



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

MARIA APARECIDA BELÉM FERNANDES

**ANÁLISE ESTATÍSTICA R-MODAL E MODELO GEOQUÍMICO INVERSO NO
ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA REGIÃO
METROPOLITANA DE FORTALEZA - CE**

FORTALEZA-CE

Abril/2007

MARIA APARECIDA BELÉM FERNANDES

**ANÁLISE ESTATÍSTICA R-MODAL E MODELO GEOQUÍMICO INVERSO NO
ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA REGIÃO
METROPOLITANA DE FORTALEZA - CE**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Doutorado em Física.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Marlúcia Freitas Santiago

FORTALEZA-CE

2007

MARIA APARECIDA BELÉM FERNANDES

**ANÁLISE ESTATÍSTICA R-MODAL E MODELO GEOQUÍMICO INVERSO NO
ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA REGIÃO
METROPOLITANA DE FORTALEZA - CE**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção de grau de Doutora em Física.

Aprovada em: 20/04/2007

BANCA EXAMINADORA

Profa Dra Maria Marlúcia Freitas Santiago (Orientadora)
Universidade Federal do Ceara

Prof. Dr. Horst Frischkorn
Universidade Federal do Ceara

Profa Dra Carla Maria Salgado Vidal Silva
Universidade Federal do Ceara

Prof. Dr José Geilson Alves Demétrio
Universidade Federal de Pernambuco

Profa Dra Silvete Coradi Guerini
Universidade Federal do Maranhão

RESUMO

Análises hidroquímicas de 250 amostras de águas subterrâneas armazenadas em Dunas, Paleodunas, Formação Barreiras e Complexo Migmatítico em áreas estratégicas da Região Metropolitana de Fortaleza, foram analisadas sob o aspecto de qualidade, origem dos sais e processos de salinização. Os resultados mostram que em relação aos limites de potabilidade, 73% dos poços exploram água potáveis quanto à concentração dos cloretos, 86% pela concentração de nitrato e 82% pelos Sólidos Totais Dissolvidos. Diagramas de Piper e de Durov Expandido foram utilizados para classificar as águas quanto à predominância dos íons sendo possível também identificar a sua origem. Para obter resultados mais significativos sobre a origem, foi usada a Análise Fatorial, que revelou que na maioria das áreas, o fator dominante (Fator 1) representa os aerossóis de origem marinha, compostos, principalmente, por cloreto de sódio. A Modelagem Geoquímica Inversa com o aplicativo PHREEQC identificou processos internos em cada um dos sistemas aquíferos, mostrando que as concentrações iônicas das águas analisadas variam localmente numa dependência com a litologia, sendo a dissolução e/ou precipitação dos minerais carbonato de cálcio, carbonato de cálcio e magnésio, silvita, gibbsita, sulfato de cálcio e contribuição dos aerossóis de origem marinha, os processos geoquímicos predominantes. Processos de troca catiônica, dos tipos CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX foram freqüentemente identificados nas águas nos diferentes tipos de armazenamento. No Complexo Migmatítico, as concentrações iônicas das águas são influenciadas pela presença de aluminossilicatos com dissolução ou com precipitação de biotita, Na-montmorilonita, caulinita e Ca-montmorilonita.

ABSTRACT

Hydrochemical analyses were made for 250 groundwater samples from Dunes, Palaeodunes, the Barreiras Formation and the Migmatitic Complex, in strategic areas of the Metropolitan Region of Fortaleza, for quality assessment and processes of salinization. With respect to limits of potability, chloride was acceptable in 73% of the wells, nitrate in 86% and TDS was below limit in 82%. Piper and Expanded Durov diagrams were used for classification according predomination of ions and also as indicators for their origin. For obtaining more significant informations on the origin, Factor Analysis was applied. It showed that in the major part of the areas the dominant factor (Factor 1) represents sodium chloride from marine aerosol. Reverse Geochemical Modeling with PHREEQC identified internal processes in each of the aquifer systems, showing that ion concentrations in waters vary locally, depending on the lithology. Dissolution and/or precipitation of the minerals calcium carbonate, magnesium carbonate, sylvite, gibbsite, calcium sulfate and contribution from marine aerosol are the predominant geohydrochemical processes. Also cation exchange of the types CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX was identified in the waters from different storages. In the Migmatitic Complex ion concentrations are influenced by the presence of aluminum silicates through dissolution or precipitation of biotite, Na-montmorillonite, kaolinite and Ca-montmorillonite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Generalidades.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Relevância do tema.....	3
1.4 - Revisão bibliográfica.....	3
<i>1.4.1 – Qualidade da água.....</i>	<i>3</i>
<i>1.4.2 – Análise Estatística.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.3 – O aplicativo PHREEQC – Modelagem Inversa.....</i>	<i>13</i>
2. ÁREA DE ESTUDO.....	27
2.1 – Localização geográfica.....	27
2.2 – Clima.....	28
2.3 – Geologia.....	30
2.4 – Hidrogeologia.....	34
3. METODOLOGIA.....	36
3.1 – Hidroquímica.....	36
<i>3.1.1 – Diagramas de Piper e de Durov expandido.....</i>	<i>38</i>
3.2 – Análise Fatorial.....	40
<i>3.2.1 - Análise fatorial R-Modal.....</i>	<i>41</i>
3.3 – Modelo de Inversão Geoquímica.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 – Hidroquímica.....	46
4.1.1 – Classificação das águas quanto à predominância dos íons maiores.....	46
4.1.2 – Classificação das águas quanto ao tipo e aos processos geoquímicos.....	50
<i>4.1.3 - Classificação das águas quanto a potabilidade.....</i>	<i>54</i>
<i>4.1.4 – Origem dos sais na água.....</i>	<i>59</i>

4.2 – Análise fatorial R-Modal.....	81
4.3 - Modelo de Inversão Geoquímica.....	90
5. CONCLUSÕES.....	103
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
ANEXO A.....	117
ANEXO B.....	125

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

A água é recurso que, não só satisfaz as necessidades básicas da população humana como é fundamental para o seu desenvolvimento social. Porém, é cada vez mais evidente a fragilidade deste recurso. A água subterrânea é considerada uma fonte importante de provisão de água devido à sua baixa susceptibilidade à poluição quando comparada à superficial. No entanto, o que se observa nos últimos anos é que este recurso hídrico está sendo poluído ou através da ocupação desordenada das grandes cidades ou pelo mau uso do solo nas atividades agrícolas.

A crescente ocupação populacional nas grandes cidades e o conseqüente aumento na demanda de água vem estimulando o consumo de água subterrânea, que é explorada através de poços tubulares e cacimbas, para suprir as necessidades da população. O suprimento de água para a população não é um problema resolvido somente com quantidade, mas especialmente com água de qualidade. Como os armazenamentos de água podem ser pouco ou muito vulneráveis à contaminação, além da identificação do volume da reserva explorada torna-se premente o monitoramento da qualidade da água de abastecimento.

No Brasil, a água subterrânea vem sendo explotada nas últimas décadas; estima-se que 15,6 % dos domicílios utilizam exclusivamente água subterrânea, 77,8 % usam rede de abastecimento de água e 6,6 % usam outras formas de abastecimento (IBGE, 2002a).

O Nordeste brasileiro enfrenta deficiência dos recursos hídricos, tanto em quantidade quanto em qualidade. Cidades como Fortaleza, Recife, João Pessoa e Campina Grande já passaram por períodos de racionamento de água, com elevados custos sociais. Cerca de 50% da região Nordeste do Brasil possui condições críticas do ponto de vista hídrico; é uma área de predominância do clima semi-árido, com baixas precipitações (média de 600 mm/ano), alta evaporação potencial (média de 2000 mm/ano) – e predominância de rochas cristalinas impermeáveis: as bacias hidrográficas são quase sempre intermitentes, com exceção dos rios São Francisco e Parnaíba (LEAL, 1999).

No Ceará, a escassez de água afeta grande parte da população e compromete a qualidade de vida das pessoas e dos animais. Lima (2000) relata que 40,3% dos moradores em domicílios particulares não têm acesso ao serviço público de abastecimento de água potável.

Cavalcante concluiu, em 1998, que na Região Metropolitana de Fortaleza 40 a 60% da população utilizavam água subterrânea como fonte complementar ou principal de abastecimento.

A escolha da Região Metropolitana de Fortaleza (RMF) como área de estudo foi feita em função da sua importância no cenário estadual, pois tem uma população de aproximadamente 3 milhões de habitantes (IBGE, 2002b) e apresenta crescimento econômico através das atividades como o turismo, o comércio e a indústria. A região também cresce populacionalmente de maneira desordenada, durante os períodos de secas, através da chegada de parte da população rural.

Este estudo permitirá encontrar suprimento de água de qualidade adequada ao consumo humano e a identificar pontos críticos onde a ocupação inadequada do meio ambiente põe em risco a saúde dos consumidores da água explorada.

As áreas estudadas em cada município foram consideradas estratégicas e identificadas através do Projeto “Sistema de Monitoramento/Gestão de Água Subterrânea de Micro-Áreas Estratégicas da Região Metropolitana de Fortaleza” desenvolvido pelo Consórcio GOLDER/PIVOT (GOLDER/PIVOT, 2005).

1.2 - Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram utilizar Análise Estatística, com o programa WinSTAT for Excel (FITCH, 2002) e aplicar Modelagem Inversa, com o aplicativo PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) em um conjunto de amostras de água subterrânea da Região Metropolitana de Fortaleza para determinar os processos geoquímicos responsáveis pela sua qualidade e conhecer as potencialidades e limitações dos recursos hídricos subterrâneos dessa região, identificando pontos de exploração que podem ser utilizados estrategicamente em períodos de baixa pluviosidade ou de seca e para fornecer subsídios ao planejamento e manejo dos reservatórios hídricos locais.

1.3 - Relevância do tema

A Região Metropolitana de Fortaleza compreende apenas 2,4% do território do Ceará, mas concentram cerca de três milhões de habitantes, que representam 40% de toda a população do Estado. Por isso, a RMF caracteriza-se como a aglomeração urbana mais expressiva do Ceará que cresce desordenadamente. Essa crescente ocupação populacional traz como conseqüências um aumento na demanda de água.

Esse trabalho contribuirá com metodologia para planejamento de abastecimento de água na região, identificando áreas estratégicas onde água de boa qualidade possa vir a ser utilizada nas ocasiões emergenciais de racionamento de água.

1.4 - Revisão bibliográfica

Embora as reservas subterrâneas sejam, em princípio, menos vulneráveis à ação antrópica do que as superficiais, a experiência tem mostrado que o elevado crescimento populacional sem sistema adequado de esgotamento sanitário e o crescimento de atividades industriais têm tornado este recurso mais susceptível à deteriorização de sua qualidade. Sabe-se que a poluição causada hoje poderá permanecer durante gerações nas águas destinadas ao consumo humano.

A composição química das águas é um fator determinante para seu propósito de uso. A qualidade das águas subterrâneas é controlada por vários fatores, como características do solo, modo de circulação através dos tipos de rochas, intrusão de águas salinas em áreas costeiras, atividades humanas e clima.

A caracterização química da água tem sido objeto de pesquisas nos últimos tempos. Trabalhos de aspectos geológicos, hidrogeológico, qualidade de água e saúde pública, bem como trabalhos afins pertinentes à área de estudo foram realizados. A maioria desses estudos é relevante para se avaliar os problemas usuais nestes contextos e das precauções técnicas a serem tomadas evitando-se assim, problemas de indesejáveis conseqüências como a poluição/contaminação dos mananciais hídricos.

1.4.1 - Qualidade da água

BIANCHI *et al.* (1984) desenvolveram um mapeamento hidrogeológico em escala de 1:20.000 da Região Metropolitana de Fortaleza objetivando estabelecer características

fundamentais para a formulação estratégica do desenvolvimento metropolitano. Os autores identificaram o potencial hidrogeológica dos aquíferos, indicando a possibilidade de uso pela população.

BRANDÃO *et al.* (1995) elaboraram um diagnóstico geoambiental com os principais problemas da ocupação do meio físico no município de Fortaleza. O assoreamento dos rios, a erosão ou o recuo da linha da costa, o movimento ou deslizamento de massas e as enchentes ou inundações, são processos naturais que fazem parte da evolução da paisagem, mas que sem dúvida são desencadeados ou acelerados pela atividade antrópica, como por exemplo à ocupação desordenada das dunas.

MARINHO (1998) estudou os impactos ambientais causados pela instalação inadequada de cemitérios em Fortaleza, destacando os impactos físicos, dentre eles o risco de contaminação das águas subterrâneas por micro-organismos, identificados através de estudo hidroquímico e microbiológico na área de influência destas necrópoles, relacionado à contaminação das águas subterrâneas com risco à saúde pública quando consumidas pela população. A pesquisa concluiu que, segundo as análises texturais e ensaios de permeabilidade, o solo é constituído principalmente de areia média, com alta permeabilidade, fato que propicia a passagem do líquido gerado pela decomposição dos corpos para as águas subterrâneas. Além disso, as análises de 78 amostras de água de poços tubulares, situados na área de estudo, demonstram a ocorrência de produtos nitrogenados, confirmados pela presença de bactérias patogênicas decompositoras de matéria orgânica que participam do processo de decomposição dos corpos, sendo o cemitério a fonte de contaminação.

CAVALCANTE *et al.* (1998) traçou diretrizes para otimizar o manejo integrado dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, apresentando fundamentos hidrogeológicos integrados ao uso e ocupação do meio físico. Trabalhou com mais de 1400 análises físico-químicas e bacteriológicas, concluindo que a qualidade físico-química das águas subterrâneas era boa em 1998, não tendo problema em nível regional. Porém, localmente existiam elevadas concentrações de nitrato, cloreto e ferro, derivadas do ambiente hidrogeológico ou do uso e ocupação do meio físico. Em termos bacteriológicos, existiam problemas em função do uso e ocupação, associados à falta de saneamento básico e da não aplicação de cuidados na construção de poços permitindo, algumas vezes, a conexão com níveis superficiais poluídos.

QUESADO (2001) analisou a qualidade das águas subterrâneas do município de Fortaleza, relacionando-a com doenças de veiculação hídrica que acometem a população. Trabalhou dados de 416 análises bacteriológicas, do período de 1990 a 2000, de águas de poços tubulares e cacimbas de Fortaleza. Os resultados mostraram que 34% das águas eram potáveis e 66% não potáveis por apresentar contaminação por coliformes fecais, predominando as bactérias *Escherichia coli* (62%), *Pseudomonas sp* (13%). Constatou também, que 50% das doenças que acometem a população do município de Fortaleza são oriundas de águas poluídas, resultado direto de atividades antrópicas sobre o meio físico.

FRISCHKORN *et al.* (2002) usaram medidas de ^{18}O e de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas de abastecimento, na chuva e nas águas subterrâneas para avaliar a parcela de água importada no lençol de Fortaleza. Os autores observaram que os traçadores isotópicos ^{18}O e a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são ferramentas valiosas na identificação da razão de mistura dos componentes da chuva infiltrada e da água da CAGECE no lençol de Fortaleza, uma vez que as diferenças nos parâmetros medidos eram muito maiores do que os erros de medida. Os resultados indicaram que 30% da água eram importada pela CAGECE, injetada no lençol via fossas. Com a implantação do sistema de esgoto, pelo projeto SANEAR, espera-se que esta parcela sofra uma redução drástica da ordem de $6 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{ano}$. A subtração desta contribuição resultará em um rebaixamento do lençol com algumas conseqüências, entre elas, a posição da interface água doce/água do mar na orla marítima, com uma possível intrusão marinha. Uma medida para minimizar, possíveis danos seria a re-injeção de água usada, especialmente na orla marítima para formar uma “cortina de água doce”.

ZUQUETTE *et al.* (2002) discutiram os principais problemas ambientais que são responsáveis pela degradação ambiental na Região Metropolitana de Fortaleza. Esses problemas são: erosão costeira, sedimentação, poluição das águas e aterros sanitários inadequados. Os autores concluíram que os problemas ambientais discutidos têm conseqüências econômicas para região, pois os custos para a recuperação das áreas afetadas seriam elevados. Foi visto também, que a erosão e sedimentação afetam toda a linha costeira e alguns edifícios e rodovias tem sido destruídos desde 1980. Em adição a isso, muitos dos aquíferos locais estão contaminados por poluentes externos químicos e biológicos. A região necessita, urgentemente, de programas ambientais de controle e reabilitação das áreas afetadas.

HOLANDA *et al.* (2003) fizeram um estudo hidrogeológico na região costeira de Caucaia, município pertencente à Região Metropolitana de Fortaleza. Os resultados mostram que foram individualizados hidrologicamente quatro sistemas aquíferos: dunas/paleodunas, Barreiras, aluvião e o sistema fissural das rochas do embasamento cristalino. A análise de dados de ensaios de produção de poços e de aquíferos confirmam a tendência hidrogeológica característica da região costeira do Estado do Ceará, destacando o sistema dunas/paleodunas como o de maior potencialidade.

SABADIA & CASAS (2003) fizeram uma síntese apreciativa da eficácia do Métodos Eletromagnético no Domínio das Frequências 31 e 34 (FDEM” 31 e 34) na Região Metropolitana de Fortaleza, procurando difundir sua aplicação. Os resultados demonstraram uma grande versatilidade, precisão e comodidade de uso na determinação da contaminação aquífera inorgânica pouco profunda. Como consequência, a utilização sistemática da técnica pode contribuir para o controle eficaz da evolução espacial e temporal dos processos mais distintos envolvendo contaminantes de origem inorgânica, com elevado rendimento em função da baixa relação custo/benefício. O contraste de condutividade proporcionada pelo aporte do fluido contaminante inorgânico, delineou caminhos preferenciais do fluxo subterrâneo, permitindo seu seguimento desde a zona de fluxo gravitacional descendente até a sua incorporação ao meio saturado. Pode-se, desta maneira, determinar os locais e as profundidades onde se deve perfurar com maior segurança para as amostragens desejadas. Essa metodologia é necessária para avaliar e possibilitar um planejamento mais preciso, eficiente e seguro no controle do saneamento ambiental e evitar a contaminação das águas subterrâneas.

ZUQUETTE *et al.* (2004a) resumiram os resultados, obtidos da avaliação da degradação do solo na Região Metropolitana de Fortaleza, em dois tipos: (a) caracterização dos componentes ambientais através dos trabalhos de campo e laboratório; (b) estudo mais detalhado nos locais degradados. Geoindicadores ambientais foram usados para classificar a degradação, em cada bacia de drenagem, como baixa, intermediária ou elevada. Os principais problemas detectados na região foram: erosão da zona costeira, movimento das dunas, poluição das águas e aterros sanitários em áreas não apropriadas. Práticas de reabilitação vêm sendo usadas de acordo com a erosão costeira e movimento das dunas, mas os resultados não são satisfatórios. Os geoindicadores escolhidos permitiram uma avaliação satisfatória da região para estabilizar níveis de degradação do solo das bacias de drenagem. Erosões e

sedimentação têm influenciado a linha costeira inteira, afetando edifícios e rodovias. Reflorestamento do São Gonçalo, Pacoti, Maranguapinho, Caiupe, Gereraú e bacia do Cocó devem ser introduzidos para melhorar a qualidade das águas. As bacias Juá, Cocó e Catu devem ser protegidas uma vez que têm melhor reserva de água subterrânea do que as outras bacias, antes que apresentem níveis de degradação intermediários ou elevados. Reabilitação e medidas administrativas, manejo agrônômico, planejamento urbano, e medidas sanitárias são recomendações para toda a região. Pode-se dizer que a região necessita de programas ambientais destinados a regularizar e reabilitar as áreas afetadas.

ZUQUETTE *et al.* (2004b) fizeram um mapeamento geológico na Região Metropolitana de Fortaleza para retirar informações que pudessem ser usadas no planejamento e ocupação do solo. Os resultados obtidos deram uma idéia geral da distribuição dos solos, rochas, aspectos geomorfológicos, características geotécnicas e problemas ambientais. A identificação das unidades geológicas permitiu uma avaliação geral de cada zona e das condições de disposições do lixo. Essas zonas apresentam características desejáveis como fonte de recursos hídricos para atender demandas urbanas e industriais. Problemas ambientais como ocupação desordenada, podem levar a condições sanitárias inadequadas e poluir as águas superficiais e subterrâneas. A região inteira pode ser afetada em diferentes intensidades por estes problemas. Erosões hídricas e movimento de massa gravitacional ocorrem em mais de 70% da área estudada, afetando estruturas públicas e áreas urbanas. O principal problema ambiental relacionado à erosão hídrica foi a obstrução dos canais de drenagem aumentando a possibilidade de inundação. Movimentos de massas gravitacionais são relacionados aos solos residuais, dunas e paleodunas, e ocorrem principalmente durante o período chuvoso. As áreas afetadas pela interferência humana e as de risco estão distribuídas por toda a região mas, a concentração maior é na costa. A linha costeira tem sido afetada pela erosão e sedimentação e, devido à textura arenosa e baixa coesão do material geológico, esses processos estão afetando grandes áreas muito rapidamente.

PEDROSA *et al.* (2005) fizeram a caracterização da distribuição subsuperficial de plumas contaminantes de hidrocarbonetos, em função dos aspectos geológicos, hidrológicos e ambientais nas áreas onde os postos de abastecimento de gasolina estavam inseridos no município de Fortaleza, com base nas seções de Radar de Penetração do Solo (GPR). A aplicação do método eletromagnético GPR em 20 postos de abastecimento da região permitiu a detecção e mapeamento em subsuperfície de plumas de contaminantes de hidrocarbonetos

advindas de vazamentos de tanques de combustível subterrâneos. A análise hidrogeoquímica, para determinar a presença de hidrocarbonetos totais (HCT) em águas coletadas em piezômetros juntos aos postos de combustível, comprovou os resultados do levantamento geofísico. Dos postos pesquisados, quatro (20%) estavam comprovadamente impactando, nove (45%) são suspeitos de contaminação com base apenas nos dados GPR e sete (35%) mostraram-se livres de vazamentos, considerando os níveis de detecção da metodologia aplicada. Cerca de 65% dos postos de abastecimento na área pesquisada tem probabilidade de serem atualmente fonte real de contaminação do lençol freático urbano por elementos químicos nocivos ao ser humano, mesmo em baixas concentrações.

1.4.2 - Análise Estatística

A pesar de ter sido desenvolvida para estudos em ciências sociais, a análise estatística multivariante tem sido aplicada com muito êxito em estudo de qualidade de água subterrânea devido à quantidade de parâmetros utilizados. A análise fatorial R-modal minimiza o número de parâmetros estudados fazendo uma substituição de um número grande de variáveis, que são os dados originais, por um número menor de fatores significantes; cada um destes fatores é uma combinação linear dos parâmetros medidos. Como resultado, se tem um número pequeno de fatores com as mesmas informações do conjunto de dados coletados. Nas últimas décadas esta técnica tem sido aplicada, com muito sucesso, como uma ferramenta no estudo das reservas hídricas.

JAYAKUMAR & SIRAZ (1997) utilizaram análise fatorial R-modal em um conjunto de dados de análise hidrogeoquímica do aquífero quaternário costeiro na Índia. O estudo ocorreu em dois períodos: no início do período seco (maio 1994) e no final do mesmo período (janeiro 1995). O objetivo do estudo era explicar a fonte de íons dissolvidos e os processos químicos que acompanham a intrusão marinha. Os autores observaram que o processo de intrusão marinha no sistema foi muito representado por fatores com cargas de Na, Mg, K e Cl e que a técnica de análise fatorial pode ser aplicada como método complementar ao padrão hidrogeoquímico. Além da análise fatorial, os autores aplicaram análise numérica para retirar as possíveis ambigüidades e obterem informações hidrogeoquímicas únicas.

VIDAL *et al.* (2000) usaram análise fatorial com o propósito de caracterizar os componentes contaminantes que afetam a qualidade natural das águas e identificar suas fontes através de uma análise comparativa em áreas urbanas e rurais, na Espanha. Eles observaram

que os componentes metálicos, a condutividade elétrica média, cor e turbidez eram maiores em águas de poços das áreas rurais, exceto pelo Fe e Mn. Os valores médios das variáveis examinadas não impõem restrições a potabilidade das águas dos poços e fontes estudadas. No entanto, a amplitude e desvio padrão para os valores de Cl^- , NO_3^- e CE refletem a larga variabilidade temporal e, assim, o risco de não potabilidade. Os autores viram que o aumento da precipitação na área resultava em um aumento dos sais mais abundantes e do Mn contidos na água o que leva a rejeitar o uso de esterco animal como fertilizante orgânico sob um clima úmido pois, o esterco leva à saturação do solo com a umidade. Os resultados da análise fatorial aplicada aos dados de CE, pH, NO_3^- , O_2 , NO_2^- , NH_4^+ , matéria orgânica, cor, turbidez, Fe, Mg^{+2} e Cu permitiram associar dois fatores principais à salinidade e à contaminação organometálica da água nos tipos de meios estudados. Contaminação salina prevaleceu na zona rural, enquanto a orgânica e salina coexistem nas instalações urbanas. Foi visto também que a distribuição espacial e temporal das amostras eram governadas pela contaminação salina nos poços e em muitas fontes.

WANG & LUO (2001) caracterizaram os aspectos hidrogeoquímicos do sistema subterrâneo cárstico Liulim como um caso tropical no nordeste da China usando, para isso, a combinação de técnicas de análise geoestatísticas e geoquímica para obter informação hidrológica sobre o processo de entrada dos dados hidrogeoquímicos. Eles observaram que a entrada de água superficial no aquífero carbonatado ocorre em muitas partes do sistema subterrâneo cárstico Liulim e influencia a dinâmica e a química das águas cársticas. Análise quantitativa dos dados hidroquímicos avaliados, usando técnica geoestatística, pode ajudar na explicação dos aspectos hidrológicos do sistema estudado. A variação espacial de três fatores principais tem padrão distinto e está relacionada ao ambiente hidrogeológico. O resultado da modelagem geoquímica mostrou um difundido estado de subsaturação da água com respeito às fases dos minerais: calcita, dolomita e anidrita resultado do efeito da diluição e do curto tempo de residência da água.

HWANG *et al.* (2001) usaram análise fatorial R-modal para investigar os níveis de contaminação dos elementos traço em área de mina de carvão na Coreia. Foi observado que quando as concentrações dos elementos traço na área poluída eram comparadas com as na área não poluída, os elementos traço Cd, Cu, Pb e Zn provenientes das atividades de mineralogia estavam contaminando os sedimentos. Os autores consideraram as concentrações dos elementos traço na área não poluída como sendo concentrações que ocorrem

naturalmente, e a diferença entre as concentrações em sedimentos das áreas poluída e não poluída deveriam estar direta ou indiretamente ligada à atividade antropogênica.

BAKAÇ & KUMRU (2001) aplicaram análise fatorial R-modal para a determinação da origem de quatro radionuclídeos e dos íons K^+ e Mg^{2+} no oeste da Turquia, para identificar a evolução do ponto de vista geológico e determinar se a radiação causa ou não danos à saúde humana. O uso da técnica permitiu a determinação e classificação das diferentes fontes de contaminantes. Os autores observaram que no oeste da Turquia ocorre a influência de diferentes tipos de contaminação e que ela é mais intensa nos sedimentos e solos e é causada pela estrutura geológica e vulcânica. Mesmo com uma variedade de campos radioativos, os níveis de radioatividade não são prejudiciais à saúde humana.

VRECA *et al.* (2001) estudaram a distribuição de elementos através de Análise Estatística Univariante e Análise fatorial R-modal. Mostraram que a concentração de muitos deles aumentava, em média, com a profundidade do solo e que alguns elementos tendem a se acumular em horizontes orgânicos. Os elementos, Pb e Zn, aparecem em concentrações relativamente elevadas, e estão em média acima dos valores críticos. Na investigação geoquímica, foi considerada a distribuição de 20 elementos químicos sendo três associações de elementos considerados de origem natural. Uma quarta associação mostrou forte influência da mineração e metalurgia na área investigada.

SINGH *et al.* (2002) aplicaram as Técnicas Estatística Univariante e Multivariante para analisar a composição química da água subterrânea em contato com minério de urânio e usá-la como guia para delinear novos alvos de exploração do urânio, na Índia. Análises estatísticas dos dados hidroquímicos em diferentes domínios litológicos resultaram em cinco fatores de acordo com as maiores variâncias, com associação similar e carga das variáveis. Um dos fatores mostra carga significativa de urânio que reflete a associação de complexo de urânio solúvel na água subterrânea. A análise fatorial R-modal estabeleceu uma associação geoquímica entre sete das variáveis e a condutividade elétrica. Um outro ponto que os autores observaram foi a existência de uma associação entre Fe, Mn e Zn que delinea claramente a mineralização de urânio em Kppnuru-Dwarkpuri na sub-bacia Palnadu.

REGHUNATH *et al.* (2002) utilizaram análise fatorial R-modal, Q-modal e análise Cluster em dados hidrogeoquímicos de 56 amostras de água subterrânea na Índia para analisar os processos responsáveis pela sua qualidade. Foi visto que não ocorria mistura de diferentes

tipos de água subterrânea uma vez que a análise fatorial R-modal indicou um movimento lento das águas ou a ausência de interconexão das fraturas. As análises Q-modal e cluster indicaram que troca entre a água do rio e a subterrânea ocupa um papel dominante na evolução hidroquímica da água subterrânea. Esse estudo também ilustrou a importância da análise estatística multivariante em estudos hidrogeoquímicos.

LOCSEY & COX (2003) usaram métodos hidroquímicos e estatísticos multivariantes na identificação de águas subterrâneas de diferentes origens hidrogeológicas e na explicação dos processos hidroquímicos que controlam a composição dessas águas. Eles concluíram que, através da composição química da água em um determinado sistema aquífero, é possível distinguir em que tipo de rocha está armazenada. Os autores usaram métodos gráficos e Análise Fatorial R-modal dos maiores constituintes dissolvidos e dos parâmetros de qualidade de água. A análise fatorial foi muito importante para identificar os processos que controlam a hidroquímica das águas. Dentre esses processos estão a produção de ácidos fracos nas camadas do solo, reações de troca iônica e evapotranspiração. O grau de influência na composição da água por esses processos foi observado através da análise dos fatores escores. As variações nos fatores escores podem também ser usadas como indicadores do tempo de residência das águas.

HUSSEIN (2004) investigou a qualidade da água subterrânea na bacia do Nilo Azul no este do Sudão, utilizando para isto, métodos estatísticos, para identificar a evolução hidroquímica do sistema aquífero baseada nos constituintes iônicos, tipos de água, fácies hidroquímicas e fatores controladores da qualidade de água. Ele observou que as técnicas hidroquímicas tradicionais mostraram alguns aspectos responsáveis pela variação na qualidade da água; o aquífero Núbia recebe recarga do rio Nilo Azul, através do centro da bacia, e as fácies hidroquímicas dominantes nesse aquífero são águas bicarbonatadas com íons de cálcio e de magnésio. Foi visto, também que a caracterização da água se dá pela ocorrência de processos de troca com sódio, provável mistura de águas bicarbonatadas e cloretadas, e simples dissolução. O dendograma da análise cluster identificou a existência de dois grupos de água e mostrou que os processos responsáveis pela química das águas subterrâneas no aquífero Núbia são: mineralização global, mistura, dissolução mineral e troca iônica.

BAKAÇ (2004) usou a técnica de análise fatorial R-modal para determinar o nível natural de radioatividade ao longo do rio na bacia Gediz, Turquia. Observou que o Rio Gediz e sua vizinhança são constituídos de um número de campos radioativos que não são prejudiciais à saúde humana por causa do baixo nível de radioatividade.

LAMBRAKIS *et al.* (2004) aplicaram o método de análise estatística multicomponente, análise fatorial R-modal (análise discriminante) para estudar a origem e transporte dos íons nitrato através da zona saturada e insaturada de um aquífero. Eles observaram que um dos fatores mostrava claramente a relação entre as concentrações de NO_2^- e SO_4^{2-} e fatores antropogênicos, revelando assim, que a origem desses dois íons são fertilizantes agrícolas da atividade humana. A distribuição geográfica dos fatores escores mostrou áreas com valores elevados e com valores baixos. Os valores menores foram atribuídos à diluição das concentrações de diferentes íons. As análises Cluster e Discriminante confirmaram a mesma origem do NO_3^- e SO_4^{2-} e dividiu as amostras em dois grupos relacionados com as áreas de recarga; o primeiro grupo com amostras de concentrações baixas de NO_3^- e SO_4^{2-} distribuídas nos limites do aquífero, e o segundo grupo, com todas as outras amostras.

LOVE *et al.* (2004) utilizaram análise fatorial R-modal em dois problemas de qualidade de água subterrânea: o primeiro, com amostras em torno de uma mina de minério de ferro e o segundo caso, em águas na vizinhança de esgoto. Em ambos os casos, a análise fatorial R-modal separou as diferentes fontes possíveis de contaminação da água subterrânea local. Eles observaram que no primeiro caso estudado, a análise fatorial separou as águas subterrâneas não contaminadas das que foram contaminadas devido às atividades agrícolas e às atividades de mineralização. No segundo caso, os autores identificaram, a partir da análise fatorial, uma alteração química relacionada aos esgotos. Eles concluíram também que a técnica estatística multivariante é uma ferramenta valiosa no estudo de qualidade de água subterrânea, mas deve ser usada como método suplementar dos métodos convencionais uma vez que nem sempre ela apresenta respostas definitivas.

INVERNIZZI & OLIVEIRA (2004) usaram análise fatorial para caracterizar a água subterrânea do sistema hidroquímico da bacia do Mogi-Pardo situada na porção nordeste do estado de São Paulo, Brasil. Eles mostraram que a aplicação de uma técnica estatística multivariante é uma ferramenta muito útil para a exploração e entendimento da variabilidade

de um conjunto de dados hidroquímicos. Os autores representaram a presença de minerais evaporíticos no aquífero pelos escores positivos no Fator 1; a recarga e a zona confinada do aquífero foram claramente representadas pelo Fator 2 e o Fator 3 revelou as concentrações de Fe e Mn na água, provenientes do solo.

AHMED *et al.* (2005) estudaram os dados de qualidade de água no este da Arábia Saudita através de análise fatorial para melhor interpretar e definir os mecanismos, processos e fontes específicas de deterioração da área e contaminação da qualidade da água. Eles concluíram que as atividades agrícolas têm liberado vários metais tóxicos, entre eles, o arsênio, o cobalto e o zinco e têm elevado as concentrações de TDS nas águas. O impacto da agricultura foi mais intenso no inverno do que no verão quando os fertilizantes e pesticidas são amplamente utilizados. A Análise Fatorial Q-modal dos dados de qualidade de água mostrou que a área mais contaminada está na parte nordeste. A análise fatorial R-modal reconheceu três fatores como os principais contribuintes para a liberação de vários elementos nas águas superficiais e subterrâneas na área. O primeiro fator com 48,9% da variância total no verão e 53,7% no inverno, contem elementos provenientes da aplicação de fertilizantes e da dissolução dos materiais do solo; o segundo fator com 14% da variância total no verão e 11,9% no inverno está relacionado à dissolução de minerais do aquífero; e o terceiro fator com 7,4% da variância total no verão e 10,2% no inverno incluem os elementos molibdênio, manganês e níquel, que são comuns em micronutrientes.

PAPATHEODOROU *et al.* (2006) aplicaram técnicas estatísticas multivariante, R-modal, Q-modal e Análise Discriminante, para avaliar variações temporais em dados físico-químicos que foram gerados durante 10 anos (1981-1991) em um programa de monitoramento no lago Pmvotis, na Grécia. O uso dos métodos estatísticos multivariante foi direcionado para a identificação da influência que a sazonalidade e a poluição têm na qualidade da água no lago. Eles observaram que a união das três técnicas permitiu a identificação das fontes temporais de variação que afetavam a hidroquímica e a qualidade da água no período de 10 anos. Foi observada floculação sazonal das águas. Análise discriminante das amostras de água, baseada em sua qualidade, mostrou a ocorrência de fontes antropogênicas de poluição nas águas.

1.4.3 - O aplicativo PHREEQC - Modelagem Inversa

A interação entre água subterrânea, rochas e minerais, e a sua evolução dentro do sistema aquífero, com processos de precipitação/dissolução e produção da qualidade vêm despertando interesse de pesquisadores. Na busca de entendimento do que ocorre ao longo do caminho de fluxo subterrâneo, alguns programas foram desenvolvidos; dentre eles está o aplicativo PHREEQC. Esse programa simula reações químicas e processos de transporte em água natural ou poluída, baseado no equilíbrio químico de soluções aquosas interagindo com minerais, gases, soluções sólidas, trocas e superfícies de sorção, incluindo também a capacidade de reação do modelo cinético.

LAMBRAKIS (1998) usou métodos hidroquímicos e hidrológicos na região de Malia, Creta para examinar alguns aspectos da deterioração da qualidade das águas subterrâneas do aquífero local devido à intrusão marinha e contaminação por NO_3^- proveniente de atividades humanas. Usando a segunda lei de Fick estimou a propagação de NO_3^- e com o programa PHREEQC mostrou que o tempo exigido para restaurar as trocas em áreas onde a condutividade elétrica é muito baixa é relativamente grande e igual a 16 anos.

BREUKELEN *et al.* (1998) usaram modelo de transporte hidrogeoquímico para interpretar mudanças químicas ao longo do caminho de fluxo. Os processos modelados incluíram troca de cátions, dissolução de calcita e precipitação, considerando equilíbrio instantâneo, e desnitrificação e consumo de oxigênio pela oxidação cinética de primeira ordem de matéria orgânica. Os solutos modelados foram Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , alcalinidade, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , O_2 , ^3H e pH. Depois de 24 anos de infiltração artificial das águas do Rhine no aquífero dunas, uma grande variação na qualidade das águas foi observada na pluma de água no Rhine. As mudanças da pluma ocorridas ao longo da direção de fluxo foram estudadas com o modelo de transporte hidrogeoquímico PHREEQC. Para simular a qualidade de água na pluma, foi necessário incluir no modelo, troca de cátions, o consumo de oxigênio, a desnitrificação e reações de equilíbrio da calcita, que foram suficientes para simular as concentrações observadas nos dados de campo. Os resultados mostraram que o modelo de transporte hidrogeoquímico foi muito bem-sucedido para a predição e explicação da qualidade de água no ambiente hidroquímico estudado.

ROSENTHAL *et al.* (1998) estudaram a evolução química das paleoáguas do grupo Kurnub, a partir das águas de chuvas na área de recarga natural do Sinai se deslocando ao longo do caminho de fluxo subterrâneo. O estudo foi feito a partir da composição química da água

subterrânea: razões iônicas, grau de saturação com minerais mais abundantes, e balanço de massa do soluto ao longo de vários segmentos do fluxo focalizando, principalmente, a interação água/rocha e os processos de mistura. Os autores concluíram que os programas de modelagem PHREEQC e NETPATH são ferramentas eficientes para o entendimento das evidências hidrogeológicas e dos modelos conceituais regionais. Nessa modelagem, foi confirmada a ocorrência de salmouras do tipo CaCl_2 . Além disso, foi possível distinguir se o excesso de cálcio era causado pela presença de CaCl_2 ou devido à outros processos que enriqueciam a água em cálcio em relação ao sódio. Através da modelagem com balanço de massa, foi possível mostrar que a composição química da água subterrânea do grupo Kurnub, em poços localizados próximos e distantes da área de recarga natural, poderia ser proveniente da interação água/rocha. Na parte superior do curso do fluxo, entre Nakhel e Bir Tamade, a evolução hidroquímica foi dominada pela dissolução de halita, em menor quantidade de gipsita, de calcita, e de K-feldspato e pela precipitação de analcime, sílica com enriquecimento da água em cálcio, como o resultado da troca iônica. Na porção central do caminho de fluxo, entre Nakhel e o nordeste de Negev, a química das águas do grupo Kurnub foi influenciada pela dissolução de halita, gipsita e dolomita. Os processos de interação água/rocha também incluíram precipitação de calcita, SiO_2 , smectita e pirita. Esse estudo confirmou a hipótese inicial de que na parte oeste e central de Negev, águas subterrâneas salinas encontradas no aquífero do grupo Judéia eram derivadas da interação água/rocha, das paleoaguas do grupo Kurnub.

