



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

LUISA NATALIA GONZÁLEZ GÓMEZ

INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO PROCESSO DE SALINIZAÇÃO
APLICADA AO SISTEMA AQUÍFERO DUNAS-PECÉM, CEARÁ

FORTALEZA

2020

LUISA NATALIA GONZÁLEZ GÓMEZ

INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO PROCESSO DE SALINIZAÇÃO
APLICADA AO SISTEMA AQUÍFERO DUNAS-PECÉM, CEARÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Matéria condensada.

Orientadora: Profa. Dra. Maria MarluCIA Freitas Santiago

FORTALEZA

2020

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

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

- G652 González Gómez, Luisa Natalia.
Investigação hidrogeoquímica do processo de salinização aplicada ao sistema aquífero Dunas-Pecém,
Ceará / Luisa Natalia González Gómez. – 2020.
99 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Física, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago .
1. Água subterrânea. 2. Aquífero Dunas Pecém. 3. Estatística multivariada. 4. Nordeste do Brasil . 5.
Isótopos ambientais . I. Título.

CDD 530

LUISA NATALIA GONZÁLEZ GÓMEZ

INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO PROCESSO DE SALINIZAÇÃO
APLICADA AO SISTEMA AQUÍFERO DUNAS-PECÉM, CEARÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Matéria condensada.

Aprovada em: 11/12/2020.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Bruno Alves de Mesquita
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Profa. Dra. Carla Maria Salgado Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Michel Lopes Granjeiro
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Dedico este trabalho a:

Meu pai (*in memoriam*).

Minha mãe e minha irmã.

Pipe, meu parceiro e amor da minha vida

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e minha irmã por ser meu suporte e companhia sempre. Nada disto seria possível sem vocês. À minha sobrinha Violeta por ser um presente de Deus.

Ao meu namorado Pipe por sempre ter um sorriso para mim.

À Profa. Dra. Marlúcia Freitas Santiago, minha orientadora por sua paciência, estímulo, apoio e disciplinar orientação. Agradeço, ainda, pela amizade e respeito que se consolidou durante o processo de orientação.

À coordenação de Pós-Graduação do Departamento de Física da UFC, na pessoa de seu coordenador, Professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

Aos professores do Departamento de Física que fizeram parte da minha formação acadêmica.

À Profa. Dra. Carla Maria Salgado Vidal pelo trabalho frente ao Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física onde foram realizadas as análises químicas e físico-químicas das amostras e pela inestimável amizade.

Ao Professor Dr. Bruno Alves de Mesquita pela indispensável e valiosa colaboração nas análises isotópicas.

Ao Professor Dr. Leonardo Donado pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa “Hydrodynamics of the Natural Media Research Group” e sua colaboração com a análise dos dados.

Aos membros da banca examinadora pelas valiosas sugestões.

À minha amiga Maria do Carmo Germano (Carminha) por sua colaboração e orientação, sempre de coração aberto. Obrigada pelas aulas de português.

Aos amigos Carminha e Lucas obrigada pelas conversas e as tardes de bolo.

Aos amigos Pipe, Alejo, Astriyi, Jose, Mario, Aleja, Sergio, Milena e Michael (Colômbia), Dulce (México), e Hilda (Honduras) pela amizade incondicional, por me fazer sentir em casa quando eles estavam por perto.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Programa de bolsas Brasil PAEC OEA-GCUB.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido no distrito de Pecém/Ceará na região costeira do município de São Gonçalo do Amarante onde foi instalado um conjunto de 36 poços tubulares pertencentes à Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Ceará (COGERH); distribuídos em quatro baterias, para utilização no abastecimento público. A área estudada está inserida no chamado Polígono das Secas, uma área do Estado que apresenta um regime pluviométrico marcado por extrema irregularidade de chuvas, tanto no tempo como no espaço. A metodologia para identificar as características do aquífero estudado sob o aspecto de recarga, processos de salinização e qualidade das águas nas condições iniciais de operação da bateria foram: medidas hidroquímicas, isotópicas e técnicas estatísticas. A análise dos resultados das medidas efetuadas permitiu identificar: i) características de um aquífero costeiro com contribuição marinha; ii) condições de aquífero livre com recarga rápida por eventos de maiores intensidades; iii) efeito do processo de evaporação mudando a salinidade das águas; iv) ação antrópica no aquífero; v) variação espacial revelando dois grupos de água e vi) qualidade das águas para consumo humano. A predominância de água do tipo cloretada sódica mostra a contribuição da água do mar, através dos aerossóis marinhos carregados da atmosfera durante o período chuvoso. Medidas de pH revelam águas ácidas e a maioria dos dados hidroquímicos mostram águas quimicamente adequadas ao consumo humano, embora em algumas um leve efeito da ação antrópica foi detectado pela presença de amônio e nitrato.

