. 2. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

ANDREASEN, D.C.; FLECK, W. B. Uses of bromide:chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. **Hydrogeology Journal**, Reading,v.5, n. 2, p. 17-26, 1997.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC. 2012.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Rotterdam: Balkema, 1999.

ARTHAUD, M. H.; VASCONCELOS, A. M.; NOGUEIRA NETO, J. A.; OLIVEIRA, F. V. C.; PARENTE, C. V.; MONIÉ, P.; LIÉGEOIS, J. P.; CABY, R.; FETTER, A. H. Main structural features of Precambrian domains from Ceará (NE Brazil). *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BASEMENT TECTONICS, 14., 1998, Ouro Preto. **Anais[...]** Ouro Preto: UFOP/Escola de Minas, 1998. p. 84-85.

ARTHAUD, M. H.; VASCONCELOS, A. M.; OLIVEIRA, F. V. C. As sequências metassedimentares do Ceará Central. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XL., 1998, Belo-Horizonte. **Anais[...]** Belo Horizonte: SBG-MG, 1998. p.16.

ÁVILA, S. G. **Determinação de íons solúveis em água no material particulado MP₁₀ coletado na Cidade Universitária - São Paulo**. São Paulo. Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química. Dissertação da Universidade de São Paulo. 2010. 100 p

BAARS, F. J. et al. Metalogenia quantitativa do Brasil: base de conhecimento, métodos e exemplos. *In*: Bizzi, L.A.; Schobbenhaus, C.; Vidotti, R.M.; Gonçalves, J.H. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília, Serviço Geológico do Brasil-CPRM, 2003. p. 449-499.

BABEL, M.; SCHREIBER, B. C. Geochemistry of evaporites and evolution of seawater. 484-560p. 2014. *In*: **Treatise on Geochemistry**. 2nd ed. E-book. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00718-X> . Acesso em: 12 dez. 2014.

BAKARI, S. S.; AAGAARD, P.; VOGT, R.; RUDEN, F.; JOHANSEN, I.; VUAI, S. A. Strontium isotopes as tracers for quantifying mixing of groundwater in alluvial plain of coastal watershed, south-eastern Tanzania. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, 14 p. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.008>. Acesso em: 22 out. 2014.

BALI, K. M. Saline water. *In: Encyclopedia of Water Science*. 2. ed. Taylor and Francis, New York. 1011-1013p. 2011. E-book. Disponível em: <http://tandfonline.com/doi/book/10.1081/e-ews2>. Acesso em: 04 abr. 2013.

BANKS, D. A.; GLEESON, S. A.; GREEN, R. Determination of the salinity in granite-related fluids: evidence from chlorine isotopes in fluid inclusions. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 69-70, p. 309-312, 2000.

BARROS, S.D.S.; CASTRO, D.L.; MATOS, R.M.D.; JARDIM DE SÁ, E.F.; SAADI, A. The orography of northeast Brazil and the crust-mantle interface relief: the correlation between geomorphologic and gravimetric data, *In: REGIONAL CONFERENCE ON GEOMORPHOLOGY*, 1999, Rio de Janeiro. **Abstracts...**Rio de Janeiro, p.1. 1999.

BASTVIKEN, D. Rapid and extensive natural chlorination e dechlorination of soil organic matter. Risk assessment and the cycle of natural organochlorines- part B. Focus on chlorine science. **Euro Chlor**, Brussels, v. 17, p. 1-2, 2013.

BASTVIKEN, D.; SADÉN, P.; SVENSSON, T.; STAHLBERG, C.; MAGOUNAKIS, M.; ÖBERG, G. Chloride retention and release in a boreal forest soil: effects of soil water residence time and nitrogen and chloride loads. **Environment Science Technology**, Washington-DC, v. 40, p 2977-2982, 2006.

BASTVIKEN, D.; THOMSEN, F.; SVENSSON, T.; KARLSSON, S.; SADÉN, P.; SHAW, G.; MATUCHA, M.; ÖBERG, G. Chloride retention in forest by microbial uptake and by natural chlorination of organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 21. p. 3182-3192, 2007.

BATH, A. **Geochemical investigations of groundwater stability**. Loughborough. United Kingdom. SKI (Swedish Nuclear Power Inspectorate) Report 2006:12. 95p. 2006.

BATH, A.; MILODOWSKI, A.; RUOTSALAINEN, P.; TULLBORG, E-L.; CORTÉS RUIZ, A.; ARANYOSSY, J-F. Evidence from Mineralogy and Geochemistry for the Evolution of Groundwater Systems During the Quaternary for Use In Radioactive Waste Repository Assessment (EQUIP Project). Report EUR 19613EN. 157p. **Nuclear Science and Technology Series**, European Commission, Luxembourg. 2000.

BEAUCAIRE, C.; GASSAMA, N.; TRESOINNE, N.; DIDIER, L. Saline groundwater in the hercinian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 14, p. 67-84, 1999.

BEAUCAIRE, C.; MICHARD, G. Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. **Geochemical Journal**, Amsterdam, v. 16, p. 247-258, 1982.

BEDE, B.; FODOR, J. Product type operations between fuzzy numbers and their applications in Geology. **Acta Polytechnica Hungarica**. Budapest, v. 3, n. 1, p. 123-139, April, 2006.

BELQUIOR, A.D. **Um modelo fuzzy para avaliação da qualidade de software**. Tese de doutorado. Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia-COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 185p., 1997.

BERNER, E.K.; BERNER, R.A. **The global water cycle: geochemistry and environment**. Prentice hall, Englewood cliffs, New Jersey, 397p. 1987.

BESSA, M.D.M.R. **Caracterização petrológica e química do Complexo Pedra Aguda, CE – Brasil**. Dissertação de mestrado da Universidade Federal do Ceará. Departamento de Geologia, UFC. Fortaleza, CE, 142p. 2000.

BLUM, J.D.; EREL, Y.; BROWN, K. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Sierra Nevada stream waters: implications for relative mineral weathering rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 58, p. 5019-5025, 1994.

BODJANOVA, S. Median value and median interval of a fuzzy number. **Information Sciences**, Amsterdam, v. 172, p. 73–89, 2005.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 3ª ed. 329p. 2001.

BRADY, P.V.; CARROLL, S.A. Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 58. n. 8. p. 1853-1856, 1994.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 238. **Dispõem sobre a aprovação da Política Nacional de Controle da Desertificação**. DOU nº 248, seção 1, p. 30930. 1997.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 357. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. DOU nº 53. 58-63p. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 396. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais das águas subterrâneas e dá outras providências**. DOU nº 66, Seção 1, 64-68p. 2008.

BRASIL. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo demográfico 2010**. Disponível em: www.censo2010.ibge.gov.br. Acesso em: 25 ago. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Programa de águas subterrâneas**. Brasília, DF. 21p. 2001.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais do Brasil – Serviço Geológico do Brasil. **Programa de recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no Estado do Ceará**. Diagnóstico do município de Quixeramobim. CPRM, 15p. 1998a.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais do Brasil – Serviço Geológico do Brasil. **Programa de recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no Estado do Ceará**. Diagnóstico do município de Quixadá. 16p. 1998b.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 2914. Dispõe sobre procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. DOU 14/12/2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas; SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras de água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Brasília – DF, 325 p. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 635. Aprova normas e padrões sobre fluoretação da água, tendo em vista a lei nº 6050/74. DOU 30/01/1976.

BRITO NEVES, B. B. América do Sul: quatro fusões, quatro fissões e o processo acrecionário andino. Bahia. **VII Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos**. SBG. 11-13p. 1999.

BRITO NEVES, B. B.; SANTOS, E. J.; VAN SCHMUS, W. R. Tectonic history of Borborema Province, NW Brasil. *In: INTERNATIONAL GEOLOGIC CONGRESS*, 31, Tectonic evolution of South America. Anais...Rio de Janeiro: SBG, 151-182p. 2000.

BULLEN, T.; WHITE, A.; BLUM, A.; HARDEN, J.; SCHULZ, M. Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. [s.l.], v. 61. n. 2. p. 291-306, 1997.

CABY, R.; ARTHAUD, M. H.; ARCHANJO, C. J. Lithostratigraphy and petrostructural characterization of supracrustals units in the Brasiliano Belt of Northeast Brazil: geodynamics implications. *In: SILVA FILHO, A. F.; LIMA, E. S. (eds). Geology of the Borborema Province. Journal of South America Earth Science*. [s.l.], p. 235-246, 1995.

CARROL, M. R. Chlorine solubility in evolved alkaline magmas. **Annals of Geophysics**. [s.l.], v. 48. n. 4/5. p. 619-631, 2005.

CARTELLE, C. Pleistocene Mammals of the Cerrado and Caatinga of Brazil. *In* J.F.Eisenberg & K. H. Redford (eds.) **Mammals of the Neotropics: the Central Tropics**. Chicago: The University of Chicago Press. v. 3. p. 27-46, 1999.