SMITH *et al.* (1998) descreveram métodos desenvolvidos para apresentar tendências espaciais da química da água regional, usando o aplicativo PHREEQC. Incluíram a apresentação da variação química dos íons maiores das águas e o mapeamento espacial da saturação da calcita e gipsita usando diagramas de solubilidade para comparar as variações espaciais na solubilidade mineral e espécies aquosas baseadas em diagramas de solubilidade usando reações de equilíbrio com o PHREEQC. Os resultados foram apresentados na forma de mapas temáticos baseados em diagramas tri-lineares e em cálculos de saturação da calcita e da gipsita que formam uma base para melhor interpretar os processos que controlam a composição dos íons maiores na água do que os mapas de concentrações absolutas. Cálculos de saturação da calcita e da gipsita baseados em sistemas puro e real foram similares no intervalo das composições da água. As maiores diferenças foram observadas em amostras com as maiores forças iônicas.

BROWN *et al.* (2000) fizeram uma avaliação comparativa entre dois modelos de transporte reativo, o PHREEQC e o HYDROGEOCHEM (HGC) para examinar a capacidade de cada um simular o movimento de contaminação ácida em aluviões. Os autores observaram que ambos se igualavam no transporte conservativo e na penetração do Cl^- na coluna hipotética. As curvas geradas por cada modelo, na simulação de cálculos de complexação aquosa, precipitação e dissolução, eram similares. As diferenças nas concentrações de equilíbrio simuladas pelos modelos são menores e estão relacionadas à diferentes unidades no modelo de saída, diferentes coeficientes de atividade e cálculos da força iônica. A concentração de prótons adsorvidos na coluna acidificada foi menor na simulação com o PHREEQC, usando um modelo de dupla camada difusa, do que na simulação com HGC, usando o modelo de capacidade constante. A habilidade do PHREEQC em calcular medidas de concentração fora do fluxo de constituintes foi limitada, em parte, pelo aparente leque de equilíbrio geoquímico na coluna. A diferença na espessura e tamanho dos picos de Mn medidos e simulados sugere que a reação de óxido redução na coluna ocorreu lentamente quando comparada às reações modeladas. A concentração de hidróxido de ferro medida na coluna aluvial não foi um indicador confiável da quantidade disponível para adsorção de outros constituintes. A entrada de água ácida na coluna foi simulada e medida de maneira razoavelmente boa, somente quando a concentração estimada da adsorção de ferro foi reduzida a 5% do valor original.

ULIANA & SHARP (2001) desenvolveram modelos geoquímicos com o programa PHREEQC para identificar reações que podem explicar a química das águas subterrâneas e as percentagens de descarga de fontes provenientes do sistema de fluxo regional e da recarga local. Os autores observaram que a química das fontes e sua correlação com eventos de precipitação local indicaram que a fonte São Salomão e o lago Phanton tinham ambos componentes de fluxo de base regional. O sistema subterrâneo regional que abastece o fluxo de base origina-se nas montanhas Apaches. Dados geoquímicos, ao longo do caminho de fluxo, indicaram tendência ao aumento de sólidos dissolvidos, de Cl^- - HCO_3^- e elevados valores de Na^+ - Cl^- ao longo do fluxo. Essas tendências são consistentes com a evolução das águas subterrâneas em sistema regional dominada pelas reações geoquímicas com carbonatos e evaporitos. O PHREEQC foi usado para modelar a evolução da água ao longo do fluxo e a descarga das fontes sob as condições de fluxo de base. Os dados de saída indicaram que a química das águas ao longo do fluxo regional é controlada por dissolução de halita, gesso e dolomita e precipitação de calcita. A simulação, incorporando fluxo de base da descarga das

fontes, indicou que a descarga é proveniente do caminho de fluxo regional modificado pela dissolução de halita, gesso dolomita e CO_2 (g), e precipitação de calcita.

PROMMER *et al.* (2002) fizeram um estudo com modelagem objetivando entender o papel das misturas causadas pelas variações hidrológicas sazonais e, pelo aumento da biodegradação no solo em Perth, oeste da Austrália. Para isso, uma série de experimentos foram feitos para acessar o esquema de advecção e minimizar a dispersão numérica. Os resultados mostraram que para baixa dispersividade transversa, ocorrendo no terreno estudado, e discretização vinculada, o esquema do Método Híbrido de Características (HMOC) foi o único que não mostrou dispersão numérica notável. Foi encontrado que a pluma vertical expandida decrescia como resultado do fluxo acelerado. A subsequente inclusão de equilíbrio de reações de adsorção causou uma redução no movimento da pluma e, redução na sua expansão. Para a simulação de multicomponente, uma reação modular específica que incluía microbialmente degradação indireta do tolueno e reações secundárias relevantes, foi simulada pelo PHREEQC baseada nas simulações das reações. Os resultados dessa simulação indicaram que a flutuação subterrânea sazonal deveria causar um enriquecimento da biodegradação.

MACHADO *et al.* (2004) fizeram Inversão Geoquímica, utilizando o PHREEQC, para calcular a transferência molar de minerais entre a água mineralizada e o meio onde ela flui, na Chapada do Araripe, no Estado do Ceará. Eles concluíram que para as águas armazenadas no aquífero analisado adquirirem a composição química determinada experimentalmente, era necessário que ela tivesse entrado em contato com minerais como gipsita, calcita e dolomita. A presença destes minerais, apenas no aquífero na Formação Santana, levou a conclusão da existência de fluxo através desta Formação, corroborando com o modelo fenomenológico apresentado por SANTIAGO *et al.* (1997), que propôs um caminho de fluxo através de falhas e fraturas existentes nas rochas desta Formação.

BREUKELEN *et al.* (2004) modelaram o transporte de multicomponente geoquímico para obter informação quantitativa sobre as reações que controlam as mudanças na composição de contaminantes abaixo do aterro Banisveld, Netherlands. Uma combinação de reações foi incorporada ao modelo para simular observações de degradação de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC) acoplado a redução de óxido de ferro, troca de cátions e precipitação cinética da siderita e da calcita. O estudo demonstrou a relevância e o impacto de vários processos geoquímicos secundários na evolução da pluma de contaminantes. Troca de cátions

e redução de ferro contribuíram para a supersaturação de contaminantes com respeito a carbonatos de cálcio e ferro, e mostraram que a precipitação era cineticamente controlada. As simulações indicaram que a taxa de precipitação de siderita se igualava ou excedia à taxa de redução de ferro. Foram usadas concentrações aquosas de Fe (II) para quantificar a redução de ferro, resultando no entendimento da redução na dissolução de óxido de ferro associada à degradação de espécies orgânicas.

MALMSTROM *et al.* (2004) desenvolveram uma metodologia conceitual e computacional para o acoplamento dos programas de modelagem de sistemas de fluxo LaSAR e PHREEQC, onde o equilíbrio geoquímico local foi aplicado como um primeiro passo para atingir o equilíbrio e representar o sistema de reações cinéticas; os autores investigaram a aplicabilidade do modelo e o efeito da heterogeneidade do fluxo no modelo; eles mostraram que o acoplamento LaSAR e PHREEQC era uma ferramenta acessível e flexível para quantificação do extensivo sistema de reações multicomponentes, com concentrações elevadas de constituintes dissolvidos e interações complexas entre solutos de padrões geoquímicos variáveis dentro do sistema de fluxos superficiais heterogêneos. O uso do conjunto LaSAR – PHREEQC foi restrito ao fluxo estacionário ou unidirecional e os exemplos específicos utilizados foram limitados à sistemas de reações homogêneas sem dispersão-difusão local ou transversal. Apesar disso não ser limitação metodológica desse acoplamento, foi simulada, como uma aplicação expositiva, a expansão da drenagem em uma mina ácida em um sistema subterrâneo focalizando no Zn^{2+} e incluindo geoquímica dos componentes minerais. O modelo mostrou que Zn^{2+} deveria ser substancialmente atenuado por adsorção e por precipitação em fluxo heterogêneo, afetando as concentrações de soluto pelos depósitos de lixo de mineração.

GAUCHER *et al.* (2004) estudaram processos químicos que afetavam a água, os minerais e as superfícies de minerais argilosos de um tampão de bentonita durante a difusão de uma pluma alcalina. Os cálculos foram feitos em duas etapas, a primeira envolvendo o reequilíbrio do sistema depois da saturação da barreira de bentonita seca com o poro intersticial de água da Formação Collovian-Oxfordian, e a segunda, a difusão da pluma alcalina do concreto que reveste a barreira através do tampão. A simulação da difusão de uma pluma alcalina, do concreto dentro de uma barreira argilosa MX80, usando PHREEQC revelou mudanças nos parâmetros mineralógicos e químicos do sistema como difusão do cimento. Os resultados mostraram que a composição mineralógica da barreira argilosa era profundamente alterada

próximo à interface com o concreto. Para as rochas argilosas do concreto, as transformações começaram com uma ilitização da montmorilonita e a ocorrência de dissolução da ilita enquanto fases zeolita eram precipitadas. Essas seqüências de transformações causam um decréscimo no volume total das rochas quando a ilitização da montmorilonita avança e um aumento no volume total das rochas quando fases sólidas precipitam, o que leva a um decréscimo na porosidade próxima a interface de concreto. Reações de troca entre montmorilonita e a solução são menos importante.

GUO & WANG (2004) definiram os principais processos hidrogeoquímicos controladores da qualidade da água subterrânea com base na química dos íons maiores, trocas e modelagem geoquímica. Para esse propósito, eles dividiram a bacia Dantong, China, em três zonas hidrogeoquímicas; zona de recarga, sem impacto (A), zona intermediária, com impacto industrial (B), e zona de descarga, com impacto agrícola (C). Eles observaram que da zona A para a zona C as concentrações dos vários componentes, exceto silicatos, aumentaram e o tipo hidroquímico mudou de água HCO_3^- para águas do tipo SO_4^- - HCO_3^- . Dissolução mineral ou hidrólise, troca iônica e contaminação industrial e/ou agrícola são os principais processos hidroquímicos nos aquíferos quaternários superficiais. Nas áreas estudadas, hidrólise mineral é o processo primário de H_4SiO_4 . Cálculos das espécies usando o PHREEQC também indicaram que a hidrólise de minerais, principalmente compostos de rochas metamórficas e basálticas, é o principal processo hidroquímico controlador da química das águas subterrâneas. Troca iônica e contaminação industrial ou/e agrícola também contribuem para o aumento de Na^+ da zona A para zona C. Práticas agrícolas afetam seriamente a qualidade das águas na zona C, resultando na elevação da concentração de NO_3^- nas águas. As concentrações elevadas da zona C mostram uma relação forte com a concentração de elementos traços, especialmente Ni, e Co, indicando que a mineração de carvão, junto com as atividades agrícolas, é importante fonte de contaminação das águas.

GÜLLER & THYNE (2004) integraram e usaram informações físicas, hidrológicas e hidroquímicas do sistema subterrâneo para determinar os principais fatores e mecanismos que controlam a química das águas superficiais e subterrâneas no sudoeste da Califórnia. Para isso, usaram Análise Cluster hierárquica e Q-modal em um conjunto de dados hidroquímicos de 1368 amostras de fontes, de águas superficiais e de poços, coletadas em um período de 80 anos. A análise Q-modal separou as amostras em cinco grupos. A modelagem geoquímica inversa desses grupos estatísticos foi desenvolvida usando o programa PHREEQC, para

explicar as reações químicas que alteram a composição das águas e mostrou que poucas fases eram necessárias para identificar a química das águas na área. Os autores concluíram que a composição das águas superficiais e subterrâneas era controlada principalmente pelo clima e composição química das precipitações; litologia e mineralogia do aquífero; topografia/fisiologia e aspectos físicos do sistema hidrológico. Esses fatores combinados geraram diversos tipos de água que mudam em caráter composicional espacialmente e temporalmente quando precipitações infiltram na zona do solo e se movem através de um caminho de fluxo topograficamente definido e interação com os minerais do aquífero. Os autores consideraram que modelos geoquímicos inversos razoáveis foram encontrados para o caminho de fluxo topográfico, e que as fácies hidroquímicas definidas estatisticamente podem ser usadas eficientemente para estudar sistemas de fluxo subterrâneo e como ferramenta para verificar conectividade de aquífero.

EDET *et al.* (2004) utilizaram o programa PHREEQC para determinar a distribuição de alguns elementos tóxicos na água subterrânea em Calabar, suldeste da Nigéria, em um aquífero arenoso costeiro e plano e para determinar, também, os possíveis efeitos ambientais desses metais e metalóides. Eles mostraram que Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn estão presentes como espécies iônicas livres em todas as amostras de água analisadas. Arsênio está na forma neutra e Al e U estão predominantemente na forma de Al^{3+} e UO_2CO_3 , respectivamente; as fases minerais incluem basaluminita, boehmita, gibbsita, goethita, hermatita e magnetita. Os autores concluíram que as atividades em pequena escala, baixa concentração de elementos, imobilidade das espécies sob as condições Eh-pH apresentadas, diluição e precipitação das fases minerais fazem com que o risco de contaminação do aquífero costeiro seja muito baixo.

HANSEN & BERK (2004) identificaram todos os processos naturais e antropogênicos relevantes que influenciavam a qualidade das águas doces e integraram os processos em um modelo de fluxo reativo controlado, usando o PHREEQC. O modelo foi dividido em nove estágios através da implementação sucessiva de processos hidroquímicos relevantes. Foram focalizados quatro estágios mais importantes, através dos quais, o modelo desenvolvido refletia o aumento da complexidade do sistema natural devido aos processos antropogênicos induzidos. Isso mostrou claramente que os modelos devem se tornar mais complexos para captar as dinâmicas do desenvolvimento da qualidade de água. Comparando dados medidos e modelados de qualidade de água, obtiveram como resultado, que processos antropogênicos

iniciados através da variação do fluxo de nitrato acoplado com processos geoquímicos, e uma entrada parcial de nitrato nos poços, devido ao consumo local de disulfato de ferro, foram os principais responsáveis pelas mudanças observadas na qualidade das águas.

MAHLKNECHT *et al.* (2005) usaram geoquímica e traçadores isotópicos, através de simulações com o aplicativo PHREEQC, para investigar o sistema de fluxo subterrâneo e estimar o tempo de residência das águas subterrâneas na bacia Independência, no México Central. As principais conclusões foram que as águas no aquífero siliciclástico são caracterizadas principalmente pela baixa salinidade e as principais reações que controlam a evolução geoquímica ao longo do sistema de fluxo subterrâneo são: dissolução de CO_2 (g), dissolução de carbonatos, plagioclásio, caulinita e precipitação de silicatos. As amostras de fontes e poços de estudos recentes foram agrupadas dentro de zonas hidroquímicas. A composição isotópica das águas ajudou a delinear seis zonas hidroquímicas e as fontes de recarga correspondentes. Dados hidráulicos e geoquímicos mostraram que o fluxo principal padrão para pré-desenvolvimento e condições modernas na bacia Independência se inicia na margem da bacia. Foi observada a importância do uso de traçadores geoquímicos em estudos hidrológicos. As estimativas do tempo de residência e delimitação da zona hidroquímica foram usadas não somente para conceitualizar, mas para calibrar o modelo de fluxo subterrâneo do aquífero. Para prevenir futuras deteriorações na qualidade da água se faz necessário restringir a sua exploração na parte nordeste da bacia e explorar novas fontes de água subterrânea em áreas de recarga na parte sudeste da bacia.

LECOMTE *et al.* (2005) utilizaram a modelagem inversa com o aplicativo PHREEQC para simular reações no rio Rearts, uma bacia de drenagem montanhosa da Sierras Papeanas, Argentina, e analisar os efeitos da litologia, relevo e clima. Eles observaram que as águas eram caracterizadas por baixos valores de TDS e eram do tipo bicarbonatada-sódica-potássica na bacia superior, e bicarbonatada-cálcica na parte inferior. A alcalinidade das águas é controlada pelo decréscimo de CO_2 dissolvido e aumento de CO_3^{2-} . Chuvas de verão forçam uma diluição dos componentes maiores dissolvidos. O diagrama de atividade do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ mostrou que caulinita é o mineral em equilíbrio químico entre a fase sólida e a solução. O sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ revelou que na bacia inferior, a illita é o mineral em equilíbrio com a solução. O modelo inverso simulado com o PHREEQC explicou a evolução química na bacia através da dissolução do plagioclásio, moscovita, biotita, calcita, a precipitação da illita e caulinita e o consumo de CO_2 . A modelagem inversa ilustrou a

influência da litologia na química das águas. Foram observadas diferenças entre os modelos desenvolvidos na área granítica e o produzido na região metamórfica. A fase precipitada na área granítica foi principalmente caulinita e na zona metamórfica foi a illita. A significância do relevo foi restrita à zona metamórfica. Os resultados mostraram que a química é similar em toda a área, mas a intensidade está vinculada ao relevo; áreas baixas permitem um maior tempo de residência das águas e maior interação água-rocha. A modelagem inversa também sugeriu que as concentrações das fases transferidas eram mais elevadas durante o período de chuvas.

CHAE *et al.* (2006) fizeram um estudo hidrogeoquímico e ambiental em águas subterrâneas de Pocheon, sul da Coreia objetivando explicar a origem e a evolução química ocorrida ao longo do caminho de fluxo dessas águas e explicar a redução de cálcio nas águas do tipo $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$. Eles visavam também entender os processos que regulam a composição química nas águas. Os autores observaram a ocorrência de dois tipos de água na área. As águas superficiais e subterrâneas rasas eram do tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ enquanto as águas nas camadas mais profundas eram do tipo $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$. As águas $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ ocorrem em profundidade de 250 a 1000 m ao longo de uma falha geológica, enquanto as águas $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ ocorrem em profundidade < 80 m; tais diversidades de um sistema subterrâneo não são comuns em área tão pequena. Os autores mostraram através do balanço de massa, usando modelagem dos dados hidroquímicos com o aplicativo PHREEQC, que águas do tipo $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ evoluíram das superficiais, $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, principalmente através da dissolução da calcita, hidrólise do plagioclásio e troca de cátions.

KOCKUM *et al.* (2006) estudaram o potencial de toxicidade das cinzas vulcânicas quando misturadas com água doce e do mar, em termos das espécies alumínio e flúor. Para esse propósito, foram usadas cinzas da erupção 2000 do Helka. As simulações de mistura foram feitas através do programa computacional PHREEQC. Os autores observaram que as cinzas vulcânicas da erupção Helka 2000 produziram contaminantes ácidos com concentrações elevadas de flúor e alumínio quando expostas à água deionizada. Através da simulação das misturas das cinzas vulcânicas com água doce e do mar, foi proposto que aerossóis vulcânicos atuam como fertilizantes no ambiente marinho, mas produziram efeitos tóxicos nos sistemas de água doce. Os efeitos tóxicos nas águas doces estavam aumentando pela contribuição das concentrações elevadas de alumínio e flúor provenientes das cinzas. Por causa da mistura de cinzas ácidas com água doce, o complexo de fluoreto de alumínio

persistia no sistema aquoso e mesmo em concentrações baixas poderia ser tóxico a plantas e animais. A combinação de concentrações elevadas de Al e F deve contribuir para os sintomas de doenças relacionadas à toxicidade de alumínio e fluoreto no ecossistema terrestre. No entanto, devido ao pH relativamente elevado das águas do mar, a mistura água do mar/ cinzas mostrou que complexos de fluoreto e alumínio não dominavam em um sistema marinho bem misturado.

BANKS & FRENGSTAD (2006) modelaram com o PHREEQC o sistema monomineral, plagioclásio-CO₂-H₂O, e demonstraram que a evolução das águas do Embasamento Pré-Cambriano poderia ser explicada pelo tempo de residência associado à precipitação de calcita, sem troca de cátions. Para isso, foram consideradas reações com CO₂, em sistemas abertos, para gerar as concentrações máximas de soluto que no sistema fechado podem ser explicadas através dos valores elevados de pH. Os dados empíricos exigidos pelo modelo foram: a presença de calcita secundária em sistemas aquífero silicato; pH de 8 a 8,3 para a precipitação de calcita; concentrações significantes de CO₂ (g) do solo e o eventual re-acumulação de cálcio dependendo do pH nas águas.

WANG *et al.* (2006) usaram o isótopo estrôncio e hidroquímica dos íons maiores para identificar o caminho de fluxo de águas em áreas cársticas e processos hidroquímicos no sistema Shendou, China. Os autores observaram que nas áreas de recarga e descarga do sistema estudado, as concentrações de TDS e estrôncio mostraram uma tendência geral de aumento, ao passo que os valores médios da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr decresceram de 0,71072 para 0,71025. Características hidroquímicas das águas e mudanças nas razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ao longo do caminho de fluxo subterrâneo indicaram que interações de águas de recarga ocupam um papel importante no controle da química das águas subterrâneas. Foram considerados dois caminhos de fluxo subterrâneo na análise dos dados hidrológicos e hidrogeoquímicos. Em ambos os caminhos, as razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mostraram uma tendência de decréscimo, resultando da interação entre águas de recarga, com razões elevadas de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, e águas da interação com calcários, com razões baixas de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. A modelagem hidroquímica com os íons maiores mostrou que a química das fontes seria afetada pela incorporação das águas subterrâneas no aquífero quaternário. O efeito da mistura na hidroquímica das fontes foi mais significativa no caminho de fluxo 1 do que no caminho 2.

MAO *et al.* (2006) desenvolveram um modelo tri-dimensional PHWAT para simular reações de transporte multicomponente sob condições de densidade de fluxo subterrâneo variável. A

simulação resultou do acoplamento do PHREEQC, que simula fluxo, com SEAWAT, simulador de transporte. O modelo acoplado foi aplicado para simular o caso bi-dimensional de um experimento onde ocorria intrusão marinha dentro de um tanque cheio de água doce. O resultado demonstrou que o experimento do tanque pode ser reproduzido somente quando as variáveis, densidade de fluxo e processos reativos, forem consideradas simultaneamente. Foi estudada com o PHWAT uma série de casos de estabilidade de fluxos e nessas simulações, uma pluma densa migrava para um tanque cheio com águas doce. Os resultados demonstraram que a instabilidade física desenvolvida no modelo estava de acordo com pesquisas anteriores.

ETTLER *et al.* (2006) apresentaram evidências geoquímicas/mineralógicas para o efeito da precipitação da calcita na remoção de elementos traços das águas poluídas. Experimentos de precipitação espontânea de calcita em águas poluídas foram associadas a análise de elementos traço. Foram feitas modelagens com o PHREEQC das solubilidades termodinâmicas e investigações mineralógicas sobre a formação de novas calcitas. Os autores observaram que a precipitação da calcita era responsável pela remoção dos elementos traço nas águas poluídas, através da incorporação dentro da estrutura da calcita ou da adsorção em sua superfície. As amostras de água no período seco eram altamente supersaturadas com respeito à calcita e tendiam a remover elementos traços da solução através da precipitação espontânea da calcita. Isso tem implicações importantes para a atenuação natural dos elementos traço em ambientes contaminados pelo solo, mas deve também ser usado para descontaminação em bacias.

LAMBRAKIS (2006) investigou cromatograficamente, multicomponente heterovalente, devido à intrusão marinha e recarga artificial em áreas costeiras gregas e mostrou como seus processos afetavam a composição química das águas subterrâneas. O autor observou que a composição química da água no aquífero costeiro aluvionar heterogêneo de Argos resultava da dissolução de minerais e de troca iônica. Padrões cromatográficos foram desenvolvidos durante o deslocamento da água salina ou doce devido à recarga ou ao processo de salinização. Os diferentes tipos de água foram facilmente separados usando diagramas químicos como o de Piper. Foi visto que a variação nas concentrações dos íons trocáveis depende, principalmente, da capacidade de troca de cátions e da porosidade dos sedimentos do aquífero e está também relacionada à quantidade de água deslocada. O processo de salinização foi simulado com o programa PHREEQC. O resultado da simulação foi similar ao obtido no laboratório considerando que parte da água do aquífero era móvel e que seu fluxo

fosse ao longo da porosidade conectada, enquanto a outra parte permanecia imóvel ou estagnada dentro das unidades estruturais. Trocas de água e soluto, entre as duas partes, ocorreram através da difusão. A salinização é um processo relativamente rápido; então, a restauração completa é praticamente impossível por que ela demanda grande quantidade de água e conseqüentemente um período de tempo muito longo.

PETALAS & LAMBRAKIS (2006) utilizaram os resultados de um estudo realizado de 1994-2000 com a finalidade de entender as reações químicas que afetam a qualidade da água subterrânea provocadas pelo superbombeamento no aquífero de Thrace, Grécia nos últimos 20 anos, formando um cone de depressão reverso que ocupa uma área de aproximadamente 80 km². O nível dramático das águas subterrâneas tem resultado em um gradiente hidráulico reverso e na salinização do sistema aquífero. Os processos químicos que controlam a química das águas recentes e salinas do sistema produzem quatro fácies hidroquímicas distintas: as fácies Na⁺-C⁻ e Ca²⁺-Cl₂⁻ que ocorrem no sul e sudoeste da área, as áreas restantes são dominadas pelas fácies Ca²⁺-HCO₃⁻ e Na⁺-HCO₃⁻. As fácies hidroquímicas Ca²⁺-Cl₂⁻ e Na⁺-HCO₃⁻ que caracterizam águas onde trocas iônicas ocorrem dentro do aquífero. A troca de cátions devido à intrusão marinha foi simulada usando o programa PHREEQC. No processo de simulação foi considerado que o sistema aquífero possuía porosidade dual. Assim, parte da água movia-se através da interconexão dos poros, enquanto o resto permanecia estagnado nas unidades estruturais de baixa transmissividade, em contato com os principais minerais do aquífero. A capacidade de troca dos sedimentos de baixa permeabilidade foi em torno de 3 a 6 vezes maior do que a do material aquífero altamente permeável, que forma poros interconectados.

DHIMAN & KESHARI (2006) usaram um modelo acoplado de fluxo subterrâneo e de aproximação geoquímica para quantificar as transferências de fases molares plausíveis para um determinado caminho de fluxo no distrito de Mehsana, Índia. Essa aproximação foi gerada pela Modelagem Inversa usando o programa PHREEQC. Análises das tendências químicas revelaram a ocorrência de dolomitização e reações de troca iônica na área. Caracterização mineral de amostras de solo por difração de raios-X mostrou a presença de calcita como uma das fases cristalinas. Resultados mostraram que a água subterrânea está subsaturada com respeito a anidrita, dióxido de carbono, fluorita, gesso, halita, jarosita-K e siderita e está supersaturada em relação a aragonita, calcita, dolomita, ferrihidrita, goethita e hematita. Os

resultados da Modelagem Inversa revelaram também, a existência de dissolução de gesso, dolomita, fluorita, dióxido de carbono e halita, precipitação de calcita e trocas.

DEMIREL & GÜLER (2006) usaram estatística e técnicas de modelagem geoquímica com o programa PHREEQC para identificar a química das águas subterrâneas e os fatores antropogênicos que afetam a química dessas águas na costa do Mediterrâneo na região da Turquia. Os resultados desse estudo mostraram que análises quantitativas de dados hidroquímicos usando estatística multivariante e técnicas hidroquímicas podem ajudar a explicar os fatores hidráulicos e geológicos que controlam a química das águas dentro de uma escala regional. A análise integrada estatística/espacial/geoquímica mostrou que alguns locais têm a química das águas afetadas pelas interações naturais água-rocha, enquanto outros locais sofrem impactos de fontes antropogênicas. Análises de Componentes Principais mostraram fatores antropogênicos sazonais na área onde muitas águas contaminadas estão relacionadas à aplicação de fertilizantes e fungicidas que ocorrem durante o verão (maio-junho). A agricultura, nessa região, é dominada por intensos pomares cítricos e produção de vegetais, com aplicação de taxas elevadas de fertilizantes nitrogenados e pesticidas. A identificação da poluição das águas subterrâneas por nitrato, nessas áreas, é de particular interesse por causa do grande número de pessoas nas cidades e nas zonas rurais que utilizam e confiam na sua potabilidade. No entanto, os autores observaram que em todos os poços a concentração de nitrato estava abaixo do limite permitido de potabilidade. Foi visto também, na Modelagem Geoquímica Inversa que poucas fases eram necessárias para produzir as mudanças observadas na química das águas e para avaliar a sua evolução hidroquímica. Contudo, os processos modificadores na zona costeira desse aquífero são complexos e não mostram padrão homogêneo. Foi observado que a troca iônica era favorecida pela interpolação areia-silte no setor costeiro.

2. ÁREA DE ESTUDO

2.1 - Localização geográfica

A Região Metropolitana de Fortaleza (Figura 2.1) está localizada no nordeste do Brasil, no Estado do Ceará, entre os paralelos 465.000 e 586.000 leste, e os meridianos 9.510.000 e 9.615.000 norte. Esta região abrange uma área de aproximadamente 4.976 km², correspondendo a 2,32 % da área total do Estado sendo constituída pelos municípios de Caucaia (1.195,6 km²), São Gonçalo do Amarante (845,8 km²), Maranguape (654,8 km²), Aquiraz (482,8 km²), Fortaleza (313,8 km²), Chorozinho (308,3 km²), Guaiúba (271,3 km²), Pacajus (241,9 km²), Horizonte (191,9 km²), Itaitinga (155,3 km²), Pacatuba (138 km²), Maracanaú (98,6 km²), e Eusébio (78 km²). Aproximadamente 3 milhões de habitantes vivem na região, predominantemente na porção costeira (RMF, 2006).

A Região Metropolitana de Fortaleza foi criada pela Lei Complementar Federal nº 14, de 8 de junho de 1973 que estabelecia, também, outras Regiões Metropolitanas no país. Formada inicialmente por apenas cinco municípios, Fortaleza, Caucaia, Maranguape, Pacatuba e Aquiraz, tinha uma população em torno de 1 milhão de habitantes. Em 1986 Maracanaú, também por Lei Federal, passou a fazer parte da RMF. Em 1991 foram adicionados mais dois municípios, Eusébio e Guaiúba, e em 1999 mais 5 cidades passaram a integrar a Região Metropolitana, Itaitinga, Chorozinho, Pacajus, Horizonte e São Gonçalo do Amarante.

Atualmente, com mais que o triplo da população inicial e mais que o dobro de municípios, a Região, como toda grande metrópole, apresenta dificuldades no sistema de esgoto e abastecimento público.



Figura 2.1 – Localização geográfica da Região Metropolitana de Fortaleza.

Fonte: modificado de INPLANCE (1997).

2.2 - Clima

De um modo geral, o clima, em termos de umidade, temperatura e velocidade dos ventos, é razoavelmente homogêneo em toda a área metropolitana, estando suas variações diretamente associadas à pluviosidade e relevo, bem como em função da proximidade com o litoral; a temperatura média varia entre 25,7 a 27,34°C (BRANDÃO, 1998).

A Região Metropolitana se caracteriza também por grande variabilidade pluviométrica temporal e espacial. Na Figura 2.2 estão os dados da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME, 2006) dos meses de janeiro a maio, estação chuvosa, dos anos de 2002 a 2006, nos municípios que compõem a Região Metropolitana.

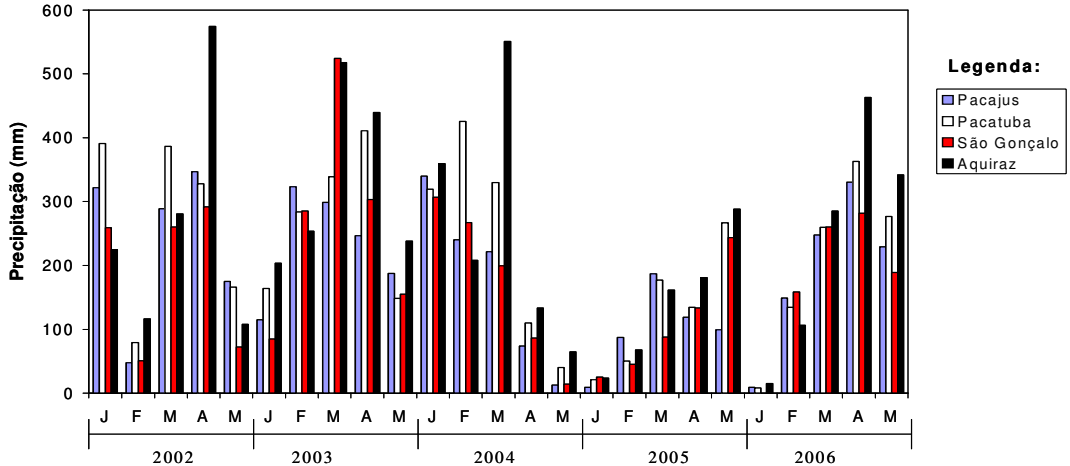
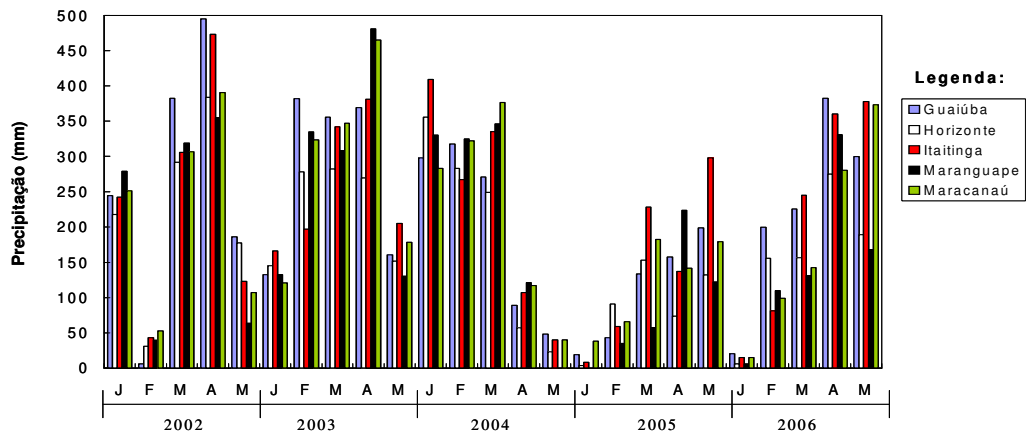
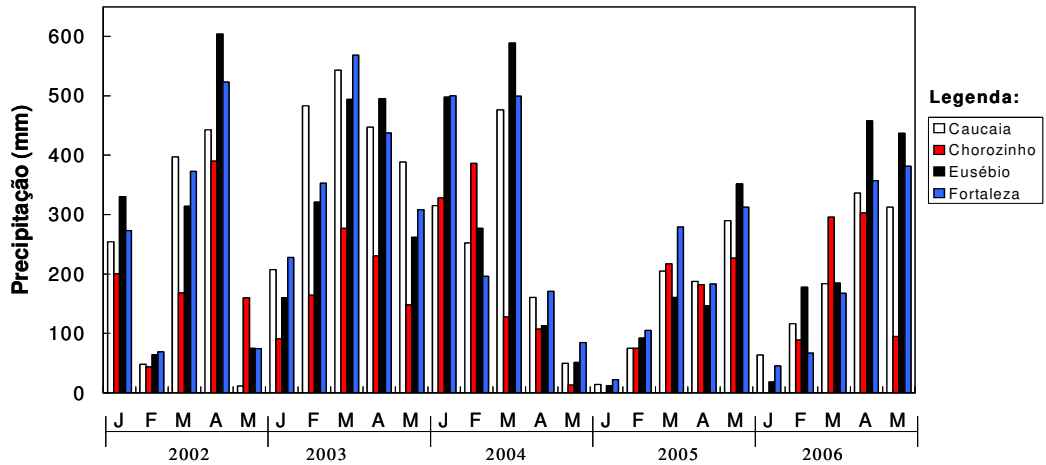


Figura 2.2 – Pluviosidade dos municípios que compõem a Região Metropolitana de Fortaleza de janeiro a maio nos anos de 2002 a 2006. (Fonte: FUNCEME, 2006).

2.3 - Geologia

Geologicamente, a Região Metropolitana de Fortaleza é caracterizada pela presença de terrenos cristalinos e coberturas sedimentares cenozóicas. Estas últimas assumem uma posição de destaque na avaliação do meio físico, por apresentarem os terrenos que interagem mais diretamente com a atividade antrópica e, quando submetidos aos processos de ocupação desordenada, têm suas características naturais modificadas em níveis variáveis, muitas vezes de caráter irreversível (CPRM, 1995).

A estratigrafia da Região Metropolitana de Fortaleza (Figura 2.3) é composta, da base para o topo, pelo: Complexo Granitóide-Migmatítico, Complexo Gnáissico-Migmatítico, Utrabasitas, Granitos, Vulcânicas alcalinas, Formação Barreiras, Coberturas Colúvio-eluviais, Paleodunas, Dunas móveis ou recentes, Depósitos flúvio-aluvionares e Depósitos de mangues (CPRM, 1995).

O Complexo Granitóide-Migmatítico distribui-se na porção central da área; são rochas ortoderivadas, de natureza granitóide-migmatítica. Alguns autores as posicionam no Arqueano, enquanto outros as consideram como diferenciações litológicas dentro das unidades proterozóicas. Este conjunto é encontrado fora da faixa litorânea e são rochas foliadas desde gnaisses/gnaisses migmatizados até migmatito metatexiticos, passando, no interior, para migmatitos diatexiticos e núcleos granitóides nas áreas centrais. As melhores exposições situam-se nos setores morfologicamente mais altos, compreendendo as serras de Maranguape e Pacatuba, as quais apresentam uma constituição predominantemente granitóide e podem ser compreendidas como relevos residuais, formados a partir da erosão diferencial que rebaixou as áreas gnáissicas circundantes.

Segundo BRANDÃO (1995), o Complexo Gnáissico-Migmatítico, de posicionamento estratigráfico no Proterozóico Inferior é a unidade que ocupa maior área de distribuição no âmbito da RMF. Suas melhores exposições são observadas na parte ocidental, onde se descreve uma seqüência predominantemente paraderivada, constituída de gnaisses aluminosos, em parte migmatizados e freqüentemente intercalados por níveis quartzíticos e carbonáticos. Os tipos migmatíticos mais comuns são os de estrutura bandada/dobrada, e em menor proporção, terrenos mais evoluídos, mostrando tendência à homogeneização. Os migmatitos ocorrem, em geral, intimamente associados aos demais litocomponentes da unidade.