Palavras-chave: Água subterrânea. Aquífero Dunas Pecém. Estatística multivariada. Nordeste do Brasil. Isótopos ambientais.

ABSTRACT

This work was carried out in the Pecém / Ceará district in the coastal region of the municipality of São Gonçalo do Amarante where a set of 36 tubular wells belonging to the Ceará Water Resources Management Company (COGERH) was installed; distributed in four batteries, for use in public supply. The studied area is inserted in the so-called Polígono das Secas, an area of the State that presents a rainfall regime marked by extreme irregularity of rains, both in time and space. The methodology to identify the characteristics of the studied aquifer under the aspect of recharge, salinization processes and water quality in the initial conditions of battery operation were: hydrochemical, isotopic measures and statistical techniques. The analysis of the results of the measurements made it possible to identify: i) characteristics of a coastal aquifer with marine contribution; ii) free aquifer conditions with fast recharge due to events of greater intensity; iii) effect of the evaporation process changing the salinity of the waters; iv) anthropic action in the aquifer; v) spatial variation revealing two groups of water and vi) quality of water for human consumption. The predominance of sodium chloride type water shows the contribution of sea water, through marine aerosols carried from the atmosphere during the rainy season. PH measurements reveal acidic waters and most hydrochemical data show waters chemically suitable for human consumption, although in some cases a slight effect of anthropic action was detected by the presence of ammonium and nitrate.

Keywords: Groundwater. Dunas Pecém Aquifer. Multivariate Statistics. Northeast Brazil. Environmental Isotopes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Localização do município de São Gonçalo do Amarante, Ceará, Brasil e dos poços amostrados.....	14
Figura 2	– Histograma da pluviometria no município do São Gonçalo do Amarante em 2016, 2017 e 2018 e valores da temperatura média.....	17
Figura 3	– Contexto geológico da área.....	19
Figura 4	– Fotos da área em diferentes coletas: a) Chegada na área dos poços; b) Complexo Termelétrico do Pecém; c) Painel de controle do poço; d) Poço P06; e) Medição do nível freático; f) RAP (Reservatório Apoio do Pecém).....	21
Figura 5	– Diagrama esquemático do analisador Picarro CRDS mostrando como é realizada uma medição do tipo ring-down.....	24
Figura 6	– Diagrama com os componentes básicos de um sistema CRDS.....	24
Figura 7	– Laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da UFC. a) Linha de preparação da amostra; b) Linha de admissão de gás no sistema de contagem; c) Detetores colocados dentro de um castelo de chumbo.....	26
Figura 8	– a) Diagrama de Piper b) Diagrama de Stiff.....	28
Figura 9	– Variação da composição isotópica na massa da nuvem por efeito do fracionamento isotópico.....	39
Figura 10	– Reta Meteórica Mundial.....	42
Figura 11	– Marcação isotópica das águas de diferentes origens, provocada pelos efeitos da latitude, altitude e evaporação.....	42
Figura 12	– Origem e distribuição de ^{14}C na natureza.....	44
Figura 13	– Condutividade elétrica nas quatro coletas no aquífero Dunas – Pecém..	48
Figura 14	– Concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4 e HCO_3	51
Figura 15	– Diagrama de Piper das águas subterrâneas do Pecém coletadas nos períodos chuvoso e seco.....	54
Figura 16	– Dendrograma com as amostras de água e diagramas de Stiff para as concentrações médias de cada grupo.....	56
Figura 17	– Condutividade elétrica organizada de acordo com os grupos formados no dendrograma.....	57
Figura 18	– Índices de Saturação da Halita, Calcita e Dolomita vs. STD.....	59