CASEY, W.H. The fate chlorine in soil. **Science**. [s.l.], v.295, p. 985-986, 2002.

CASTANY, G. **Prospeccion y explotacion de lãs águas subterrâneas**. Parte III a V. Omega ed. 738p. 1975.

CASTRO, D. L. de; MEDEIROS, W. E.; JARDIM DE SÁ, E. F.; MOREIRA, J. A. M. Gravity map of part of northeast Brazil and adjacent continental margin and its interpretation

based on the hipotesis of isostasy. **Revista Brasileira de Geofísica**. Rio de Janeiro, v. 16. n. 2/3. p. 115-132, 1998.

CAVALCANTE, J. C., VASCONCELOS, M. A., MEDEIROS, M. F., PAIVA, I. G. Mapa geológico do Estado do Ceará – Escala 1:500.000. MME/CPRM. 2003.

CEARÁ. Secretaria de Recursos Hídricos. **Plano Estadual de Recursos Hídricos: Atlas**. 4 v, v.1. 1992.

CEARÁ. Fundação cearense de meteorologia e recursos hídricos, FUNCEME, Séries históricas. Disponível em: www.funceme.br/index.php/areas/tempo/download-de-series-historicas. Acesso em: 10 set. 2014.

CEARÁ. Instituto de Planejamento do Ceará. **Atlas do Ceará**. Fortaleza, 65p. Mapa colorido. Escala 1:1.500.000. 1997.

CEARÁ, Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Malha hídrica oficial. No prelo. 2017.

CEARÁ, Secretaria do Meio Ambiente. Unidades de Conservação do Estado do Ceará. Fortaleza, 55 p. 2016.

CLARKE, N.; KVETOSLAVA, F.; GRYNDLER, M.; LACHMANOVÁ, Z.; LISTE, H-H.; ROHLENOVÁ, J.; SCHROLL, R.; SCHRÖDER, P.; MATUCHA, M. The formation and fate of chlorinated organic substances in temperate and boreal forest soil. **Environmental Science, Pollution Resource**. [s.l.], v. 16. p. 127-143, 2009.

CLAUDINO-SALES, V., PEULVAST, J-P. Evolução morfoestrutural do relevo da margem continental do Estado do Ceará, Nordeste do Brasil. **Caminhos de Geografia**. Uberlândia. v. 7. n. 2. p. 7-21, 2007.

CLEARY, R. W. **Águas subterrâneas**. Princeton ground water. Clean environment Brazil. 177p. 2007. Disponível em: <http://www.clean.com.br/cleary.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2013.

COIMBRA FILHO, A. F.; CÂMARA, I.G. Os limites originais da Mata Atlântica na região Nordeste do Brasil. Fundação Brasileira para Conservação da Natureza. 86p. 1996.

CORNET, R. J.; ANDREWS, H. R.; CHANT, L. A. DAVIES, W. G.; GREINER, B. F.; IMAHORI, Y.; KOSLOWSKY, V. T.; KOTZER, T.; MILTON, J. C. D.; MILTON, G. M. Is ³⁶Cl from weapons test fallout still cycling in the atmosphere. **Nuclear Instrument Methods Physics Resource Sect. B**. [s.l.], v 123. p. 378-381, 1997.

COSTA, A. C. M.; SANTOS, M. A. A gestão dos recursos hídricos no Brasil e a questão da água subterrânea. In **CONGRESSO MUNDIAL INTEGRADA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**, 1, Fortaleza, 2000. Anais... Fortaleza: ABES, 1 CD-ROM. 2000.

COSTA, R. G.; GHEYI, H. R. Variação da qualidade de água de irrigação na microrregião de Catolé do Rocha, PB. **Pesquisa Agropecuária**. Brasília. v. 19. n.8. p. 1021-1025, 1984.

COSTA, W. D.; SILVA, A. B. Hidrogeologia dos meios anisotrópicos. 133-173p. In **Hidrogeologia – conceitos e aplicações**. 2ª Ed.CPRM. 391p. 2000.

COUDRAIN, A.; TALBI, A.; LEDOUX, E.; LOUBET, M. VACHER, J.; RAMIREZ, E. Subsurface transfer of chloride after a lake retreat in Central Andes. **Ground Water**. [s.l.], v. 39. n. 5. p. 751-759, 2001.

CRUZ, W. B.; MELO, F. A. P. Estudo geoquímico preliminar das águas subterrâneas do nordeste do Brasil. Recife, SUDENE/Divisão de documentação. 147p. (Brasil, SUDENE, Hidrogeologia, 19). 1968.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. Jr. **Manual de Mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos S.A. 642p. 1984.

DAVIS, S. N.; CECIL, L. D-W.; ZREDA, M.; MOYSEY, S. Chlorine-36, bromine and origin of spring water. **Chemical Geology**. [s.l.], v. p. 179. 3-16, 2001.

DAVIS, S. N.; FABRYCA-MARTIN, J.; WOLFSBERG, L.; MOYSEY, S.; SHAVER, R.; ALEXANDER JR., C.; KROTHER, N. Chlorine-36 in ground water containing low chloride concentrations. **Ground Water**. [s.l.], v. 38. n. 6. p. 912-921, 2000.

DAVIS, S. N.; WHITTEMORE, D.O.; FABRYCA-MARTIN, J. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. **Ground water**, [s.l.], v. 36. n. 2. p. 338-350, 1998.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. Person education limited. 2 ed. England. 549p. 1997.

DELGADO, I. M.; SOUZA, J. D., SILVA, L. C; SILVEIRA FILHO, N. C.; Santos, R. A.; SILVA, A. J. P.; GUIMARÃES, J. T.; ANGELIM, L. A. A.; VASCONCELOS, A. M.; GOMES, J. P.; LACERDA FILHO, J. V.; VALENTE, C. R.; PERROTTA, M. M.; HEINECK, C. A. Geotectônica do Escudo Atlântico. 227-334 p. In Brasil. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**: texto, mapas SIG. MME/CPRM, 692p. 2003.

DEMDOUM, A.; HAMED, Y.; FEKI, M.; HADJI, R.; DJEBBAR, M. Multi-tracer investigation of groundwater in Eulma basin, Northwestern. **Quaternary International**. [s.l.], p. 1-9, 2013.

DHHS. **Review of fluoride benefits and risks**. Department of Health and Human Services. Washington DC. 1991.

DORN, R.I. Digital processing of back-scatter electron imagery: a microscopic approach to quantifying chemical weathering. **Geological Society of America**. [s.l.], v. 107. n. 6. p. 725-741, 1995.

DRAKE, H.; TULBORG, E-L. Paleohydrogeological events recorded by stable isotopes, fluid inclusions and trace elements in fracture minerals in crystalline rock, Simpevarp área, SE Sweden. **Applied Geochemistry**. [s.l.], v.24. p. 715-732, 2009.

DRAKE, H.; TULBORG, E-L.; MACKENZE. Detecting the near-surface redox front in crystalline bedrock using fracture mineral distribution, geochemistry and U-series disequilibrium. **Applied Geochemistry**. [s.l.], v. 24. p. 1023-1039, 2009.

ECKARDT, F. D.; BRYANT, R. G.; McCULLOCH, G.; BARUCH, S.; WOOD, W. W. The hydrochemistry of a semi-arid pan basin case study: Sua Pan, Makgadikgadi, Botswana. **Applied Geochemistry**. [s.l.], v. 23. p. 1563-1580, 2008.

EDMUNDS, W. M.; SMEDLEY, P.L. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. **Applied Geochemistry**. [s.l.], v. 15. p. 737-752, 2000.

EDMUNDS, W. M. Bromine geochemistry of British groundwaters. **Mineralogical Magazine**. [s.l.], v.60 (2). p. 275-284, 1996.

EDMUNDS, W.M.; ANDREWS, J. N.; BURGESS, W. G.; KAY, R. L. F.; LEE, D. J. The evolution of saline and thermal groundwater in the Carnmenellis granite. **Mineral Magazine**. [s.l.], v. 48. p. 407-424, 1984.

ELLIOT, T.; CHADHA, D. S.; YOUNGER, P. L. Water quality and palaeohydrogeology in the Yorkshire Chalk aquifer, UK. **Quarterly Journal of Engineering Geology & Hydrogeology**. The geological society of London. 2001. Disponível em: <http://intl-qjgeh.geoscienceworld.org>. Acesso em: 22 out. 2014.

ERNESTO, M.; MARQUES, L. S. Investigando o interior da Terra. 63-82p. In TEIXEIRA, W.; TAIOLI, F.; FAIRCHILD, T.; TOLEDO, C. **Decifrando a Terra**. Oficina de Textos. 568p. 2001.

ETTAYFI, N.; BOUCHAOU, L.; MICHELOT, J. L.; TAGMA, T.; WARNER, N.; BOU TALEB, S.; MASSAUT, M.; LGOURNA, Z.; VENGOSH, A. Geochemical and isotopic (oxygen, hydrogen, carbon, strontium) constraints for the origin, salinity, and residence time of groundwater from carbonate aquifer in the western Ant-Atlas mountains, Morocco. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, 2012. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jhydrol. Acesso em: 4 abr. 2013.