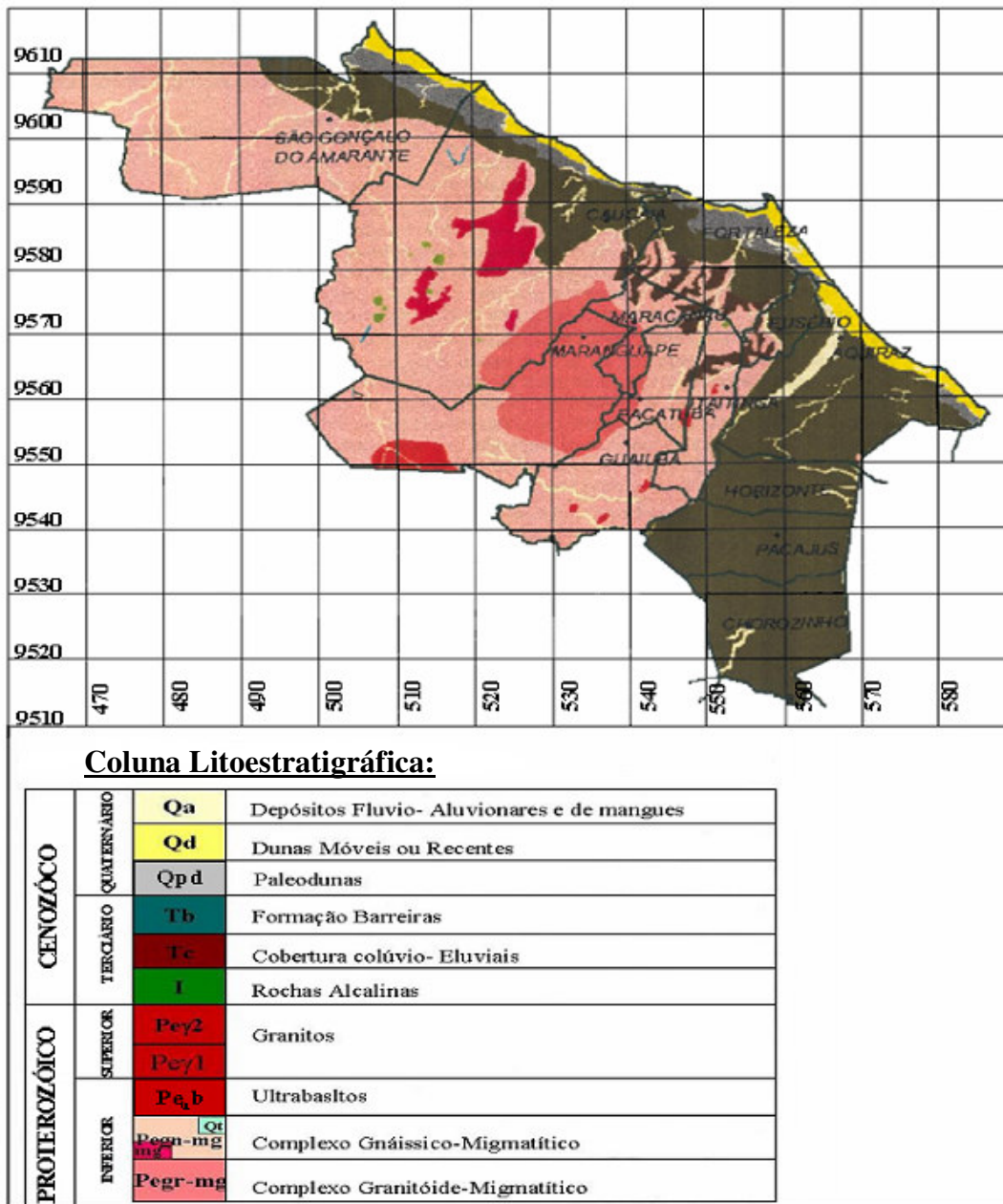


Figura 2.3 – Mapa geológico da Região Metropolitana de Fortaleza (RMF)

Fonte: Modificado de IPLANCE (1997).

Na porção centro oeste da área, ocorre o ultrabásico do serrote Manoel Gonçalves. Trata-se de um piroxenito de coloração preto-esverdeada, maciço, e de granulação média. Quanto ao posicionamento crono-estratigráfico, admite-se que esteja relacionado ao final do Proterozóico Inferior, com base em datações K/Ar, efetuada por BRAGA *et al.* (1977), que

resultou em idade aparente próxima de 1800 m.a. As rochas plutônicas de natureza granítica foram classificadas, preliminarmente, com referência às fases deformacionais do Ciclo Brasileiro. Os granitos ditos como sendo assintectônicos parecem ocorrer por toda a área, constituindo pequenos corpos não-cartografáveis em grande escala notadamente estratóides, exibindo acentuada deformação e representados por ortognaisses com ou sem facóides feldspáticos, intercalados nas seqüências proterozóicas. Os plutônicos tardi a pós-tectônicos estão representados por três corpos na porção sul/sudeste da RMF, merecendo destaque o corpo de Itaitinga, constituído por granito mesocrático, de granulação média, estrutura isotrópica a incipientemente foliada, encerrando enclaves gnaissificados de composição diorítica. No limite sudoeste da área, ocorrem os leucogranitos rosados, isotrópicos, ricos em moscovita e freqüentemente pegmatóides, formando um corpo circular de dimensões batolíticas, considerados como de posicionamento pós-tectônico.

“(…) As rochas alcalinas sob a forma de “necks” e diques, constituem uma província petrográfica geneticamente associada ao vulcanismo terciário do arquipélago de Fernando de Noronha. São litotipos classificados, predominantemente, como fonolitos e traquitos, mostrando coloração cinza-esverdeada, com pórfiros milimétricos de feldspato envoltos por uma matriz afanítica. As principais ocorrências recebem denominações locais como elevações circulares e elipsoidais, algumas com formas características de cones vulcânicos.

A Formação Barreiras, de idade miocênica superior a pleitocênica, distribui-se como uma faixa de largura variável acompanhando a linha de costa, à retaguarda dos sedimentos eólicos antigos e atuais; por vezes, aflora na linha de praia, formando falésias vivas, a exemplo da praia de Iparana. Na porção oriental da RMF chega a penetrar até cerca de 30 km em direção ao interior, constituindo o trecho mais largo da faixa. Litologicamente, é formada por sedimentos areno-argilosos, não ou pouco litificados, de coloração avermelhada, creme ou amarelada, muitas vezes de aspecto mosqueado, com granulação variando de fina a média, contendo intercalações de níveis conglomeráticos. Seu caráter ambiental é predominantemente continental, onde os sedimentos foram depositados sob condições de um clima semi-árido, sujeito a chuvas esporádicas e violentas, formando amplas faixas de leques aluviais unidos.

As coberturas Colúvio-eluviais distribuem-se de forma irregular na área, configurando manchas ou “ilhas” que se assentam diretamente sobre os terrenos cristalinos. Esses depósitos são resultantes do intemperismo “in situ” ou com pequeno deslocamento gravitacional. As coberturas residuais são formadas a partir da profunda decomposição e lixiviação das rochas do embasamento, sendo caracterizadas por um material areno-argiloso, alaranjado e/ou avermelhado, de granulometria fina e média, as vezes mais grosseiro, inconsolidado, com

horizonte laterizado na base e, muitas vezes, conservando resquícios de estruturas gnáissicas e fragmentos de veios de quartzo.

Paleodunas são todas aqueles depósitos eólicos, geralmente na retaguarda de dunas móveis, recobertos por uma densa vegetação que promove a progressiva fixação dos sedimentos impedindo a sua remobilização pela ação eólica.

As paleodunas repousam discordantemente sobre os sedimentos da Formação Barreiras, formadas por areias quartzosas inconsolidadas, por vezes siltosas, de granulação fina à média, com grau de seleção moderado a bom, de cores amareladas e acinzentadas. Sua espessura é variável, diminuindo em direção ao interior do continente e com as formas dissipadas em algumas áreas.

As dunas recentes ou móveis são formadas a partir da acumulação de sedimentos removidos da face de praia. Normalmente, ocorrem capeando a geração de dunas mais antigas, embora, em algumas áreas, estejam assentadas diretamente sobre os sedimentos terciários da Formação Barreiras. Litologicamente são constituídas por areias esbranquecidas, bem selecionadas, de granulação fina a média, quartzosas, com grãos de quartzo fosco e arredondados e muitas vezes encerrando níveis de ilmenita. São caracterizadas pela ausência de vegetação ou pela fixação de um revestimento pioneiro, o qual detém ou atenua os efeitos da dinâmica eólica responsável pela migração das dunas BRANDÃO (1995)”.

Os depósitos flúvio-aluvionares e de mangues são caracterizados, essencialmente, por areias, cascalhos, siltes e argilas, com ou sem matéria orgânica, compreendendo os sedimentos fluviais lacustres ou estuarinos recentes. Sobre os terrenos cristalinos, os cursos d'água mostram-se freqüentemente controlados por fraturas e falhas, exibindo longos trechos retilinizados. Nestas áreas, os depósitos constituem faixas estreitas, formadas por sedimentos de granulometria grossa, ao longo dos canais ativos, enquanto nas planícies de inundação, apresentam uma constituição mais fina. Sobre as coberturas sedimentares, os rios e riachos formam depósitos mais possantes, provenientes do retrabalhamento da Formação Barreiras e das dunas, resultando em acumulação basicamente composta por areias finas, siltes e argilas.

Nos ambientes estuarinos ou de planícies flúvio-marinhas, formam-se depósitos siltico-argilosos, ricos em matéria orgânica, que sustentam uma vegetação de manguê (AGUIAR *et al.*, 2000).

2.4 - Hidrogeologia

Na região litorânea da Bacia Metropolitana que abrange os municípios de São Gonçalo do Amarante, Caucaia, Fortaleza e Aquiraz predominam sedimentos. As unidades aquíferas principais nessa área são o aquífero Barreiras e as Dunas (Figura 2.4).

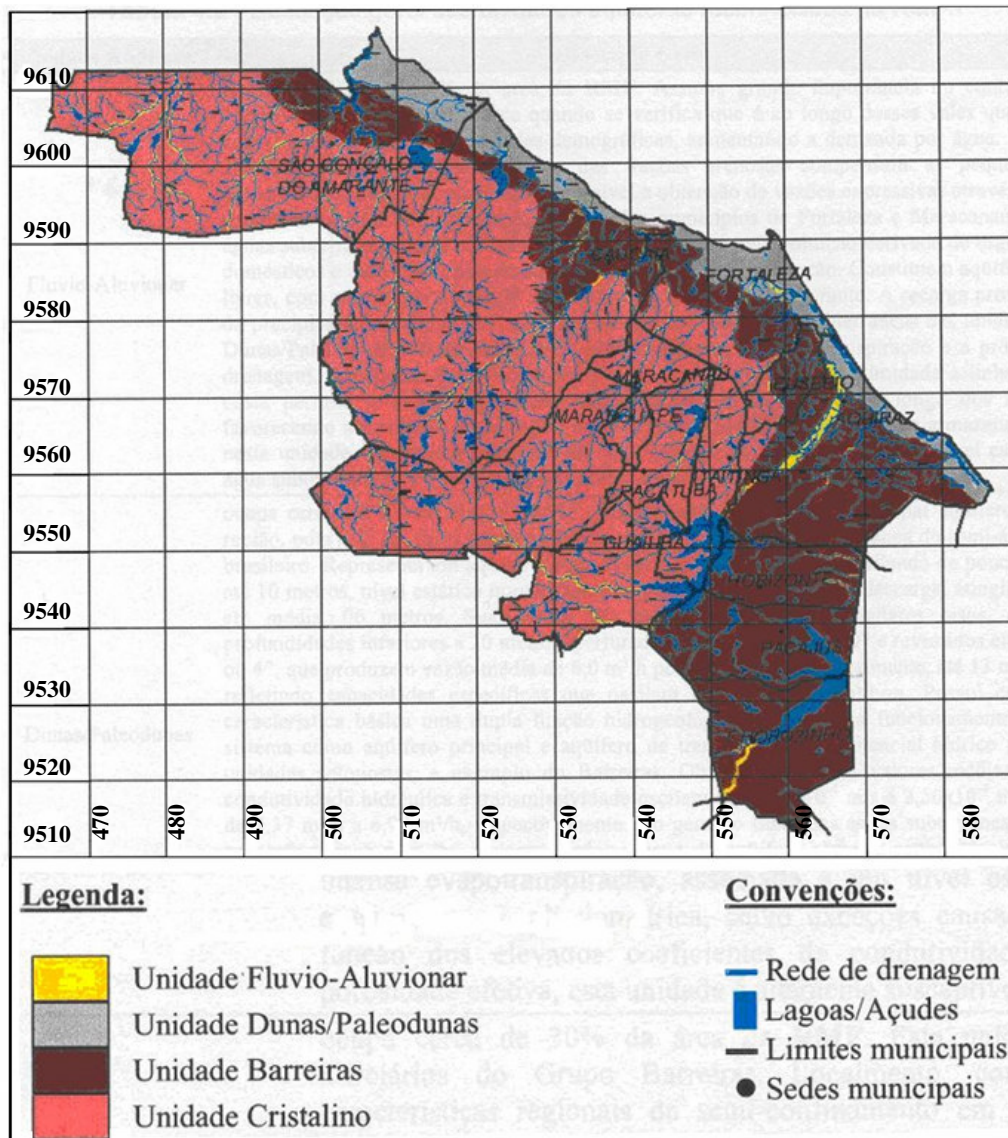


Figura 2.4 – Hidroestratigrafia da Região Metropolitana de Fortaleza (RMF).

Fonte: modificado de IPLANCE (1997).

O aquífero Barreira, mesmo sendo de natureza sedimentar, apresenta um potencial variável em termos de água subterrânea, dada a heterogeneidade dos sedimentos que compõem esta

unidade. Assim, as vazões de produção dos poços cobrem um grande espectro, desde mais elevadas, da ordem de 20 a 30 m³/hora, até valores insignificantes de poucas centenas de litros por hora (CARDOSO *et al.*, 2000).

As Dunas, por sua vez, são ótimos armazenadores e bons para exploração de água subterrânea, dada a sua natureza arenosa. A forma mais comum de exploração deste aquífero é através de cacimbas ou poços ponteiras (Poços perfurados por ponteiras, só funciona em aquíferos muito rasos. Muito usados em obras de engenharia civil para o rebaixamento do lençol freático).

As rochas cristalinas ocorrem em quase 60% da área caracterizando-se por apresentar normalmente baixa potencialidade hídrica, pois a ocorrência de água subterrânea nestes casos está condicionada à existência de fendas. Este meio, também chamado de aquífero fissural, se caracteriza por ser descontínuo e heterogêneo. Estima-se que os poços que exploram neste domínio alcançam vazões de aproximadamente 2000 L/h. Mesmo assim, é alta a probabilidade de se encontrar água com elevado teor de sais, normalmente superior a 1000 mg/L, o que a torna imprópria para o consumo humano (CPRM, 1998).

Os depósitos aluvionares, restritos à calha dos rios maiores, tais como Choró, Pirangi e Ceará, apresentam, via de regra, boa potencialidade hídrica, dado o fato de constituírem um meio poroso, intersticial e contínuo. Normalmente, os poços escavados nesse meio apresentam vazões de 4000 L/h com água de boa qualidade para o consumo humano (CPRM, 1998).

3. METODOLOGIA

3.1 Hidroquímica

As amostras de água subterrânea da Região Metropolitana de Fortaleza utilizadas para caracterização de sua qualidade, foram coletadas em áreas consideradas estratégicas indicadas na Tabela 3.1, que mostra os locais de coletas, o número de amostras coletadas nos municípios estudados e o sistema aquífero amostrado.

Tabela 3.1 - Áreas estratégicas de cada município da Região Metropolitana de Fortaleza e suas respectivas Formações Geológicas .

Município	Nº de Amostras	Localização	Sistema Aquífero
Aquiraz	30	NE do açude Pacoti Lagoa do Meio Beach Park Lagoa Juçara	Formação Barreiras Formação Barreiras Dunas Móveis Formação Barreiras
Caucaia	47	Lagoa Pabuçu Catuama – Sítios Novos Tabapuá Praia do Icaraiá Praia do Parazinho	Formação Barreiras Complexo Migmatítico Formação Barreiras/ cobertura Colúvio Eluviais Dunas/ Formação Barreiras Dunas Móveis
Chorozinho	9	Rch. Curral Velho	Formação Barreiras
Eusébio	14	WNW a 3km da sede	Complexo Migmatítico
Fortaleza	47	Pici Praia de Iracema Papicu- Cidade 2000 Barra do Cocó Jardim Cearense Passaré Cambeba Sabiaguaba	Formação Barreiras Dunas Móveis Paleodunas Dunas Móveis Cobertura Colúvio Eluviais Cobertura Colúvio Eluviais Formação Barreiras Dunas Móveis
Guaiúba	5	Distrito Água Verde	Complexo Migmatítico
Horizonte	13	SW da sede	Formação Barreiras
Itaitinga	4	sede	Complexo Migmatítico
Maracanaú	19	NNW da sede	Complexo Migmatítico
Maranguape	24	Amanari sede	Complexo Migmatítico Complexo Migmatítico
Pacajus	14	Lagoa Curimatá Centro da sede	Formação Barreiras Formação Barreiras
Pacatuba	5	Leste da sede	Complexo Migmatítico
São Gonçalo do Amarante	19	Litoral Rch. Cedro Lagoa Grossa	Dunas Móveis Complexo Migmatítico Complexo Migmatítico
Total	250		

Os pontos de amostragem de cada município (Figura 3.1) foram identificados através do “Projeto de Monitoramento/Gestão de Água Subterrânea de Micro-Áreas Estratégicas da Região Metropolitana de Fortaleza” desenvolvido pelo Consórcio GOLDER-PIVOT.

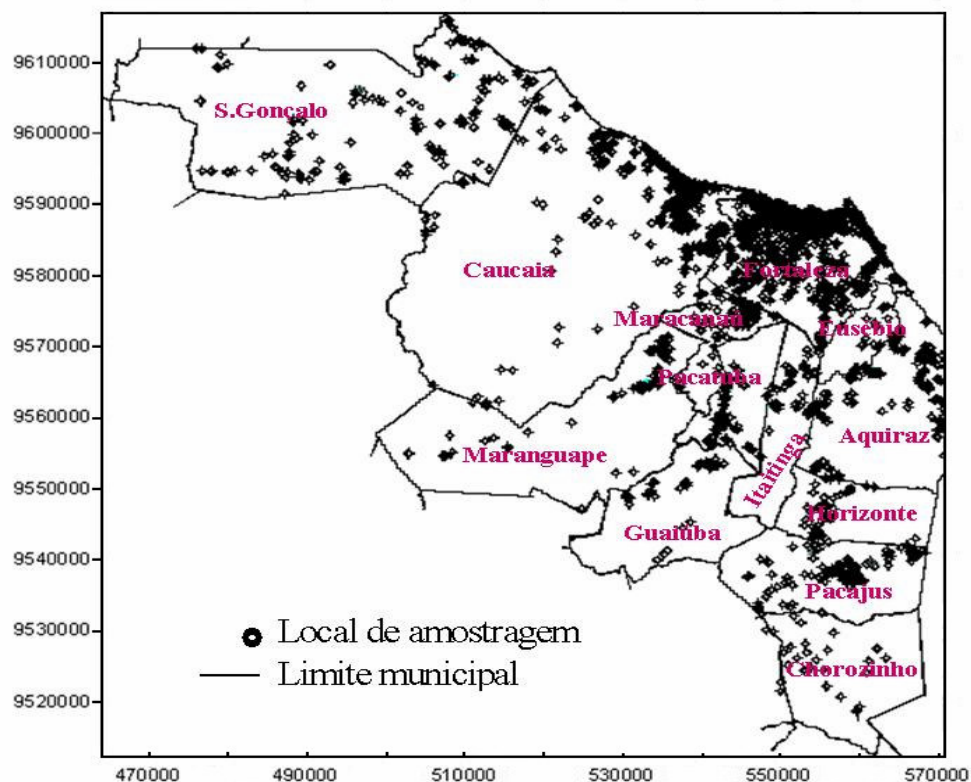


Figura 3.1 – Locais de amostragem (Fonte: Projeto Golder-Pivot, 2005).

As análises hidroquímicas de 250 amostras de água subterrânea foram feitas no Laboratório de Hidroquímica de Departamento de Física da UFC e as metodologias analíticas adotadas foram escolhidas segundo os procedimentos descritos no *Standard Methods* (APHA, 1992) e em CUSTODIO & LLAMAS (1983).

Para a determinação dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} e dos ânions Cl^- e HCO_3^- foi usado o método titulométrico da acidimetria; os cátions K^+ e Na^+ foram analisados por fotometria de chama. O cátion NH_4^+ e os ânions SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- foram determinados por espectrofotometria. Os parâmetros pH, condutividade elétrica e teor de oxigênio dissolvido foram obtidos usando pHmetro, condutivímetro e oxímetro, respectivamente. As curvas de calibração elaboradas

para os diferentes tipos de determinações, tanto fotométricas como espectrofotométricas, mostram coeficientes de correlação da ordem de 0,99, enquanto as análises titulométricas foram realizadas sempre em duplicata, com diferença de valores na faixa de 0-5%. Os resultados das análises, que têm erros da ordem de até 6,0% no balanço iônico, estando, portanto numa faixa bem abaixo daqueles admissíveis pela literatura (10%), indicam que as análises físico-químicas realizadas estão de acordo com o perfil de qualidade exigida pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

A adequação destas águas ao consumo humano foi julgada com base nas normas do Ministério da Saúde que coloca limites nos valores de concentração e em parâmetros hidroquímicos. Estes limites estão indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores máximos permitidos (VMP) de acordo com Ministério da Saúde (Fonte: Portaria 518, FUNASA, 2004).

Parâmetro	VMP (mg/L)	Parâmetro	VMP (mg/L)
Sódio	200	Cloretos	250
Nitrato	45	Sulfato	250
Alumínio	0,2	STD	1000

Nas águas naturais, oito principais tipos de íons (íons maiores) estão presentes: os cátions, cálcio, magnésio, sódio, potássio e os ânions, cloreto, sulfato, bicarbonato e nitrato; este último é indício de contaminação.

Outros íons em mais baixas concentrações podem estar presentes naturalmente, como os de ferro e de alumínio e outros como nitrato e amônia, indicativos de contaminação. Os íons amônia, nitrito e nitrato presentes em uma amostra de água indicam que uma análise bacteriológica da água é necessária.

No entanto, se a água for utilizada somente na indústria não alimentícia, sem consumo humano, a análise bacteriológica é desnecessária e neste caso, parâmetros como dureza e alcalinidade da água devem ser determinados.

3.1.1. Diagramas de Piper e de Durov Expandido

O diagrama de Piper (Figura 3.2) é utilizado para classificação das águas quanto à predominância de cátions e de ânions. Os triângulos dos cátions e dos ânions identificam, respectivamente, o cátion e o ânion predominante e no losango é feita a projeção dos dois

triângulos, dando assim o tipo de água analisada. O losango dividido em quatro losangos internos permite identificar a origem das águas representadas em cada um deles. No losango 1, ficam as águas dos tipos sulfatada sódica e/ou magnesiana ou cloretada cálcica e/ou magnesiana, típicas de drenagem de fonte de gipsita. No losango 2, as águas são bicarbonatadas cálcicas e/ou magnesianas e são águas recentes. No losango 3, as águas são cloretadas sódicas ou sulfatadas sódicas características de águas de origem marinha. No losango 4, as águas são bicarbonatadas sódicas (Na-HCO₃), influenciadas por troca iônica.

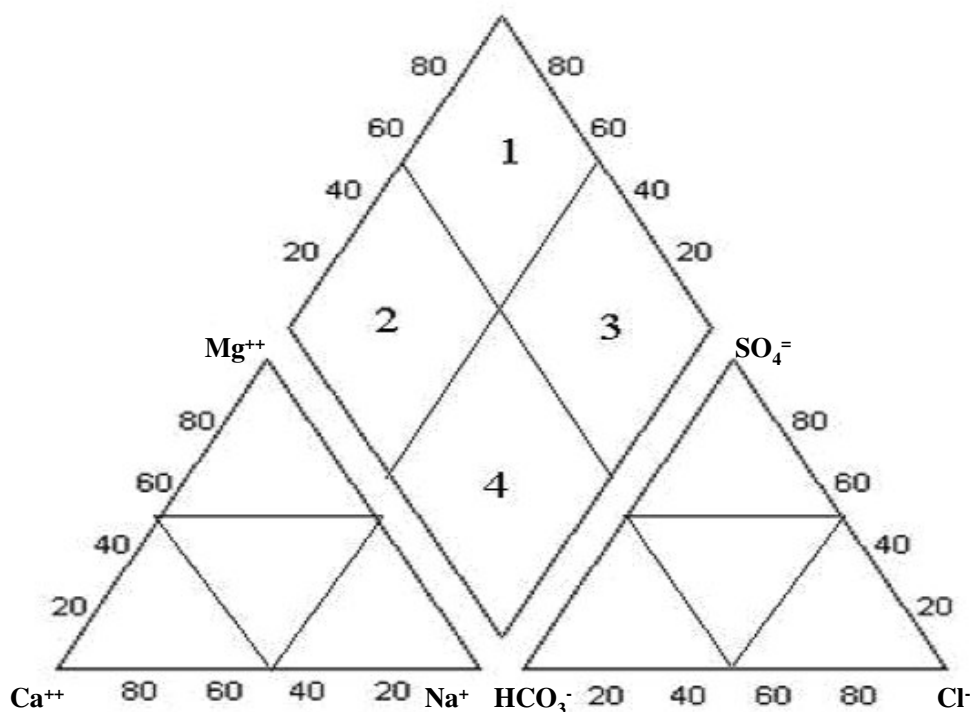


Figura 3.2 – Ilustração do Diagrama de Piper.

O diagrama de Durov expandido é, segundo LLOYD & HEATHCOTE (1985), uma combinação dos diagramas de Piper e de Durov; ele é baseado nos percentuais iônicos medidos em meq/L. Neste diagrama, considera-se a soma total de cátions e ânions como sendo 100%, ou seja, os cátions somam 50% e os ânions 50%. Este diagrama apresenta vantagens sobre o diagrama de Piper, por que além de classificar as águas quanto à predominância de cátions e ânions mostra o provável processo geoquímico que a amostra de água sofreu através de nove campos distintos como mostrado na Figura 3.3.

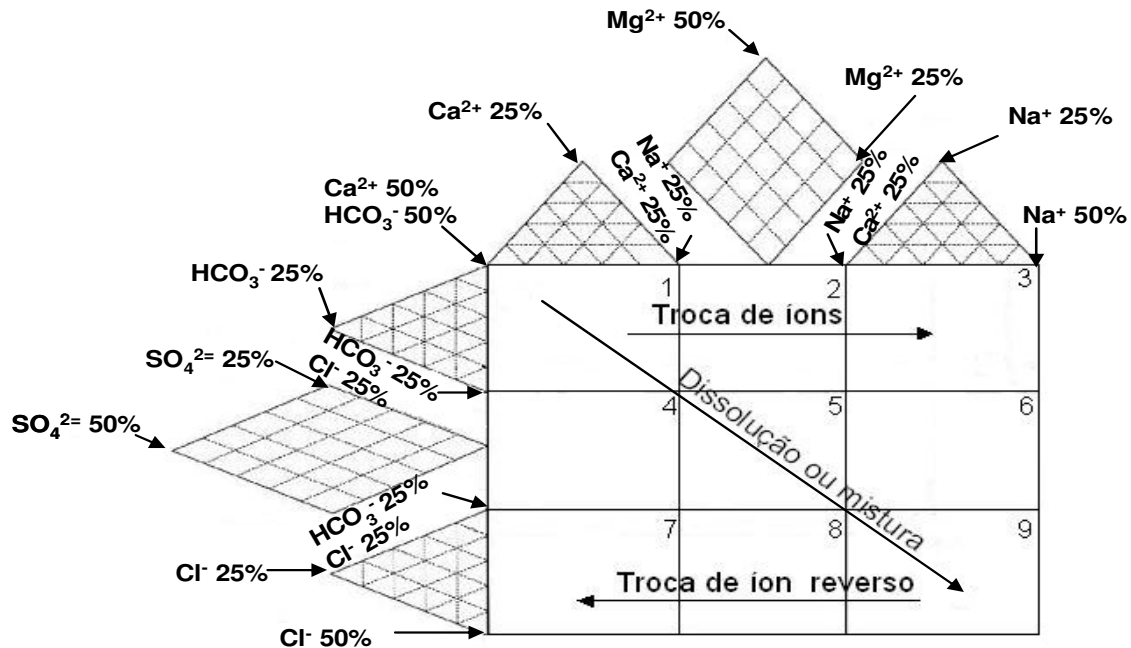


Figura 3.3 – Ilustração do Diagrama de Durov expandido.

No campo 1, ficam as águas do tipo bicarbonatadas cálcicas, que são águas de recarga em aquíferos calcários e em arenitos. No campo 2, as águas são bicarbonatadas mistas, indicação de águas associadas a dolomitas e também a trocas parciais de íons. No campo 3, as águas são bicarbonatadas sódicas, com provável ocorrência de troca iônica. O campo 4 apresenta águas sulfatadas cálcicas, características de recargas em depósitos que contenham gipsita ou pode ser indicativo de mistura ou de dissolução. No campo 5 estão águas que não apresentam cátion ou ânion dominante e mostram simples dissolução ou mistura. O Campo 6 apresenta um tipo raro de água, sulfatada sódica, influência de mistura. O Campo 7 apresenta águas cloretadas cálcicas que sofreram algum tipo de contaminação, que pode ocorrer através do revestimento do poço, ou resultar de trocas reversas de íons das águas cloretadas sódicas. O campo 8 tem águas cloretadas mistas que sofreram trocas reversas de íons das águas cloretadas sódicas. E no campo 9 ficam as águas do tipo cloretadas sódicas que são consideradas águas no estágio final.

3.2. Análise Fatorial

Análise estatística fatorial é uma ferramenta matemática aplicada à muitos problemas de investigação geológica, como em Geoquímica e Geologia Ambiental. Essa técnica passou a

ser largamente usada em estudos de caracterização hidroquímica das águas subterrâneas, uma vez que se necessita manipular grandes números de parâmetros; ela reduz o número desses parâmetros, facilitando assim a interpretação dos resultados.

A química das águas é uma importante propriedade para determinar seu propósito de uso. A qualidade das águas subterrâneas é controlada por vários fatores, como clima, características do solo, maneira de circulação da água através do tipo de rocha, intrusão salina em áreas costeiras e atividades humanas, e pode sofrer o impacto de fontes e processos que contribuem para modificar a sua qualidade. Assim, para um completo entendimento da natureza e extensão da contaminação em uma determinada área é necessário grande quantidade de dados hidroquímicos. Poucos estudos têm experimentado combinar estes fatores com a evolução da qualidade de água e a extensão e natureza das contaminações (SHUXIA *et al.*, 2003). Técnicas convencionais como diagramas de Piper e Stiff consideram somente os íons maiores para avaliar a qualidade química das águas. Considerando as limitações desses métodos tradicionais de expressar a qualidade das águas em termos de um grande número de parâmetros químicos, uma variedade de técnicas estatísticas vem sendo usada.

A análise estatística é muito utilizada na interpretação de dados de qualidade de água subterrânea por relacioná-las a processos hidrogeológicos específicos e antropogênicos.

3.2.1. Análise Fatorial R-modal

A análise fatorial R-modal permite comparar os diferentes parâmetros químicos de dados de análise de água e determinar a relação entre eles. O objetivo da análise fatorial R-modal é representar um grande número de variáveis dos dados originais por um número significativamente menor de “fatores”, cada fator sendo uma combinação linear das variáveis originais. Como resultado, um número pequeno de fatores conterá, aproximadamente, a mesma quantidade de informações que o conjunto de variáveis originais.

O uso do método de análise fatorial R-modal em monitoramento da qualidade de água tem aumentado nas últimas décadas, principalmente devido à necessidade cada vez maior de se obter redução de dados para facilitar a análise e interpretação dos resultados (VEGA *et al.*, 1998; HELENA *et al.*, 2000; LAMBRAKIS *et al.*, 2004). A análise fatorial R-modal é feita usando os seguintes passos:

1 – Padronização dos dados que resulta em novos valores para todas as variáveis, que não somente tem média zero, mas que são medidas em unidades de desvio padrão. Isso é feito

através da subtração da média da distribuição de cada medida dividida pelo desvio padrão da distribuição; as novas variáveis tem uma forma padrão normal;

2 – Cálculo da matriz de correlação;

3 – Extração de uma matriz de fatores pelo método do centróide considerando os fatores significantes;

4 – Rotação da matriz dos fatores pelo método normalizado de Rotação Varimax;

5 – Interpretação dos fatores dominantes;

6 – Cálculo dos escores de cada fator;

7 – Interpretação dos processos.

Na entrada de dados do programa WinSTAT, primeiro se escolhe as variáveis a serem analisadas, depois seleciona-se as opções comunalidade estimada, comunalidades calculadas, extração de fatores e rotação.

A comunalidade estimada de uma variável é a proporção da variância total de uma variável explicada pelos fatores totais. Como esta comunalidade não é conhecida, pode-se estimá-la através de dois métodos: (1) Considerando a comunalidade igual a 1; (2) Considerando uma comunalidade para cada variável igual ao maior coeficiente de correlação envolvendo aquela variável.

Na comunalidade calculada, a análise fatorial, quando completa, distribui valores para a comunalidade atual como produzida pelos fatores calculados. Se as comunalidades calculadas não corresponderem bem com as comunalidades estimadas, deve-se repetir a análise com os valores corrigidos uma vez que a hipótese inicial foi aparentemente fraca. Este processo deve ser continuado até que um nível de correspondência seja alcançado. O nível padrão aceitável é quando a diferença entre os valores estimados e calculados é menor que 0,08, mas não existe garantia que este nível possa ser alcançado com um número restrito de fatores.

Na extração de fatores uma decisão deve ser tomada em relação a quantos fatores devem ser extraídos. Um método padrão é ter o programa de extração contínua de fatores tanto quanto os auto valores calculados dos fatores forem maiores do que 1,0. Isto é equivalente a dizer que cada fator deve conter tanta informação quanto qualquer variável teria. O número máximo de fatores extraídos é limitado pelos valores dos auto valores, extraindo apenas os fatores predominantes. Em geral, o número desejado de fatores dependerá também de como o cálculo

das cargas fatoriais possa ser interpretado. Várias análises podem ser feitas, cada uma com um número diferente de fatores, sendo escolhidos os melhores.

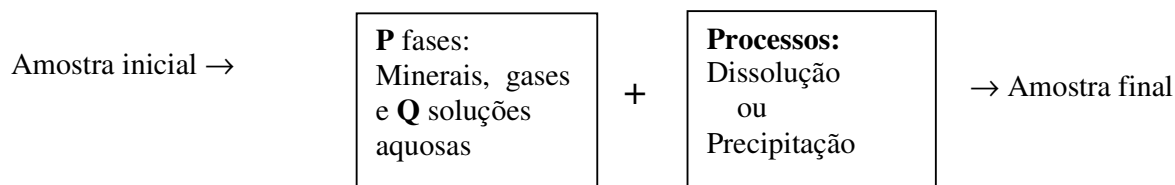
O objetivo da análise fatorial é ser capaz de interpretar os fatores quando eles se referem a grupos de variáveis. Uma vez que o cálculo inicial dos fatores está em uma orientação mais ou menos aleatória com respeito as variáveis, é desejável manipular os eixos fatoriais de tal forma que a maioria das variáveis fique em um dos eixos. Este processo é chamado de rotação de fatores, e os dois métodos mais utilizados são o método Varimax e o Quartimax. Antes da rotação, a normalização Kaiser deve ser aplicada às cargas fatoriais. Este procedimento garante que sejam dadas às variáveis com grandes valores de comunalidades maiores pesos durante a rotação.

A saída de dados ocorre através da tabela da carga fatorial Varimax. Nesta tabela constam as variáveis analisadas, os fatores gerados com a rotação Varimax, as comunalidades calculadas, a soma dos quadrados e o percentual da variância total. O programa WinSTAT também produz gráficos das cargas fatoriais no plano bidimensional (FITCH, 2002).

3.3 - Modelo de Inversão Geoquímica

A Modelagem Geoquímica Inversa é usada para identificar as reações geoquímicas que contribuem para a mudança na composição química da água ao longo do caminho do fluxo. No mínimo, duas análises químicas da água em diferentes pontos ao longo do caminho do fluxo são necessárias, bem como um conjunto de fases que são potencialmente reativas ao longo deste caminho. A modelagem consiste em modelos de balanço molar onde as análises hidroquímicas e as fases são utilizadas e neles um conjunto de moles são transferidos de fases e reagentes contribuindo para a mudança na composição química da água.

Na modelagem inversa, uma solução aquosa é considerada mistura de soluções e reage com minerais e gases para produzir a composição observada em uma segunda solução aquosa, de acordo com o esquema abaixo:



A modelagem inversa calcula frações de mistura para as soluções aquosas e transferência molar de gases e minerais que produz a composição da segunda solução aquosa. A base deste

tipo de modelagem é solucionar um conjunto de equações lineares que contribuem para as mudanças nos moles de cada elemento pela dissolução ou precipitação de minerais.

PHREEQC é um aplicativo computacional que simula reações químicas e processos de transporte em águas naturais ou poluídas. PLUMMER & BACK (1980) utilizaram este programa para fazer modelagem geoquímica inversa. A base deste programa é o equilíbrio químico das soluções aquosas interagindo com minerais, gases, soluções sólidas, e trocas, além de incluir a capacidade de modelar reações cinéticas.

Esse tipo de modelagem avalia as mudanças químicas que ocorrem com uma água ao longo do seu caminho de fluxo. O programa PHREEQC foi formulado com um conjunto completo de equações de balanço molar e a adição de equações de vínculo que consideram a incerteza nos dados analíticos. As equações de balanço molar que fazem parte do programa são propostas para: (1) cada elemento ou, um elemento ativo redox, em cada estado de valência do elemento; (2) alcalinidade; (3) elétrons, pois admite que o processo redox seja modelado; (4) água, admitindo que os processos de evaporação e diluição contribuem para a água ganhar ou perder moles de elementos para os minerais. Também são incluídas: (5) a equação de balanço de carga para cada solução aquosa e (6) uma equação que introduz um termo de incerteza para pH, alcalinidade e Carbono Inorgânico Total Dissolvido em cada solução. Além dessas equações, são usadas inequações para vincular a grandeza do termo de incerteza dentro dos limites especificados e para vincular o sinal para a transferência molar dos reagentes.

As incógnitas para este conjunto de equações e inequações são:

1 - a fração de mistura para cada solução aquosa, α_q ;

2 - a transferência molar dos minerais e gases dentro ou fora da solução aquosa, α_p ;

3 - a transferência molar aquosa entre estados de valência de cada elemento redox, α_r ;

4 - os termos de incerteza que levam em conta os erros nos dados analíticos, $\delta_{m,q}$. Estes representam incertezas devido a erros analíticos ou variabilidade temporal e espacial na concentração de cada elemento (m), estado de valência do elemento, ou alcalinidade, em cada solução aquosa (q). Os termos de incerteza podem ser vinculados para serem menores que os limites de incerteza especificados, $u_{m,q}$, o que permite ao usuário estimar a incerteza para cada elemento ou estado de valência do elemento para limitar o desvio dos dados analíticos ($T_{m,q}$)

das concentrações dos elementos ($T_{m,q} + \delta_{m,q}$) que são calculados no modelo de balanço molar.

A metodologia utilizada no programa PHREEQC está desenvolvida no Anexo 1; ela inclui equações de, balanço molar, balanço de elétrons, balanço molar para a água, balanço de carga e termos de incerteza no pH, na alcalinidade e no Carbono Inorgânico Dissolvido (DIC). Todas estas equações são linearizadas e utilizadas na modelagem inversa através de um algoritmo desenvolvido por BARRADALE & ROBERTS (1980).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados das análises hidroquímicas, análise fatorial R-modal e da modelagem inversa de 250 amostras coletadas na Região Metropolitana de Fortaleza através do projeto GOLDER/PIVOT (GOLDER/PIVOT, 2005). Os resultados das análises hidroquímicas fazem parte de Tabelas no Anexo B.

4.1 - Hidroquímica

4.1.1 - Classificação das águas quanto à predominância dos íons maiores

Foi utilizado o Diagrama de Piper para classificar as águas quanto à predominância dos íons mais abundantes. O critério utilizado na representação gráfica foi o número de amostras por município e a formação geológica do aquífero. Os municípios com maior número de amostras coletadas foram colocadas em diagramas individuais e os municípios localizados na mesma formação geológica e com número pequeno de amostras, em um mesmo diagrama.

As amostras coletadas no município de Fortaleza estão mostradas no diagrama da Figura 4.1. Pode-se observar que as águas são dos tipos cloretada sódica e cloretada mista ou bicarbonatada sódica e bicarbonatada mista em todas as quatro formações.