Figura 19	–	Classificação das águas quanto ao conteúdo de cloro; condutividade elétrica vs. cloreto.....	61
Figura 20	–	Relações hidroquímicas a) Na^+ vs Cl^- , b) Mg^{2+} vs Cl^- , c) SO_4 vs Cl^- , d) Ca^{2+} vs Cl^- . Linha contínua com valores teóricos da água do mar.....	63
Figura 21	–	Gráfico de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ vs HCO_3	64
Figura 22	–	$\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água subterrânea nos períodos seco e chuvoso.....	65
Figura 23	–	Excesso de deutério dos poços amostrados.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Localização dos poços amostrados no aquífero Dunas – Pecém. Coordenadas UTM.....	16
Tabela 2	– Métodos de análises físicas e químicas utilizados para determinação das concentrações iônicas.....	22
Tabela 3	– Resumo estatístico dos parâmetros físico químicos medidos nas águas subterrâneas do sistema aquífero Dunas-Pecém no período seco. Os valores estão em mg/L, exceto do pH, CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$).....	49
Tabela 4	– Resumo estatístico dos parâmetros físico químicos nas águas subterrâneas do sistema aquífero Dunas-Pecém no período chuvoso. Valores estão em mg/L, exceto do pH, CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$).....	50
Tabela 5	– Valores máximos permitidos (VPM) de acordo com as diretrizes da Organização Mundial da Saúde para a qualidade da água potável.....	51
Tabela 6	– Faixas de concentração dos cátions e ânions mais abundantes. Valores em mg/L.....	53
Tabela 7	– Classificação por tipo das águas dos poços amostrados.....	54
Tabela 8	– Coeficientes de correlação de Pearson entre os parâmetros químicos e a condutividade elétrica (Concentrações em mmol/L).....	58
Tabela 9	– Componentes Principais (CP) com rotação Varimax.....	60
Tabela 10	– Valores teóricos da água do mar e de amostras dos poços nos dois períodos, seco e chuvoso.....	62
Tabela 11	– Medidas isotópicas em amostras coletadas no período chuvoso e no período seco (valores médios).....	65
Tabela 12	– Porcentagem de carbono moderno e idade aparente convencional das águas em dois poços na coleta do período seco.....	67
Tabela 13	– Dados isotópicos nas quatro coletas.....	82
Tabela 14	– Dados hidrogeoquímicos na coleta de novembro de 2016.....	83
Tabela 15	– Dados hidrogeoquímicos na coleta de abril de 2017.....	84
Tabela 16	– Dados hidrogeoquímicos na coleta de novembro de 2017.....	85
Tabela 17	– Dados hidrogeoquímicos na coleta de setembro de 2018.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAH	Análise de Agrupamento Hierárquico
ACH	Análise de Cluster Hierárquico da Composição
ACP	Análise de Componentes Principais
CP	Componentes Principais
CRD	Cavidade do tipo Ring-Down
CRDS	Espectroscopia de Cavidade Ressonante Anelar
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídrico
IPECE	Instituto de Pesquisa Estratégica Econômica do Ceará
ONU	Organização das Nações Unidas
SI	Índices de Saturação
SUDENE	Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste
VPM	Valores Máximos Permitidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	5
2.1	Objetivo geral.....	5
2.2	Objetivos específicos.....	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	Grupo de Física Isotópica do Departamento de Física da UFC.....	7
4	ÁREA DE ESTUDO.....	13
4.1	Localização.....	13
4.2	Clima.....	16
4.3	Contexto geológico.....	17
5	METODOLOGIA.....	19
5.1	Trabalhos de campo.....	19
5.2	Trabalho de laboratório.....	19
5.2.1	<i>Medidas hidroquímicas</i>	19
5.2.2	<i>Análises dos isótopos estáveis oxigênio-18 e deutério</i>	22
5.2.3	<i>Medidas de carbono-14</i>	24
5.3	Tratamento dos Dados.....	26
5.3.1	<i>Análise de Agrupamento Hierárquico</i>	27
5.3.2	<i>Análise de Componentes Principais</i>	28
5.3.3	<i>Matrizes de Correlação de Pearson</i>	30
5.4	Modelação hidrogeoquímica.....	30
6	FUNDAMENTOS DE HIDROQUIMICA E HIDROLOGIA ISOTÓPICA.....	32
6.1	Hidroquímica.....	32
6.1.1	Características Físicas.....	32
6.1.2	Características Químicas.....	33
6.1.3	Íons principais das águas subterrâneas.....	33
6.2	Fundamentos de Hidrologia Isotópica.....	35
6.2.1	<i>Oxigênio-18 e Deutério</i>	36
6.2.2	<i>Fracionamento isotópico</i>	37
6.2.3	<i>Relação entre as variações de ^2H e o ^{18}O nas águas</i>	39
6.2.4	<i>Identificação da origem da recarga do aquífero</i>	40