FARBER, E.; VENGOSH, A.; GAVRIELI, I.; MARIE, A.; BULLEN, T. D.; MAYER, B.; HOLTZMAN, R.; SEGAL, M.; SHAVIT, U. The origin and mechanisms of salinization of the Lower Jordan River. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. [s.l.], v. 68. n.9. p. 1989-2006, 2004.

FAYE, S.; MALOSZEWSKI, P.; STICHLER, W.; TRIMBORN, P.; FAYE, S. C.; GAYE, C. B. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer. **Science of the total environment**. [s.l.], 343. p. 243-259, 2005.

FEITOSA, E. C. Pesquisa de água subterrânea. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (Ed). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza. CPRM. p. 53-80, 2000.

FEITOSA, F. A. C.; RIBEIRO, J. A. R.; VERÍSSIMO, L.S.; SOUSA FILHO, O. A. de. Apresentações do **Projeto PROASNE**. CPRM, Fortaleza. 2000.

FERREIRA, T. M.; FORTI, M.C; AVALÁ, P.C. Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico de uma região de São José dos Campos. Ministério da Ciência e tecnologia. INPE. São José dos Campos, 47p. 2011. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39PAU6H>. Acesso em: 8 jul. 2014.

FETH, J. H. Chloride in natural continental water – a review. **Geological Survey Water** - supply paper 2176. [s.l.], p. 36, 1981.

FETTER, A. H.; SCHMUS, W. R. V.; SANTOS, T. J. S.; NETO, J. N. N.; ARTHAUD, M. H. U-Pb and Sm/Nd geochronological constraints on the crustal evolution and basement architecture of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the existence of the paleoproterozoic supercontinent “Atlantica”. **Revista Brasileira de Geociências**. São Paulo, v. 30, n.1, p. 102-106, 2000.

FIELD, J. The biodegradability of organochlorine compounds. Risk assessment and the cycle of natural organochlorines- part B. Focus on chlorine science. **Euro Chlor**. [s.l.], v. 17, p. 2-3, 2013.

FONTELLES, M.J.; SIMÕES, M.G.; FARIAS, S.H.; FONTELLES, R.G.S. Metodologia da pesquisa científica: diretrizes para elaboração de um protocolo de pesquisa. **Revista Paraense de Medicina**. [s.l.], v. 23, n. 3, p. 69-76, Setembro, 2009.

FONTES, J. Ch.; LOUVAT, D. MICHELOT, J-L. Some constraints on geochemistry and environmental isotopes for the study in low fracture flow in crystalline rock – the Stripa case. In: *Isotopes Techniques in the Study of the Hidrology of Fractures and Fissured Rocks*. **International Atomic Energy Agency**. Vienna. p. 29-67. 1989.

FONTES, J. Ch.; MATRAY, J. M. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. brine associated with Triassic salts. 2. **Chemical Geology**. [s.l.], v. 109. p. 149-175, 1993 a.

FONTES, J. Ch.; MATRAY, J. M. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 2. Saline solutions associated with oil fields. **Chemical Geology**. [s.l.], v. 109. p. 177-200, 1993 b.

FONTES, J-Ch.; ANDREWS, J. N.; EDMUNDS, W. M.; GUERRE, A.; TRAVI, Y. Paleorecharge by the Niger River (Mali) deduced from groundwater chemistry. **Water Resource Research**. [s.l.], v. 27. n. 2. p. 199-214, 1991.

FRAPE, S. K.; FRITZ, P.; MCNUTT, R. H. Water-rock interaction and chemistry from the Canadian shield. **Geochemistry et Cosmochimica Acta**. [s.l.], v. 48. p. 1617-1627, 1984.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice-Hall Inc. New Jersey. 604p. 1979.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. M. F. Mechanisms of salinization in the northeast of Brazil. **German-Brasilian Workshop on Neotropical Ecosystems**. Hamburg. Setembro, 3-8. Anais, p. 497-503, 2000.

FRISCHKORN, H. ; SANTIAGO, M. M. F.; SEREJO, A. N. Isotope study of wells in crystalline rock the semi-arid northeast of Brazil. IAEA, Isotope hidrology investigations in Latin America. In: **Isotope Techniques in Groundwater Hidrology**. Vol. I, IAEA- Viena. 73-89p. 1989. Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21031087. Acesso em: 13 out. 2014.

FRIEND, J.P. Natural chlorine and fluorine in the atmosphere, water and precipitation. AFEAS Technical Report. Drexel University. Philadelphia. In NASA, Washington, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone. v. 2. p. 431-448, 1989.

FUGE, R. On the behavior of fluorine and chlorine during magmatic differentiation. **Contribution to Mineralogy and Petrology**. [s.l.], v. 61. p. 245-249, 1977.

FUGE, R. Source of halogens in the environment, influences on human and animal health. **Environmental, Geochemistry and Health**. [s.l.], v. 10. n. 2. p. 51-61, 1988.

FUGE, R. Water-soluble chlorine in granitic rocks. **Chemical Geology**. [s.l.], v. 25. p. 169-174, 1979.

GARREL, R. M.; MACKENZIE, F. T.; HUNT, C. **Chemical cycles and the global environment**. W. Kaufmann. 206p. 1975.

GAYE, C. B. Isotope techniques for monitoring groundwater salinization. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SALT WATER INTRUSION AND COAST AQUIFERS – monitoring modeling and management. Essaouira, Morocco. 11p. 23-25 April. 2001.

GEHÖR, S.; KARHU, J.; KARKI, A.; LOFMAN, J.; PITKANEN, P.; RUOTSALAINEN, P.; TAIKINA-AHO. Fracture calcites at Olikiluoto. Evidence from Quaternary Infills for Palaeohydrogeology –EQUIP. **Report POSIVA**. [s.l.], p. 118, 2002.

GIACHETTI, R.E.; YOUNG, R.E. Analysis of the error in the standard approximation used for multiplication of triangular and trapezoidal fuzzy numbers and the development of a new approximation. **Fuzzy Sets and Systems**. [s.l.], v. 91, n. 1, p. 1-13, October, 1997.

GIBBS, M.T.; KUMP, L.R. Global chemical erosion during the last glacial maximum and the present: sensitivity to changes in lithology and hydrology. **Paleoceanography**. [s.l.], v. p. 9529-543, 1994.

GOLDSMITH, S.T.; CAREY, A.E.; JOHNSON, B.M.; WELCH, S.A.; LYONS, W.b.; McDOWELL, W.H. Pigott, J.S. **Geochemica et Cosmochemica Acta**. [s.l.], v. 74, p. 85-103, 2010.

GONT, I. B.; FELLMAN, E.; EDMUNDS, W. M. Rainfall geochemistry in the Sached region of northern Nigeria. **Atmospheric Environment**. [s.l.], v. 35. n. 25. p. 4331-4339, 2001.

GRAEDEL, T. E.; KEENE, W. C. The budget and cycle of Earth's natural chlorine. **Pure & Applied Chemistry**. [s.l.], v. 68. n. 9. p. 1689-1697, 1996.

GRIBBLE, G.W. The diversity of naturally produced organohalogenes. **Chemosphere**. [s.l.], v. 52. p. 289-298, 2003.

GRIMA, M.A.; VERHOEF, P.N.W. Forecasting rock trencher performance using fuzzy logic. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**. [s.l.], v. 36, n. 4, p. 413-432, April, 1999.

GUEDES, M.A.M. **Evolução das condições PVTX dos paleoflúidos em contexto metamórfico do soco Hercínico**. Tese. Faculdade de Ciências do Porto. Departamento de Geologia. 207p. 2001.

HAMED, Y.; DHAHRI, F. Hydro-geochemical and isotopic composition of groundwater, with emphasis on sources of salinity, in the aquifer system in Northwestern Tunisia. **Journal of African Earth Sciences**. [s.l.], v. 83. p. 10-24, 2013.

HARMAN, R. GALLAGHER, K.; BROWN, R.; RAZA, A. Accelerated denudation and tectonic/geomorphic reactivation of the cratons of northeastern Brazil during the Late Cretaceous. **Journal Geophysics Resource**. [s.l.], v. 103. p. 27091-27105, 1998.

HAY, W. H.; MIGDISOV, A.; BALUKHOVSKY, A. N.; WOLD, C. N.; FLÖGEL, S.; SÖDING, E. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: implications for climate, ocean circulation and life. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. [s.l.], 240. p. 3-16, 2006.

HEM, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 3^a ed. U. S. Geological survey water – Supply Paper 2254. **U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254**. [s.l.], 263p. 1992.

HESSEL, M.H.; BRUNO, A.P. 2007. A Paleontologia do Araripe no século 19. **Simpósio de Geologia do Nordeste, 22**, Anais ...Natal, *Resumos*, SBG: 240.