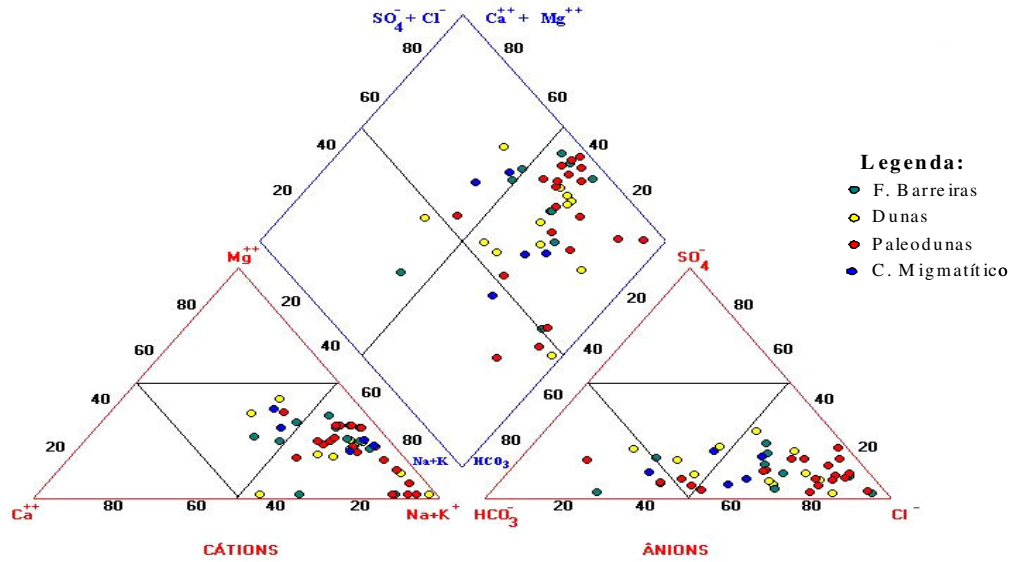


Figura 4.1 - Diagrama de Piper com amostras do município de Fortaleza.

Na Figura 4.2 estão representadas as amostras do município de Caucaia. As coletas foram feitas nas quatro formações geológicas. Observa-se que as amostras da Formação Barreiras e das Paleodunas são predominantemente cloretadas sódicas enquanto, as amostras provenientes das Dunas e do Complexo Migmatítico são dos tipos bicarbonatada cálcica ou cloretada sódica e cloretada mista.

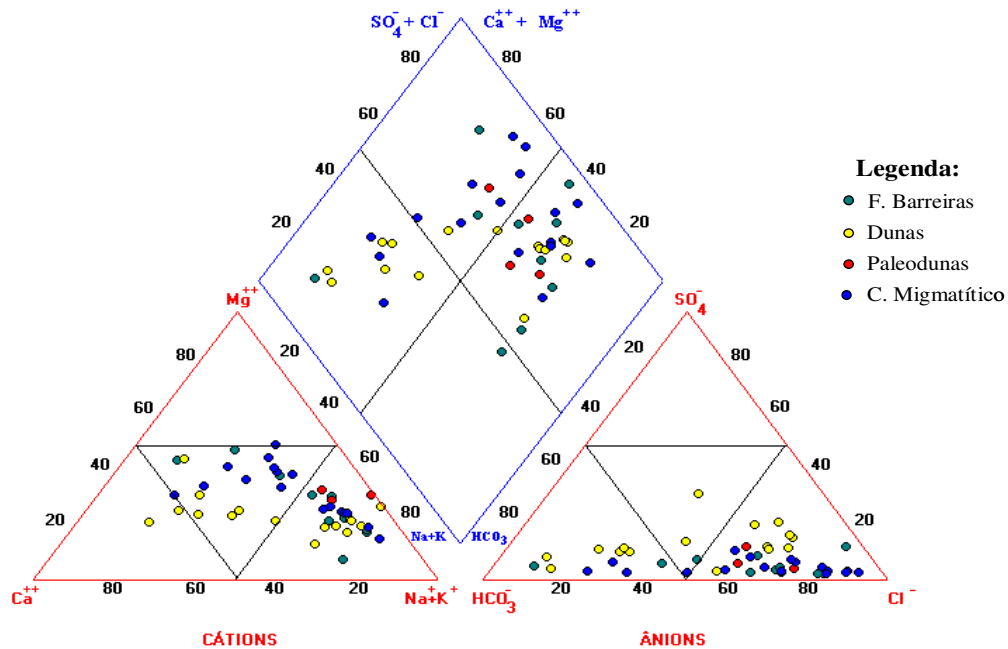


Figura 4.2 – Diagrama de Piper com amostras do município de Caucaia.

As amostras do município de Aquiraz (Figura 4.3) armazenadas na Formação Barreiras são, prioritariamente, cloretadas sódicas e as coletadas nas Dunas são bicarbonatadas mistas e mistas-mistas.

As águas do município de São Gonçalo (Figura 4.4) são de três tipos distintos: as pertencentes ao Complexo Migmatítico são, na maioria, cloretadas sódicas, as das Paleodunas são cloretadas sódicas e cloretadas mistas e as das Dunas são bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas mistas. Portanto, nestas águas pode-se observar que o armazenamento é determinante na classificação do seu tipo.

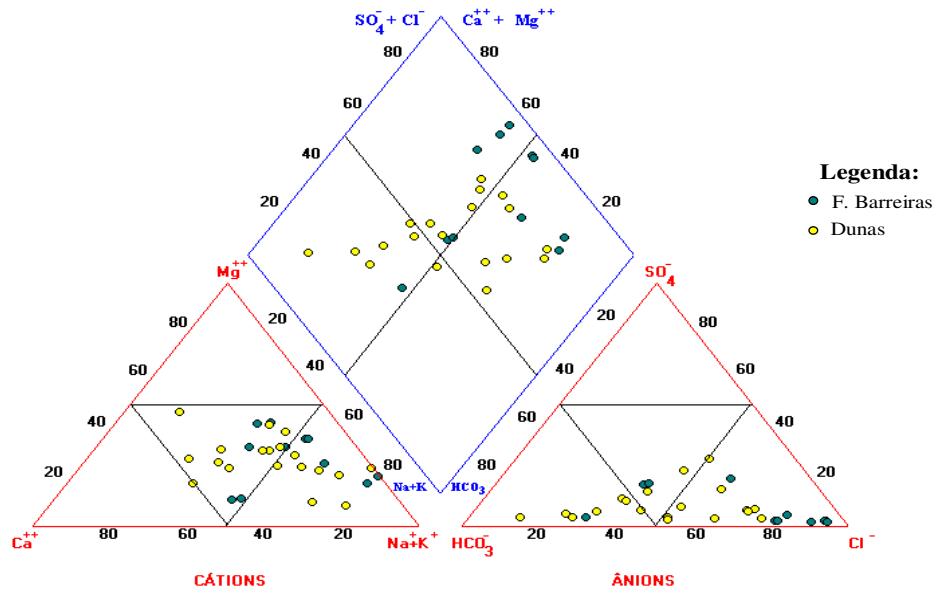


Figura 4.3 – Diagrama de Piper com amostras do município de Aquiraz.

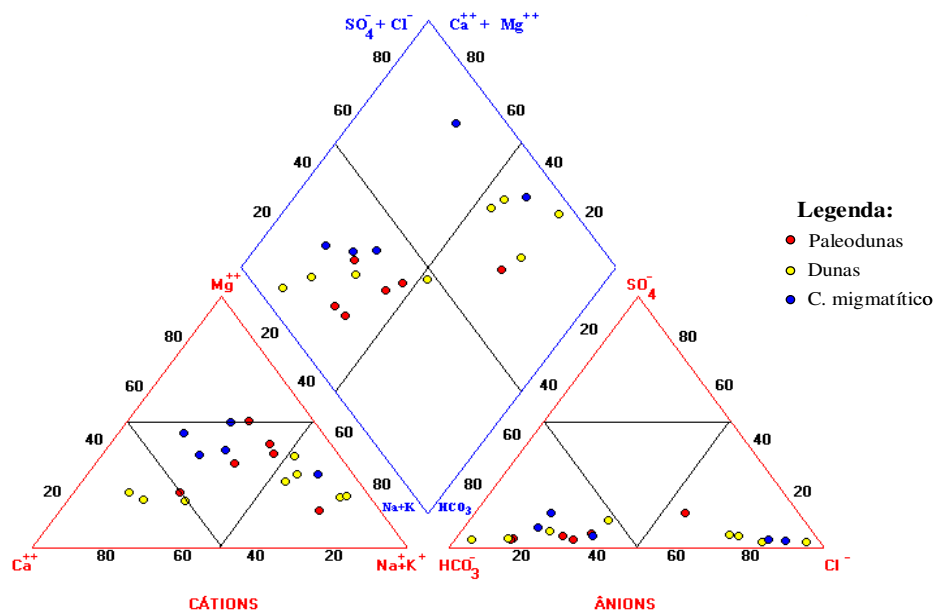


Figura 4.4 – Diagrama de Piper com amostras do município de São Gonçalo.

Nos diagramas a seguir, as águas estão armazenadas no mesmo sistema aquífero embora localizadas geograficamente em municípios diferentes.

A Figura 4.5 apresenta amostras de água dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus onde, todos os poços estão localizados na Formação Barreiras. No município de Horizonte, mais próximo da costa, as águas são cloretadas sódicas ou mistas, enquanto nos outros municípios há predominância de águas do tipo cloretada mista.

No triângulo dos cátions pode-se observar uma reta indicando aumento da concentração de magnésio com a diminuição da concentração de sódio que deve ser decorrente de dissolução progressiva de mineral com magnésio.

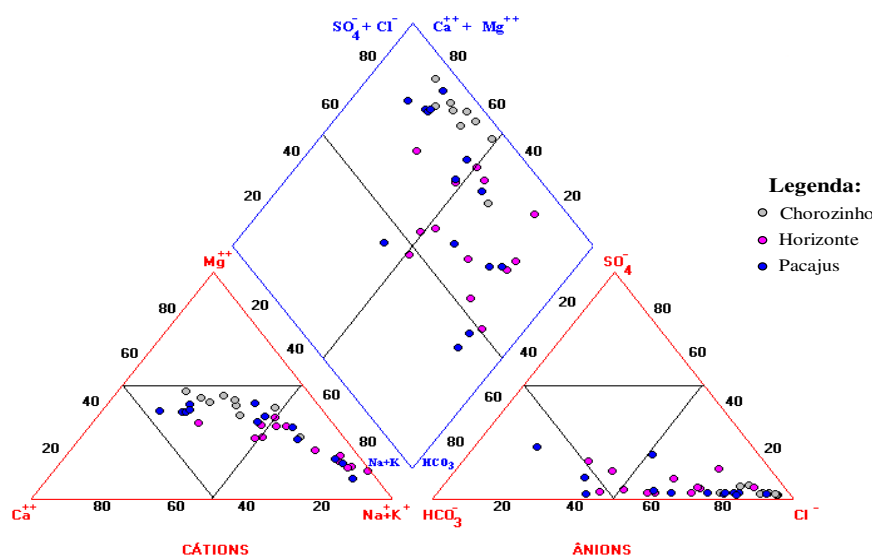


Figura 4.5 – Diagrama de Piper com amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus coletadas da Formação Barreiras.

As águas dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Itaitinga, Maracanaú, Maranguape e Pacatuba foram coletadas em áreas do Complexo Migmatítico. A Figura 4.6 mostra que estas águas são, na sua maioria, do tipo cloretada sódica. Apenas os municípios Eusébio e Maranguape apresentaram águas mistas-mistas e bicarbonatadas cálcicas e algumas bicarbonatadas magnesianas. Algumas águas são magnesianas e a maioria das amostras apresenta aumento da concentração de magnésio com a diminuição da concentração de sódio.

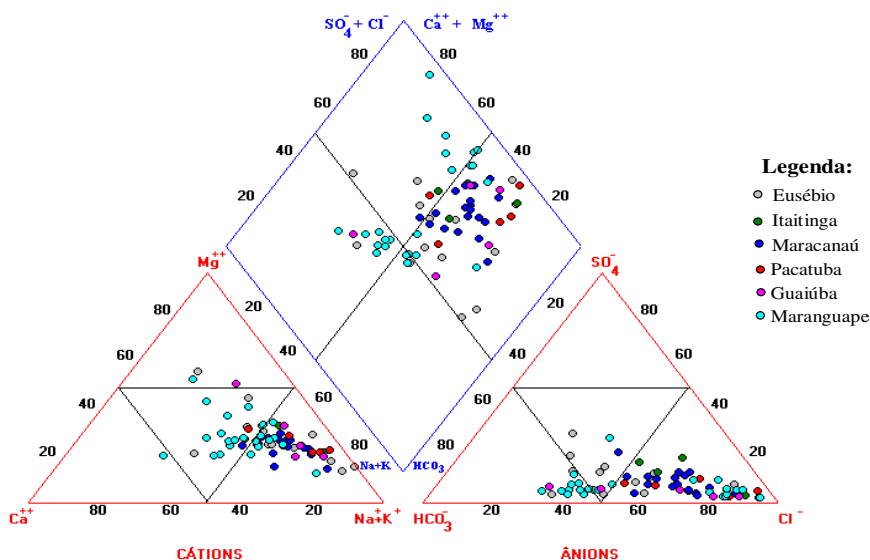


Figura 4.6 – Diagrama de Piper com amostras dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Itaitinga, Maracanaú e Pacatuba coletadas do Complexo Gnáissico - Migmatítico.

4.1.2 - Classificação das águas quanto ao tipo e aos processos geoquímicos

Para esta classificação foi utilizado o Diagrama expandido de Durov, que mostra, através de nove campos distintos, os prováveis processos geoquímicos sofridos pelas amostras de água. A representação gráfica foi feita separando as amostras por formação geológica.

Na Figura 4.7 vê-se que as amostras coletadas das Dunas estão distribuídas em sete campos distintos. As águas do campo 1 são bicarbonatadas cálcicas, características de recarga; as do campo 2 são bicarbonatadas mistas associadas à dissolução de minerais carbonatados e à trocas parciais de íons ocorridas nas águas de recarga; no campo 3, as águas são bicarbonatadas sódicas produzidas pela contribuição dos aerossóis marinhos; no campo 5, as águas são mistas-mistas, não apresentam predominância de cátions ou ânions; no campo 6, estão somente quatro amostras e são do tipo sulfatada sódica. Como nas Dunas não tem fonte significativa de sulfato atribui-se que ele seja proveniente do revestimento do poço (cimentação) que está contaminando a água; no campo 8, estão águas cloretadas mistas que sofreram troca reversa de íons com as águas cloretadas sódicas; no campo 9, as amostras são

cloretadas sódicas; neste campo é considerado que as águas estão no seu estágio final. Pode-se observar que as águas das Dunas se enquadram nos processos de troca iônica, dissolução ou mistura e troca reversa de íons ilustrados na Figura 3.3.

As amostras das Paleodunas (Figura 4.8) estão localizadas somente em quatro campos; em 2 e 3 estão as águas bicarbonatadas mistas e bicarbonatadas sódicas, respectivamente, associadas à troca de íons com águas de recarga (águas recente) e à contribuição dos aerossóis marinhos. Nos campos 8 e 9 as amostras são cloretadas mistas e cloretadas sódicas características de águas que sofreram troca reversa de íons com águas cloretadas sódicas e águas que se encontram no estágio final. Pode-se observar a predominância de águas no campo 9, indicando a contribuição significativa dos aerossóis nas concentrações iônicas destas águas.

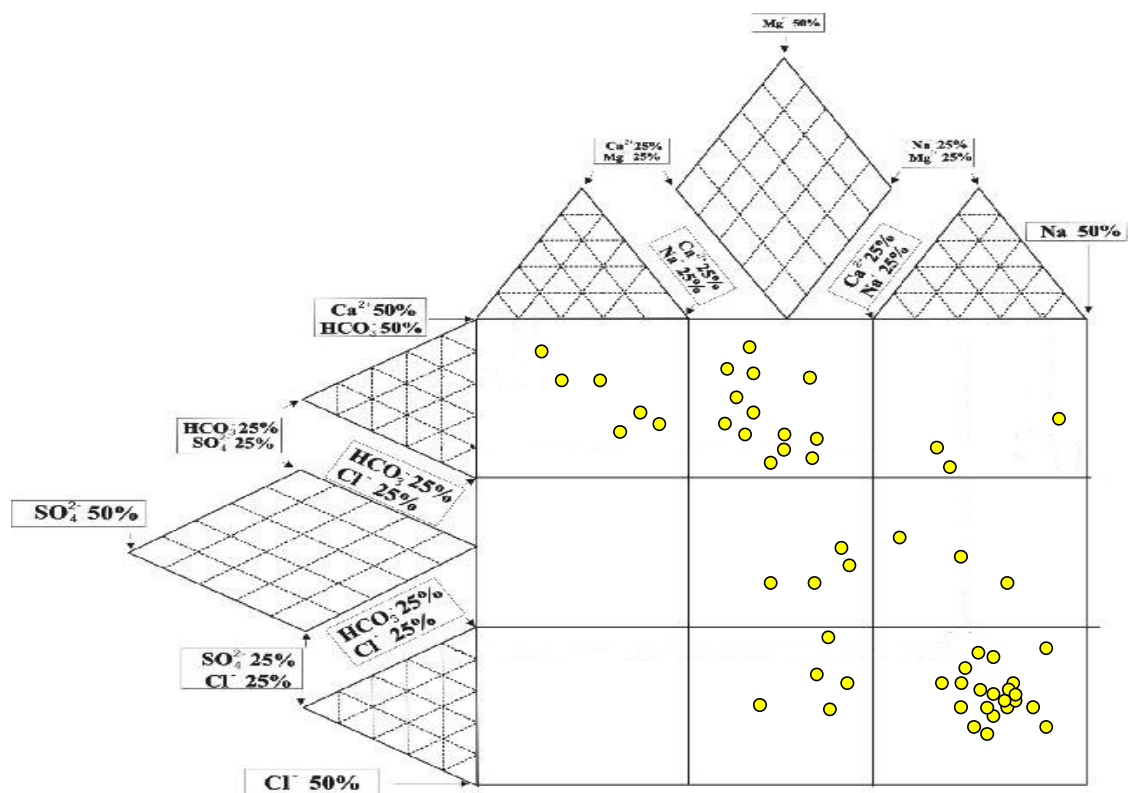


Figura 4.7 – Diagrama de Durov com amostras da Formação Dunas.

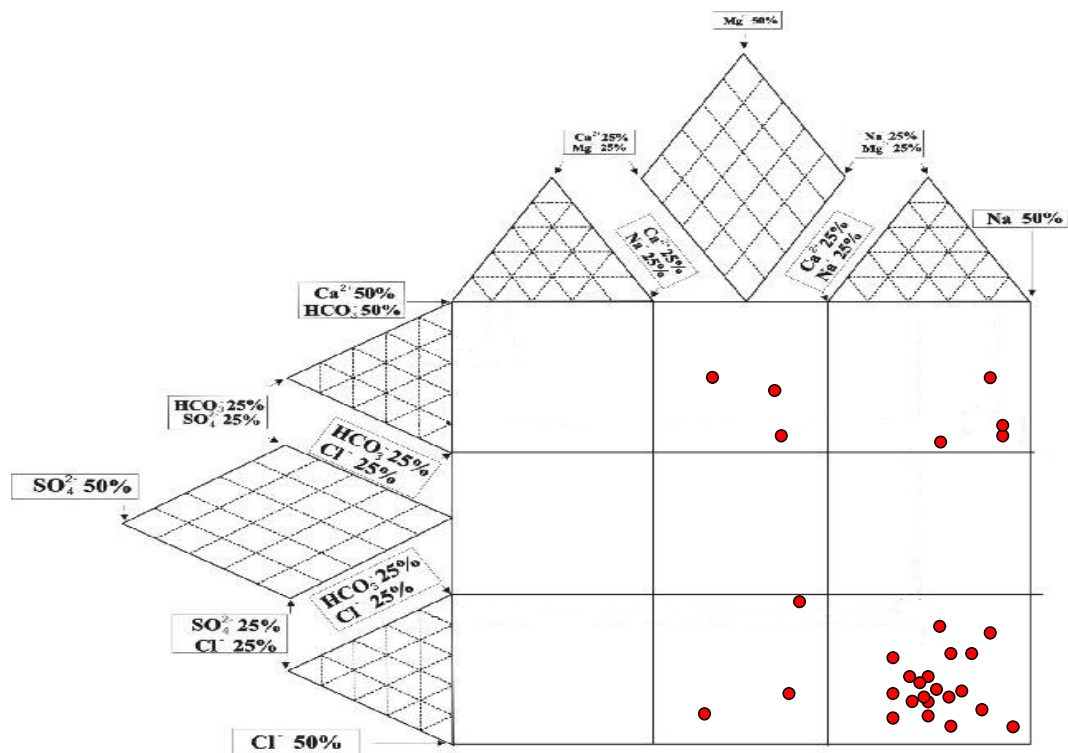


Figura 4.8 – Diagrama de Durov com amostras da Formação Paleodunas.

As amostras coletadas na Formação Barreiras (Figura 4.9) se distribuem em sete campos diferentes. Nos campos 2 e 3 estão as águas bicarbonatadas mistas e bicarbonatadas sódicas, respectivamente que sofreram troca de íons com as águas de recarga e receberam contribuição dos aerossóis marinhos. Nos campos 5 e 6 estão águas mistas que sofreram processos de dissolução ou mistura com águas residuais ou sofreram contribuição do revestimento do poço (cimentação). Pode-se observar que nas amostras cloretadas nesta formação predominam os processos de troca reversa de íon (campo 8) e amostras no seu estágio final (campo 9). Uma única amostra se apresenta como cloretada cálcica (campo 7).

No Complexo Migmatítico somente uma amostra é bicarbonatada cálcica (campo 1) e duas sulfatadas mistas (campo 5); as demais estão localizadas em cinco diferentes campos. Nos campos 2 e 3 estão águas dos tipos bicarbonatadas mistas e bicarbonatadas sódicas, respectivamente, características de recarga e de águas que sofreram contribuição dos aerossóis de origem marinha; no campo 6 estão águas sulfatadas sódicas. Este tipo de água é raro e como na Formação Barreiras não há fontes significativas de sulfato, significa que estas águas estão sendo contaminadas pelo revestimento dos poços; nos campos 8 e 9 têm-se águas

cloretadas mistas e cloretadas sódicas, respectivamente. Estas águas sofreram processos de troca reversa de íon (campo 8) e estão no seu estágio final (campo 9).

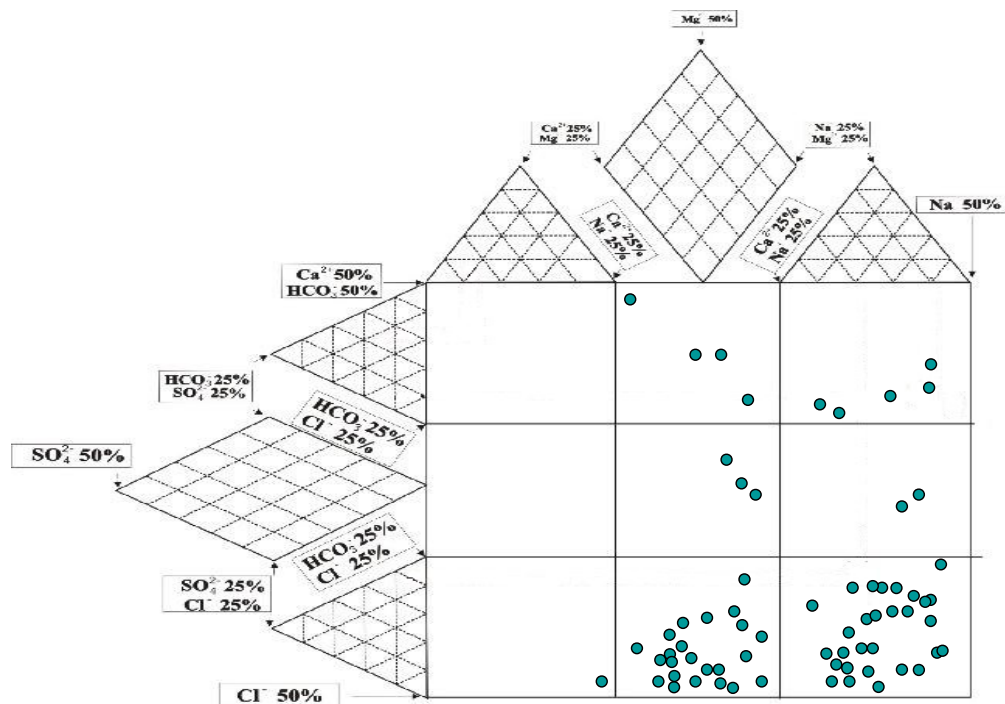


Figura 4.9 – Diagrama de Durov com amostras da Formação Barreiras.

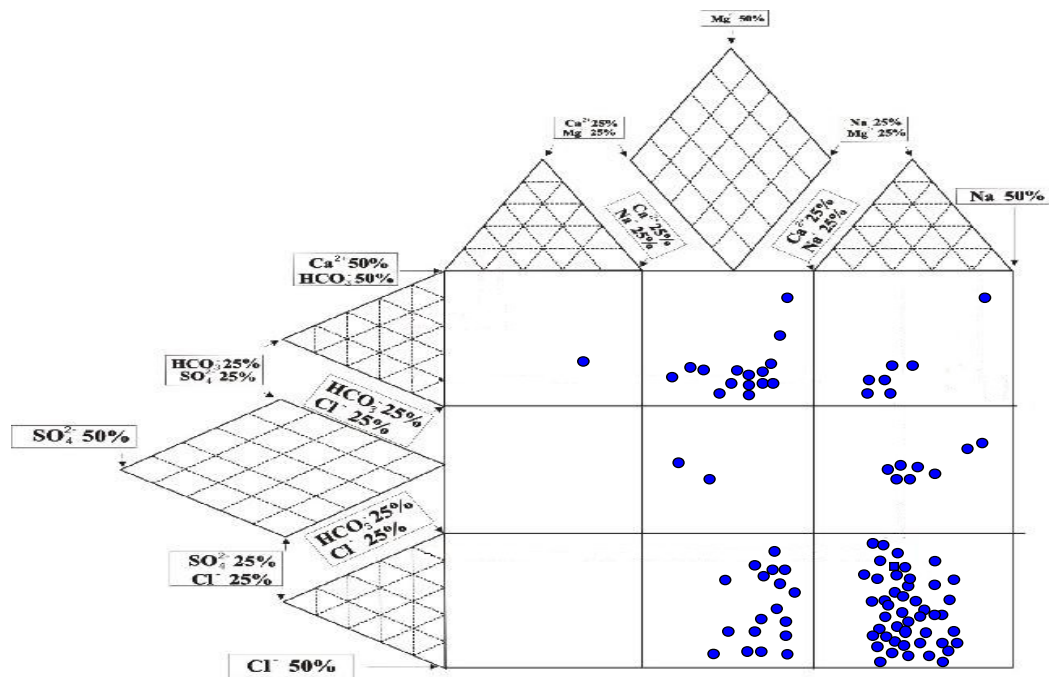


Figura 4.10 – Diagrama de Durov com amostras da Formação Complexo Migmatítico.

Nas quatro formações as águas já se encontram predominantemente no estágio final e com influência de trocas reversas pela chegada de águas de recarga que receberam contribuição de aerossóis. Com exceção das Paleodunas, nos outros aquíferos detetou-se a presença de sulfato de origem antropogênica, mas em um número muito restrito de amostras.

4.1.3 - Classificação das águas quanto a potabilidade

No Brasil, o Ministério da Saúde define os padrões de potabilidade da água com base nas exigências da Organização Mundial de Saúde (OMS).

Na análise da potabilidade das águas estudadas neste trabalho foram utilizados histogramas com todas as amostras de todos os municípios que compõem a região Metropolitana de Fortaleza e a classificação destas águas foi baseada nas normas do Ministério da Saúde através da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2004). Os limites máximos estabelecidos para o consumo humano constam na Tabela 3.2.

Na Figura 4.11 estão os histogramas das concentrações de cloreto de amostras dos municípios que formam a Região Metropolitana de Fortaleza. Considerando o limite de potabilidade de 250 mg/L para este parâmetro, observa-se que todas as amostras de Fortaleza satisfazem este critério, o que ocorre também com 30 das 47 amostras do município de Caucaia. Nos municípios de Aquiraz e São Gonçalo 23 das 30 e 15 das 19 amostras, respectivamente, se enquadram no padrão de potabilidade estabelecidos para este íon. Por outro lado, vê-se que apenas 1 das 9 amostras de Chorozinho está dentro do limite de consumo ocorrendo o mesmo com 10 das 13 amostras de Horizonte e 6 das 14 amostras coletadas em Pacajus, municípios localizados apenas na Formação Barreiras. Pode-se ver também que todas as amostras de Maracanaú e apenas 1 das 5 de Pacatuba estão dentro do padrão de potabilidade, enquanto em Eusébio e Itaitinga 13 das 14 e 3 das 4 amostras, respectivamente, estão dentro do limite permitido. Já nos municípios de Maranguape e Guaiúba as amostras se apresentaram com valores bem acima do limite e o número de amostras dentro do padrão foi menor do que nos outros municípios analisados; das 24 amostras de Maranguape 14 estão dentro do limite de consumo humano, o mesmo ocorre com 2 das 5 amostras coletadas em Guaiúba. Os poços nos seis últimos municípios estudados localizam-se apenas no Complexo Migmatítico. Pode-se constatar que sob este critério de potabilidade, 73% dos poços analisados são considerados apropriados para o consumo humano.

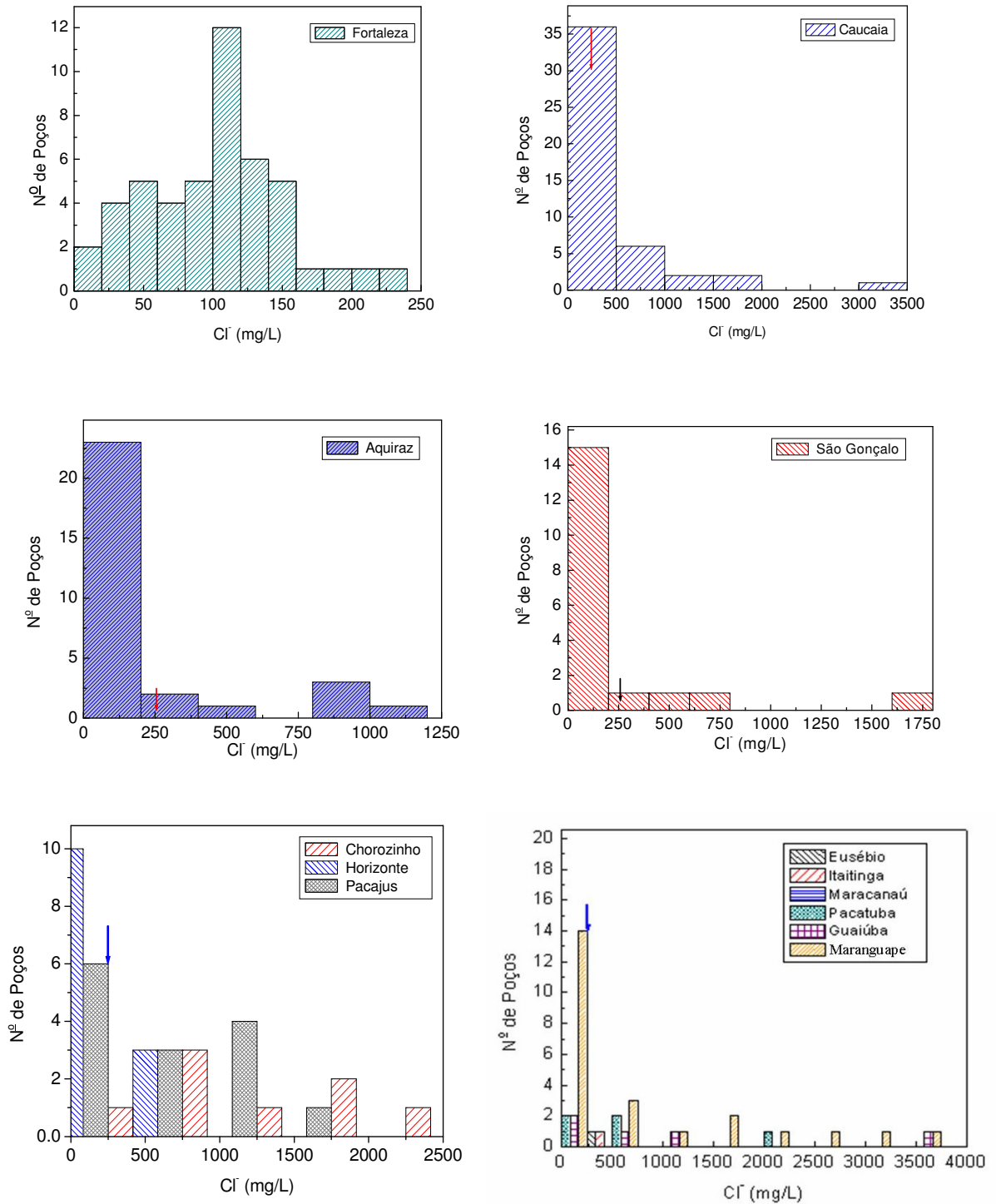


Figura 4.11 - Concentrações de Cloretos na Região Metropolitana de Fortaleza

(↓. limite de potabilidade).

Os histogramas das concentrações de nitrato estão apresentados na Figura 4.12. Este parâmetro está geralmente relacionado a indícios de contaminação, decorrente, nos centros urbanos, de fossas sépticas. O limite de potabilidade estabelecido para este parâmetro é 45 mg/L (ou 10mg de N-NO₃⁻). Observa-se que no município de Fortaleza 30 das 47 amostras analisadas estão dentro dos padrões de potabilidade, o mesmo corre também com 43 das 47 amostras de Caucaia, em 29 das 30 de Aquiraz e em 18 das 19 amostras coletadas em São Gonçalo. No município de Chorozinho 1 das 9 amostras analisadas não é considerada potável, o mesmo pode ser observado em 10 das 13 amostras de Horizonte e em 11 das 14 amostras analisadas em Pacajus. Foi visto também, que todas as amostras coletadas nos municípios Eusébio e Guaiúba são boas para o consumo. Em Itaitinga, 3 das 4 amostras estão dentro do limite considerado potável, ocorrendo o mesmo com 17 das 19 amostras de Maracanaú, 4 das 5 de Pacatuba e em 22 das 24 amostras coletadas no município de Maranguape. Sob o aspecto da concentração de nitrato, 86% dos poços são considerados potáveis.

Os histogramas de Sólidos Totais Dissolvidos estão apresentados na Figura 4.13. O limite de potabilidade estabelecido para este parâmetro é de 1000 mg/L. Pode-se observar que todas as amostras de Fortaleza estão dentro do limite, portanto, são boas para o consumo. Em Caucaia, 35 das 47 amostras estão dentro dos padrões, o mesmo ocorre com 26 das 30 amostras de Aquiraz e em 16 das 19 amostras coletadas em São Gonçalo. Vê-se que em Horizonte, todas as amostras de água estão dentro dos padrões estabelecidos, acontecendo o mesmo com 3 das 9 amostras de Chorozinho e em 9 das 14 amostras de Pacajus. Pode ser observado também, que todas as amostras de Itaitinga e Maracanaú são apropriadas para o consumo humano. No município de Eusébio 13 das 14 amostras se encontram dentro do limite. No município de Pacatuba 3 das 5 amostras estão dentro do limite de potabilidade, em Guaiúba 2 das 5 amostras se encontram na mesma situação enquanto, em Maranguape 15 das 24 amostras são consideradas apropriadas para o consumo humano. Resultando em 82% dos poços dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde.

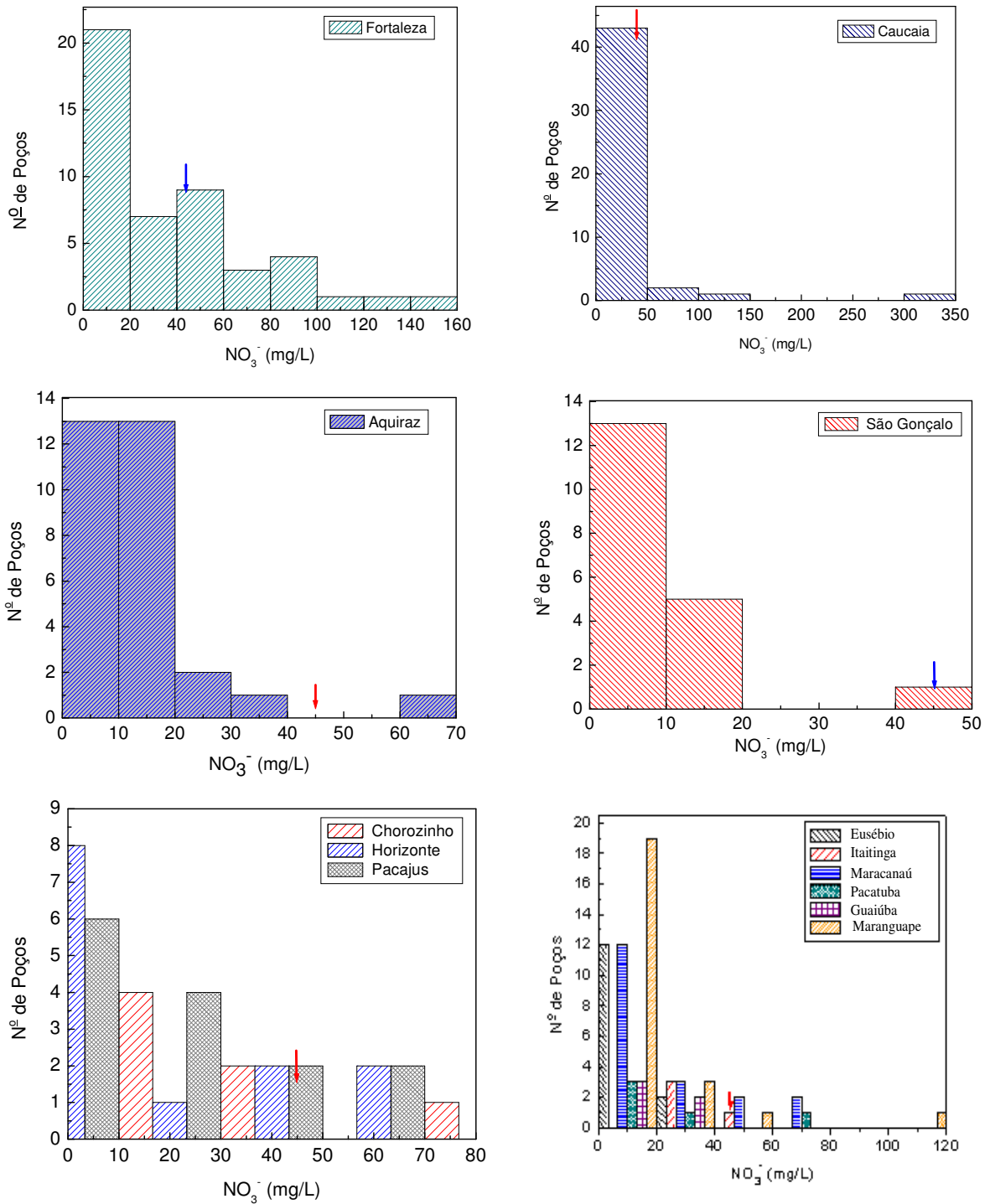


Figura 4.12 – Concentrações de nitrato na Região Metropolitana de Fortaleza.
 (↓ limite de potabilidade).