6.3	Datação com carbono 14.....	42
6.3.1	<i>Modelo de correção pelo Método de Tamers.....</i>	45
6.3.2	<i>Modelos de correção pelo Método de Pearson.....</i>	45
7	RESULTADOS.....	47
7.1	Caracterização hidroquímica.....	47
7.2	Análise Estatística Multivariada.....	55
7.3	Diagramas bivariados.....	60
7.4	Isótopos estáveis. Oxigênio-18 e deutério.....	64
7.5	Carbono 14.....	66
8	CONCLUSÕES.....	68
	REFERÊNCIAS.....	70
	ANEXO A – Resultados hidroquímicos e isotópicos das quatro coletas...	79
	ANEXO B – ESTÁGIO DE PESQUISA.....	84

1 INTRODUÇÃO

Acredita-se que a maior parte da água na hidrosfera se originou durante o processo de gasificação do manto da Terra causado por erupções vulcânicas e lava que sobe à superfície (basalto) durante os 5 bilhões de anos de sua existência. Estima-se que a recarga de água neste processo seja cerca de $1 \text{ km}^3/\text{ano}$. Sabe-se também que a Terra está exposta a colisões com corpos cósmicos, incluindo cometas contendo gelo; portanto, parte da água da Terra poderia ser de origem extraterrestre. Alguns dos satélites de outros planetas (por exemplo, Europa, satélite de Júpiter) e muitos dos cometas (por exemplo, Halley) são formados por uma parte significativa de gelo.

A água subterrânea é considerada uma das principais fontes de água para abastecimento doméstico na maioria dos países em desenvolvimento (Ahada & Suthar, 2017) e a principal fonte de água doce disponível para consumo humano (Islam & Shamsad, 2009). A qualidade, quantidade e disponibilidade das águas subterrâneas são consideradas as questões ambientais, sociais e políticas mais importantes em nível global (Rossiter et al, 2010).

Estima-se que somente o crescimento populacional, leve 48 países com população projetada de 2,1 bilhões de habitantes a entrar na categoria de países com escassez de água nos próximos 25 anos e que até 2050, 66 países com dois terços da população mundial enfrentarão escassez de água. Embora 71% da superfície do planeta seja coberta por água, apenas 0,022% está disponível para os seres humanos; em proporção, é como se de um litro de água se despusse de apenas uma gota (Water U.N, 2018). O Brasil, embora considerado privilegiado por concentrar em seu território aproximadamente 12% da água doce disponível no mundo, possui um vasto semiárido que abrange boa parte das regiões Nordeste e Norte. O problema das secas na região envolve uma série de variáveis que se correlacionam e formam um cenário de calamidade recorrente (Tavares et al., 1998).