HJELM, O.; JOHASSON, M.B.; Öberg-Asplund, G. Organically bound halogens in coniferous forest soil- distribution pattern and evidence of *in situ* production. **Chemosphere**. [s.l.], v. 30. p. 2353-2364, 1995.

HOEKSTRA, E.J.; DUYZER, J.H.; DE LEER, E.W.B.; BRINKMAN, U.A.T. Chloroform-concentration gradients in soilair and atmospheric air , and emission fluxes from soil. **Atmospheric Environmental**. [s.l.], v. 35. p. 61-70, 2001.

HOUNSLOW, A. W. **Water quality data: analysis and interpretation**. Boca Raton: CRC Lewis, 387p. 1995.

HSIEH, B-Z; LEWIS, C.L.; LIN, Z-S. Lithology identification of aquifers from geophysical well log sand fuzzy logic analysis: Shui-LinArea, Taiwan. **Computers&Geosciences**. [s.l.], v. 31, n. 3, p. 263-275, April, 2005.

HUDAK, P. F. Fluoride levels in Texas groundwater. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/hazardous substances and Environmental Engineering**. [s.l.], v. 34. n. 8. p. 1659-1676, 1999.

HUDAK, P.F. Chloride/Bromide ratios in leachate derived from far-animal waste. **Environmental Pollution**. [s.l.], p. 121, 23-25, 2003.

HUGGETT, R. J. Fundamentals of geomorphology. Second edithion. Taylor e Francis e-Library. London. 458p. 2007.

- IWATSUKI, T.; SATAKE, H.; METCALFE, R.; YOSHIDA, H.; HAMA, K. Isotopic and morphological features of fracture calcite from granitic rocks of the Tono area, Japan: a promising palaeohydrogeological tool. **Applied Geochemistry**. [s.l.], v. 17. p. 1241-1257, 2002.
- JALALI, M. Hydrochemical evaluation of sodium chloride and sodium sulphate groundwater in the Kaboudar Ahang, Hamedan, western Iran. **Desalination and water treatment**. [s.l.], p. 1-9. 2013.
- JOHANSSON, E.; EBEN, A.; SANDÉN, P.; SVENSSON, T.; ÖBERG, G. Organic and inorganic chlorine in Swedish spruce forest soil: influence of nitrogen. **Geoderma**. [s.l.], v. 101. p. 1-13, 2001.
- JOHANSSON, E.; SANDÉN, P.; ÖBERG, G. Organic chlorine in deciduous and coniferous forest soils in southern Sweden. **Soil Science**. [s.l.], v. 168. p. 347-355, 2003.
- JOHNS, W. D.; HUANG, W. H. Distribution of chlorine in terrestrial rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. [s.l.], v. 31. p. 35-49, 1967.
- KATZ, B. G.; EBERTS, S. M.; KAUFFMAN, L. J. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: a review and examples from principal aquifers in the United States. **Journal of Hydrology**, Hoboken, v. 397. p. 151-166, 2011.
- KAUFMANN, A.; GUPTA, M. M. **Introduction of fuzzy arithmetic: theory and applications**. New York: Van Nostrand Reinhold, 384 p. 1991.
- KLIR, G. J.; YUAN, B. **Fuzzy sets and fuzzy logic – theory and applications**. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 574 p. 1995.
- KOBAYASHI, Y. Water quality and pollution control. **International Journal of water resources development**. [s.l.], v.4. n. 1, p. 40-44, 1988.
- KÖPPEN, W. Climatologia: com um studio de los climas de la Tierra. Publications. In: Climatology. Laboratory of climatology, New Jersey, NJ, 104p. 1948.
- KOSKO, B. Fuzzy thinking – the new Science of fuzzy logic. New York: Hyperion. 318p. 1993.
- KRAPAC, I. G.; DEY, W. S.; ROY, W. R.; SMYTH, C. A.; STORMENT, S. L.; STEELE, J. D. Impacts of swine manure pits on groundwater quality. **Environmental Pollution**. [s.l.], v. 20. p. 475-492, 2002.
- KRIMISSA, S.; MICHELOT, J. L.; BOUCHAOU, L.; HSISSOU, Y. About the origin of chloride in the groundwater from coastal aquifer under semi-arid climate (Chtouca-Massa, Morocco). **Comptes Rendus Géoscience**. Abstract. Paris. v. 336.n. 15. p. 1363-1369, 2004.
- KURODA, P. K.; SANDELL, E. B. Chlorine in igneous rocks some aspects of the geochemistry of chlorine. **The Geological Society of America**. [s.l.], Bulletin. Special Paper. v. 64. n. 8. p. 879-896, 1953.

LAKATOS, E.M.; MARCONI, M.A. **Técnicas de pesquisa**. 3ª edição. Editora Atlas, São Paulo, SP, 255p. 2008.

LAMARÃO, C. N.; DALL'AGNOL, R. Química mineral de anfibólios e biotitas e condições de cristalização de granitóides paleoproterozoicos da região de Vila Riozinho, Província Aurífera do Tapajós, Cráton Amazônico. **Revista Brasileira de Geociências**. São Paulo. v. 34. n. 1. p. 95-108, 2004.

LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. Printece-hall Inc. New Jersey. 618p. 1997.

LATURNUS, F. HASELMANN, K.F., BORCH, T.; GRON, C. Terrestrial natural sources of trichloromethane (chloroform, CHCl₃)- an overview. **Biogeochemistry**. [s.l.], v. 60. p. 121-139, 2002.

LEAL, A. S. Considerações sobre circulação de águas em rochas cristalinas e salinização em regiões áridas – Área piloto de Juazeiro-Curaçá, BA. Recife. SUDENE. 28p. **Série Hidrogeologia**, 24. 1969.

LEMARCHAND, E.; CHABAUX, F.; VIGIER, N.; MILLOT, R.; PIERRET, M-C. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges mountains, France). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v.74. p. 4612-4628, 2010.

LENAHAN, M. J.; BRISTOW, K. L. Understanding sub-surface solute distributions and salinization mechanisms in a tropical coast floodplain groundwater system. **Journal of Hydrology**, Hoboken, v. 390. p. 131-142, 2010.

LEPRUN, J.C. - **Primeira Avaliação das Águas Superficiais do Nordeste: Relatório de fim de convênio de manejo e conservação do solo do Nordeste brasileiro**, Recife, SUDENE-DRN, p. 91-141, Convênio SUDENE/ORSTOM. 1983.

LERMAN, A.; WU, L. Kinetics of global geochemical cycles. In: **Kinetics of water-rock interaction**. Chapter 13, pp. 655-736. Editors: S.L. Brantley, J.D. Kubicki and A.F. White. Springer Bussiness Media, New York, NY. 833p. 2008.

LESSA, G.; CARTELLE, C.; HELEN, D. F.; GONÇALVES, P.R. Novos achados de mamíferos carnívoros do Pleistoceno final–Holoceno em grutas calcárias do Estado da Bahia. **Acta Geológica Leopoldensia**, XXI (46/47), p. 157-169, 1998.

LIU, X-M.; RUDNICK, R. L. Constraints on continental crustal mass loss via chemical wethering using lithium and isotopes. **Earth, Atmospheric, and Planetary Science**, Amsterdam, v.108, n°52. 20873-20080. 2011.

LOGAN, J. Interpretação de análises químicas de água. Recife: **U. S. Agency for International Development**, 67p. 1965.

LUDSTRÖM, U.; OLIN, A. Bromide concentration in Swedish precipitation, surface and ground water. **Water Research**. [s.l.], v. 20. n. 6. p. 751-756, 1986.

MABESOONE, J.M.; CAMPOS e SILVA, A.; BEURLEN, K. Estratigrafia e origem do Grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Geociências**. São Paulo. v. 2. p. 173-188, 1972.

MABESOONE, J.M.; CASTRO, C. Desenvolvimento geomorfológico do Nordeste Brasileiro. **Boletim do Núcleo Nordeste da SBG**, Recife, n. 3, p. 5-35, 1975.

MAGALHÃES, G.B.; SILVA, E.V. Da teoria à prática: as unidades geoambientais e sua contribuição para o planejamento territorial cearense. **VI SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA/ II ÍBERO-AMERICANO DE GEOGRAFIA FÍSICA**. Universidade de Coimbra. p. 1-13, 2010.

MANOREL FILHO, J. Água subterrânea: histórico e importância. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (Ed). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza. CPRM. p.53-80, 2000.

MARTOS, F. S.; BOSCH, A. P.; SÁNCHEZ, L. M.; IZQUIERDO, A. V. Identification of origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Southeast Spain). **The Science of the Total Environment**. [s.l.], v. 297. n. 1. p. 43-58, 2002.

MARTOS, F.; BOSCH, A. P.; CALAFORRA, J. M. Hydrogeochemical processes in an arid region of Europe (Almeria, SE Spain). **Applied Geochemistry**. [s.l.], v. 14. p. 735-745, 1999.