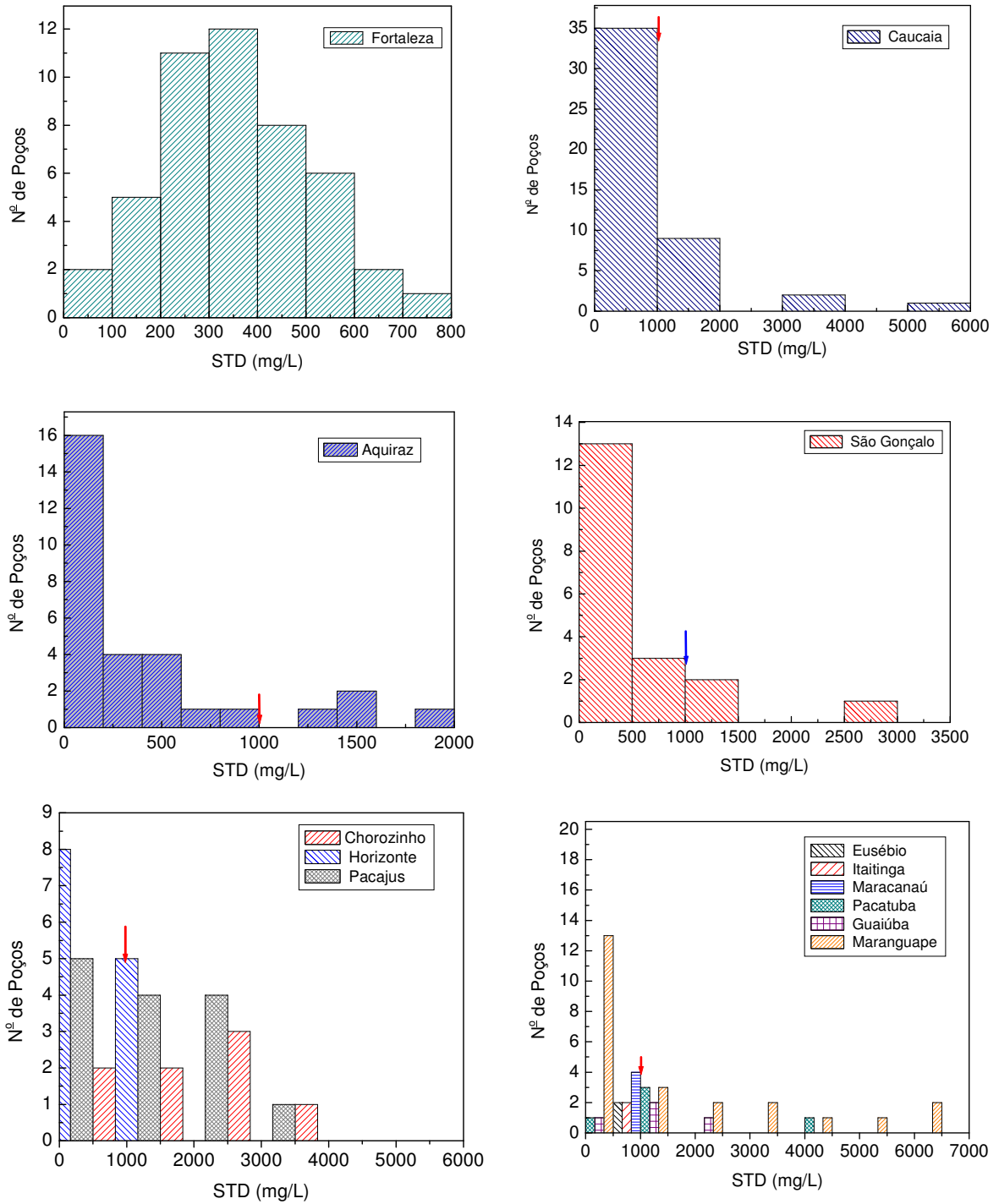


Figura 4.13 – Concentrações de Sólidos Totais Dissolvidos em águas subterrâneas na Região Metropolitana de Fortaleza.
(↓ limite de potabilidade).

4.1.4 - Origem dos sais na água

Para identificar processos de salinização, foram utilizadas também relações Cl^- vs Na^+ uma vez que predominam águas cloretadas sódicas. Quando $\text{Na}^+ \cong \text{Cl}^-$ (em meq/L), a origem dos sais dissolvidos é, provavelmente, contribuição dos aerossóis marinhos e evaporitos. Se $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0,85$ (em meq/L), é indicativo de intrusão marinha (maresia, aerossóis). Desvios destas relações indicam a participação de dissolução de outros minerais e trocas iônicas no aquífero. Na Figura 4.16a vê-se que a maioria das amostras coletadas em Fortaleza está em torno da reta $\text{Na}^+ = 0,85\text{Cl}^-$, indicando que as concentrações de sais destas amostras estão relacionadas a processos de intrusão marinha.

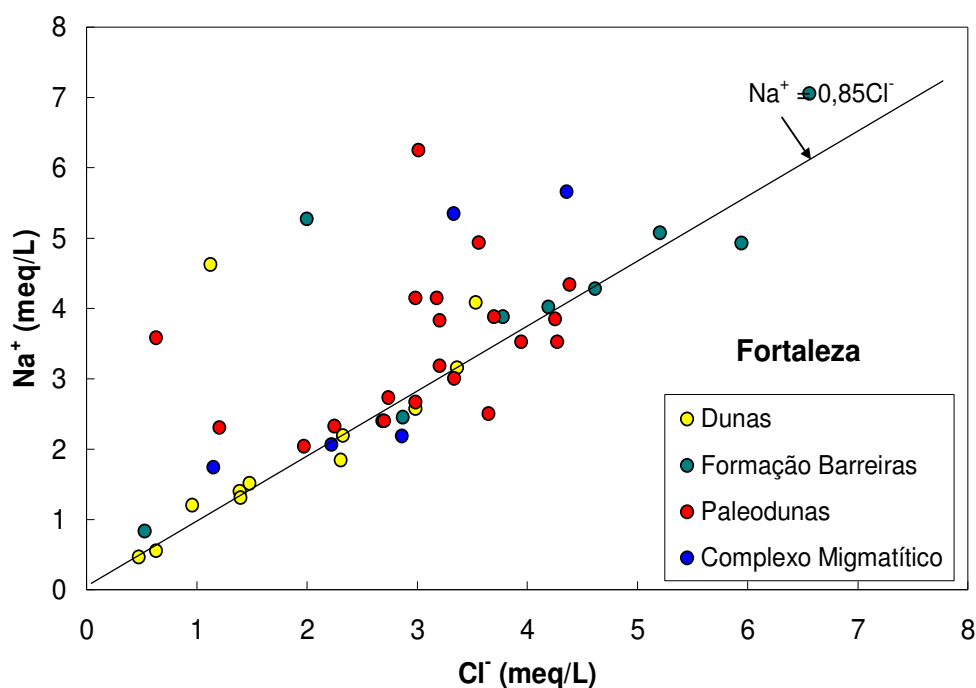


Figura 4.14a – Cl^- versus Na^+ em amostras do município de Fortaleza.

Nas amostras de Caucaia, apresentadas na Figura 4.14b, pode-se observar que há excesso de cloreto em relação ao sódio, principalmente nas amostras do Complexo Migmatítico. Este excesso de cloreto mostra que além de associado ao sódio, o cloreto está associado ao cálcio e ao magnésio decorrente de intemperismo mineral como os aluminossilicatos. Pode ser visto também, que as amostras coletadas nas Formações Barreiras, Dunas e Paleodunas se

aproximam da reta $\text{Na}^+ = 0,85\text{Cl}^-$ indicando que estas águas estão sendo influenciadas pela proximidade da costa.

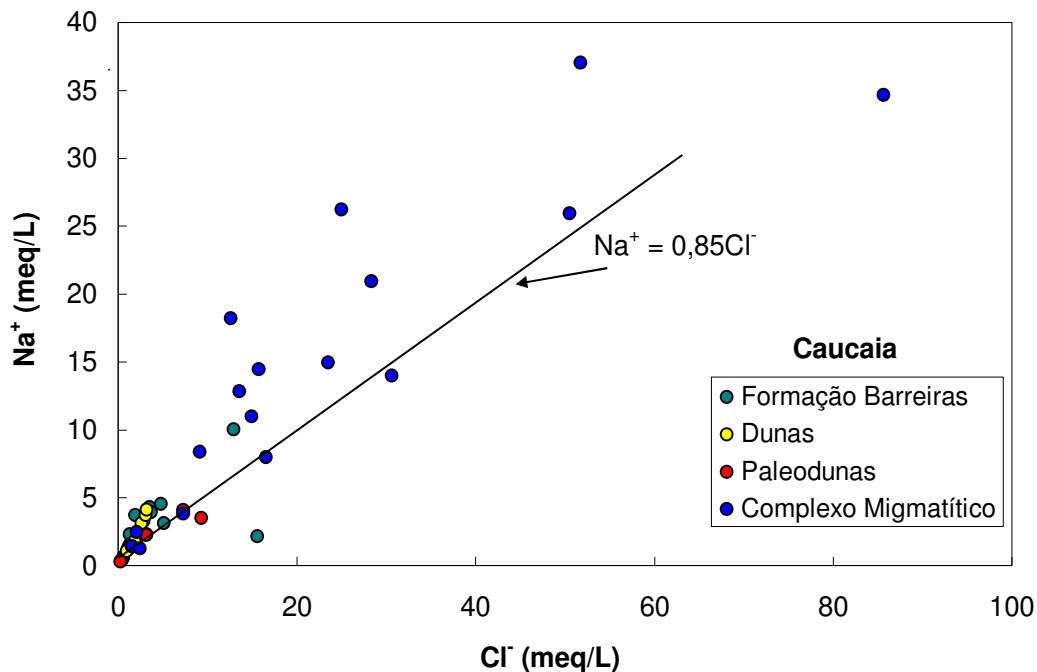


Figura 4.14b – Cl^- versus Na^+ em amostras do município de Caucaia.

Nas amostras coletadas em Aquiraz, Figura 4.14c, pode ser observado que as águas das Dunas e da Formação Barreiras apresentam características hidroquímicas distintas. Nas águas da Formação Barreiras ocorrem excesso de cloreto estando ele associado a outros íons. As águas coletadas nas Dunas, em sua maioria, se enquadram na reta $\text{Na}^+ = 0,85\text{Cl}^-$ indicando que esta Formação está mais vulnerável ao processo de intrusão marinha do que a Formação Barreiras.

Nas águas coletadas em São Gonçalo, Figura 4.14d, pode ser observada uma maior tendência das amostras coletadas nas Dunas e Paleodunas para a reta $\text{Na}^+ = 0,85\text{Cl}^-$. No Complexo Migmatítico ocorre excesso de cloretos estando este íon associado a outros cátions provenientes dos aluminossilicatos desta Formação.

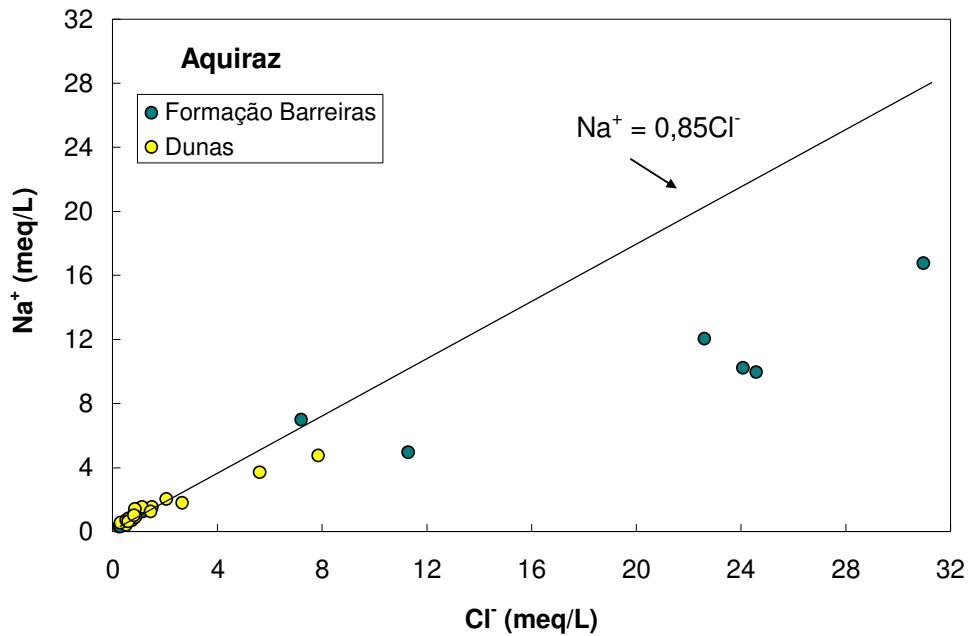


Figura 4.14c – Cl⁻ versus Na⁺ em amostras do município de Aquiraz.

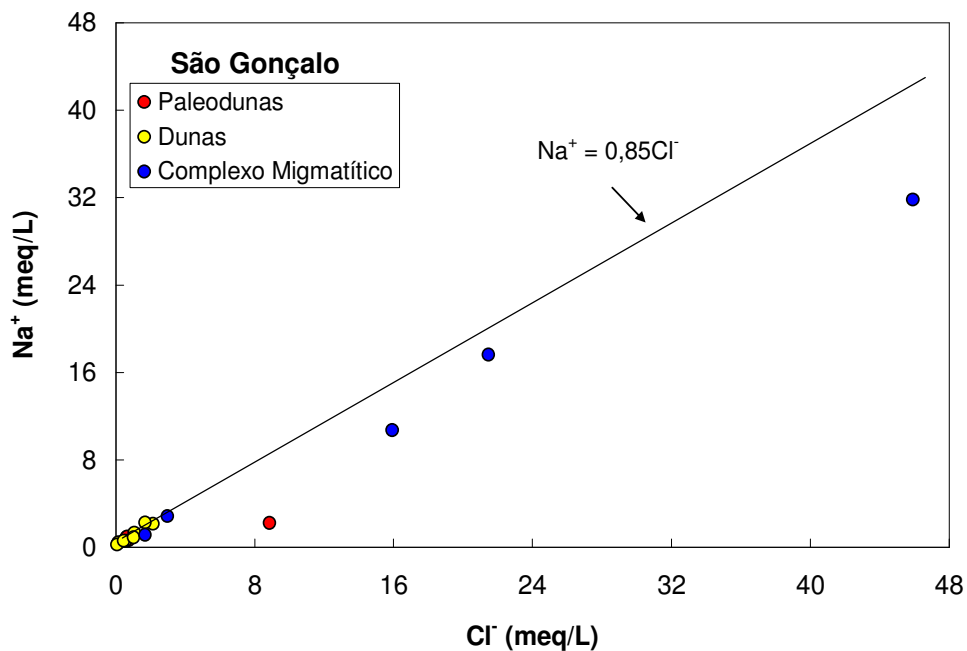


Figura 4.14d – Cl⁻ versus Na⁺ em amostras do município de São Gonçalo.

Na Figura 4.14e estão amostras coletadas apenas na Formação Barreiras. Pode ser observado que as águas coletadas nos municípios de Pacajus, Horizonte e Chorozinho, distantes da costa, não indicam influência marinha. Pode ser visto também, que ocorre excesso de cloreto em relação ao sódio em amostras de Chorozinho e em parte das amostras de Pacajus. Este

resultado mostra que o íon cloreto está ligado a outros cátions e quanto a Formação Barreiras é heterogênea.

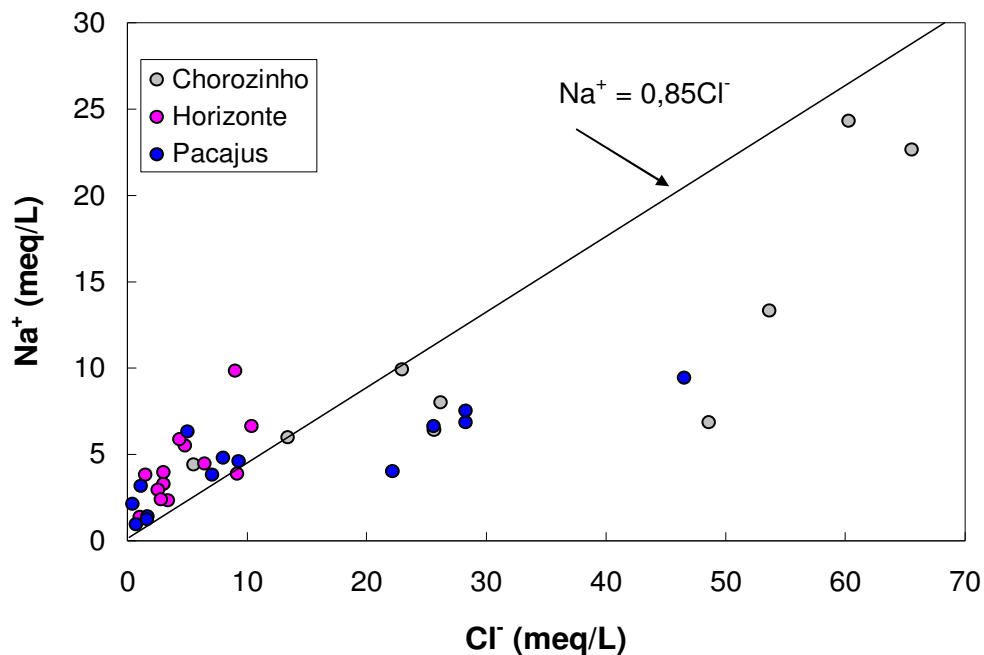


Figura 4.14e – Cl⁻ versus Na⁺ em amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus.

Na Figura 4.14f estão amostras coletadas no Complexo Migmatítico dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Maracanaú e Itaitinga. Pode ser observada a origem marinha dos íons sódio e cloreto uma vez que todas as amostras coletadas ou apresentam uma boa correlação do tipo $Na^+ = 0,85Cl^-$ (em meq/L) ou se aproximam desta reta.

As águas coletadas em Pacatuba e Maranguape, Figura 4.14g, embora localizadas no Complexo Migmatítico, apresentam comportamento diferente das demais águas devido ao microclima das regiões serranas. Pode ser visto que as águas coletadas nestas áreas apresentam características hidroquímicas diferentes. Em Pacatuba, vê-se a contribuição dos aerossóis marinhos representados pela boa correlação $Na^+ = 0,85Cl^-$ enquanto, em Maranguape se observa excesso de cloreto, indicando que este íon está associado a outros elementos além do sódio.

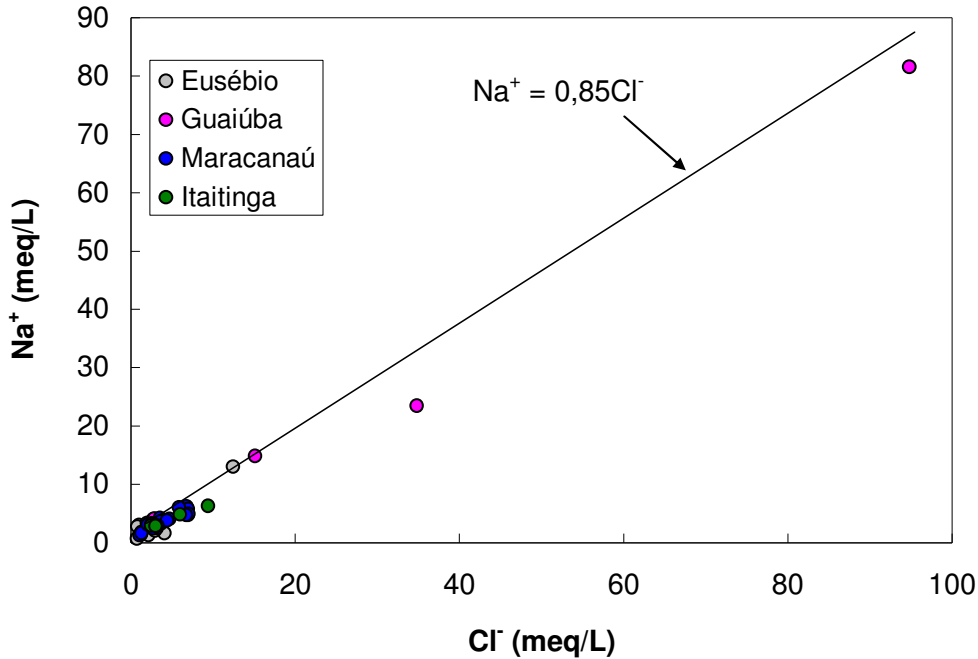


Figura 4.14f – Cl⁻ versus Na⁺ em amostras dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Maracanaú e Itaitinga.

Para identificar a ocorrência de outros processos de salinização, como o da dissolução de bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), foram utilizadas as relações Cl⁻ vs Mg⁺⁺. Quando o magnésio está ligado ao cloreto na proporção de 1:2 (em mol) ou bem correlacionados na relação Mg⁺⁺ = Cl⁻ (em meq/L) é provável dissolução de bischofita (FENZL, 1988).

O gráfico da Figura 15a mostra que as águas coletadas em Fortaleza não apresentam boa correlação entre os íons cloreto e magnésio. O excesso de cloreto em relação ao magnésio reforça a forte ligação do cloreto com o sódio apresentada na Figura 14a.

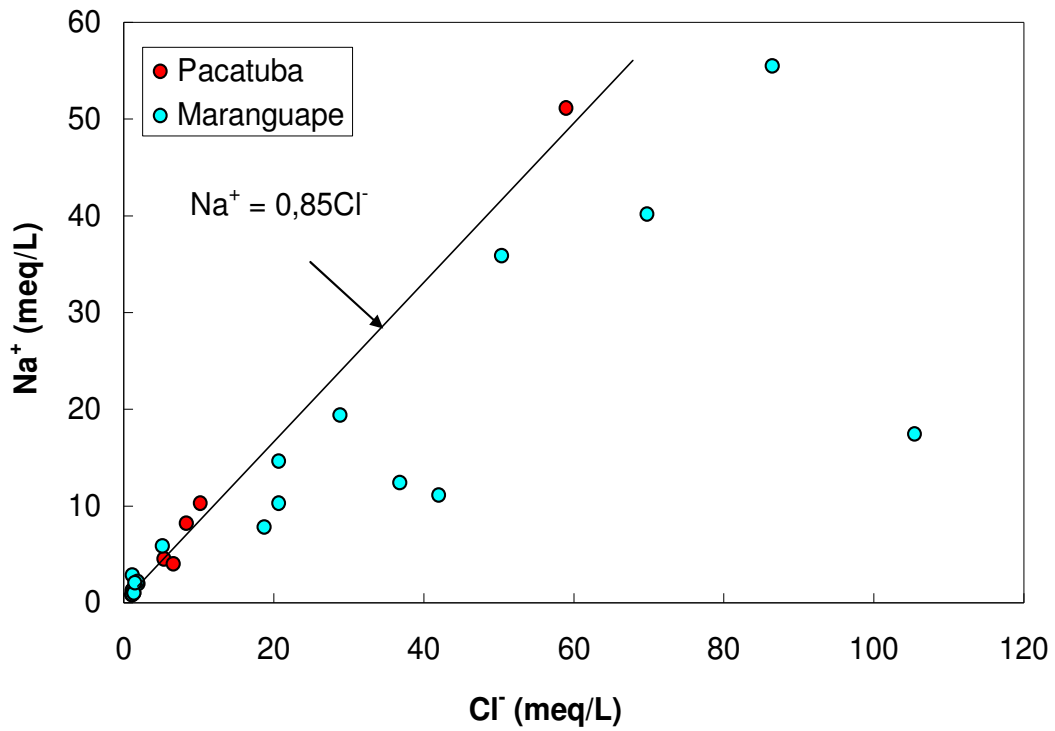


Figura 4.14g – Cl⁻ versus Na⁺ em amostras dos municípios de Pacatuba e Maranguape.

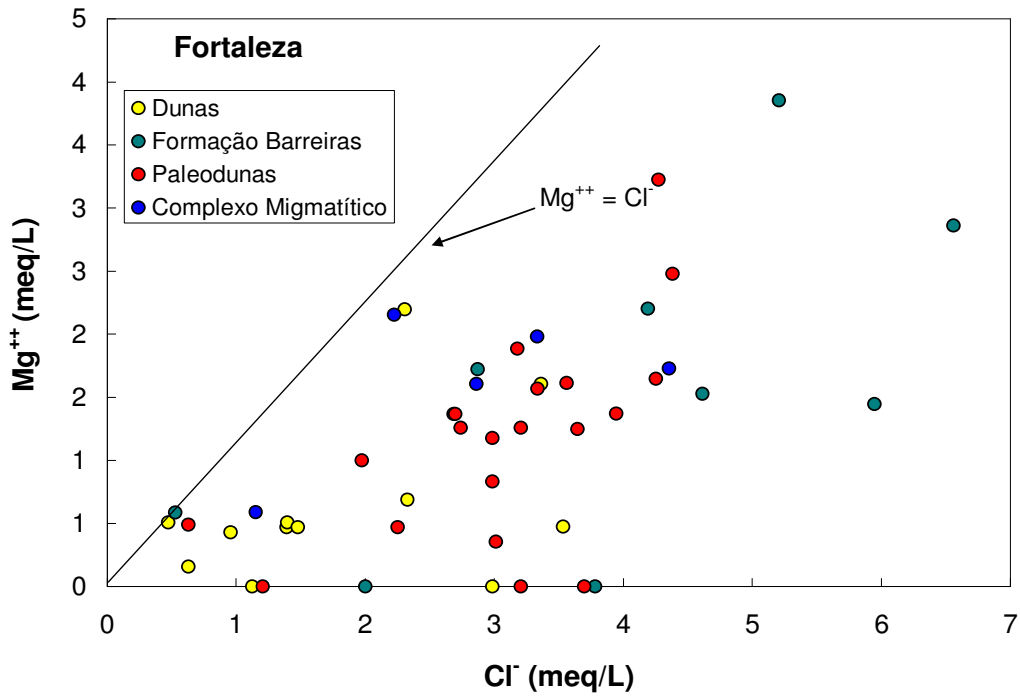


Figura 4.15a – Cl⁻ versus Mg⁺⁺ em amostras do município de Fortaleza.

Nas águas de Caucaia, representadas na Figura 15b, pode ser observado que parte das amostras coletadas nas Formações Dunas, Paleodunas e Barreiras, apresenta boa correlação do tipo $Mg^{++} = Cl^{-}$ (em meq/L) indicando provável dissolução de bischofita o que não se verifica nas amostras do Complexo Migmatítico.

As águas de Aquiraz (Figura 15c) apresentam características distintas nas diferentes Formações de onde foram coletadas. As amostras nas Dunas, em sua maioria, estão numa correlação $Mg^{++} = Cl^{-}$ (em meq/L) indicando provável dissolução de bischofita, o que não acontece com as águas da Formação Barreiras.

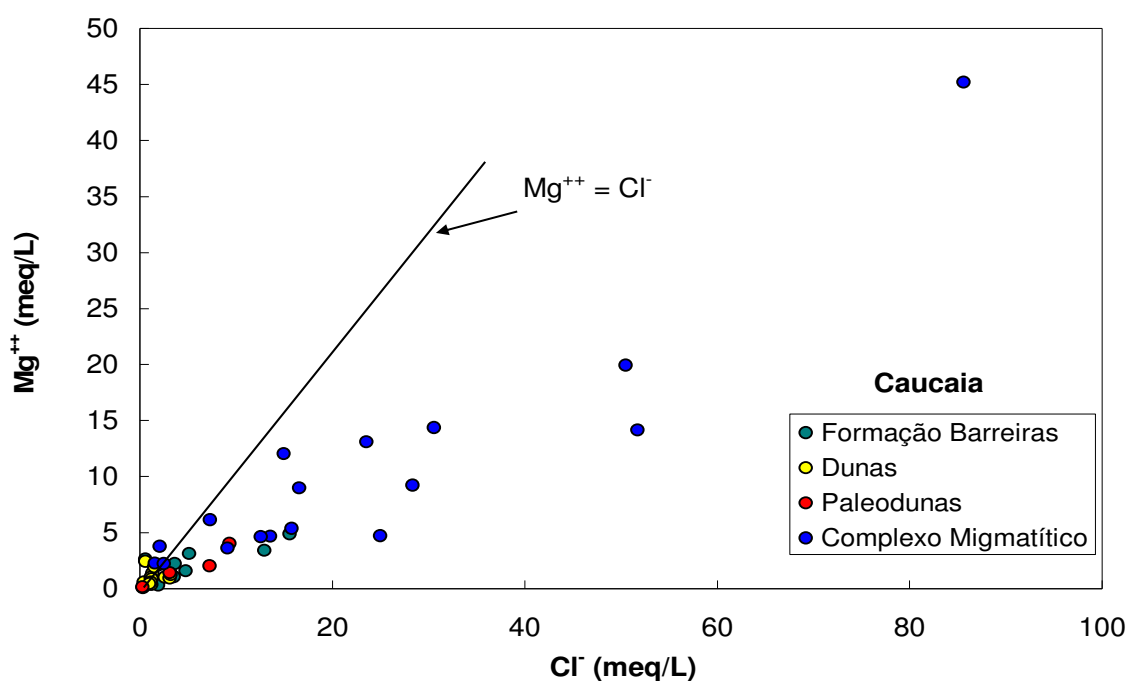


Figura 4.15b – Cl^{-} versus Mg^{++} em amostras do município de Caucaia.

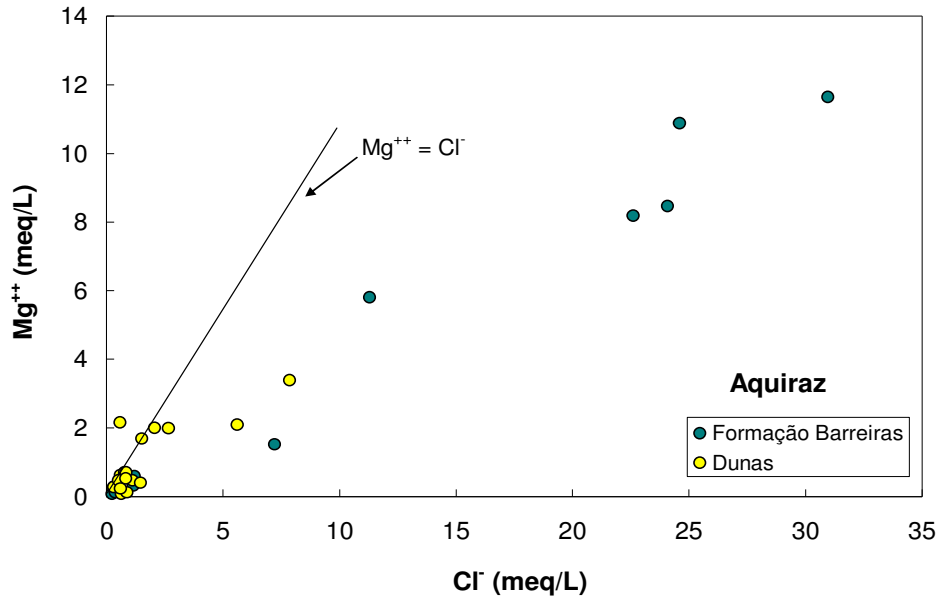


Figura 4.15c – Cl⁻ versus Mg⁺⁺ em amostras do município de Aquiraz.

Na Figura 15d estão águas coletadas em São Gonçalo. Pode-se observar que algumas amostras provenientes das Dunas e Paleodunas se enquadram na reta Mg⁺⁺ = Cl⁻ o que indica dissolução de bischofita enquanto, as águas do Complexo Migmatítico não apresentam correlação entre estes íons.

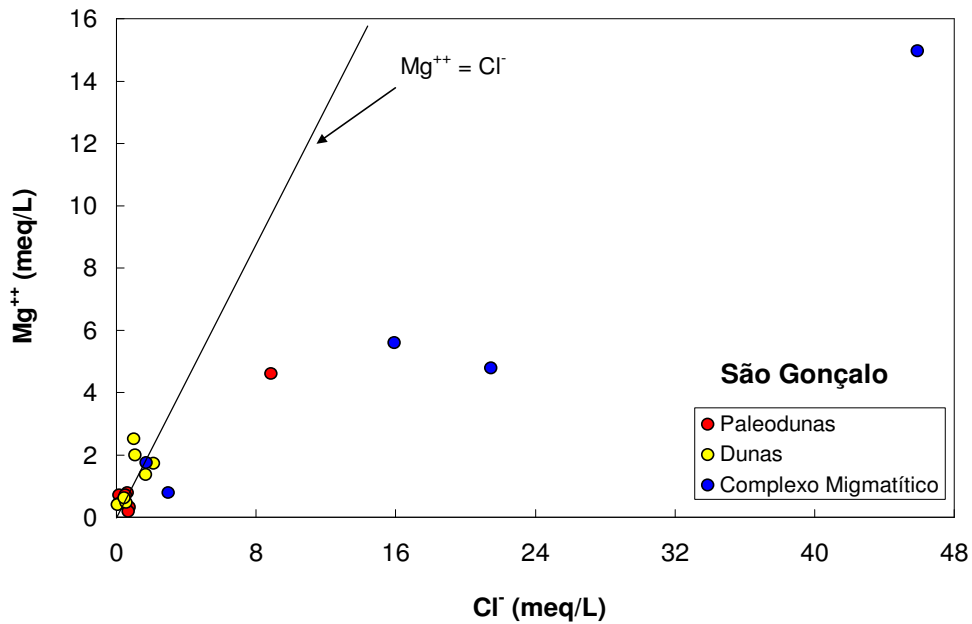


Figura 4.15d – Cl⁻ versus Mg⁺⁺ em amostras do município de São Gonçalo.

A Figura 4.15e mostra que as águas coletadas da Formação Barreiras nos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus não apresentam correlação entre magnésio e cloreto do tipo $Mg^{++} = Cl^{-}$ (em meq/L); ou seja, não ocorre intemperismo deste mineral. Pode-se observar na Figura 4.15f que a maioria das águas coletadas no Complexo Migmatítico tem concentrações iônicas abaixo de 10 meq/L de Cl^{-} ; somente as águas com concentrações abaixo de 2 meq/L indicam dissolução de bischofita.

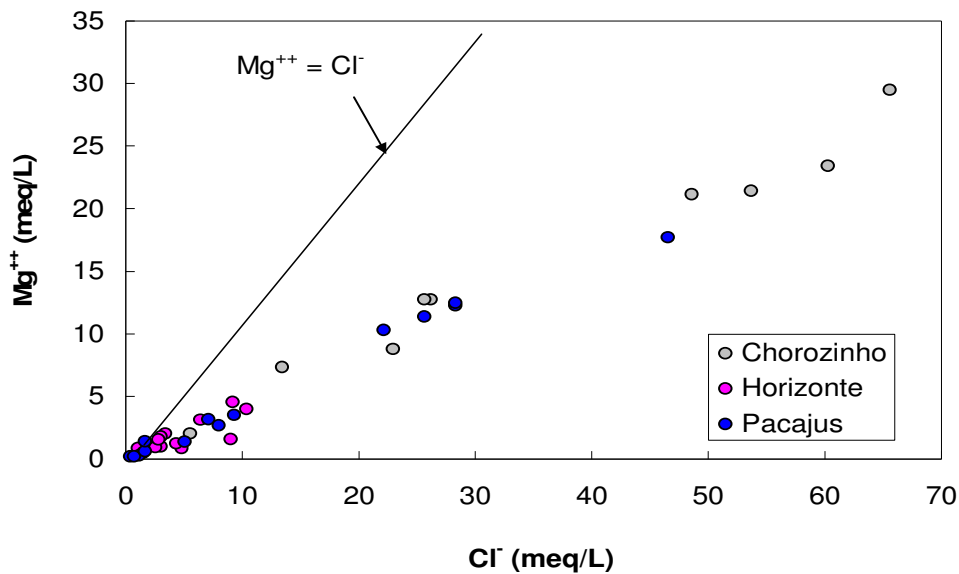


Figura 4.15e – Cl^{-} versus Mg^{++} em amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus.

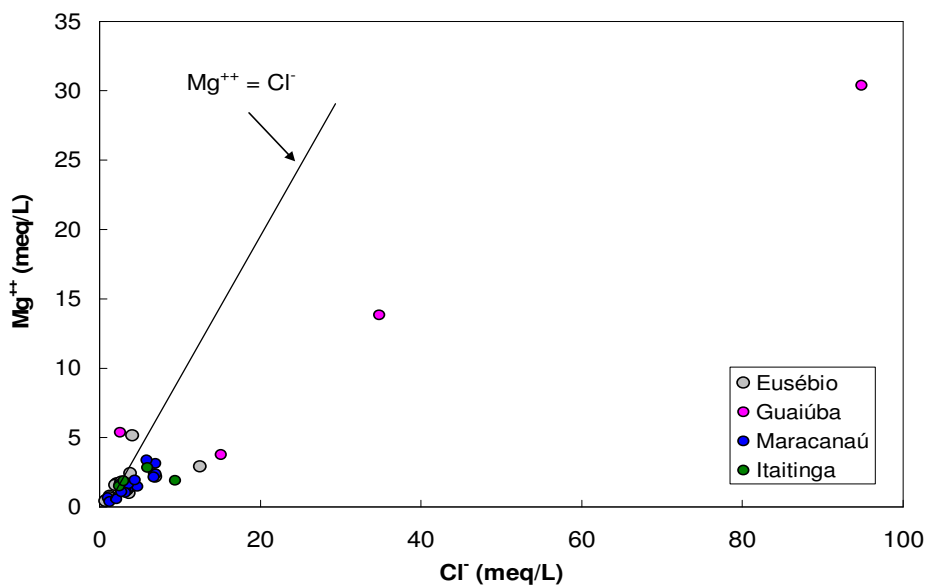


Figura 4.15f – Cl^{-} versus Mg^{++} em amostras dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Maracanaú e Itaitinga.

Na Figura 4.15g estão amostras dos municípios de Pacatuba e Maranguape, estes municípios estão localizados no Complexo Migmatítico, e são regiões serranas. Nestas amostras também não há indício de dissolução de bischofita.

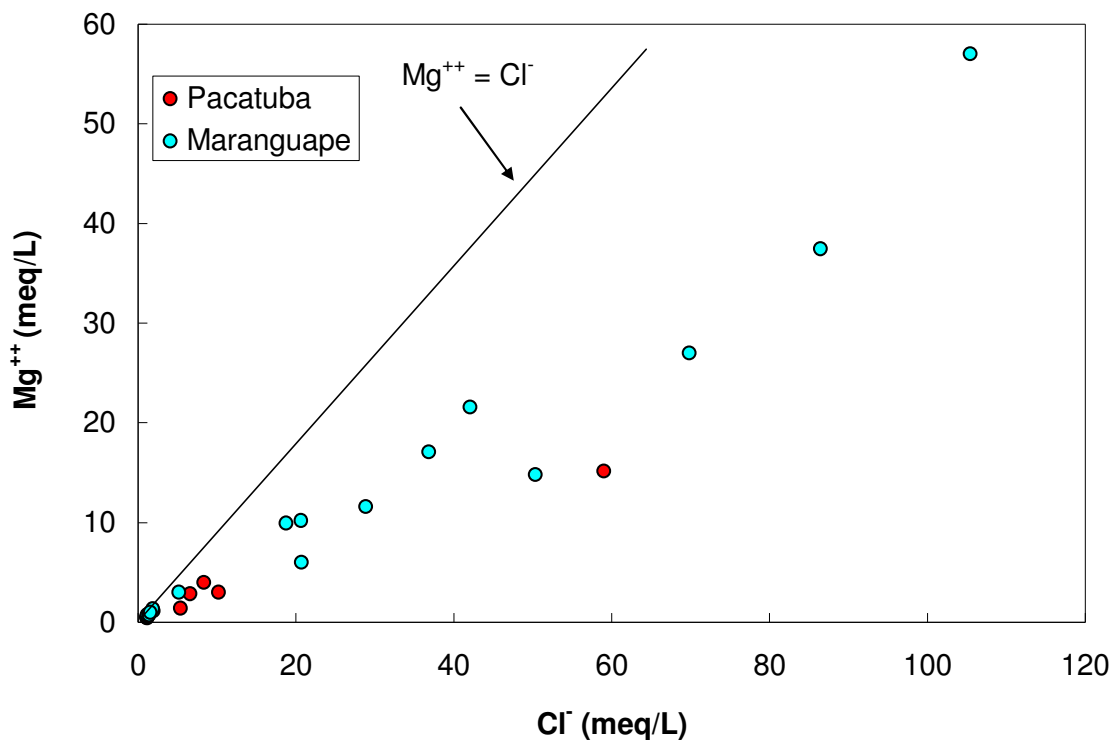


Figura 4.15g – Cl⁻ versus Mg⁺⁺ em amostras dos municípios de Pacatuba e Maranguape.

Nas Figuras 4.16a a 4.16g estão apresentadas as concentrações de cálcio versus concentrações de sódio (em meq/L) em amostras de água coletadas em todas as Formações da RMF. Este tipo de representação gráfica pode indicar a ocorrência de troca entre estes íons quando há uma relação inversa; pode ser observado que em nenhuma das amostras há indício deste processo.