A disponibilidade de água é limitada em regiões áridas e semiáridas, devido à baixa taxa de precipitação, combinada com o aumento da perda por evaporação (Kopsiaftis et al., 2017). Esta situação é mais intensa nos aquíferos costeiros onde as águas subterrâneas são a principal fonte de abastecimento para atividades domésticas, agrícolas ou industriais (Jahanshahi & Zare, 2016). Após a estiagem, os rios secam rapidamente e os lençóis subterrâneos se aprofundam e mínguam, inviabilizando a utilização de suas águas. As temperaturas registradas no local são altas, contribuindo para a existência de um desequilíbrio

entre a quantidade de água presente e a taxa de evapotranspiração. Assim, as águas acumuladas tendem a evaporar com rapidez (Ab'sáber, 1999).

A qualidade das águas subterrâneas disponíveis depende de sua composição química resultado do processo de mistura e de reações químicas, como dissolução-precipitação, evaporação, processos de troca iônica (Wen et al., 2012) e intrusão de água do mar nas zonas costeiras (Trabelsi et al., 2012). Nestas zonas, a origem da salinidade e a presença de intrusão da água do mar nas águas subterrâneas tem sido um problema ambiental amplamente estudado na Europa (Khaska et al., 2013; De Filippis et al., 2016; Vallejos et al., 2018), na Ásia (Mangimbulude et al., 2016; Tri & Tuyet, 2016), na África (Trabelsi et al., 2012) e na América do Sul (Carol et al., 2009; Chatton et al., 2016; Gomes et al., 2019) usando uma combinação de abordagens geoquímicas e isotópicas (Demirel & Güler, 2006; Khaska et al., 2013; Kazakis et al., 2016).

No Brasil, os problemas de abastecimento de água nas áreas metropolitanas decorrem, fundamentalmente, de duas circunstâncias principais: (1) nas bacias hidrográficas localizadas em grandes centros urbanos e industriais, 90% do volume dos esgotos domésticos e 70% dos efluentes industriais são lançados sem tratamento nos rios. Além disso, 99% dos quase 90 milhões de toneladas/ano de resíduos urbanos são dispostos no solo na forma de aterros e lixões; (2) no domínio do semiárido, a degradação da qualidade é agravada pelo clima, que gera insuficiência periódica das disponibilidades hídricas em face da crescente demanda (Rebouças, 1996).

No Nordeste do Brasil, os estudos foram motivados principalmente pelas secas e salinização das águas, inicialmente apoiados pela SUDENE, que tinham como objetivos o conhecimento da origem e dos mecanismos de recarga dos aquíferos, a causa da salinização, o tempo de trânsito e a datação destes aquíferos (Gat et al., 1968; Ferreira de Melo et al., 1969; Prado & Bedmar, 1976; Salati et al., 1979).

Para identificar a origem da salinização e identificar os processos geoquímicos que influenciam a composição da química da água, diagramas bivariados dos principais íons em solução e as razões iônicas Na/Cl, Mg/Ca, SO₄/Cl e Mg/Cl são amplamente estudados (Trabelsi et al., 2012; Khaska et al., 2013; Gomes et al., 2019). O aumento da concentração de Cl⁻ é geralmente atribuído à evaporação em regiões áridas e semiáridas e/ou à contribuição da água do mar em áreas costeiras (Sang et al., 2019). Água do tipo NaCl, geralmente indica forte influência da água do mar (Pulido-Bosch et al., 1999; El Moujabber et al., 2006; Alfarrach &

Walraevens, 2018). A troca iônica é um dos processos mais importantes para modificar a qualidade das águas subterrâneas (Telahigue et al., 2018).

A poluição pelas atividades humanas e a aridez também influenciam significativamente a qualidade das águas subterrâneas (Gangwar, 2013) que varia de um lugar para outro, com a profundidade do lençol freático e de estação para estação; é governada principalmente pela extensão e composição das rochas base no aquífero e dos sólidos dissolvidos presentes nele (Mondal et al., 2010).

Estudos das concentrações dos principais íons são utilizados para identificar as fácies hidroquímicas da água; as subterrâneas têm interdependências químicas complexas, com várias espécies e fatores químicos. Fontes de contaminação podem ser determinadas usando ferramentas estatísticas complexas, como Análise Estatística Multivariada (Demirel & Güler, 2006), Análise de Componentes Principais e Análise de Cluster Hierárquico da Composição (Bhuiyan et al., 2016; Ahada & Suthar, 2017) juntamente com o software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2004).