MASSAULT, M.; LGOURNA, Z. VENGOSH, A. Geochemical and isotopic (oxygen, hydrogen, carbon, strontium) constraints for the origin, salinity, and residence time of groundwater from a carbonate aquifer in the Western Anti-Atlas Mountains, Morocco. **Journal of hydrology**, Amsterdam, p. 1-15, 2012. Disponível em: <http://www.journals.elsevier.com/journal-of-hydrology>. Acesso em: 22 out. 2014.

MATTOS, I. C. **Geologia, petrografia, geoquímica, comportamento físico-mecânico e alterabilidade das rochas ornamentais do stock granítico Serra do Barriga, Sobral (CE)**. Tese da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 260p. 2005.

MATUCHA, M.; CLARKE, N.; LACHMANOVÁ, Z.; FORCZEK, S.T.; FUKSOVÁ, M.; GRYNDLER, M. Biogeochemical cycles of chlorine in the coniferous Forest ecosystem: practical implications. **Plant, soil, environment**. [s.l.], v.56. p. 357-367, 2010.

McBEAN, E. A.; ROVERS, F. A. **Statistical procedures for analysis of environmental monitoring data & risk assessment**. Environmental Management & Engineering Series. Volume 3. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 313p. 1998.

MCSWEEN JR. H. Y.; RICHARDSON, S. M.; UHLE, M. E. **Geochemistry: pathways and process**. Columbia University Press. New York. 2 ed. 2003.

MENDES, J. C. **Elementos de Estratigrafia**. São Paulo: T. A. Queiroz. Biblioteca de Ciências naturais da Universidade de São Paulo, São Paulo, v. 12; 566p. 1984. Reimpressão 1992.

MILIARIUM. www.miliarium.com.

Miliarium.com/prontuário/MedioAmbiente/Atmosfera/IndicesClima.htm. Acesso em 14 mai. 2014.

MIZUNO, T.; MILODOWSKI, A. E.; IWATSUKI, T. Evaluation of the long-term evolution of the groundwater system in the Mizunami area, Japan. **American Society of Mechanical Engineering**. In: 13^a CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL REMEDIATION AND RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT. Tsukuba, Japan. v.2. 2010.

MONDAL, N. C.; SINGH, V. P.; SINGH, V. S.; SAXENA, V. K. Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry. **Journal of Hydrology**, Hoboken, v. 388. p. 100-111, 2010.

MONJEREZI, M.; VOGT, R. D.; GEBRU, A. G.; SAKA, J. D. K.; AAGAARD, P. Minor element geochemistry of groundwater from an area with prevailing saline groundwater in Chikhwawa, lower Shire valley (Malawi). **Physics and chemistry of the Earth**, Amsterdam, 50-52. p. 52-63, 2012.

MORAIS NETO, J. M.; ALKIMIN, F. F. A deformação das coberturas terciárias do Planalto da Borborema (PB-RN) e seu significado tectônico. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo. v. 31. n. 1. p. 95-106, 2001.

MORAIS, F. C. C.; BESSA, M. D. M. R. **Geologia da região de Uruquê – CE**. Relatório de graduação em geologia da Universidade Federal do Ceará. Departamento de Geologia. Fortaleza, 126p. 1990.

MOREIRA, M.M.M.A.; GATTO, L.C.S. Geomorfologia. In: Brasil. Ministério das Minas e Energias. Projeto RADAMBRASIL. Folha SA. 24 (Fortaleza); geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, p. 213-252 (Levantamento de Recursos Naturais, 21). 1981.

NASEEM, S.; HAMZA, S.; BASHIR, E. Groundwater geochemistry of Winder agricultural farms, Balochistan, Pakistan and assessment for irrigation water quality. **European water**, London, v.31. p. 21-32, 2010.

NESBITT, H. W.; MARKOVICS, G.; PRICE, R. C. Chemical process affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 44. p. 1659-1666. 1980.

NEZAT, C.A.; BLUM, J.D.; KLAUE, A.; JOHNSON, C.E.; SICCAMI, T.G. Influence of landscape position and vegetation on long-term weathering rates at the Hubbard experimental forest, New Hampshire, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 68. n. 14. p. 3065-3078 2004.

NORDSTROM, D. K.; LINDBLOM, S.; DONAHOE, R. J.; BARTON, C. C. Fluid inclusion in the Stripa granite in their possible influence on the groundwater chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 53. p. 1741-1755, 1989.

NOVÁK, V. Reasoning about mathematical fuzzy logic and its future. **Fuzzy Sets and Systems**, Amsterdam, v. 192, n. 1, p. 25-44, 2012.

ÖBERG, G. Chloride and organic chlorine in soil. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**. [s.l.], v.26. n.3. p. 137-144p, 1998.

ÖBERG, G. The biogeochemical cycle of chlorine. Focus on chlorine science. **Euro Chlor**. Brussel, v.17. p. 3-4, 2013.

ÖBERG, G. The natural chlorine cycle – fitting the scattered pieces. **Applied Microbiology Biotechnology**, Amsterdam, v.59. p. 565-581, 2002.

ÖBERG, G.; HOLM, M.; SANDÉN, P.; SVENSSON, T.; PARIKKA, M. The role of organic-matter-bound chlorine in the chlorine cycle: a case study of the Stubbetorp catchment, Sweden. **Biogeochemistry**, Amsterdam, v.75, p. 241-269, 2005.

OLIVA, P.; DUPRÉ, B.; MARTIN, F.; VIERS, J. The role of trace minerals in chemical weathering in high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 68, n.10, p. 2223-2244, 2004.

OLIVEIRA, P. E.; BARRETO, A. M. F.; SUGUIO, K. Paleovegetação e paleoclimas do Quaternário tardio da catinga brasileira: o campo de dunas do médio rio São Francisco. *In*: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ESTRATIGRAFIA DO QUATERNÁRIO 6**, Paraná. Anais [...] Paraná, p. 473-477, 1997.

OLIVEIRA, S. L. **Tratado de metodologia científica – projetos de pesquisa, TGI, TCC, monografias, dissertações e teses**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 320 p. 2001.

OLIVEIRA, S. P. B.; BATISTA, J. J. Influência do índice de aridez e da litologia nos processos de salinização das águas do aquífero fissural na região semi-árida do Nordeste. *In*: **X CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA**. Anais...São Paulo. p. 13, 1998.

OMS (Organização Mundial de Saúde). International programme on chemical safety. Fluorine and fluorides. Environmental health criteria 36. 1984. Disponível em: http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_numerical/en/. Acesso em: 29 nov. 2014.

PANNO, S. V.; HACLEY, K. C.; HWANG, H. H.; GREENBERG, S. E.; KRAPAC, I. G.; LANDSBERGER, S.; O'KELLY, D. J. Characterization and identification of Na-Cl sources in Ground water. **Ground Water**, Westerville, v. 44. n. 2. p. 176-187, 2006.

PARK, J.; BETHKE, C. M.; JOHNSON, T. M. Transport modeling applied to the interpretation of groundwater ^{36}Cl age. **Water Resource Research**, New York, v.38. n. 5. p. 1-15, 2002.

PETERS, T. Structurally incorporated and water extractable chlorine in the Boettstein granite (N Switzerland). **Contributions to Mineralogy and Petrology**, Amsterdam, v. 94. n. 3. p. 272-273, 1986.

PEULVAST, J-P.; SALES, V.C. Aplainamento e geodinâmica: revisitando um problema clássico em geomorfologia. **Revista de Geografia**. Fortaleza, n.1, p. 113-150, 2002.

PEULVAST, J-P.; SALES, V.C. Mapa Morfoestrutural do Estado do Ceará e regiões adjacentes do Rio Grande do Norte e Paraíba nota explicativa. In: **Atlas digital de geologia e recursos minerais do Ceará**. Fortaleza: CPRM, 1-CD-ROM. 2003.

PEULVAST, J-P.; SALES, V.C.; BEZERRA, H. R.; BÉTARD, F. Landforms and Neotectonics in the Equatorial Passive Margin of Brazil. **Geodinamica Acta**, London, v. 19/1. p. 51-71, 2006.

PEULVAST, J-P.; SALES, V.C.; BÉTARD, F.; GUNNELL, Y. Low post-Cenomanian denudation depths across the Brazilian Northeast: Implications for long term landscape evolution at a transform continental margin. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 62. p. 39-60, 2008.

PIPER, A. M. A graphical procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **American Geophysical Union Transactions**, United States of America, v. 25. p. 914-923, 1944.

PIROVANO, A.; LERI, A. The biogeochemical chlorine cycle in Forest ecosystems. **The FASEB Journal**, New York, v. 27: p. 1014-5, 2013.

POLAT, S.; AKSOY, A.; UNLU, K. A fuzzy rule based remedial priority ranking system for contaminated sites. **Groundwater**, New Jersey, v. 53, n. 2, p. 317-327, March/April, 2015.