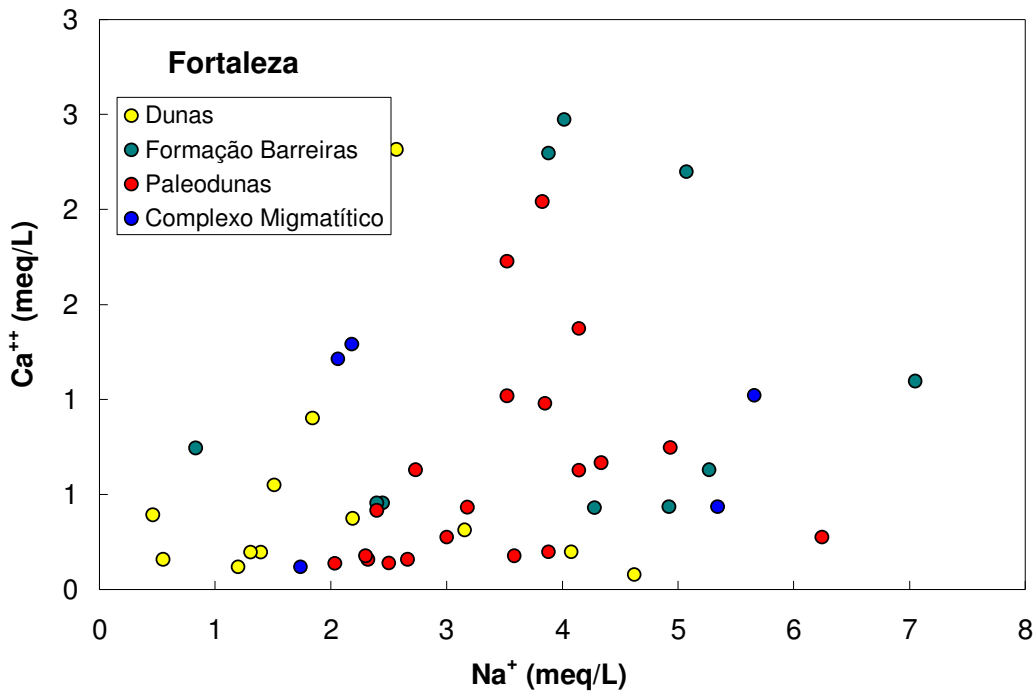


Figura 4.16a – Na⁺ versus Ca⁺⁺ em amostras do município de Fortaleza.

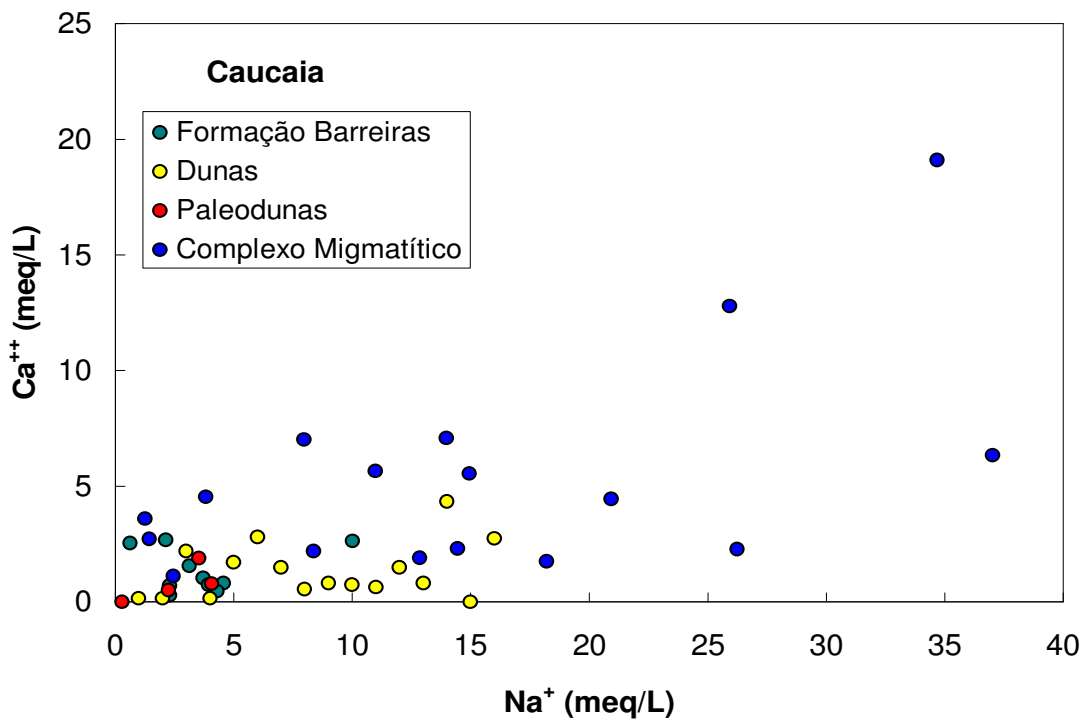


Figura 4.16b – Na⁺ versus Ca⁺⁺ em amostras do município de Caucaia.

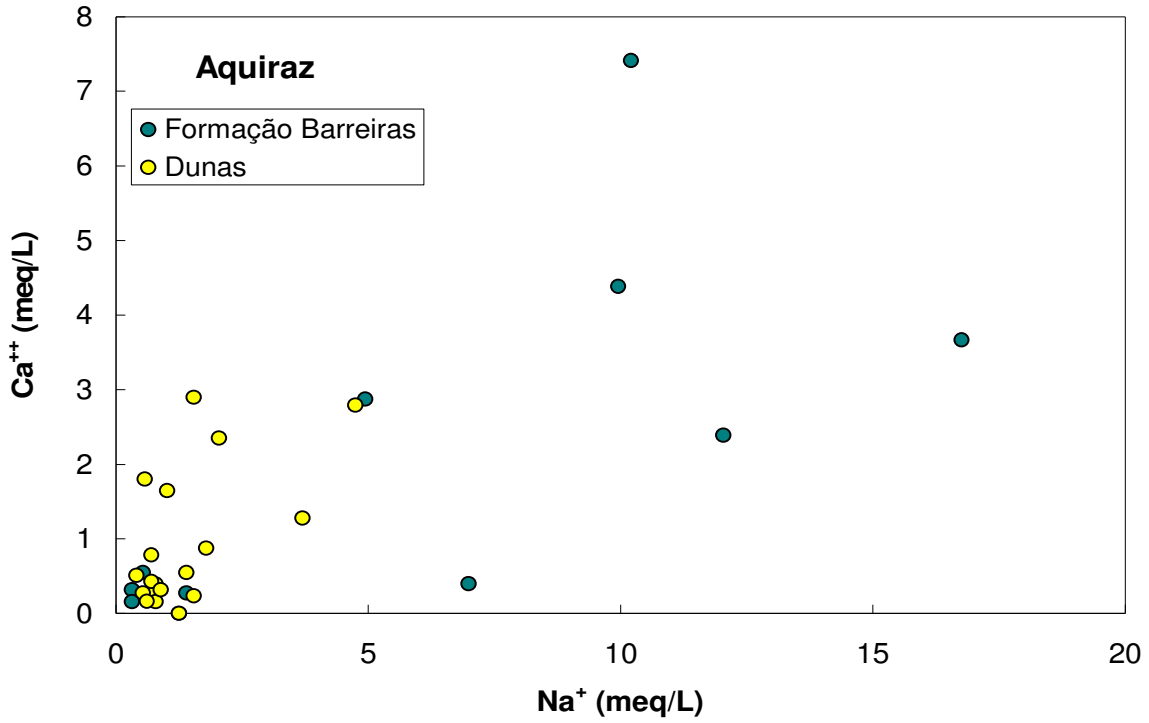


Figura 4.16c – Na⁺ versus Ca⁺⁺ em amostras do município de Aquiraz.

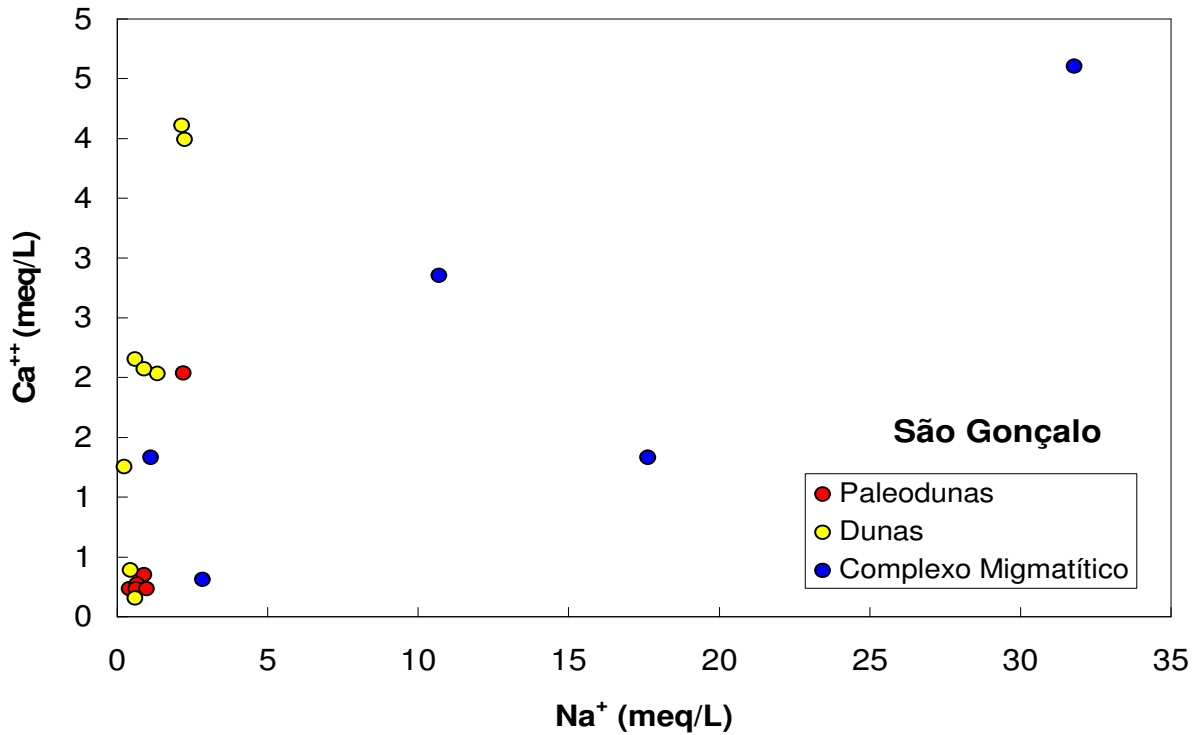


Figura 4.16d – Na⁺ versus Ca⁺⁺ em amostras do município de São Gonçalo.

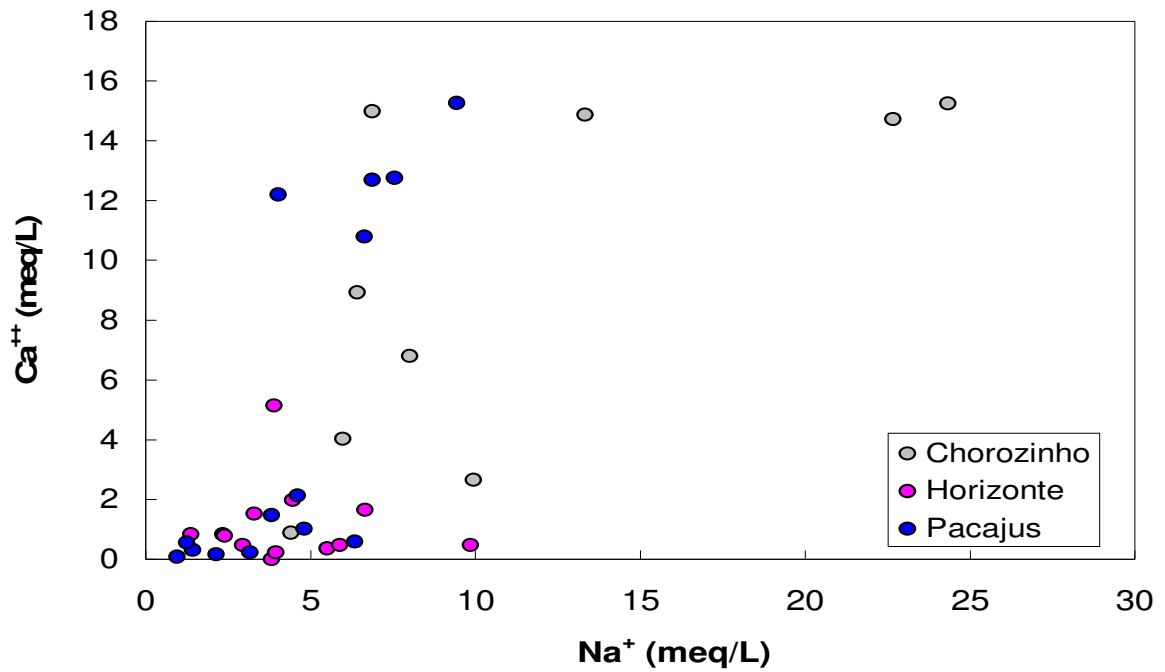


Figura 4.16e – Na^+ versus Ca^{++} em amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus.

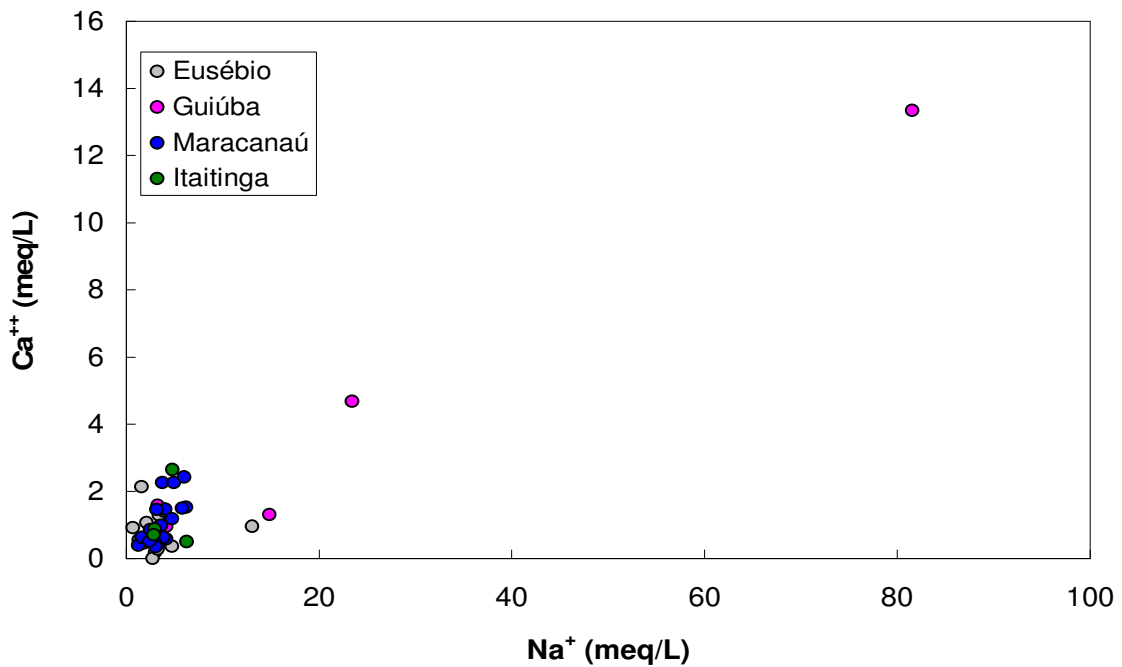


Figura 4.16f – Na^+ versus Ca^{++} em amostras dos municípios de Eusébio, Guiúba, Maracanaú e Itaitinga.

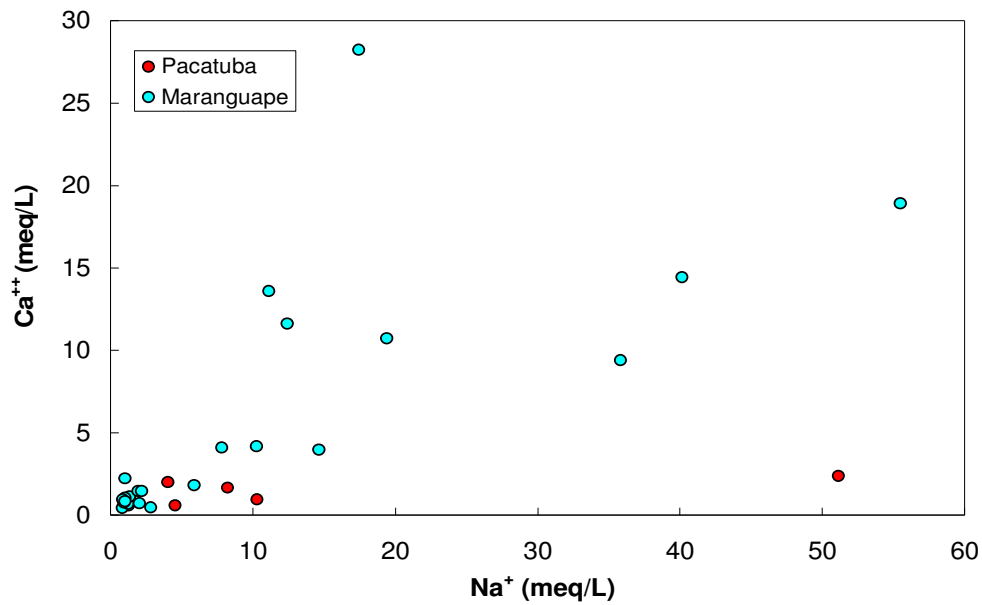


Figura 4.16g – Na⁺ versus Ca⁺⁺ em amostras dos municípios de Pacatuba e Maranguape.

As Figuras 4.17a a 4.17g apresentam as concentrações de sódio versus concentrações de magnésio (em meq/L). Vê-se que o processo de troca entre estes dois íons não é significativo em nenhum dos municípios analisados; o que se observa é uma tendência a um aumento simultâneo dos dois íons.

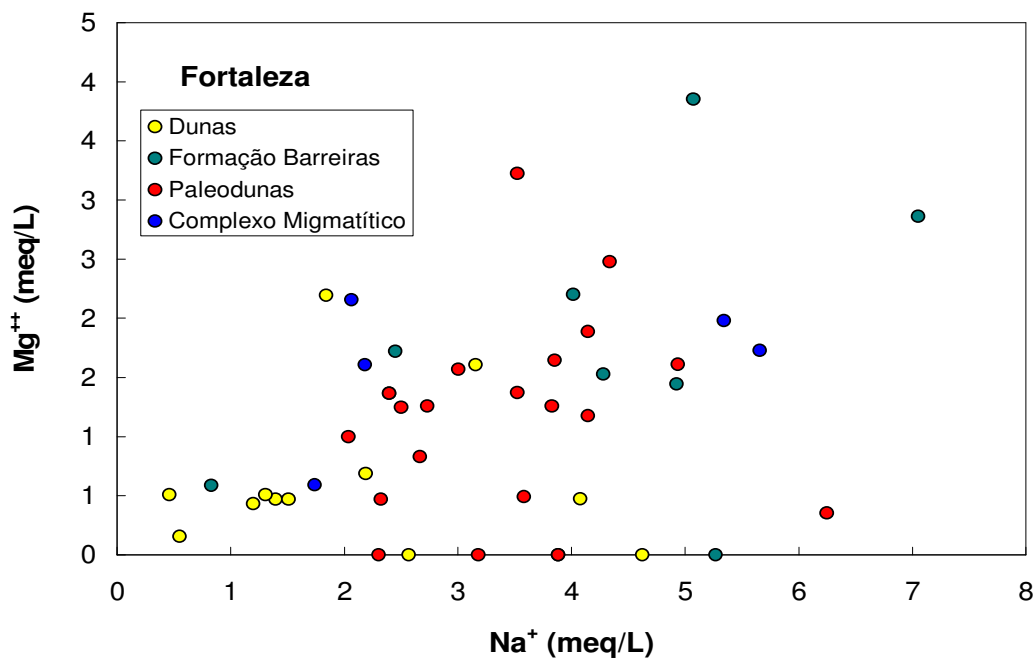


Figura 4.17a – Na⁺ versus Mg⁺⁺ em amostras do município de Fortaleza.

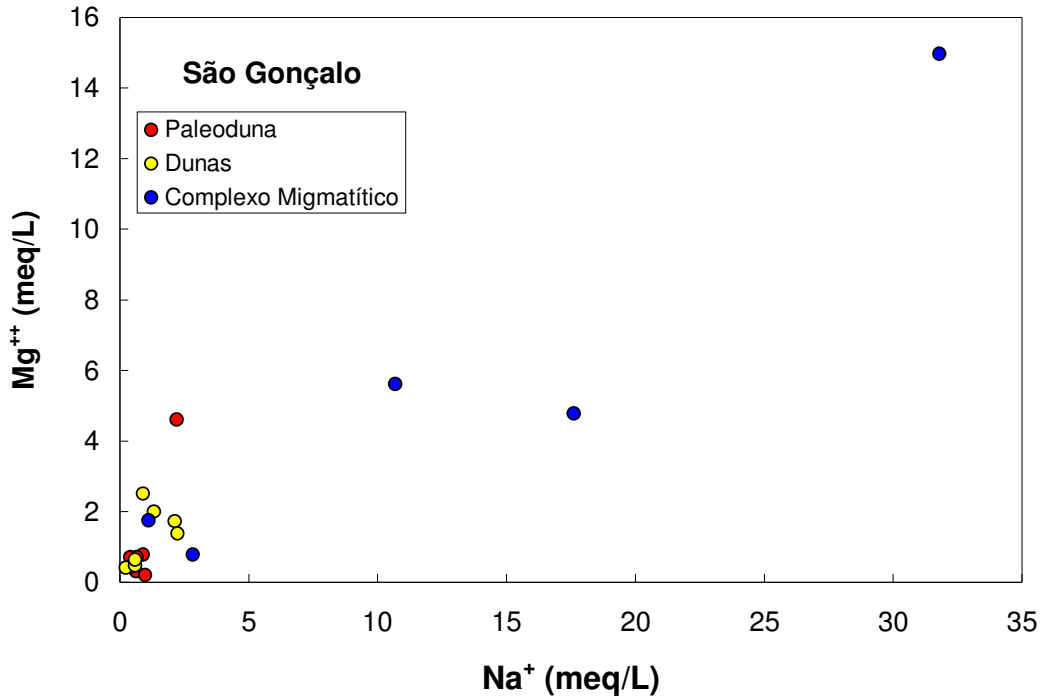


Figura 4.17d – Na⁺ versus Mg⁺⁺ em amostras do município de São Gonçalo.

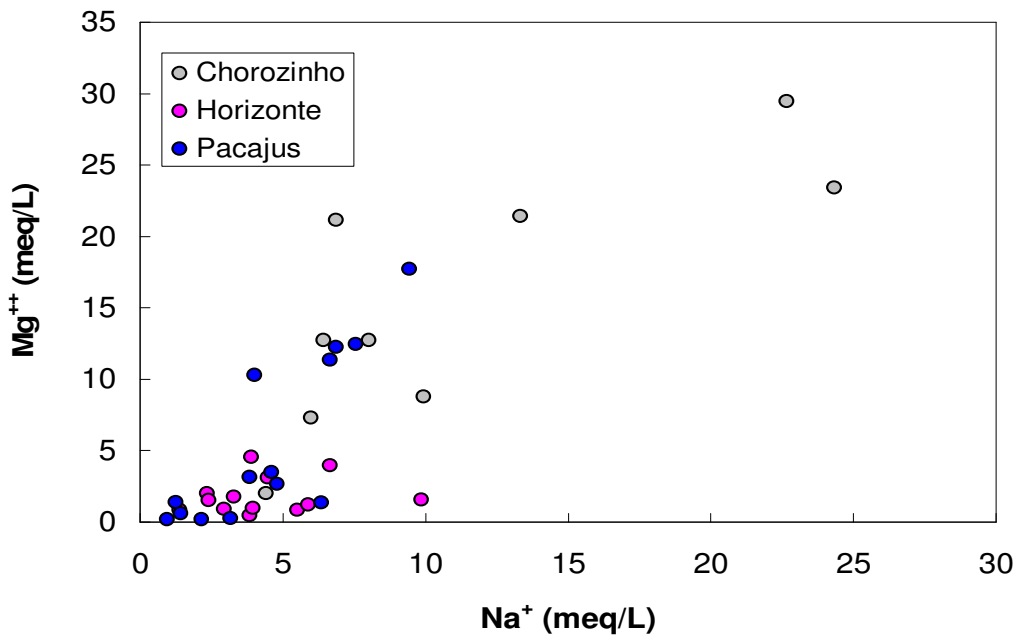


Figura 4.17e – Na⁺ versus Mg⁺⁺ em amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus.

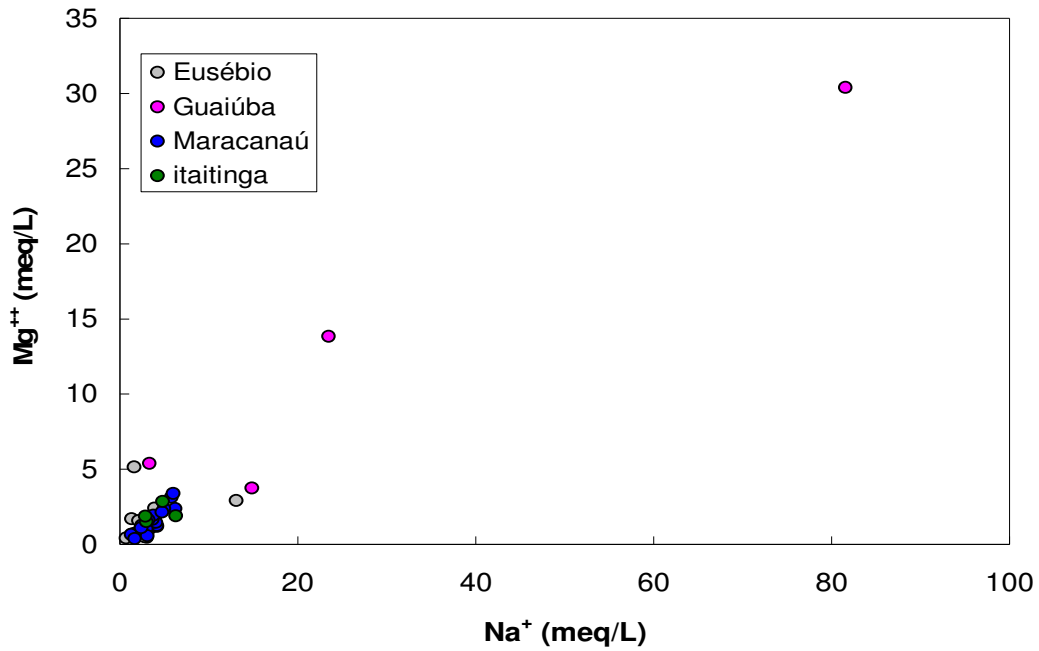


Figura 4.17f – Na⁺ versus Mg⁺⁺ em amostras dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Maracanaú e Itaitinga.

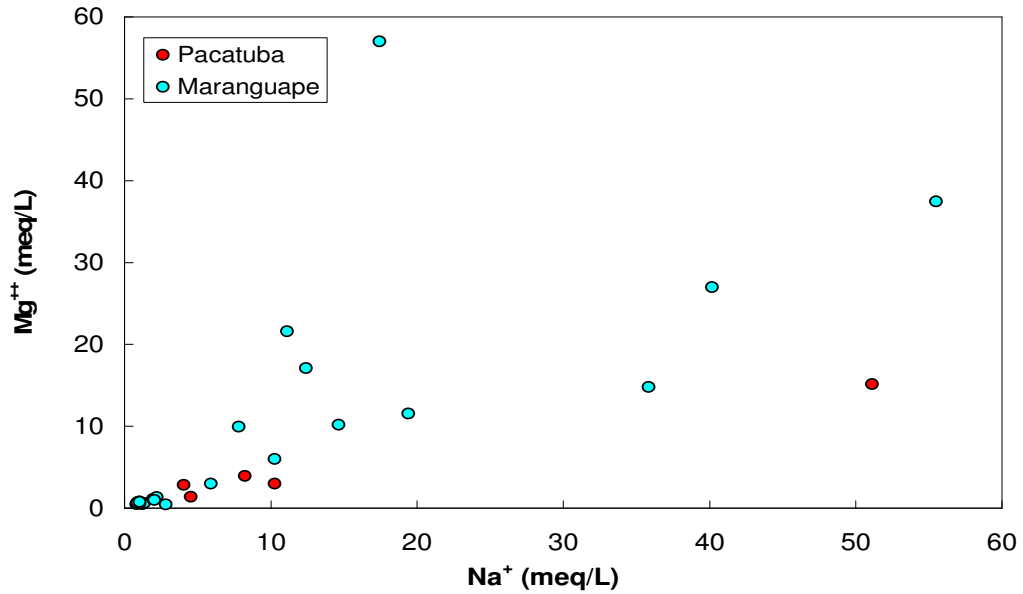


Figura 4.17g – Na⁺ versus Mg⁺⁺ em amostras dos municípios de Pacatuba e Maranguape.

A dissolução de minerais carbonatados é uma fonte importante dos íons cálcio e bicarbonato nas águas subterrâneas. Esta dissolução ocorre com a liberação dos íons Ca^{++} e HCO_3^- na proporção 1:2 (em mol) no caso do mineral calcita; a equação de dissolução é dada por:



Nas águas coletadas em Fortaleza, Figura 4.18a, pode ser observado que, as das amostras coletadas nas Dunas e Paleodunas com concentrações abaixo de 1 meq/L está em torno da reta $\text{Ca}^{++} = \text{HCO}_3^-$ indicando provável dissolução de calcita. As amostras com maiores concentrações não apresentam indícios de dissolução significativa deste mineral.

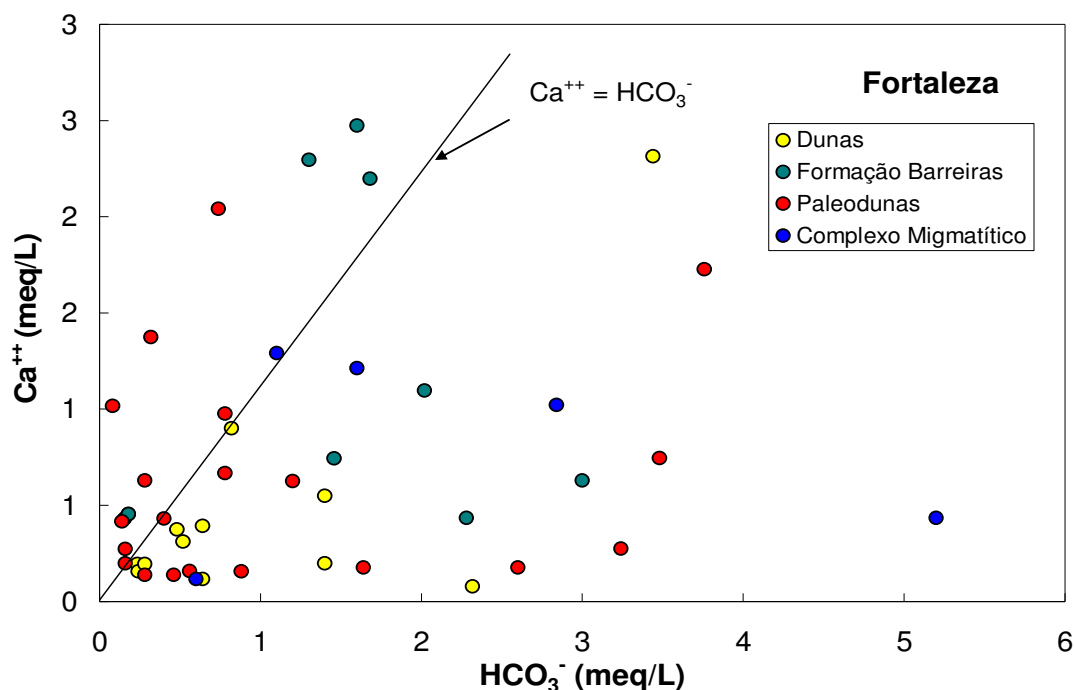


Figura 4.18a – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras do município de Fortaleza.

No gráfico da Figura 4.18b estão as amostras do município de Caucaia. Pode ser observado que as amostras com concentrações até 4 meq/L apresentam boa correlação entre os íons cálcio e bicarbonatos indicando ocorrência de dissolução de calcita. O cálcio proveniente do

Complexo Migmatítico não se correlaciona bem com o bicarbonato, podendo estar associado ao intemperismo dos aluminossilicatos presente nesta Formação.

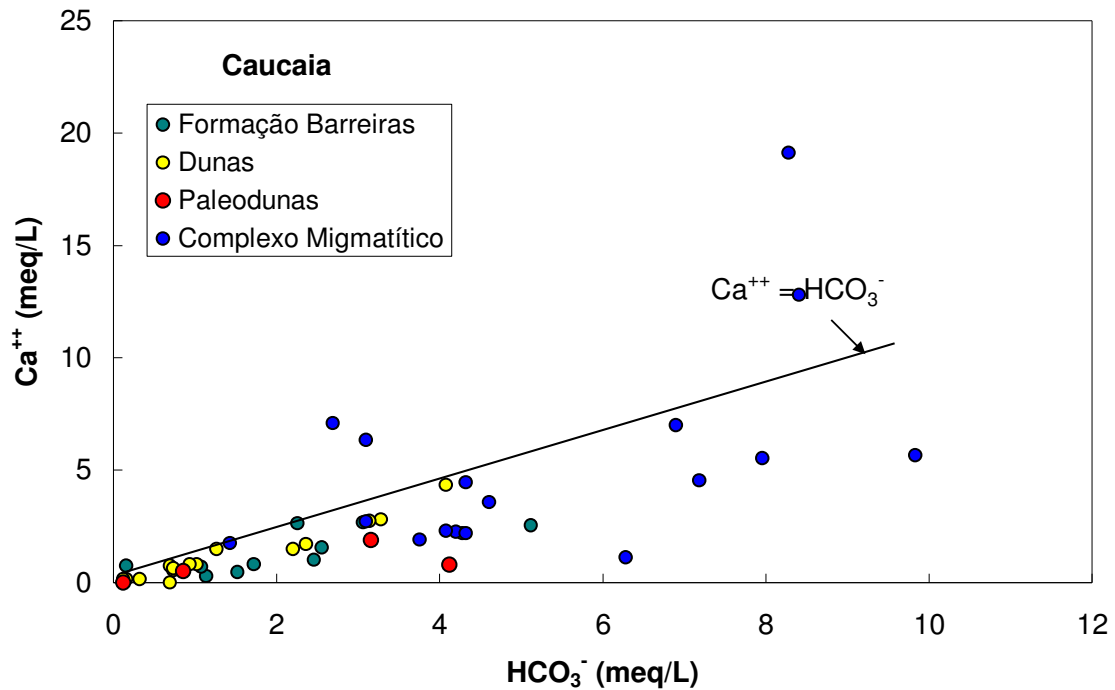


Figura 4.18b – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras do município de Caucaia.

Na Figura 4.18c estão amostras de Aquiraz; vê-se que há uma boa correlação entre cálcio e bicarbonatos nas amostras das Dunas com concentrações abaixo de 1 meq/L. Pode ser observado que devido à heterogeneidade da Formação Barreiras as amostras coletadas nesta Formação estão fora da reta $\text{Ca}^{++} = \text{HCO}_3^-$ indicando que outros processos também ocorrem nas águas desta Formação.

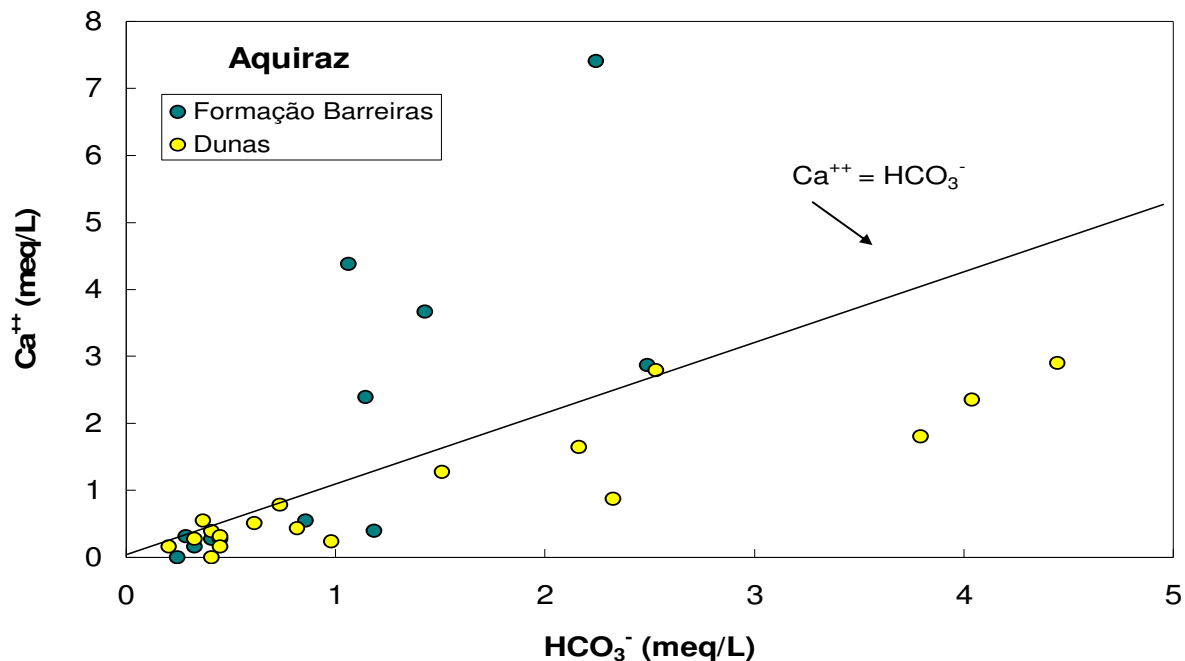


Figura 4.18c – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras do município de Aquiraz.

A Figura 4.18d apresenta a relação entre cálcio e bicarbonatos em amostras do município de São Gonçalo, coletadas das Formações Dunas, Paleodunas e Complexo Migmatítico. Observa-se que somente algumas amostras se aproximam da reta $\text{Ca}^{++} = \text{HCO}_3^-$ indicando que a dissolução de calcita não é o processo dominante nestas águas.

Na Figura 4.18e estão amostras da Formação Barreiras em três municípios, Chorozinho, Horizonte e Pacajus. Nos municípios de Horizonte e Pacajus as amostras com concentrações de cálcio e bicarbonatos até 2 meq/L estão em torno da reta $\text{Ca}^{++} = \text{HCO}_3^-$ indicando a ocorrência de dissolução de calcita. As outras amostras não apresentam boa correlação entre estes íons mostrando assim, o quanto a Formação Barreiras é heterogênea.

A Figura 4.18f apresenta amostras do Complexo Migmatítico. Amostras coletadas em Eusébio, Maracanaú e Itaitinga com concentrações de cálcio e bicarbonato abaixo de 2 meq/L estão em torno da reta $\text{Ca}^{++} = \text{HCO}_3^-$ indicando dissolução de calcita. As águas coletadas em Guaiúba e as com concentrações maiores do que 2 meq/L indicam processos de intemperismo de outros minerais.