Um exemplo típico de aquífero costeiro se encontra no município de São Gonçalo do Amarante, no Estado do Ceará/Brasil, onde está instalado o Porto do Pecém, um terminal portuário no litoral do nordeste brasileiro, localizado em área caracterizada geograficamente como "Ponta de Pecém". Nela, as precipitações pluviométricas apresentam alta variabilidade no tempo e no espaço; além da irregularidade das chuvas ao longo do ano, também há irregularidade interanual; em alguns anos chove acima da média, e em outros as chuvas são escassas e mais concentradas em algumas áreas, caracterizando estiagem mais severa (De Andrade & Nunes, 2014).

Neste trabalho, procurou-se identificar, os processos de salinização, a eficiência da recarga do aquífero e a qualidade da água subterrânea, utilizando medidas isotópicas de oxigênio-18, deutério e carbono-14 e análise físico-química através de medidas de concentração dos principais íons em águas de um conjunto de 36 poços tubulares, amostrados em quatro coletas (Novembro de 2016, Abril de 2017, Novembro de 2017 e Setembro de 2018). No tratamento dos dados foram utilizados diagramas de Piper, razões iônicas e Análise Estatística de Agrupamento.

Esta tese está organizada em sete capítulos.

Capítulo 1 - Introdução à problemática da água, em especial da água subterrânea na área de estudo e o desenvolvimento do trabalho.

Capítulo 2 - Apresenta os objetivos geral e específicos.

Capítulo 3 - Mostra uma revisão bibliográfica com trabalhos anteriores que fundamentam esta pesquisa; em 3.1, estão os trabalhos realizados pelo Grupo de Física Isotópica do Departamento de Física da UFC

Capítulo 4 - Trata da metodologia utilizada com os processos teóricos para análise das medidas efetuadas.

Capítulo 5 - Neste capítulo estão os resultados e discussões referentes à caracterização hidroquímica, análise estatística multivariada, diagramas bivariados e dos isótopos estáveis oxigênio-18 e deutérios e de carbono 14.

Capítulo 6 - Apresenta as conclusões obtidas com as medidas e interpretações dos resultados.

Capítulo 7 - Estão as referências bibliográficas norteadoras dessa pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar os processos de salinização, a qualidade da água subterrânea, e a eficiência da recarga do aquífero Dunas-Pecém, utilizando medidas isotópicas de oxigênio-18, deutério e carbono-14, análise físico-química, estatística multivariada de medidas de concentração dos principais íons em águas de um conjunto de 36 poços tubulares, amostrados em quatro coletas.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar medidas dos isótopos ambientais oxigênio-18, deutério e carbono-14 para identificar as condições de recarga do aquífero estudado;
- Identificar processos de recarga e evaporação das águas subterrâneas através de análises de parâmetros hidroquímicos.
- Avaliar o comportamento destes parâmetros em quatro coletas para identificar possíveis variações na qualidade das águas armazenadas;
- Estudar a interação água-rocha e processos geoquímicos, utilizando modelagem computacional
- Utilizar técnicas estatísticas multivariadas, Análise de Agrupamento Hierárquico e Análise de Componentes Principais, com a finalidade de identificar possíveis relações entre as diversas variáveis do sistema (parâmetros hidroquímicos) e entre os objetos (poços) para estudar o processo de salinização do sistema aquífero.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No Brasil, os primeiros estudos com isótopos ambientais no contexto hidrológico datam do final da década de 60, início da década de 70 e tiveram como alvos principais o Nordeste brasileiro, a Amazônia e posteriormente a região sudeste (basicamente o aquífero Botucatu) (Silveira & da Silva, 2002).

Os estudos na Amazônia tiveram início com o objetivo de calcular a vazão dos rios Negro e Solimões e estimar a contribuição de afluentes para o rio Amazonas através do método da distância de boa mistura (Matsui et al., 1972). Os isótopos utilizados foram ^{18}O e ^2H , que agiram como traçadores no rio. Paralelamente a esta linha de pesquisa, a caracterização da composição isotópica da chuva foi impulsionada pela necessidade de elaborar uma reta meteórica local. O conhecimento dela demonstrou que é condicionada em parte pelos processos de evapotranspiração da floresta (Salati et al., 1979; Matsui et al., 1983).