POURJABBAR, A.; SÂRBU, C; KOSTARELOS, K.; EINAX, J.W.; BÜCHEL, G. Fuzzy hierarchical cross-clustering of data from abandoned mine site contaminated with heavy metals. **Computers & Geosciences**. [s.l.],v. 72, p. 122-133, November, 2014.

PRODANOV, C.C.; FREITAS, E.C. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2ª edição. Universidade FEEVALE, Novo Hamburgo, RS, 274p. 2013.

REBOUÇAS, A. C. Águas subterrâneas. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces do Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo. ed. Escrituras. p. 117-151, 1999.

REDEKER, K. R.; WANG, N. Y.; LOW, J. C.; McMILLAN, A.; TYLER, S. C.; CICERONE, R. J. Emissions of methyl halides and methane from rice paddies. **Science**, Washington DC, v. 290. n. 5493. p. 966-969, 2000.

REDON, P.O.; ABDELOUAS, A.; BASTVIKEN, D.; CECCHINI, S.; NICOLAS, M.; THIRY, Y. Chloride and organic chlorine in forest soil: storage, residence times, and influence of ecological conditions. **Environmental, Science and Technology**, Washington DC, v.45, p. 7202-7208, 2011.

REDON, P.O.; JOLIVET, C.; SABY, N.P.A.; ABDELOUAS, A.; THIRY, Y. Occurrence of natural organic chlorine in soils for different land uses. **Biogeochemistry**, Amsterdam, v. 114, p. 413-419, 2013.

RICHTER, B. C.; KREITLER, C. W. Identification of sources of ground-water salinization using geochemical techniques. **EPA**. Washington DC, 600/2-91/064. 273p. 1991.

RIGNEL, D. G. S.; CHENCI, G. P.; LUCAS, C. A. Uma introdução à lógica fuzzy. **Revista Eletrônica de Sistemas de Informação e Gestão Tecnológica**, Rio de Janeiro, v. 1. n. 1. 2011.

RISACHER, F.; FRITZ, B. Geochemistry of Bolivian salares, Lipez, southern altiplano: origin of solutes and brine evolution. **Geochimica & Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 55. p. 687- 705, 1991.

RODRIGUES, S. C. M. **Determinação da origem do aerossol atmosférico nas cidades de Coimbra e Porto**. Dissertação. Universidade de Aveiro, Aveiro, 94p. 2009

RODRÍGUEZ, I.; MARCOS, C. Mineralogical characterization and environmental evaluation of TSP, PM10 and PM2,5 atmospheric inorganic aerosol of Oviedo (Austurias, Spain). *In* **Applied mineralogy: developments in science and technology**. Tassinari. São Paulo. ICAM. v.2. p. 475-477, 2004

RUPPE, L. M.; GINN, T. R. Groundwater Quality. *In*: **Encyclopedia of Water Science**. Taylor and Francis: New York. p. 389-391, 2007.

SAADI, A.; TORQUATO, J.R. Contribuição à neotectônica do Estado Ceará. **Revista de Geologia**, Fortaleza, v. 5, p. 5-38, 1992.

SALATI, E.; LEAL, J. M.; CAMPOS, M. M. Environmental isotopes used in a hydrogeological study of northeastern Brasil. *In* **Isotope Techniques in Groundwater Hidrology**. Vol. I, IAEA-Viena. p. 259-283, 1974.

SALES, V.C.C. **Les littoraux du Ceará**. Tese de doutorado. Université Paris-Sorbone. Paris. 375p. 2002.

SANCHEZ-MARTOS, F.; PULIDO-BOSCH, A.; MOLINA-SÁNCHEZ, L.; VALLEJOS-IZQUIERDO, A. Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Southeast Spain). **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 297. p. 43-58, 2002.

SANCHEZ-MORAL, S.; ORDONEZ, S.; DEL CURA, M. A. G.; BENAVENTE, D. Recent saline sediments in playa lakes in central zone of La Mancha Plain. p. 327-358, *In*: **Limnogeology in Spain: a tribute to Kerry Kelts**. Editor Valero-Garcés, B. L. Biblioteca de Ciências, 439p. 2003.

SANDSTRÖM, B.; TULBORG, E-L.; SMELLIE, J.; MacKENCZIE, A. B.; SUKSI, J. Fracture mineralogy of the Forsmark site. SDM-site Forsmarket . Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Manangement Co. Report -08-102. 102p. 2008.

SANTIAGO, M. M. F.; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H.; LIMA, C. H. Processos de salinização de água subterrânea no cristalino dos Inhamuns no Nordeste do Brasil. *In*: **IV CONGRESSO ALHSUD**. Anais... Montevideo. v.2. 1998.

SANTOS, A. C. Noções de hidroquímica. *In: Hidrogeologia – conceitos e aplicações*. 2. ed. CPRM. Rio de Janeiro p. 391. 2000.

SANTOS, J. P.; AZEVEDO, S. G.; MISTRETTA, G. **Novos aspectos da salinização das águas subterrâneas do cristalino do Rio Grande do Norte**. Instituto de Pesquisa do Estado de São Paulo- IPT, Comunicação técnica, 314. 27p. 1984.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**, 5. ed. New York. McGraw-Hill International editions. 752p. 2002.

SHOBBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A.; DERZE, G. R.; ASMUS, H. E. *Geologia do Brasil*. Texto explicativo do Mapa Geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais. Escala 1: 2.500.000. DNPM. Brasília. 501 p. 1984.

SCHOBENHAUS, C.; BRITO NEVES, B.B. A geologia do Brasil no contexto da Plataforma Sul-Americana. *In: Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas, SIG*, Rio de Janeiro, MME/CPRM, 692 p. 2003.

SCHREIBER, B. C.; TABAKH, M. E. Deposition and early alteration of evaporites. *Sedimentology*, New York, v. 47. n. 1. p. 215-238, 2000.

SEAMAN, J. C.; BERTSCH, P.M.; KOROM, S. F.; MILLER, W. P. Physiochemical controls on non conservative anion migration in coarse-textured alluvial sediments. **Groundwater**, New York, v. 34. n. 5. p. 778-783, 1996.

SHARP, Z. D.; BARNES, J. D. Water-soluble chlorides in massive seafloor serpentinites: a source of chloride in subduction zones. **Earth and Planetary Science Letter**, Amsterdam, v. 226. n. 1-2. p. 243-254, 2004.

SIDRIM A.C.G; MARANHÃO, C. M. L; PARENTE, C.V; ANDRADE FILHO, J.F. Geologia preliminar do Complexo Granítico Quixadá-Quixeramobim – CE. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA 35*. Anais...Belém. SBG, v.3, p. 1024-1036, 1988.

SILVA FILHO, W. F. **Domínios morfoestruturais da Plataforma Continental do Estado do Ceará**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Portp Alegre. 288p. 2004.

SILVA, F. J. A. **Índice de concordância e risco fuzzy na avaliação do desempenho de sistemas de lagoa de estabilização**. Tese da Universidade Federal do Ceará. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Engenharia Civil., Fortaleza, 161p. 2010.

SILVA JUNIOR, L. G. A.; GHEYI, H. R.; MEDEIROS, J. F. Composição química de águas do cristalino do nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande. V. 3, n. 1. p. 11-17, 1999.

SILVA, F. J. A.; ALMEIDA, M. M.; ARAÚJO, L. F. P. Indicadores hidroquímicos obtidos a partir da condutividade elétrica em alguns poços do Ceará. *In: CONGRESSO*

BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA. v 21.. João Pessoa. Anais...João Pessoa: ABES, 2001. 1 CD-ROM. 2001

SILVA, F. J. A.; ARAÚJO, A. L.; SOUZA, R. A. Água subterrânea no Ceará – poços instalados e salinidade. **Revista de Tecnologia de Fortaleza**, Fortaleza, v. 28, n. 2, p. 136-159, 2007.

SILVA, G. S. **Aquíferos fissurais em clima semi-árido (caso do RN, NE do Brasil)**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Geologia Regional. Departamento de Geologia. UFRN, Natal, 167p. 2003.

SILVA, J. L. S.; HIRATA, R. C.A.; FLORES, E. L. de M.; DRESSLER, V. L. Novas hipóteses sobre a origem do fluor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Central Gaúcha, Brasil. *In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*. Anais...Florianópolis, SC. p. 1-21, 2002.

SILVA, M. A. M.; SCHREIBER, B. C.; SANTOS, C. L. Evaporitos como recursos minerais. **Brazilian Journal of Geophysics**, São Paulo, v.18. n. 3. p. 337-350, 2000.

SILVERT, W. Ecological impact classification with fuzzy sets. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v. 96, n. 1/3, p. 1-10, March, 1997.

SILVERT, W. Fuzzy indices of environmental conditions. **Ecological Modelling**. [s.l.], v. 130, n. 1/3, p. 111-119, Junho, 2000.