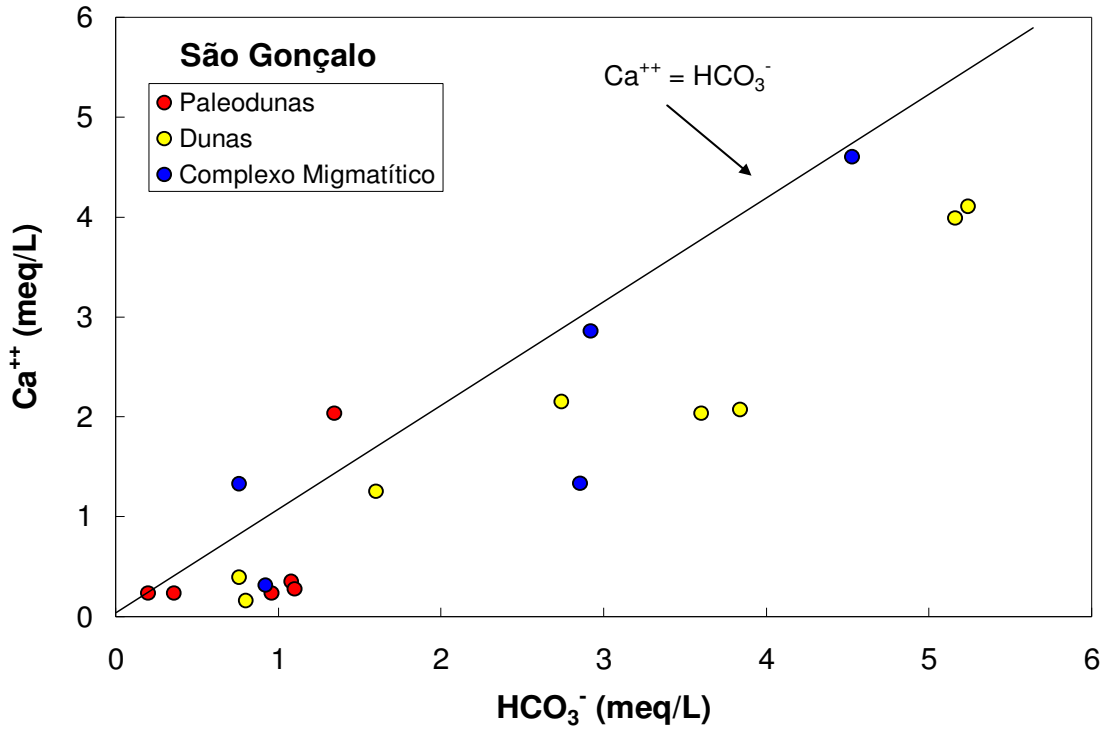


Figura 4.18d – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras do município de São Gonçalo.

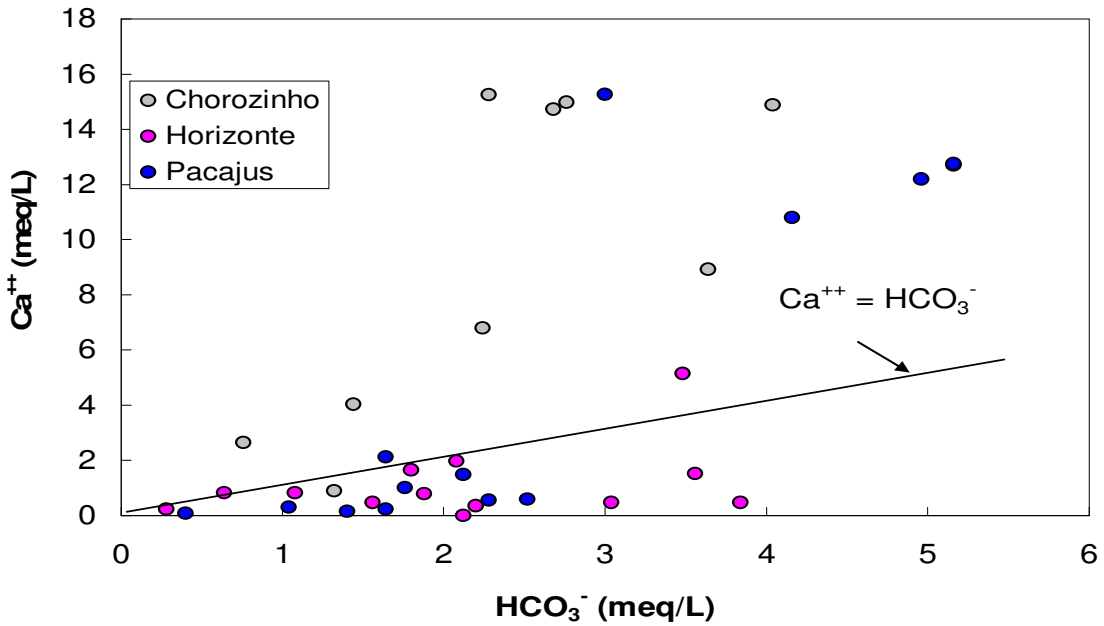


Figura 4.18e – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus.

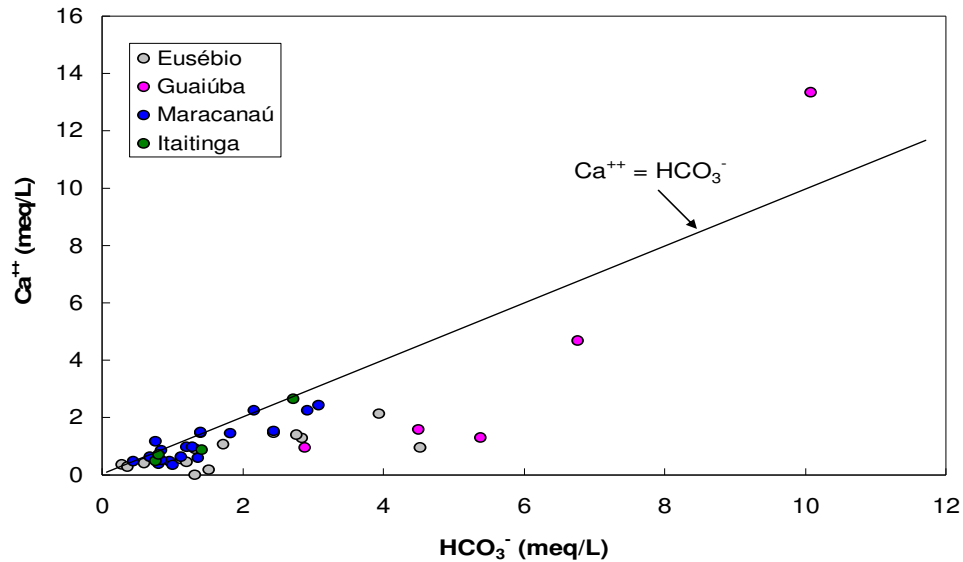


Figura 4.18f – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Maracanaú e Itaitinga.

Nos municípios de Pacatuba e Maranguape (Figura 4.18g) as amostras são do Complexo Migmatítico e de regiões serranas. Por isso, devido ao microclima característico destas regiões, suas águas são hidroquimicamente diferentes. A maioria das amostras com concentrações de cálcio e bicarbonato abaixo de 4 meq/L estão em torno da reta $\text{Ca}^{++} = \text{HCO}_3^-$ indicando dissolução de calcita.

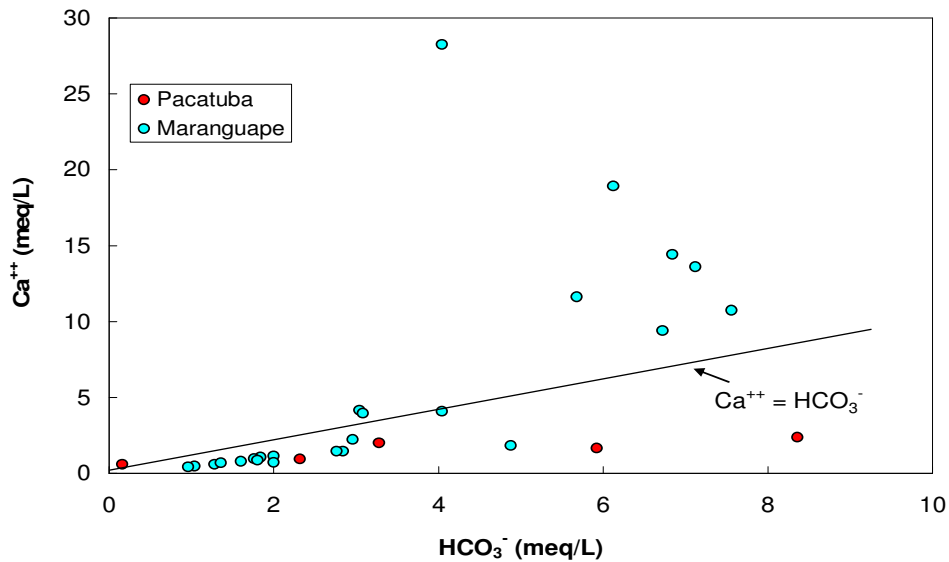


Figura 4.18g – HCO_3^- versus Ca^{++} em amostras dos municípios de Pacatuba e Maranguape.

4.2 - Análise fatorial R-modal

Análise fatorial foi feita utilizando o método do centróide e de rotação Varimax para o conjunto das 250 amostras cada uma delas com 14 parâmetros associados (CE, K^+ , Cl^- , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^- , NO_3^- , Fe^{+2} , NO_2^- , NH_4^+ , pH, HCO_3^- e Al^{+3}). A estrutura que se obtém com este método de rotação inclui fatores dominantes, variáveis e valores de comunalidade que é a proporção da variância total de uma variável explicada pelos fatores totais. Para a interpretação dos resultados, são apresentadas tabelas de valores e gráficos das projeções das cargas dos fatores principais feitos no plano bidimensional.

A análise fatorial das águas do município de Fortaleza, coletadas nas Formações Geológicas Dunas, Paleodunas, Complexo Migmatítico e Formação Barreiras, indicou dois fatores que explicam 50,33% da variância total compostos pelos parâmetros indicados na Tabela 4.1 e na Figura 4.21. Estes fatores são:

Fator 1: CE, K^+ , Cl^- , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^- e NO_3^- .

Fator 2: NO_3^- , pH, HCO_3^- e Al^{+3} .

O Fator 1 representa, principalmente, os aerossóis de origem marinha, compostos por cloreto de sódio e potássio; a presença de sulfato e cálcio, neste fator, indica que as águas estão sendo contaminadas pelo revestimento (cimentação) dos poços uma vez que na área não se encontra fonte significativa de sulfato de cálcio e a presença de nitrato é decorrente de contaminação proveniente, do grande número de fossas sépticas e/ou inexistência de sistemas de esgoto inadequado nos grandes centros urbanos. No Fator 2 é mostrada redução de nitrato e de alumínio. A presença de bicarbonatos relacionada ao pH está ligada à presença de carbonatos.

Na Figura 4.19 está mostrada a projeção dos centróides de cada parâmetro representado graficamente no espaço bidimensional do Fator 1 versus Fator 2.

Tabela 4.1 - Cargas fatoriais após a rotação Varimax de amostras de Fortaleza.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Comunalidade
CE	1,00	0,14	1,00
K^+	0,84	0,01	0,71

Cl ⁻	0,83	-0,09	0,70
Na ⁺	0,72	0,29	0,61
Ca ⁺⁺	0,65	0,13	0,45
Mg ⁺⁺	0,62	-0,05	0,38
SO ₄ ⁼	0,57	0,16	0,35
NO ₃ ⁻	0,52	-0,52	0,54
Fe ⁺²	-0,35	0,04	0,13
NO ₂ ⁻	0,24	0,04	0,06
NH ₄ ⁺	-0,19	-0,15	0,06
pH	0,12	0,97	0,96
HCO ₃ ⁻	0,27	0,88	0,85
Al ⁺³	0,03	-0,49	0,24
Soma dos quadrados das cargas fatoriais	4,63	2,41	7,05
Variância (%)	33,10	17,23	50,33

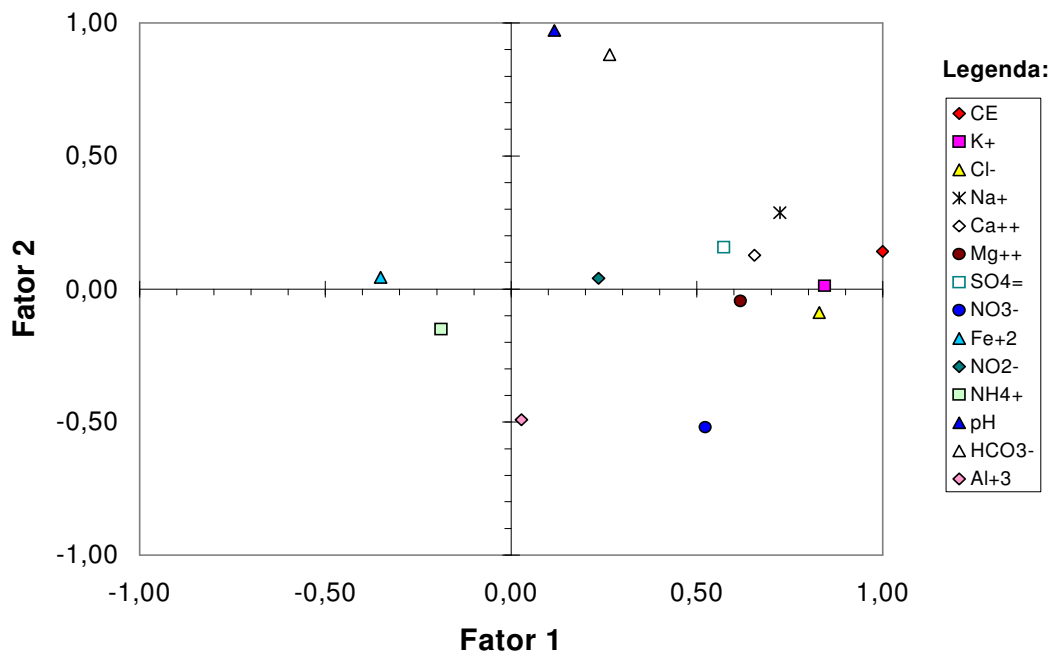


Figura 4.19 – Fator 1 versus Fator 2 das amostras do município de Fortaleza: projeção dos centróides de cada parâmetro.

No município de Caucaia, as amostras foram coletadas nas Formações, Dunas, Paleodunas, Complexo Migmatítico e Barreiras. Três fatores correspondendo a 55,02% da variância total estão apresentados na Tabela 4.2 e Figura 4.20. Estes fatores são:

Fator 1: CE, Cl⁻, Mg⁺⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, K⁺ e HCO₃⁻.

Fator 2: pH, HCO_3^- , Al^{+3} e Ca^{++} .

Fator 3: $\text{SO}_4^{=}$ e $\text{CO}_3^{=}$.

O Fator 1 representa os aerossóis marinhos, compostos, principalmente, por cloreto de sódio; a presença de bicarbonato acompanhado de cálcio e magnésio indica a contribuição das conchas presentes nas Dunas e Paleodunas.

O Fator 2 carrega traços de carbonatos do tipo calcita, indicados pela presença de cálcio e bicarbonatos relacionados ao pH. A presença de alumínio neste fator indica intemperismo de aluminossilicatos, uma vez que no Complexo Migmatítico há associação de gnaisses aluminosos, freqüentemente intercalados por níveis calsilicáticos. O Fator 3 é representado pelos sulfatos e carbonatos.

Tabela 4.2 - Cargas fatoriais após a rotação Varimax de amostras de Caucaia.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comunalidade
CE	0,97	0,18	0,12	0,99
Cl^-	0,97	0,12	0,06	0,96
Mg^{++}	0,91	0,26	-0,01	0,90
Na^+	0,88	0,05	0,31	0,88
Ca^{++}	0,86	0,40	-0,07	0,90
K^+	0,70	-0,21	0,06	0,54
NH_4^+	0,29	0,07	0,12	0,11
NO_3^-	0,26	-0,20	0,15	0,13
NO_2^-	0,24	0,01	0,03	0,06
pH	0,19	0,75	0,25	0,66
HCO_3^-	0,53	0,62	-0,09	0,68
Al^{+3}	0,01	-0,40	-0,05	0,17
$\text{SO}_4^{=}$	0,21	0,02	0,80	0,69
$\text{CO}_3^{=}$	-0,08	0,12	0,75	0,59
Fe^{+2}	-0,06	-0,02	-0,06	0,01
Soma dos quadrados das cargas fatoriais	5,32	1,49	1,45	8,25
Variância (%)	35,43	9,91	9,67	55,02

Na Figura 4.20 está apresentada a projeção do Fator 1 versus Fator 2 no espaço bidimensional. Esta representação é feita através do centróide de cada parâmetro. Vê-se que o bicarbonato é o que melhor representa estes dois fatores.

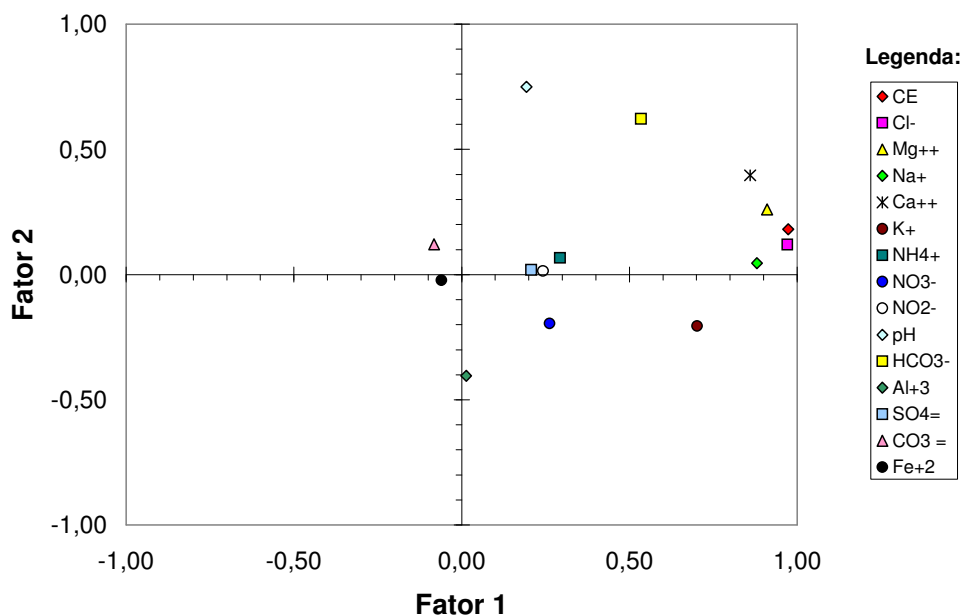


Figura 4.20 – Fator 1 versus Fator 2 das amostras do município de Caucaia: projeção dos centróides de cada parâmetro.

As amostras de água do município de Aquiraz foram coletadas das Formações Dunas e Formação Barreiras. A análise fatorial destas águas resultou em três fatores correspondendo a 69,23% da variância total dos parâmetros indicados na Tabela 4.3 e Figura 4.21. Estes fatores são:

Fator 1: Cl^- , Na^+ , Mg^{++} , K^+ , CE, Ca^{++} , Fe^{+2} e NH_4^+ .

Fator 2: pH, HCO_3^- , Ca^{++} e Al^{+3} .

Fator 3: Al^{+3} , NO_3^- e SO_4^- .

O Fator 1 representa os aerossóis marinho compostos de cloreto de sódio e de potássio e o íon amônia é indicativo de contaminação. O Fator 2 mostra traços de dissolução de carbonatos de cálcio e no Fator 3 a predominância de nitrato é indício de contaminação. Este fator é representado também pelo alumínio e sulfato.

Tabela 4.3 - Cargas fatoriais após a rotação Varimax de amostras de Aquiraz.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comunalidade
Cl^-	0,99	0,07	-0,07	0,99
Na^+	0,98	0,04	-0,01	0,97
Mg^{++}	0,97	0,18	-0,05	0,97

K ⁺	0,95	-0,08	0,28	0,99
CE	0,92	0,06	0,01	0,85
Ca ⁺⁺	0,70	0,50	0,04	0,74
Fe ⁺²	0,63	-0,17	-0,02	0,42
NH ₄ ⁺	0,42	0,04	0,14	0,20
pH	0,06	0,92	-0,02	0,84
HCO ₃ ⁻	0,15	0,82	0,10	0,71
Al ⁺³	0,30	-0,61	0,45	0,66
NO ₃ ⁻	0,03	-0,36	0,78	0,73
SO ₄ ⁼	-0,12	0,05	0,73	0,55
NO ₂ ⁻	-0,06	-0,05	-0,23	0,06
Soma dos quadrados das cargas fatoriais	5,83	2,36	1,51	9,69
Variância (%)	41,64	16,85	10,75	69,23

A projeção dos centróides dos parâmetros analisados está representada no espaço bidimensional na Figura 4.21 pelo Fator 1 versus Fator 2.

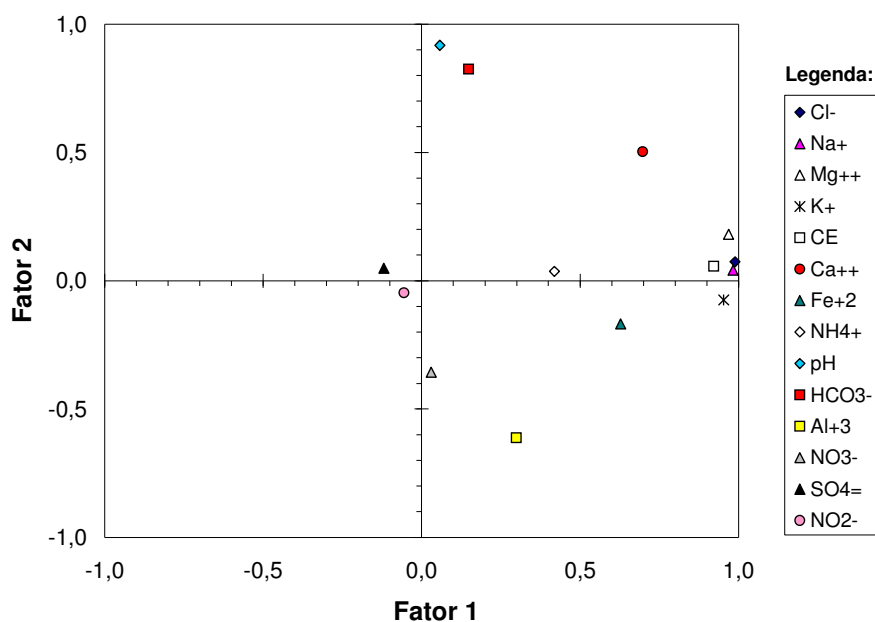


Figura 4.21 – Fator 1 versus Fator 2 das amostras do município de Aquiraz: projeção dos centróides de cada parâmetro.

As águas do município de São Gonçalo foram coletadas das Formações Dunas, Paleodunas e Complexo Migmatítico. A análise fatorial destas águas resultou em quatro fatores que explicam 79,02% da variância total composta pelas variáveis indicadas na Tabela 4.4 e na Figura 4.22. Estes fatores são:

Fator 1: Cl⁻, Na⁺, CE, Mg⁺⁺, K⁺ e Ca⁺⁺.

Fator 2: HCO_3^- , Ca^{++} , pH e $\text{SO}_4^{=}$.

Fator 3: $\text{SO}_4^{=}$, Fe^{+2} e Al^{+3} .

Fator 4: NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ .

O Fator 1 apresenta características de aerossóis marinhos compostos, principalmente, de cloreto de sódio. No Fator 2, a presença de sulfato, cálcio e bicarbonatos relacionados ao pH é indício de dissolução de carbonatos de cálcio e dissolução de sulfato de cálcio. O alumínio no Fator 3 pode estar relacionado a intemperismo de aluminossilicatos provenientes do Complexo Migmatítico. O fator 4, representado pelos íons nitrogenados, é indicativo de poluição, proveniente de fossas sépticas.

Tabela 4.4 - Cargas fatoriais após a rotação Varimax de amostras de São Gonçalo.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Comunalidade
Cl ⁻	0,99	0,11	0,02	0,05	1,00
Na ⁺	0,98	0,12	-0,02	0,06	0,97
CE	0,97	0,20	0,04	0,12	1,00
Mg ⁺⁺	0,94	0,25	0,12	-0,01	0,96
K ⁺	0,91	0,17	0,05	0,25	0,93
HCO_3^-	0,16	1,00	0,10	0,02	1,00
Ca^{++}	0,45	0,84	0,03	0,10	0,92
pH	0,07	0,57	0,34	0,21	0,49
$\text{SO}_4^{=}$	0,28	0,54	0,52	0,11	0,66
Fe^{+2}	-0,05	0,14	0,90	-0,07	0,84
Al^{+3}	0,06	0,08	0,69	0,27	0,56
NO_2^-	0,06	0,12	0,20	0,98	1,00
NO_3^-	0,29	-0,10	0,10	0,54	0,40
NH_4^+	-0,02	0,26	-0,02	0,46	0,28
Soma dos quadrados das cargas fatoriais	5,01	2,60	1,76	1,69	11,06
Variância (%)	35,79	18,60	12,54	12,09	79,02

Na Figura 4.22 estão apresentadas, no espaço bidimensional, as projeções dos centróides dos parâmetros analisadas.

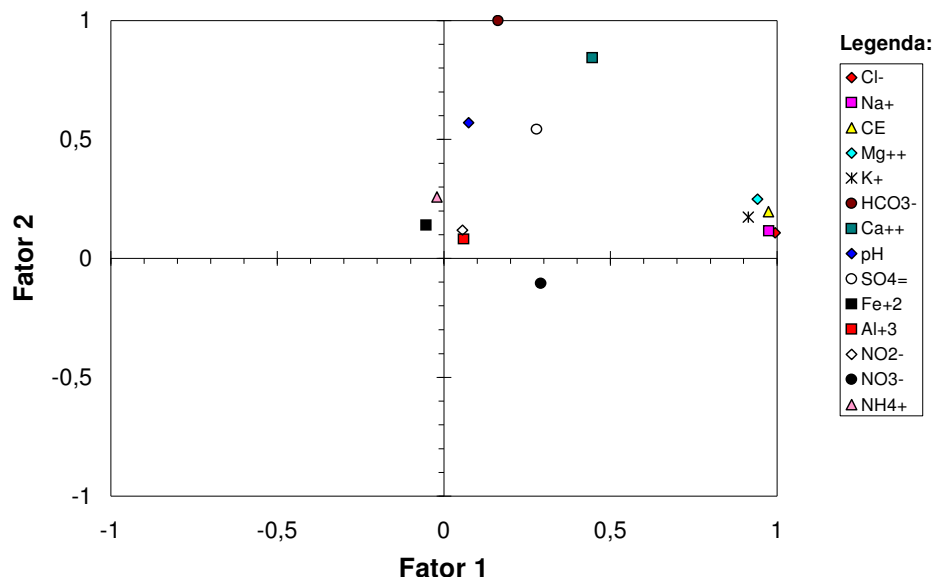


Figura 4.22 – Fator 1 versus Fator 2 das amostras do município de São Gonçalo: projeção dos centróides de cada parâmetro.

A análise fatorial das amostras coletadas nos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus, armazenadas na Formação Barreiras resultou em dois fatores. Estes fatores são responsáveis por 57,42% da variância total das variáveis indicadas na Tabela 4.5 e na Figura 4.23. Estes fatores são:

Fator 1: CE, Cl⁻, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺ e HCO₃⁻.

Fator 2: Al⁺³, NH₄⁺, NO₃⁻ e NO₂⁻.

O Fator 1 representa os aerossóis de origem marinha e a presença de bicarbonato acompanhado de cálcio e magnésio são indícios de dissolução dos carbonatos de cálcio e magnésio. O Fator 2, representado principalmente pelos íons nitrogenados, é indicativo de que as águas estão contaminadas. Esta contaminação pode ser causada pela falta de saneamento nos centros urbanos.

A projeção destes fatores está representada no plano bidimensional da Figura 4.23.

Tabela 4.5 - Cargas fatoriais após a rotação Varimax de amostras dos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Comunalidade
-----------	---------	---------	--------------

CE	0,98	0,21	1,00
Cl ⁻	0,97	0,23	0,99
Mg ⁺⁺	0,97	0,25	1,00
Ca ⁺⁺	0,94	0,10	0,89
Na ⁺	0,76	0,28	0,66
K ⁺	0,74	0,19	0,59
HCO ₃ ⁻	0,53	-0,22	0,33
PH	0,30	-0,03	0,09
SO ₄ ⁼	0,26	-0,15	0,09
Fe ⁺²	-0,23	-0,11	0,06
Al ⁺³	-0,03	0,93	0,86
NH ₄ ⁺	0,21	0,74	0,60
NO ₃ ⁻	0,21	0,66	0,48
NO ₂ ⁻	0,00	0,62	0,39
Soma dos quadrados das cargas fatoriais	5,42	2,62	8,04
Variância (%)	38,73	18,69	57,42

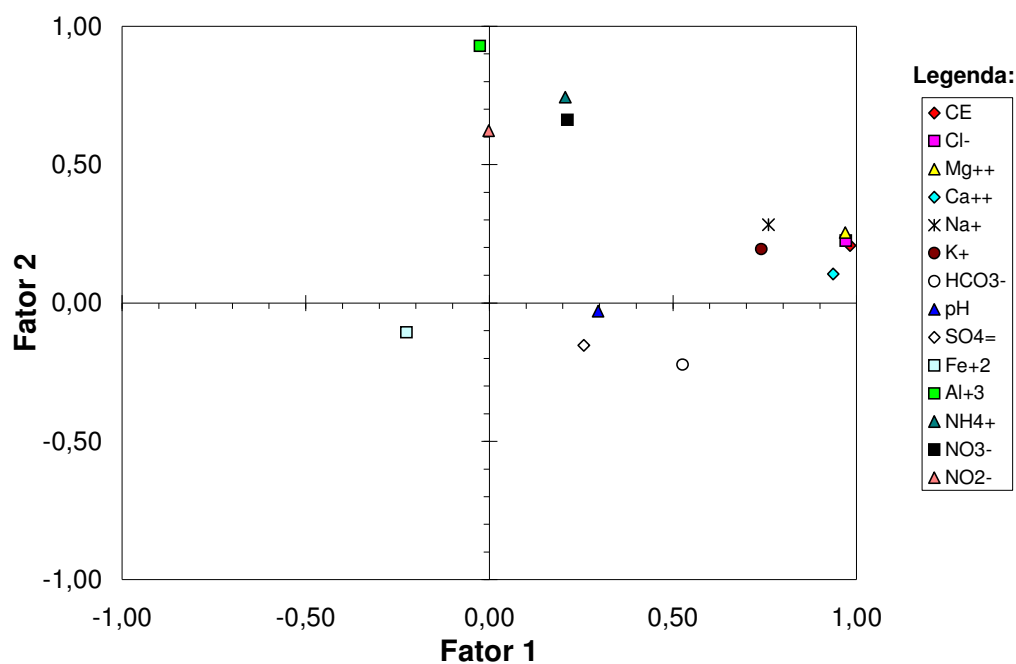


Figura 4.23 – Fator 1 versus Fator 2 das amostras do município de Chorozinho, Horizonte e Pacajus: projeção dos centróides de cada parâmetro.

Os poços dos municípios de Eusébio, Itaitinga, Maracanaú, Pacatuba, Guaiúba e Maranguape estão localizados na Formação Geológica Complexo Migmatítico. A análise fatorial destas águas resultou em três fatores correspondendo a 57,36% da variância total das variáveis da Tabela 4.6 e Figura 4.24. Estes fatores são:

Fator 1: Na⁺, CE, Cl⁻, K⁺ e SO₄⁼.

Fator 2: Ca⁺⁺, HCO₃⁻, Mg⁺⁺, pH e Al⁺³.

Fator 3: SO₄⁼, NO₃⁻ e NO₂⁻.

O Fator 1 representa os aerossóis marinhos compostos de cloreto de sódio e de potássio. O Fator 2 traz traços de dissolução de carbonato de cálcio e magnésio, devido a presença de bicarbonato, cálcio e magnésio relacionados ao pH. No Complexo Migmatítico houve intemperismo dos aluminossilicatos representados pelos íons alumínio e cálcio. O Fator 3 está vinculado a contaminação devido à presença de nitrato e nitrito.

Tabela 4.6 - Cargas fatoriais após a rotação Varimax de amostras dos municípios de Eusébio, Itaitinga, Maracanaú, Pacatuba, Guaiúba e Maranguape.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comunalidade
Na ⁺	0,98	0,03	0,14	0,98
CE	0,93	0,33	-0,13	1,00
Cl ⁻	0,90	0,14	-0,25	0,90
K ⁺	0,77	-0,21	-0,07	0,65
Fe ⁺²	-0,33	-0,05	-0,02	0,11
CO ₃ ⁼	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₄ ⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca ⁺⁺	-0,04	0,97	-0,10	0,95
HCO ₃ ⁻	0,38	0,80	0,42	0,96
Mg ⁺⁺	0,32	0,79	-0,13	0,74
pH	0,01	0,59	0,31	0,45
Al ⁺³	-0,06	-0,54	0,17	0,32
SO ₄ ⁼	0,50	0,02	0,66	0,69
NO ₃ ⁻	0,17	0,27	-0,57	0,42
NO ₂ ⁻	0,34	-0,24	-0,52	0,44
Soma dos quadrados das cargas fatoriais	3,99	3,15	1,46	8,60
Variância (%)	26,62	20,99	9,75	57,36

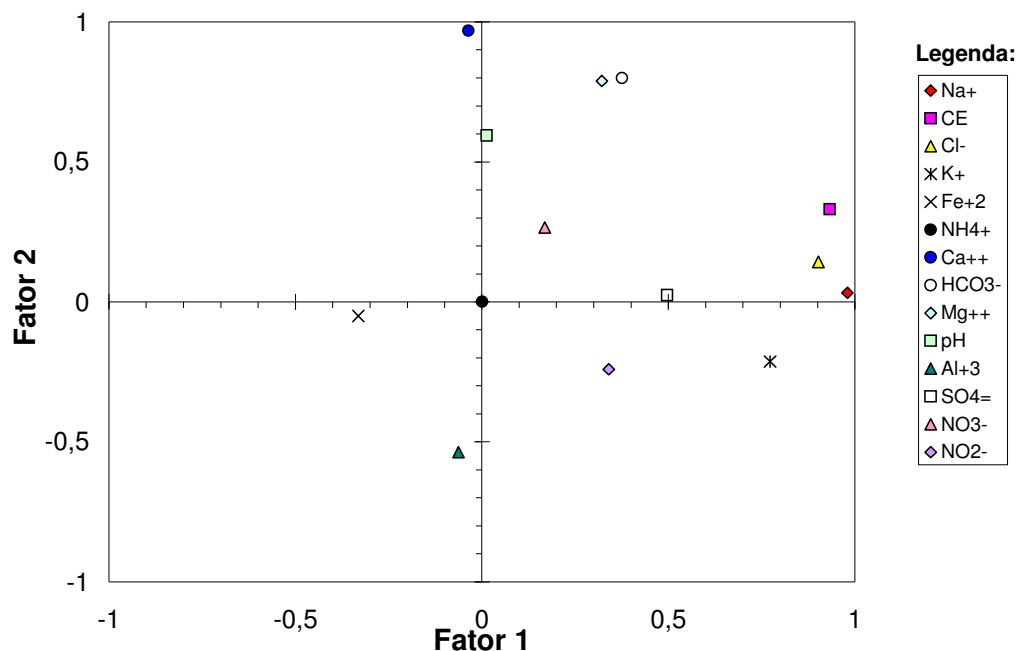


Figura 4.24 – Fator 1 versus Fator 2 das amostras do município de Eusébio, Itaitinga, Maracanaú, Pacatuba, Guaiúba e Maranguape: projeção dos centróides de cada parâmetro.

4.3 - Modelo de Inversão Geoquímica

O Método de Inversão Geoquímica com o aplicativo PHREEQC foi utilizado em amostras de água subterrânea da Região Metropolitana de Fortaleza coletadas das formações geológicas Dunas, Barreiras e Complexo Migmatítico.

As simulações foram feitas em quatro diferentes condições de fluxo: na primeira, o fluxo inicia nas Dunas e finaliza na Formação Barreiras; na segunda, o fluxo inicia nas Dunas e finaliza no Complexo Migmatítico; na terceira, as simulações foram realizadas com amostras da Formação Barreiras e do Complexo Migmatítico e na quarta, foi considerado o fluxo apenas dentro da Formação Barreiras.

As simulações feitas considerando o fluxo partindo das Dunas e finalizando na Formação Barreiras mostraram que a evolução na concentração dos sais é decorrente, principalmente, dos processos de dissolução de CO_2 (g), aerossóis marinhos (NaCl), carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4), siderita (FeCO_3) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e trocas CaX_2 , MgX_2 , NaX .

Na simulação com a amostra F2 foi identificada também a contribuição das argilas representadas pela dissolução da biotita e precipitação de Na-montmorilonita; na simulação com F3 ocorreu também dissolução de siderita e gibbsita; precipitação de carbonato de cálcio foi gerada na simulação com F5 e na amostra F8 não foi observada contribuição dos aerossóis e trocas. Estas diferenças geradas nas simulações com as diferentes amostras indicam a complexidade dos processos geoquímicos e a heterogeneidade da Formação Barreiras.

Tabela 4.7 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F1.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Alcalinidade	Ca	Mg	Na	K	Cl	S(6)	Fe(2)	Al
Inicial	5,83	30,87	6,60	5,01	19,42	4,42	24,86	7,07	0,15	0,02
Final: F1	5,90	64,73	87,82	132,17	228,91	16,10	871,77	1,05	0,10	0,01

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	2.359e-00	2.359e-002
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	-	3.159e-004
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	1.580e-004	-
CO ₂ (g)	CO ₂	1.362e-003	1.362e-003
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-6.729e-005	-6.729e-005
Gibbsita	Al(OH) ₃	-3.702e-007	-3.702e-007
Siderita	FeCO ₃	-8.931e-007	-8.931e-007
CaX ₂	CaX ₂	1.952e-003	1.794e-003
MgX ₂	MgX ₂	5.096e-003	5.254e-003
NaX	NaX	-1.440e-002	-1.440e-002
KX	KX	2.993e-004	2.993e-004

Tabela 4.8 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F2.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Alcalinidade	Ca	Mg	Na	K	Cl	S(6)	Fe(2)	Al
Inicial	5,83	30,87	6,60	5,01	19,42	4,42	24,86	7,07	0,15	0,02
Final: F2	7,14	136,92	148,50	102,83	234,80	16,10	853,80	1,49	0,04	0,01

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	2.301e-002	2.301e-002
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	-	1.602e-004
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	8.009e-005	-
CO ₂ (g)	CO ₂	3.619e-004	3.619e-004
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-6.270e-005	-6.270e-005
Gibbsita	Al(OH) ₃	3.704e-005	3.704e-005
Siderita	FeCO ₃	-1.969e-006	-1.969e-006
CaX ₂	CaX ₂	3.542e-003	3.462e-003
MgX ₂	MgX ₂	3.181e-003	3.261e-003
NaX	NaX	-1.344e-002	-1.344e-002
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	2.993e-004	2.993e-004
Na-Montmorillonita	Na _{0,5} Al _{1,5} Mg _{0,5} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-2.245e-004	-2.245e-004

Tabela 4.9 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F3.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Alcalinidade	Ca	Mg	Na	K	Cl	S(6)	Fe(2)	Al
Inicial	5,83	30,87	6,60	5,01	19,42	4,42	24,86	7,07	0,15	0,02
Final: F3	6,20	69,71	47,90	99,43	276,88	18,21	801,35	3,30	0,90	0,02

(b) Transferência molar das fases. (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	2.057e-002	2.057e-002
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	1.754e-004	1.754e-004
CO ₂ (g)	CO ₂	8.696e-005	-
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-4.384e-005	-4.384e-005
Silvita	KCl	3.533e-004	3.533e-004
Gibbsita	Al(OH) ₃	9.039e-010	-
Siderita	FeCO ₃	1.345e-005	1.345e-005
CaX ₂	CaX ₂	9.136e-004	9.136e-004
MgX ₂	MgX ₂	3.730e-003	3.730e-003
NaX	NaX	-9.287e-003	-9.287e-003

Tabela 4.10 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F4.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Alcalinidade	Ca	Mg	Na	K	Cl	S(6)	Fe(2)	Al
Inicial	5,83	30,87	6,60	5,01	19,42	4,42	24,86	7,07	0,15	0,02
Final: F4	6,51	151,86	57,48	70,57	113,63	9,90	400,67	2,66	0,02	0,1

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.004e-002	1.004e-002
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	5.916e-004	-
CO ₂ (g)	CO ₂	1.061e-003	1.061e-003
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-5.052e-005	-5.052e-005
Magnesita	MgCO ₃	-	1.183e-003
Gibbsita	Al(OH) ₃	2.968e-006	2.968e-006
Siderita	FeCO ₃	-2.328e-006	-2.328e-006
CaX ₂	CaX ₂	7.427e-004	1.334e-003
MgX ₂	MgX ₂	2.124e-003	1.532e-003
NaX	NaX	-5.873e-003	-5.873e-003
KX	KX	1.403e-004	1.403e-004

Tabela 4.11 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F5.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,61	29,21	26,16	38,28	3,06	0,19	0,01	52,09	22,36	116,12
Final: F5	4,84	14,91	27,18	90,63	14,02	0,47	0,2	129,19	23,08	9,76

(b) Transferência molar das fases (S1-Simulação 1).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)
Aerossóis marinhos	NaCl	2.760e-003
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	-1.200e-003
CO ₂ (g)	CO ₂	4.648e-003
Silvita	KCl	1.871e-004
Siderita	FeCO ₃	5.015e-006
Gibbsita	Al(OH) ₃	7.044e-006
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	6.093e-005
CaX ₂	CaX ₂	7.733e-004
NaX	NaX	-1.307e-003
MgX ₂	MgX ₂	-1.197e-004

Tabela 4.12 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F6.