No sudeste do Brasil, os estudos isotópicos em hidrologia iniciaram na década de 80, principalmente em São Paulo, onde o uso de águas subterrâneas no abastecimento estimulou a caracterização isotópica de grandes aquíferos, como o Botucatu (Silva et al., 1985; Kimmelman et al., 1989). No fim da década de 80, os estudos no Nordeste foram retomados e atualmente têm o foco na caracterização dos aquíferos locais. Estudos hidrogeológicos recentes com isótopos estão principalmente concentrados nos aquíferos de São Paulo e do Nordeste.

Estudando 1200 análises químicas de amostras do Nordeste Brasileiro, Barbosa & Ferreira (1968) justificaram as altas salinidades como decorrentes do efeito da capilaridade. Indicaram, em ordem decrescente, os principais fatores que contribuem para a salinização das águas subterrâneas no Nordeste: a) clima; b) modo de ocorrência das águas (aquíferos livres ou confinados); c) condições de circulação (zoneamentos verticais) e d) natureza geológica (influência litológica).

A salinização das águas tanto superficiais quanto subterrâneas foi avaliada por Da Cunha (1973) como causada pelo transporte de aerossóis nas correntes atmosféricas provenientes do mar. O teor salino decresceria da costa para o interior caracterizando o Efeito Continental.

O trabalho de Moura (2014) foi realizado no Complexo Industrial e Portuário do Pecém para avaliar a vulnerabilidade dos aquíferos por meio dos métodos DRASTIC e GOD e caracterizar o perigo de contaminação. Quatro etapas de monitoramento em 24 poços, durante

do ano de 2013, foram realizadas indicando a presença de três sistemas aquíferos: Dunas, Barreiras e Fissural. Os parâmetros monitorados foram: pH, temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, salinidade e nível estático. As medidas de pH permitiram classificar as águas subterrâneas como ácidas, com 42% das amostras fora da faixa recomendada pelos padrões de potabilidade. As concentrações de Sólidos Totais Dissolvidos estavam dentro dos padrões de potabilidade, permitindo classificar as águas como “águas doces”.

3.1 Grupo de Física Isotópica do Departamento de Física da UFC

O objetivo do trabalho de Santiago et al., (1975) foi estimar a taxa de infiltração subterrânea a partir da diminuição do volume de água no reservatório para isso identificaram a taxa de evaporação do açude Santo Antônio de Russas usando medidas isotópicas de ^{18}O e D (^2H) nas amostras do açude e do vapor do ar, medidas da umidade relativa do ar e da temperatura da água do açude. Os resultados mostraram percentuais evaporados do volume inicial de até 26% no período de agosto a janeiro de 1971 e de 33%, no período de agosto a dezembro de 1972.

Usando medidas de ^3H e ^{14}C nas águas subterrâneas no Nordeste Brasileiro, Salati et al., (1979) obtiveram tempos de residência de 10 a 100 anos para os aquíferos no cristalino e de mais de 30.000 anos para os aquíferos sedimentares. Nas áreas sedimentares, existe indício de que estes aquíferos receberam recarga com águas meteóricas antigas, em condições distintas das atuais, ou seja, da presença de paleoáguas.

Para identificar as perdas de água pelo processo de evaporação e por fluxo subterrâneo foi usado um modelo de balanço isotópico e químico e a pluviosidade mensal na área do açude Pereira de Miranda e Caxitoré em Pentecostes/CE. Santiago (1984) observou que a deposição seca e úmida de aerossóis e a lixiviação de produtos de intemperismo no cristalino têm um papel importante no sentido de representar fontes de salinidade e que o processo principal de salinização é a evaporação.

Santiago et al., 1981 fizeram a primeira pesquisa sobre reservas subterrâneas na Bacia Sedimentar Piauí Maranhão para determinar a idade das águas que variou de 7.800 anos a 36.000 anos a oeste e também classificaram as águas em três grupos: carbonatadas a leste, sulfatadas a oeste e cloretadas a sul.