SIQUEIRA, B. S.; CAVALANTE, I. N.; REIS, A. V. G. Aplicação do sensoriamento remoto para locação de poços tubulares. Fortaleza, 2002. Disponível em: [www..revistadegeologia.ufc.br/documentos/revista/2002/15_2002.pdf](http://www.revistadegeologia.ufc.br/documentos/revista/2002/15_2002.pdf). Acesso em: 27 out. 2014.

SOUSA, M. A. Estruturas grabeniformes sob a Bacia do Parnaíba. Bahia. **VII Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos**. Salvador, p. 75-76, 1999.

SOUZA FILHO, O. A. **Dados aerogeofísicos e geológicas aplicados à seleção de áreas para água subterrânea no domínio cristalino do Ceará, Brasil**. Tese. Instituto de Geociências. Unicamp. Campinas. 202p. 2008.

SOUZA FILHO, O. A. de. Integração de geologia estrutural, geotécnica e geoprocessamento em aquíferos fissurais. Irauçuba – CE, Nordeste do Brasil. *In: XXXII CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DE HIDROGEOLOGIA E VI CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO LATINO-AMERICANA DE HIDROLOGIA SUBTERRÂNEA*. Anais... Mar Del Plata, Argentina. CD-Rom, p. 1080-1089, 2002.

SOUZA FILHO, O. A. de.; SILVA, A. M.; DESZCZPAN, M.; FITTERMAN, D. Geophysical proprieties associated to Juá District geology, Ceará, Brazil. **10º CONGRESSO INTERNACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA**, SBGF. Anais... Rio de Janeiro, RJ. Brasil. CD-Rom. 2007.

SOUZA, M.J.N. Contribuição ao estudo das unidades morfo-estruturais do estado do Ceará. **Revista da Geologia**. Fortaleza. v. 1 (1), p. 73-91, 1988.

SOUZA, M.J.N.; LIMA, F.A.M.; PAIVA, J.B. Compartimentação topográfica do estado do Ceará. **Ciências Agrônomicas**, Fortaleza, v. 9. n.1-2. p. 77-86, 1979.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon river. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **Journal Geophysics Resource**. [s.l.], v. 88. p. 9671-9688, 1983.

STUMM, W.; WOLLAST, R. Coordination chemistry of weathering: kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals. **Reviews Geophysics**. [s.l.], v. 28. p. 53-69, 1990.

SUASSUNA, J. O processo de salinização das águas superficiais e subterrâneas no Nordeste brasileiro. Fundação Joaquim Nabuco. 2000. Disponível em: <http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/orig.2.html>. Acesso em: 13 out. 2014.

TELLAM, J. H.; LLOYD, J.W.; WALTERS, M. The morphology of a saline groundwater body: its investigation, description and possible explanation. **Journal of Hydrology**, Hoboken, v. 83. p. 1-21, 1986.

THIRY, Y. REDON, P-O.; GUSTAFSSON, M.; MARANG, L. BASTVIKEN, D. Impact of vegetation and ecosystems on chlorine (-36) cycling and its modeling: from simplified approaches towards more complex biogeochemical tools. **Geophysical Research**. Abstracts.v.15. 2013.

TORQUATO, J.R.F (Coord); ALMEIDA, A.R; SIDRIM, A.C.G; MARANHÃO, C.M.L; PARENTE, C.V; NOGUEIRA NETO, A.; ARAÚJO FILHO, J.F.; SOUZA, J. V; SOUZA, M.J.N; ARTHAUD, M.H. Granitóides de Quixadá: Região de Quixadá e Solonópole. **Revista de Geologia**. Fortaleza, v. 2, n. ½, 1989

TORSHIZIAN, H. Brains evolution and evaporate minerals formation in Saghand Playa in Central Iran, and compare with some saline lake the world. **Iranian Journal of crystallography and mineralogy**. v.17. n. 1. p. 43-54, 2009.

TUBORG, E-L; DRAKE, H.; SANDSTRÖM, B. Paleohydrogology: a methodology based on fracture mineral studies. **Applied Geochemistry**. [s.l.], v. 23. p. 1881-1897, 2008.

URAI, J. L. Water assisted dynamic recrystallization and weakening in polycrystalline bischofite. **Tectonophysics**. [s.l.], v. 96. p. 125-15, 1983.

VALE FILHO, D. P.; MARTINS, R. S. Mapeamento geológico da região de Juatama-Quixadá-CE. Relatório de graduação do Departamento de Geologia. 62p. 2006.

VARGAS, M. A história da matematização da naureza. Estudos Avançados, São Paulo, v. 10, n. 28, p. 249-276, 1996.

VASCONCELOS, S. M. S. Estimativa da recarga subterrânea a partir do balanço hídrico – exemplo de Fortaleza. **Revista de Geologia**. Fortaleza, v. 7. p. 27-34, 1994.

VAUCHEZ, A.; NEVES, S.; CABY, R.; CORSINI, M. EDYDIO-SILVA, M.; AMARO, V. The Borborema shear zone system, NE, Brazil, **Journal of South American Earth Science**. [s.l.], v. 8. n. 3/4. p. 247-266, 1995.

VELOSO, A.S.R.; SANTOS, M.D.; RIOS, F.J. Evolução dos fluidos mineralizantes e modelo genético dos veios de quartzo auríferos em zona de cisalhamento do depósito Ouro Roxo, Província Tapajós, Jacarecanga (PA), Brasil. **Brasilian Journal of Geology**, São Paulo, 43(4) p. 725-744, 2013.

VENGOSH, A. PANKRATOV, I. Chloride/bromide and chloride/fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated groundwater. **Groundwater**, Amsterdam, v. 36 (5) p. 815-824, 1998.

VENGOSH, A. Salinization and saline environments. 325-378p. In: Heinrich, D. H.; Turekian, K. K. **Treatise on geochemistry**, Amisterdan. Editor: Lollar, B. S. Elsevier. v. 9. 612p. 2003.

WESTRICH, H. R.; STOCKMAN, H. W.; EICHELBERGER, J. C. Degassing of riolitic magma during ascent and emplacement. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**. [s.l.], v. 93. n. B6. p. 6503-6511, 1988.

WHEATER, H. S.; MATHIAS, S. A. LI, X. **Groundwater modeling in arid and semi-arid areas**. Cambridge University Press. Cambridge. 150p. 2011.

WHITE, A.F.; BULLEN, T.D.; SCHULZ, M.S.; BLUM, A.E.; HUNTINGTON, T.G.; PETERS, N.E. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. **Geochemica et Cosmochemica Acta**, Amsterdam, v. 65 (6), p. 847-869, 2001.

WHITE, P. BROADLEY, M. Chloride in soil and its uptake and movement within the plant: a review. **Annals of Botany**. [s.l.], v. 88, p. 967-988, 2001.

WICANDER, R.; MONROE, J. S. **Fundamentos de geologia**. Tradução Harue Ohara Avritcher. São Paulo. CENGAGE Learning. 508p. 2009.

WINTERTON, N. Chlorine: the only green element-towards a wider acceptance of its role in natural cycles. **Green Chemistry**. [s.l.], v. 2. p. 173-225, 2000.

WORTMANN, U. G.; PAYTAN, A. Rapid variability of seawater chemistry over the past 130 million years. **Science**, Washington DC, v. 337. n. 6092. p. 334-336, 2012.

XIMENES, C. L. Tanques fossilíferos de Itapipoca, CE – bebedouros e cemitérios de megafauna pré-hisórica. 2008. In: Winge, M.; Schobbenhaus, C.; Souza, C. R. G.; Fernandes, A. C. S.; Berbet-Born, M.; Queiroz, E. T. (Edit) Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil. Disponível em: <http://www.unb.br/ig/sigep/sitio014/sitio014.pdf>. Acesso em: 4 ago. 2014.

YOUSEF, A.F.; SALEEM, A.A. BARAKA, A.M.; AGLAN, O.Sh. The impact of geological setting on the groundwater occurrences in samewadis in Shalatein-Abu Ramad área, SE desert, Egypt. **European Water**, London, v. 25/26, p. 53-68, 2009.

APÊNDICE A - ESTIMATIVA DO BALANÇO HÍDRICO

Variáveis componentes do balanço hídrico (método de Thornthwaite, 1941) da estação meteorológica de Juatama no período de 1974 a 2011.

Mês	Tmédia (°C)	I _m (mm)	K	ETP (mm)	PPT (mm)	PPT-ETP (mm)	C (mm)	ETR (mm)	I _e (mm)
Jan	27,6	13,0	1,06	164,3	69,9	-94,4	0,0	69,9	0,0
Fev	27,0	12,5	0,95	135,8	91,2	-44,6	0,0	91,2	0,0
Mar	26,5	12,2	1,04	138,7	127,0	-11,7	0,0	127,0	0,0
Abr	26,3	12,1	1,00	129,7	97,6	-32,1	0,0	97,6	0,0
Mai	26,1	11,9	1,02	128,7	98,5	-30,2	0,0	98,5	0,0
Jun	25,8	11,7	0,99	119,7	16,6	-103,1	0,0	16,6	0,0
Jul	26,0	11,9	1,02	126,8	7,6	-119,2	0,0	7,6	0,0
Ago	26,6	12,3	1,03	139,3	2,1	-137,2	0,0	2,1	0,0
Set	27,1	12,6	1,00	144,9	5,2	-139,7	0,0	5,2	0,0
Out	27,4	12,8	1,05	158,4	8,0	-150,4	0,0	8	0,0
Nov	27,6	13,0	1,03	159,6	20,0	-139,6	0,0	20,0	0,0
Dez	27,8	13,1	1,06	168,7	11,4	-157,3	0,0	11,4	0,0
-	I_{anual} =	149,1	-	T_{anual} =	555,1			555,1	0,0

I_m - lâmina de precipitação, K - fator de correção que depende da latitude; C- capacidade de armazenamento do solo e I_e - infiltração potencial média.