(a) - Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,61	29,21	26,16	38,28	3,06	0,19	0,01	52,09	22,36	116,12
Final: F6	6,73	52,69	41,32	230,03	10,92	0,07	0,00	458,47	4,43	137,9

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.152e-002	1.152e-002
Silvita	KCl	2.013e-004	2.013e-004
Magnesita	MgCO ₃	-	1.400e-004
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	7.000e-005	-
Siderita	FeCO ₃	-2.149e-006	-2.149e-006
Gibbsita	Al(OH) ₃	-3.707e-007	-3.707e-007
Anidrita	CaSO ₄	-1.957e-004	-1.957e-004
CaX ₂	CaX ₂	8.000e-004	8.700e-004
MgX ₂	MgX ₂	6.840e-004	6.140e-004
NaX	NaX	-2.968e-003	-2.968e-003

Tabela 4.13 – Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Barreiras. Simulação com amostra F7.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,61	29,21	26,16	38,28	3,06	0,19	0,01	52,09	22,36	116,12
Final: F7	6,88	53,48	59,48	49,16	17,16	0,21	0,00	552,69	4,8	186,71

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.424e-003	1.424e-003
Silvita	KCl	7.073e-003	7.073e-003
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	3.562e-004	3.562e-004
Gibbsita	Al(OH) ₃	-3.707e-007	-3.707e-007
Siderita	FeCO ₃	3.606e-007	-
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-1.919e-004	-1.919e-004
CaX ₂	CaX ₂	9.971e-004	9.971e-004
MgX ₂	MgX ₂	2.359e-003	2.359e-003
KX	KX	-6.712e-003	-6.712e-003

As simulações considerando o caminho de fluxo partindo das Dunas e finalizando no Complexo Migmatítico mostraram que os aluminossilicatos do Complexo Migmatítico contribuem de forma significativa para a evolução dos sais. Os processos gerados através dessas simulações foram dissolução de carbonato de cálcio, de sulfato de cálcio e de biotita; precipitação de siderita, Ca-montmorilonita, K-feldspato, magnesita e contribuição de aerossóis marinhos. Nas amostras F3, F4 e F8 ocorreram também trocas dos tipos MgX₂, NaX e KX.

Tabela 4.14 - Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F1.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,26	14,14	15,57	74,90	9,47	0,63	0,09	117,80	28,44	37,44
Final: F1	5,95	25,87	19,53	50,18	12,5	0,30	0,00	101,51	38,87	67,12

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	-1.364e-003	-1.364e-003
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	8.570e-005	-
Siderita	FeCO ₃	-1.093e-005	-1.093e-005
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	1.684e-004	1.684e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	2.032e-004	2.276e-004
Ca-Montmorilonita	Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-3.015e-006	-3.015e-006
K-feldspato	KAlSi ₃ O ₈	-1.995e-004	-2.239e-004

Tabela 4.15 - Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F2.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,26	14,14	15,57	74,90	9,47	0,63	0,09	117,80	28,44	37,44
Final: F2	5,92	18,03	26,67	42,38	5,92	0,09	0,00	81,80	59,85	50,03

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	-2.647e-004	-
CO ₂ (g)	CO ₂	5.287e+001	5.287e+001
Siderita	FeCO ₃	-6.089e-006	-6.089e-006
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	2.576e-004	2.576e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1.762e+001	1.762e+001
Magnesita	MgCO ₃	-5.287e+001	-5.287e+00
K-feldspato	KAlSi ₃ O ₈	-1.762e+001	-1.762e+001
Ca-montmorilonita	Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	-2.058e-006	-2.058e-006

Tabela 4.16 - Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F3.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,26	14,14	15,57	74,90	9,47	0,63	0,09	117,80	28,44	37,44
Final: F3	5,95	25,87	19,53	50,18	12,5	0,30	0,00	101,51	38,87	67,12

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	-7.493e-004	-7.493e-004
Siderita	FeCO ₃	-5.909e-006	-5.909e-006
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	1.896e-004	1.896e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1.694e-003	1.693e-003
Ca-montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-3.015e-006	-3.015e-006
Magnesita	MgCO ₃	-4.786e-003	-4.786e-003
K-feldspato	KAlSi ₃ O ₈	-1.691e-003	-1.689e-003
MgX ₂	MgX ₂	-3.693e-005	-
KX	KX	7.386e-005	-

Tabela 4.17 - Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F4.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,26	14,14	15,57	74,90	9,47	0,63	0,09	117,80	28,44	37,44
Final: F4	6,76	46,4	0,00	59,07	14,02	0,45	0,03	105,87	57,12	209,9

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	-6.873e-003	-6.876e-003
Siderita	FeCO ₃	-3.220e-006	-
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	6.112e-005	6.112e-005
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	8.514e-003	8.517e-003
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1.946e-003	1.946e-003
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-2.903e-003	-2.903e-003
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.408e-003	2.408e-003
MgX ₂	MgX ₂	5.219e-004	5.251e-004
KX	KX	-1.779e-003	-1.785e-003
NaX	NaX	7.352e-004	7.352e-004

Tabela 4.18 - Sistema de fluxo nos aquíferos Dunas/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F5.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,69	21,62	11,09	15,42	4,51	2,65	0,03	21,02	7,46	116,07
Final: F5	6,91	26,66	58,11	405,02	22,5	0,16	0,01	760,55	6,64	46,37

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	2.260e-002	2.265e-002
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	2.237e-004	1.831e-004
Silvita	KCl	6.609e-005	-
Siderita	FeCO ₃	-4.459e-005	-4.459e-005
Magnesita	MgCO ₃	-2.062e-003	-2.294e-003
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	4.880e-004	5.552e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3.947e-004	4.490e-004
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-5.886e-004	-6.696e-004
MgX ₂	MgX ₂	2.815e-003	2.842e-003
NaX	NaX	-5.630e-003	-5.685e-003

Para o fluxo que inicia no aquífero Barreiras e finaliza no Complexo Migmatítico, as simulações mostraram que os principais processos responsáveis pela concentração dos sais são dissolução de sulfato de cálcio, caulinita e biotita e contribuição dos aerossóis marinhos; precipitação de siderita, gibbsita e Ca-montmorilonita e trocas dos tipos CaX₂ e KX. Ocorreram também, dissolução de siderita nas simulações com as amostras F1 e F2; dissolução de carbonato de cálcio nas amostras F2, F4 e F5; o sulfato de cálcio precipitou na simulação com a amostra F4 e a siderita dissolveu na amostra F5. Nestas simulações se observa a contribuição das argilas da Formação Barreiras e dos aluminossilicatos do Complexo Migmatítico na evolução salina das águas.

Tabela 4.19 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F1.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,42	0,00	5,34	24,56	5,88	0,18	0,01	34,0	1,4	42,32
Final: F1	6,67	46,31	65,48	332,3	7,88	0,09	0,00	558,51	51,43	248,95

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.332e-002
Silvita	KCl	2.051e-003
Siderita	FeCO ₃	-1.609e-006
Gibbsita	Al(OH) ₃	-4.659e-003
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	5.215e-004
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	7.403e-003
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	8.257e-004
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-4.709e-003
CaX ₂	CaX ₂	1.412e-003
KX	KX	-2.825e-003

Tabela 4.20 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F2.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,42	0,00	5,34	24,56	5,88	0,18	0,01	34,0	1,4	42,32
Final: F2	7,67	382,98	549,23	797,24	19,28	0,03	0,00	3035,41	36,02	505,37

(b) Transferência molar das fases: S1-Simulação 1; S2-Simulação 2.

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	3.369e-002	3.369e-002
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	2.493e-003	-
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	-	1.246e-003
Silvita	KCl	5.450e-002	5.450e-002
Siderita	FeCO ₃	-2.677e-006	-2.678e-006
Gibbsita	Al(OH) ₃	-1.805e-001	-1.696e-001
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	3.624e-004	3.624e-004
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.565e-001	2.410e-001
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	7.498e-003	7.082e-003
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-1.459e-001	-1.371e-001
CaX ₂	CaX ₂	3.083e-002	3.062e-002
KX	KX	-6.166e-002	-6.124e-002

Tabela 4.21 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F3.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	5,42	0,00	5,34	24,56	5,88	0,18	0,01	34,0	1,4	42,32
Final: F3	6,48	127,14	172,27	851,3	29,08	0,04	0,01	1834,19	25,84	189,2

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	4.255e-002	4.216e-002
Siderita	FeCO ₃	-2.505e-006	-2.505e-006
Gibbsita	Al(OH) ₃	-1.477e-003	-
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	2.553e-004	2.553e-004
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.760e-003	6.699e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	5.957e-004	5.408e-004
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-1.991e-003	-8.071e-004
Bischofita	MgCl ₂	5.102e-003	5.267e-003
CaX ₂	CaX ₂	3.256e-003	3.060e-003
NaX	NaX	-6.511e-003	-6.121e-003

Tabela 4.22 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F4.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	4,89	8,32	16,6	55,1	7,88	0,06	0,05	95,7	14,51	8,54
Final: F4	7,57	34,6	39,17	81,0	8,89	0,01	0,00	151,53	7,54	229,42

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.401e-003
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	8.321e-004
Siderita	FeCO ₃	-8.954e-007
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-1.028e-004
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-6.491e-004
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	5.374e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4.358e-004
CaX ₂	CaX ₂	2.050e-004
KX	KX	-4.099e-004

Tabela 4.23 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras/Complexo Migmatítico. Simulação com amostra F5.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	4,89	8,32	16,6	55,1	7,88	0,06	0,05	95,7	14,51	8,54
Final: F5	6,87	8,71	24,06	122,84	9,9	2,03	0,02	118,1	46,73	317,29

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Calcita	CaCO ₃	2.277e-003	2.277e-003
Siderita	FeCO ₃	3.530e-005	3.530e-005
Gesso	CaSO ₄	2.607e-004	-
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-1.366e-004	-1.366e-004
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1.126e-004	1.126e-004
Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	9.210e-005	9.210e-005
Anidrita	CaSO ₄	-	2.607e-004
CaX ₂	CaX ₂	-2.432e-003	-2.432e-003
MgX ₂	MgX ₂	3.162e-004	3.162e-004
NaX	NaX	4.231e-003	4.231e-003

Nas simulações considerando o sistema de fluxo apenas dentro do aquífero Barreiras foi observada, principalmente, a ocorrência de dissolução dos aerossóis marinhos, carbonato de cálcio, silvita, siderita; precipitação de gibbsita e trocas dos tipos MgX₂ e CaX₂. Na simulação com a amostra F4 ocorreu também, dissolução de Ca-montmorilonita e a simulação com a amostra F5 gerou precipitação de silvita e sulfato de cálcio. Estas diferenças observadas reforçam a heterogeneidade do aquífero Barreiras.

Tabela 4.24 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras. Simulação com amostra F1.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,33	5,5	6,45	52,7	3,9	0,03	0,00	45,65	7,14	69,56
Final: F1	6,73	52,69	41,32	230,03	10,92	0,07	0,00	458,47	4,43	137,9

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.207e-002	1.207e-002
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	-	5.698e-004
Carbonato de cálcio e magnésio	CaMg(CO ₃) ₂	2.849e-004	-
Silvita	KCl	1.798e-004	1.798e-004
Siderita	FeCO ₃	7.173e-007	7.173e-007
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-2.818e-005	-2.818e-005
MgX ₂	MgX ₂	1.151e-003	1.436e-003
CaX ₂	CaX ₂	9.219e-004	6.369e-004
NaX	NaX	-4.146e-003	-4.146e-003

Tabela 4.25 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras. Simulação com amostra F2.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,33	5,5	6,45	52,7	3,9	0,03	0,00	45,65	7,14	69,56
Final: F2	6,88	53,48	59,48	49,16	17,16	0,21	0,0	552,69	4,8	186,71

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	8.076e-004	8.076e-004
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	6.480e-004	6.320e-004
Bischofite	MgCl ₂	3.969e-003	3.961e-003
Silvita	KCl	4.801e-004	4.801e-004
Siderita	FeCO ₃	3.226e-006	3.226e-006
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-2.433e-005	-
MgX ₂	MgX ₂	-1.159e-003	-9.937e-004
CaX ₂	CaX ₂	-1.002e-003	9.937e-004

Tabela 4.26 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras. Simulação com amostra F3.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	6,33	5,5	6,45	52,7	3,9	0,03	0,00	45,65	7,14	69,56
Final: F3	6,52	16,48	19,07	104,82	7,88	0,1	0,00	169,01	6,74	104,95

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	2.452e-003	2.452e-003
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	2.783e-004	2.741e-004
Silvita	KCl	1.141e-003	1.141e-003
Siderita	FeCO ₃	1.254e-006	1.254e-006
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-4.148e-006	-
MgX ₂	MgX ₂	5.194e-004	5.194e-004
KX	NaX	-1.039e-003	-1.039e-003

Tabela 4.27 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras. Simulação com amostra F4.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	4,92	3,93	0,00	89,25	11,95	0,01	0,18	131,13	2,75	9,76
Final: F4	4,86	27,52	22,93	95,24	16,1	0,02	0,1	112,67	25,59	19,53

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)
Aerossóis marinhos	NaCl	4.333e-004
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	8.160e-003
Siderita	FeCO ₃	1.792e-007
Gibbsita	Al(OH) ₃	-6.519e-002
Sulfat	CaSO ₄	3.231e-004
Ca-Montmorilonita	Ca _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	-4.865e-002
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	8.927e-002
CaX ₂	CaX ₂	-8.725e-005
NaX	NaX	-1.109e-003
MgX ₂	MgX ₂	6.416e-004

Tabela 4.28 - Sistema de fluxo nos aquíferos Barreiras. Simulação com amostra F5.

(a) Concentrações iônicas.

Amostra	pH	Concentração (mg/L)								
		Ca	Mg	Na	K	Fe(2)	Al	Cl	S(6)	Alcalinidade
Inicial	4,92	3,93	0,00	89,25	11,95	0,01	0,18	131,13	2,75	9,76
Final: F5	4,84	8,62	18,57	98,37	3,55	0,07	0,03	163,59	1,13	9,62

(b) Transferência molar das fases (S1: Simulação 1; S2: Simulação 2).

Fases	Fórmula Química	Fração molar (S1)	Fração molar (S2)
Aerossóis marinhos	NaCl	1.758e-003	1.758e-003
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	2.820e-006	-
Silvita	KCl	-2.149e-004	-2.149e-004
Siderita	FeCO ₃	1.075e-006	1.075e-006
Gibbsita	Al(OH) ₃	-5.561e-006	-5.561e-006
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	-1.687e-005	-1.687e-005
CaX ₂	CaX ₂	1.311e-004	1.339e-004
MgX ₂	MgX ₂	6.763e-004	6.735e-004
NaX	NaX	-1.615e-003	-1.615e-00

5. CONCLUSÕES

As concentrações dos íons dissolvidos na água a caracterizam quanto ao uso adequado e são dependentes do sistema de armazenamento, principalmente das rochas do aquífero. A interpretação dos resultados das análises hidroquímicas é feita por metodologias desenvolvidas com este objetivo, com base nos primeiros trabalhos em representações gráficas.

O diagrama de Piper classifica as águas quanto a predominância dos íons mais abundantes. No município de Fortaleza, elas são dos tipos cloretada sódica e cloretada mista ou bicarbonatada sódica e bicarbonatada mista em todas as quatro Formações aquíferas. No município de Caucaia, as amostras da Formação Barreiras e das Paleodunas são predominantemente cloretadas sódicas, enquanto as amostras provenientes das Dunas e do Complexo Migmatítico são dos tipos bicarbonatada cálcica ou cloretada sódica e cloretada mista.

As amostras do município de Aquiraz, armazenadas na Formação Barreiras, são, predominantemente, cloretadas sódicas e as coletadas nas Dunas são bicarbonatadas mistas e mistas-mistas. As águas do município de São Gonçalo são de três tipos distintos: as pertencentes ao Complexo Migmatítico são cloretada sódica, as das Paleodunas são cloretada sódica e cloretada mista e as das Dunas são bicarbonatada cálcica e bicarbonatada mista. Portanto, nestas águas pode-se observar que o armazenamento é determinante na classificação do seu tipo.

Nos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus, todos os poços estão localizados na Formação Barreiras. No município de Horizonte, mais próximo da costa, as águas são cloretadas sódicas ou mistas, enquanto nos outros municípios há predominância de águas do tipo cloretada mista.

As águas dos municípios de Eusébio, Guaiúba, Itaitinga, Maracanaú, Maranguape e Pacatuba foram coletadas em áreas do Complexo Migmatítico e são, na sua maioria, do tipo cloretada sódica. Apenas os municípios Eusébio e Maranguape apresentaram águas mistas-mistas e bicarbonatadas cálcicas e algumas bicarbonatadas magnesianas. Algumas águas são magnesianas e a maioria das amostras apresenta aumento da concentração de magnésio com a diminuição da concentração de sódio.

O diagrama de Durov, além de indicar o tipo de água, contribui para identificar alguns processos geoquímicos. Foi observado que em todos os locais e sistemas aquíferos a maioria das amostras está no final do processo geoquímico resultando em águas cloretadas sódicas. Troca iônica reversa através da qual a concentração de magnésio aumenta nas águas cloretadas é o processo dominante nestas águas. A mistura de água de recarga com água residual e trocas iônicas aparecem claramente nas amostras das Dunas e da Formação Barreiras.

Utilizando como parâmetros de potabilidade somente as concentrações de cloreto e de nitrato e os Sólidos Totais Dissolvidos, constata-se que do conjunto de 250 poços, selecionados como reserva estratégica, não são potáveis 27% dos poços pela concentração de Cl^- , 14% pela concentração de nitrato e 18% pelos Sólidos Totais Dissolvidos.

Correlações entre cátions e ânions para identificar processos de dissolução e entre cátions como indicativo de processo de troca iônica mostram-se uma metodologia limitada eficiente somente para processos dominantes.

Nas amostras da RMF, a predominância de água cloretada sódica é decorrente da dissolução de aerossóis marinhos, principalmente na área costeira. Nas Dunas, as águas mostram claramente este tipo de processo; nas águas da Formação Barreiras os cloretos estão associados a outros cátions além do sódio, o que ocorre também com as águas do Complexo Migmatítico. Dissolução de bischofita também ocorre nas águas das áreas costeiras, e dissolução de calcita foi identificada em cerca de metade das águas dos três tipos de armazenamentos.

A análise fatorial R-modal, aplicada às águas do conjunto de 250 poços, revelou-se uma metodologia poderosa na identificação de processos geoquímicos explicados por fatores dominantes em cada conjunto de amostras estudado.

No município de Fortaleza, o Fator 1 representa os aerossóis de origem marinha, compostos por cloreto de sódio e potássio. A presença de sulfato e cálcio, neste fator, é indício de dissolução de gipsita; a presença de nitrato é indício de contaminação proveniente do grande número de fossas sépticas e/ou inexistência de sistemas de esgoto adequado a grandes aglomerações urbanas. No Fator 2 é mostrada redução de nitrato e de alumínio. A presença de bicarbonatos relacionada ao pH está ligada à presença de carbonatos.

No município de Caucaia, o Fator 1 representa os aerossóis marinhos, compostos, principalmente, por cloreto de sódio. A presença de bicarbonato acompanhado de cálcio e magnésio é indício de dissolução dos minerais calcita e dolomita.

O Fator 2 carrega traços de carbonatos do tipo calcita, indicados pela presença de cálcio e bicarbonatos relacionados ao pH. A presença de alumínio neste fator indica intemperismo de aluminossilicatos, uma vez que no Complexo Migmatítico há associação de gnaisses aluminosos, freqüentemente intercalados por níveis calsilicáticos. O Fator 3 é representado pelos sulfatos e carbonatos.

No município de Aquiraz, o Fator 1 representa os aerossóis marinho compostos de cloreto de sódio e de potássio e o íon amônia é indicativo de contaminação. O Fator 2 mostra traços de dissolução de carbonatos do tipo calcita e no Fator 3 a predominância de nitrato é indício de contaminação. Este fator é representado também pelo alumínio e sulfato.

No município de São Gonçalo, o Fator 1 apresenta características de aerossóis marinhos compostos, principalmente, de cloreto de sódio. No Fator 2, a presença de sulfato, cálcio e bicarbonatos relacionados ao pH é indício de dissolução de carbonatos do tipo calcita e dissolução de gipsita. O alumínio no Fator 3 pode estar relacionado a intemperismo de aluminossilicatos provenientes do Complexo Migmatítico. O fator 4, representado pelos íons nitrogenados, é indicativo de poluição, proveniente de fossas sépticas.

Nos municípios de Chorozinho, Horizonte e Pacajus, o Fator 1 representa os aerossóis de origem marinha e a presença de bicarbonato acompanhado de cálcio e magnésio são indícios de dissolução de minerais carbonatados, calcita e dolomita. O Fator 2, representado principalmente pelos íons nitrogenados, é indicativo de que as águas estão contaminadas. Esta contaminação pode ser causada pela falta de saneamento nos centros urbanos.

Nos municípios de Eusébio, Itaitinga, Maracanaú, Pacatuba, Guaiúba e Maranguape o Fator 1 representa os aerossóis marinhos compostos de cloreto de sódio e de potássio. O Fator 2 traz traços de dissolução de carbonatos do tipo calcita e dolomita, devido a presença de bicarbonato, cálcio e magnésio relacionado ao pH. No Complexo Migmatítico houve intemperismo dos aluminossilicatos representados pelos íons alumínio e cálcio. O Fator 3 está vinculado a contaminação devido à presença de nitrato e nitrito.

As concentrações iônicas das águas analisadas são o resultado de processos de dissolução e/ou precipitação de aerossóis marinhos, calcita, dolomita, silvita, siderita, gibbsita

e gesso; de dissolução ou liberação de CO_2 (g) e de trocas catiônicas CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX em quantidades que variam localmente numa dependência com a litologia. Outros minerais também contribuem para a concentração iônica, porém somente em algumas amostras, como é o caso da magnesita, da silvita e da anidrita. Em amostras do Complexo Migmatítico contribuiu também a dissolução ou precipitação de biotita, Na-montmorilonita e Ca-montmorilonita.

Dentre as metodologias utilizadas neste trabalho, a modelagem desenvolvida com o aplicativo PHREEQC foi a ferramenta que mostrou maior eficiência no estudo dos processos geoquímicos, como se esperava. A análise fatorial é muito útil para trabalhar com grande quantidade de dados, mas no estudo de processos geoquímicos deve ser utilizada como ferramenta complementar à outras metodologias. As representações gráficas permitem uma classificação do tipo de íon predominante, mas têm pouco alcance para identificação de processo geoquímicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, R. B., SANTIAGO, M. M. F., MENDES FILHO, J., FRISCHKORN, H. A origem dos sais nas águas subterrâneas dos aquíferos costeiros no município de Caucaia - Ceará. In: CONGRESSO MUNDIAL INTEGRADO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Fortaleza. 2000.

AHMED S. M., HUSSAIN, M., ABDERRAHMAN, W. Using multivariate factor analysis to assess surface/logged water quality and source of contamination at a large irrigation project at Al-Fadhli, Eastern Province, Saudi Arabia. **Bull Eng. Geol. Environ.** 64, 319-327, 2005.

APHA. Standard Methods For the examination of water and wastewater. 18 ed., AWWA – WPCP. 1992.

APPELO, C. A. J. & POSTMA, D. **Geochemistry groundwater and pollution**. Ed. A. A. Balkema, 536p, 1999.

BAKAÇ, M. R-mode Factor analysis applied to the distribution of radionuclides in Turkey. **Radiation Physics and Chemistry** 71,781-782, 2004.

BAKAÇ, M. & KUMRU, M. N. Factor analysis applied to distribution of elements in western Turkey. **Applied Radiation and Isotopes** 55, 721-729, 2001

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

BARRODALE, I., & ROBERTS, F.D.K. L1 solution to linear equations subject to linear equality and inequality constraints: Association for Computing Machinery, Transactions on Mathematical Software, v. 6, p. 231-235, 1980.

BIANCHI, L., MARQUES, J.C. DE S., PADILHA, M.W.M. Recursos de Água Subterrânea na R.M.F. Plano de Aproveitamento dos Recursos Hídricos na R.M.F. Fortaleza: AUMEF, 30p, 1984.

BRANDÃO, R. L. Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza - Projeto SINFOR: Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza. CPRM, Fortaleza, 100p, 1995.

Brandão, R. L. Sistema de informações para gestão e administração territorial da região metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Diagnóstico geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da região metropolitana de Fortaleza. CPRM. 88 p. Fortaleza, Ceará 1998.

BRAGA, A. P. G., PASSOS, C.A.B., SOUZA, E.M., FRANÇA, J. B., MEDEIROS, M. F. Projeto Fortaleza: Relatório final. Recife: DNPM/CPRM, v. I. 1977.

BREUKELLEN, B. M. V., APPELO, C. A. J., OLSTHOORN, T. N. Hydrogeochemical transport modeling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam Water Supply. **Journal of Hydrology** 209, 281-296, 1998.

BREUKELLEN, B. M. V., GRIFFIOEN, J., RÖLING, W. F. M., VERSEVELD, H. W. V. Reactive transport modeling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. **Journal of Contaminant Hydrology** 70, 249-269, 2004.

BROWN, J. G., BASSETT, R. L., GLYNNP, P. D. Reactive transport of metal contaminants in alluvium-model comparison and column simulation. **Applied Geochemistry** 15, 35-49, 2000.

CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). Geologia - Catálogo Geral de produtos e serviços – Levantamentos Aerogeofísicos, Base de Dados AERO. Ministério de Minas e Energia. Diretoria de Geologia de Recursos Hídricos. 2a. Edição ampliada, Ed., Rio de Janeiro, RJ, 360p. 1995.

CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza, Projeto SINFOR, Série Ord. Territ., Fortaleza, v. 1, 87p. 1998.

CARDOSO, E.F., *et al.* Plano de Gerenciamento de Água das Bacias Metropolitanas. Fortaleza: VBA Consultores S/C Ltda, 2000.

CAVALCANTE, I. N. Fundamentos hidrogeológicos para a gestão integrada de recursos hídricos na Região Metropolitana de Fortaleza, Estado do Ceará. 1998. 164p. Tese (Doutorado em Geociências) – USP, São Paulo, 1998.

CAVALCANTE, I.N.; VERÍSSIMO, L.S.; REBOUÇAS, A.C. Aspectos qualitativos das águas subterrâneas na Região Metropolitana de Fortaleza – CE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10. São Paulo: ABAS, CD-ROM. 1998.

CHAE, G. T., YUN, S. T., KIM, K., MAYER, B. Hydrogeochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pocheon spa area, South Korea: water-rock interaction and hydrologic mixing. **Journal of Hydrology** 321, 326-343, 2006.

CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. **Hidrología subterránea**. Ediciones Omega, Barcelona, 2 ed. 1157 p, 1983.

- DEMIREL, Z. & GÜLER, C. Hydrogeochemical evolution of groundwater in Mediterranean coastal aquifer, Mersin-Erdemli basin (Turkey). **Environmental Geology** 49, 477-487, 2006.
- DHIMAN, S. D. & KESHARI, A. K. GIS assisted inverse geochemical modeling for plausible phase transfers in aquifers. **Environmental Geology** 50, 1211-1219, 2006.
- EDET, A. E., MERKEL, B. J., OFFIONG, O. E. Contamination risk assessment of fresh groundwater using the distribution and chemical speciation of some potentially toxic elements in Calabar (southern Nigeria). **Environmental Geology** 45, 1025-1035, 2004.
- ETTLER, V., ZELENÁ, O., MIHALJEVIC, M., SEBEK, O., STRNAD, L., COUFAL, P., BEZDICKA, P. Removal of trace elements from landfill leachate by calcite precipitation. **Journal of Geochemical Exploration** 88, 28-31, 2006.
- FENZL, N. **Introdução à hidrogeoquímica**. Belém : Gráfica e Editora Universitária – UFPA, 189p, 1988.
- FITCH, R. K. User's Manual to WinSTAT® for Excel. Copyright by R. Fitch Software, 117p. 2002.
- FRISCHKORN, H.; HORN, P.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R. Origem da água no lençol de Fortaleza. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12. 2002. Florianópolis: ABAS, CD-ROM, 2002.
- FUNASA (Fundação Nacional de Saúde). Portaria No 518 do Ministério de Saúde, Brasília. 2004. http://www.springway.com.br/agua_contaminação_fisico.htm. Acesso em dezembro de 2006.
- FUNCEME (Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos). Disponível em: <http://www.funceme.br> - Acesso em 18/12/2006.
- GAUCHER, E. C., BLANC, P., MATRAY, J. M., MICHAU, N. Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. **Applied Geochemistry** 19, 1505-1515, 2004.
- GOLDER/PIVOT. Sistema de Monitoramento/Gestão de Água Subterrânea de Micro-Áreas Estratégicas da Região Metropolitana de Fortaleza. Relatório Final do Projeto. VII Volumes. 2005.
- GUO, H. & WANG, Y. Hydrogeochemical processes in shallow quaternary aquifers from the northern part of the Datong Basin, China. **Applied Geochemistry** 19, 19-27, 2004.

- GÜLLER, C. & THYNE, G. D. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in India Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. **Journal of Hydrology** 285, 177-198, 2004.
- HANSEN, C. & BERK, W. V. Retracing the development of raw water quality in water works applying reactive controlled material flux analyses. **Aquatic Sciences** 66, 60-77, 2004.
- HELENA, B., PARDO, R., VEJA, M., BARRADO, E., FERNANDEZ, J., FERNANDEZ, L. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pesuerga River, Spain) by principal component analysis. **Water Res.** 34, 807-816, 2000.
- HOLANDA, J. L. R., VASCONCELOS, S. M. S., MAIA, L. P. Aspectos hidrológicos da região costeira do município de Caucaia-Ceará. **Revista de Geologia**, Vol. 16, Nº 1, 7-18, 2003.
- HUSSEIN, M. T. Hydrochemical evaluation of groundwater in the blue Nile Basin, eastern Sudan, using conventional and multivariate techniques. **Hydrogeology Journal** 12, 144-158, 2004.
- HWANG, C. K., CHA, J. M., KIM, K. W., LEE, H. K. Application of multivariate statistical analysis and a geographic information system to trace element contamination in the Chungmam Coal Mine area, Korea. **Applied Geochemistry** 16, 1455 – 1464, 2001.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - 2000. Rio de Janeiro: IBGE, CDROM. 2002a.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Dados sobre os censos desenvolvidos no Brasil desde 1980 até 2002. IBGE, Rio de Janeiro, Brasil. 2002b.
- INVERNIZZI, A. L. & OLIVEIRA, S. M. B. Hydrochemical characterization of a watershed through factor analysis. **Revista Água Subterrânea** 18, 67-77, 2004.
- INPLANCE (Instituto de Planejamento do Ceará). Atlas do Ceará. Governo do Estado do Ceará. Secretaria de Planejamento e Coordenação – SEPLAN. 65 p. 1997.
- JAYAKUMAR, R. & SIRAZ, L. Factor analysis in hydrogeochemistry of coastal aquifers – A preliminary study. **Environmental Geology** 31, 174-177, 1997.
- KOCKUM, P. C. F., HERBERT, R. B., GISLASON, S. R. A diverse ecosystem response to volcanic aerosols. **Chemical Geology** 231, 57-66, 2006.

LAMBRAKIS, N. Multicomponent heterovalent chromatography in aquifers. Modelling salinization and freshening phenomena in field conditions. **Journal of Hydrology** 323, 230-243, 2006.

LAMBRAKIS, N., ANTONAKOS, A., PANAGOPOULOS, G. The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research. **Water Research** 38, 1862-1872, 2004.

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

LARAQUE, A. Comportments hydrochimiques de “açude” do nordeste bresilien semi-aride. Tese de Doutorado, Universidade de Montpellier, 325p, 1991.

LEAL, A.S. As águas subterrâneas no Brasil. Ocorrências, disponibilidades e usos. O Estado das Águas no Brasil. Brasília: ANEEL, CD-ROM. (Série Estudos e Informações Hidrológicas e Energéticas. ÁGUA). 1999.

LECOMTE, K. L., PASQUINE, A. I., DEPETRIS P. J. Mineral Weathering in a Semiarid Mountain River: Its Assessment through PHREEQC inverse modeling. **Aquatic Geochemistry** 11, 173-194, 2005.

LIMA, H.R. Contribuição a análise comparativa dos sistemas públicos de abastecimento de água dos municípios cearenses de Aracati, Crato e Sobral. 2000. 210p Dissertação (Mestrado em Eng. Civil) – Centro de Tecnologia, UFC, Fortaleza – Ce, 2000.

LOCSEY, K. L. & COX, M. E. Statistical and hydrochemical methods to compare basalt- and basement rock-hosted groundwaters: Atherton Tablelands, north-eastern Australia. **Environmental Geology** 43, 698-713, 2003.

LOVE, D., HALLBAUER, D., AMOS, A., HRANOVA, R. Factor analysis as a tool in groundwater quality management: two southern African case studies. **Physics and Chemistry of the Earth** 29, 1135-1143, 2004.

LLOYD, J. W. & HEATHCOTE, J. A Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater – na introduction. **Claredon Press**, Oxford. 1985.

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

- MAHLKNECHT, J., GÁRFIAS-SOLIS, J., ARAVENA, R., TESCH, R. Geochemical and isotope investigations on groundwater residence time and flow in the Independence Basin-Mexico. **Journal of Hydrology** 324, 283-300, 2005.
- MALMSTROM, M. E., DESTOUNI, G., MARTINET, P. Modeling expected solute concentration in randomly heterogeneous flows systems with multicomponent reactions. **Environmental Science Technology** 38, 2673-2679, 2004.
- MAO, X., PROMMER, H., BARRY, D. A., LANGEVIN, C. D., PANTELEIT, B., LI, L. Three-dimensional model for multi-component reactive transport with variable density groundwater flow. **Environmental Modelling & Software** 21, 615-628, 2006.
- MARINHO, A. M. C. P. **Contaminação de aquífero por instalação de cemitérios. Estudo de caso do cemitério São João Batista Fortaleza.** Dissertação (Mestrado em Ciências) Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. 88 p, 1998.
- PAPATHEODOROU, G., DEMOPOULOU, G., LAMBRAKIS, N. A long-term study of temporal hydrochemical data in a shallow lake using multivariate statistical techniques. **Ecological Modelling** 193, 759-776, 2006.
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. A. J. User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Colorado: **U. S. Geological Survey, Water – Resources Investigations**, Report 99-4259, 312p. 1999.
- PEDROSA, T. R. M. A. M., CASTRO, D. L., BRANCO, R. M. G. C. Caracterização de plumas contaminantes de hidrocarbonetos em postos de abastecimento em Fortaleza, usando o método Radar de Penetração do Solo (GPR). **Revista de Geologia**, Vol. 18, Nº 2, 189-202, 2005.
- PETALAS, C. & LAMBRAKIS, N. Simulation of intense salinization phenomena in coastal aquifers-The case of the coastal aquifers of Thrace. **Journal of Hydrology** 324, 51-64, 2006.
- PLUMMER, L.N. AND BACK, W.W. The mass balance approach--Application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems: *American Journal of Science*, v. 280, p. 130-142, 1980.

PROMMER, H., BARRY, D. A., DAVIS, G. B. Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. **Journal of Contaminant Hydrology** 59, 113-131, 2002.

QUESADO, N. JR. **Contribuição da Hidrogeologia à Problemática de Doenças de Veiculação Hídrica no Município de Fortaleza-Ceará**. 2001. 164p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

REGHUNATH, R., MURTHY, T. R. S., RAGHAVAN, B. R. The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: An exemple from Karnataka, India. **Water Research** 36, 2437-2442, 2002.

RMF (Região Metropolitana de Fortaleza). Disponível em <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Região Metropolitana de Fortaleza](http://pt.wikipedia.org/wiki/Região_Metropolitana_de_Fortaleza)>. Acesso em dezembro de 2006.

ROSENTHAL, E., JONES, B. F., WEIBERGER, G. The chemical evolution of Kurnub Group paleowater in the Sinai-Negev province – A mass balance approach. **Applied Geochemistry**. Vol. 13. Nº 5, 553-569, 1998.

SABADIA, J. A. B. & CASAS, A. Geofísica ambiental na Grande Fortaleza: Experiência com a utilização de técnicas não invasivas (“FDEM” 31 e 34) em estudos de poluição das águas subterrâneas. **Revista de Geologia**, Vol. 16, Nº 1, 63-70, 2003.

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

SHUXIA, Y., SHANG, J., ZHAO, J., GUO, H. Factor analysis and dynamics of water quality of the Songhua River, northeast China. **Water Air Soil Pollut** 144, 159-169, 2003.

SINGH, R. V., SINHA, R. M., BISHT, B. S., BANERJEE, D. C. Hydrogeochemical exploration for unconformity – related uranium mineralization: exemple from Palnadu sub-basin, Cuddapah Basin, Andhra Pradesh, India. **Journal of Geochemical Exploration** 76, 71-92, 2002.

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

- ULIANA, M. M. & SHARP JR., J. M. Tracing regional flow paths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models. **Chemical Geology** 179, 53-72, 2001.
- VEGA, M., PARDO, R., DEBAN, L. Assessment of seasonal on polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. **Water Res.** 32, 3581-3592, 1998.
- VIDAL, M., MELGAR, J., LÓPEZ, A., SANTOALLA, M. C. Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizers and wastewater. **Journal of Environmental Management** 60, 215-225, 2000.
- VRECA, P., PERC, S., SAJN, R. Natural and anthropogenic influences on geochemistry of soils in terrains of barren and mineralized carbonate rocks in the Pb-Zn mining district of Mezeca, Slovenia. **Journal of Geochemical Exploration** 74, 99-108, 2001.
- WANG, Y. & LUO, T. Z. Geostatistical and geochemical analysis of surface water leakage into groundwater on a regional scale: A case study in the Liulin Karst system, northwestern China. **Journal of hydrology** 246, 223-234, 2001.
- WANG, Y., GUO, Q., SU, C., MA, T. Strontium isotope characterizations and major ion geochemistry of Karst water flow, Shentou, northern China. **Journal of Hydrology** 328, 592-603, 2006.
- ZUQUETTE, L. V., COLLARES, J. Q. S., PEJON, O. J. Environmental degradation related to human activities, Fortaleza Metropolitan Region, State of Ceará, Brazil. **Bull Eng. Geol. Env.** 61, 241-251, 2002.
- ZUQUETTE, L. V., PEJON, O. J., COLLARES, J. Q. S. Land degradation assessment base on environmental geoindicators in the Fortaleza Metropolitan Region, State of Ceará, Brazil. **Environmental Geology** 45, 408-425, 2004a.
- ZUQUETTE, L. V., PEJON, O. J., COLLARES, J. Q. S. Engineering geological mapping developed in the Fortaleza Metropolitan Region, State of Ceará, Brazil. **Engineering Geology** 71, 227-353, 2004b.