Fonte: elaborado pela autora.

Variáveis componentes do balanço hídrico da estação meteorológica de Pedra Branca no período de 1991 a 2014.

Mês	Tmédia (°C)	I _m (mm)	K	ETP (mm)	PPT (mm)	PPT-ETP (mm)	C (mm)	ETR (mm)	I _e (mm)
Jan	27,6	13,0	1,06	164,3	51,1	-113,2	0,0	51,1	0,0
Fev	27,0	12,5	0,95	135,8	57,6	-78,2	0,0	57,6	0,0
Mar	26,5	12,2	1,04	138,7	128,7	-10,0	0,0	128,7	0,0
Abr	26,3	12,1	1,00	129,7	161,6	31,9	31,9	129,7	31,9
Mai	26,1	11,9	1,02	128,7	89,7	-39,0	0,0	89,7	0,0
Jun	25,8	11,7	0,99	119,7	51,6	-68,1	0,0	51,6	0,0
Jul	26,0	11,9	1,02	126,8	20,7	-106,1	0,0	20,7	0,0
Ago	26,6	12,3	1,03	139,3	5,7	-133,6	0,0	5,7	0,0
Set	27,1	12,6	1,00	144,9	0,7	-144,2	0,0	0,7	0,0
Out	27,4	12,8	1,05	158,4	8,8	-149,6	0,0	8,8	0,0
Nov	27,6	13,0	1,03	159,6	14,1	-145,5	0,0	14,1	0,0
Dez	27,8	13,1	1,06	168,7	36,4	-132,3	0,0	36,4	0,0
-	I_{anual} =	149,1	-	T_{anual} =	626,7			594,8	31,9

I_m - lâmina de precipitação, K - fator de correção que depende da latitude; C- capacidade de armazenamento do solo e I_e - infiltração potencial média.

Fonte: elaborado pela autora.

Variáveis componentes do balanço hídrico da estação meteorológica de Tapuiará no período de 2000 a 2013.

Mês	Tmédia (°C)	I _m (mm)	K	ETP (mm)	PPT (mm)	PPT-ETP (mm)	C (mm)	ETR (mm)	I _e (mm)
Jan	27,6	13,0	1,06	164,3	74,3	-89,9	0,0	74,3	0,0
Fev	27	12,5	0,95	135,8	74	-61,8	0,0	74,0	0,0
Mar	26,5	12,2	1,04	138,7	148,1	9,4	9,4	138,7	9,4
Abr	26,3	12,1	1,00	129,7	144,7	15,0	24,4	129,7	15,0
Mai	26,1	11,9	1,02	128,7	87,8	-40,9	0,0	87,8	0,0
Jun	25,8	11,7	0,99	119,7	66,2	-53,5	0,0	66,2	0,0
Jul	26	11,9	1,02	126,8	18,6	-108,2	0,0	18,6	0,0
Ago	26,6	12,3	1,03	139,3	2,9	-136,4	0,0	2,9	0,0
Set	27,1	12,6	1,00	144,9	0	-144,9	0,0	0,0	0,0
Out	27,4	12,8	1,05	158,4	3,5	-154,9	0,0	3,5	0,0
Nov	27,6	13,0	1,03	159,6	3,9	-155,7	0,0	3,9	0,0
Dez	27,8	13,1	1,06	168,7	13,7	-155,0	0,0	13,7	0,0
	I_{anual} =	149,1	-	T_{anual} =	637,7			613,4	24,3

I_m - lâmina de precipitação, K - fator de correção que depende da latitude; C- capacidade de armazenamento do solo e I_e - infiltração potencial média.

Fonte: elaborado pela autora.

Variáveis componentes do balanço hídrico da estação meteorológica de Uruquê no período de 1988 a 2013.

Mês	Tmédia (°C)	I _m (mm)	K	ETP (mm)	PPT (mm)	PPT-ETP (mm)	C (mm)	ETR (mm)	I _e (mm)
Jan	28,0	13,3	1,06	173,4	94,7	-78,7	0,0	94,7	0,0
Fev	27,3	12,8	0,95	141,2	72,7	-68,5	0,0	72,7	0,0
Mar	26,6	12,3	1,04	140,0	162,6	22,6	22,6	140,0	22,6
Abr	26,4	12,1	1,00	130,8	181,5	50,7	73,3	130,8	50,7
Mai	26,2	12,0	1,02	129,7	152	22,3	95,6	129,7	22,3
Jun	25,9	11,8	0,99	120,5	82,6	-37,9	0,0	82,6	0,0
Jul	26,2	12,0	1,02	129,7	44,1	-85,6	0,0	44,1	0,0
Ago	26,9	12,5	1,03	144,7	3,6	-141,1	0,0	3,6	0,0
Set	27,6	13,0	1,00	154,9	0	-154,9	0,0	0,0	0,0
Out	28,0	13,3	1,05	171,8	0	-171,8	0,0	0,0	0,0
Nov	28,2	13,4	1,03	173,1	11,2	-161,9	0,0	11,2	0,0
Dez	28,3	13,5	1,06	180,5	15,7	-164,8	0,0	15,7	0,0
	I_{anual} =	151,8	-	T_{anual} =	820,7			725,1	95,6

I_m - lâmina de precipitação, K - fator de correção que depende da latitude; C- capacidade de armazenamento do solo e I_e - infiltração potencial média.

Fonte: elaborado pela autora.

APÊNDICE B - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DAS AMOSTRAS LITOLÓGICAS

Amostra	Latitude S	Longitude W
1	4°59'46"	38°53'13"
2	4°59'20"	38°55'25"
3	5°10'34"	39°09'21"
4	5°09'41"	39°10'49"
5	5°05'10"	39°05'19"
6	5°08'02"	39°00'44"
7	5°03'38"	39°04'55"
8	5°04'01"	39°04'46"
9	5°08'30"	39°11'02"
10	5°06'47"	39°07'22"
11	5°06'47"	39°07'24"
12	4°59'09"	38°54'35"
13	5°05'12"	39°05'06"
14	5°07'56"	39°03'58"
Crosta salina	4°59'07"	38°54'34"

Fonte: elaborado pela autora.

APÊNDICE C - MATRIZ DE PEARSON: CORRELAÇÃO ENTRE ÍONS

(Dezembro/2013)

<i>ions</i>	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	SiO_2	Li^+	STD	CE
Na^+	1										
K^+	0,308	1									
Ca^{2+}	0,516	0,515	1								
Mg^{2+}	0,789	0,492	0,889	1							
Cl^-	0,923	0,481	0,790	0,954	1						
SO_4^{2-}	0,677	0,141	0,292	0,463	0,564	1					
F^-	0,643	0,438	0,355	0,472	0,578	0,859	1				
SiO_2	0,059	0,221	0,192	0,246	0,157	-0,199	-0,123	1			
Li^+	0,732	0,714	0,866	0,939	0,914	0,458	0,564	0,152	1		
STD	0,942	0,460	0,763	0,940	0,998	0,598	0,601	0,142	0,897	1	
CE	0,930	0,468	0,782	0,954	0,996	0,600	0,599	0,159	0,908	0,996	1

Fonte: elaborado pela autora.

(Setembro/2014)

<i>ions</i>	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2	Br^-	Li^+	F^-	CE	STD
Na^+	1											
K^+	0,772	1										
Ca^{2+}	0,539	0,540	1									
Mg^{2+}	0,658	0,504	0,845	1								
Cl^-	0,846	0,692	0,856	0,935	1							
SO_4^{2-}	0,319	0,159	0,077	0,055	0,120	1						
SiO_2	0,283	0,054	0,131	0,269	0,271	-0,137	1					
Br^-	0,554	0,376	0,669	0,756	0,746	0,108	0,300	1				
Li^+	0,735	0,766	0,808	0,845	0,895	0,192	0,032	0,625	1			
F^-	0,512	0,573	0,352	0,294	0,388	0,706	-0,094	0,186	0,504	1		
CE	0,889	0,743	0,841	0,901	0,986	0,210	0,282	0,712	0,896	0,480	1	
STD	0,876	0,710	0,841	0,917	0,997	0,169	0,282	0,744	0,894	0,417	0,991	1

Fonte: elaborado pela autora.