Na região do açude Orós foram feitas medidas de carbono-14 e oxigênio-18 para estudar as idades das águas. As amostras coletadas no açude, rios e poços rasos e profundos

mostraram idade com carbono-14 17.000 anos a moderna, com variação sazonal indicando mistura de um componente velho com águas modernas, conclusões também indicadas pelas medidas de oxigênio-18 (Freire et al., 1983)

Com o objetivo de conhecer as reservas hídricas armazenadas no cristalino do Ceará, Frischkorn et al., 1989 usaram medidas dos isótopos ambientais e análise química do rio Acaraú. Os resultados mostram que a recarga do aquífero é rápida; sem que a água de chuva tenha evaporado. Não há correlação entre a salinidade e o tempo de residência indicando causas externas como lixiviação na superfície.

Santiago et al. (1990), estudando as águas do Cariri/CE, utilizando medidas de ^3H e ^{14}C , observaram que as águas no aquífero Missão Velha Superior tinham idade convencional até 3100 anos e no aquífero Missão Velha Inferior, idades convencionais de 1.900 a 9.200 anos.

Em três municípios da região do Cariri: Barbalha, Crato e Juazeiro medidas isotópicas, hidráulicas e químicas foram utilizadas para identificar a dinâmica de recarga do aquífero. Os resultados mostraram três grupos de água: o primeiro com águas do aquífero Missão Velha Inferior com idade convencional (não corrigida) maior do que 1800 anos, o segundo grupo com poços no Missão Velha Superior tem pMC maior do que 100 indicando recarga local e concentração de sais com a maioria dos poços em Crato e o terceiro grupo com pMC entre 80 e 100 (Santiago et al., 1992).

Forster et al., 1995 desenvolveram um trabalho sobre a disponibilidade de água e as condições econômicas como fatores limitando o planejamento regional desenvolvimento no Nordeste do Brasil. O estudo econômico para a gestão dos recursos deve ser direcionado para identificar: (i) a qualidade da água usada para irrigação e consumo humano (ii) a quantidade; (ii) o aumento do consumo de água.

Medidas de condutividade elétrica e de carbono-14 expressas em pMC (percentual do carbono moderno) valores que são inversamente proporcionais ao tempo de residência da água foram feitos na Formação Missão Velha é sedimentar e a Mauriti é sedimentar silicificada. Nestas águas predominou a dissolução de calcita. O cálcio adicional que foi observado vem da dissolução de sulfato de cálcio, não associado ao bicarbonato, decorrente da presença de gipsita na Formação Santana (Leite et al., 1996).

Silva et al. (1996) realizaram um estudo de águas das aluviões e de águas profundas nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte/CE utilizando medidas de ^{14}C e de condutividade elétrica. Verificaram que há diferenciação isotópica entre os aquíferos sedimentares profundos, Rio da Batateira e Missão Velha, e o aquífero das aluviões. Nos aquíferos Rio da Batateira e

Missão Velha existe uma correlação negativa entre o conteúdo de ^{14}C e a CE; quanto menor o conteúdo de ^{14}C nestas águas, mais efetivo o processo de dissolução, ocasionando aumento da condutividade elétrica. Nas aluviões, a correlação positiva dos mesmos parâmetros foi associada à entrada de águas modernas (com alta concentração de ^{14}C) e à lavagem de aerossóis do ar e do solo pela chuva, aumentando a condutividade elétrica.

Numa área de cristalino, Santiago et al. (1997) analisaram os íons maiores em amostras de poços, cacimbas, fontes e rios no município de Tauá, no centro-oeste do Ceará, com o objetivo de determinar os mecanismos de salinização das águas subterrâneas. Os altos valores nas concentrações de sais foram identificados como provenientes da evaporação das águas superficiais na bacia hidrográfica durante o período seco, da deposição seca e da deposição úmida dos aerossóis durante a estação chuvosa.

No Sistema Aquífero Inferior e no Sistema Aquífero Médio foram feitas análises hidroquímicas as quais mostram que eles são hidroquimicamente semelhantes quanto ao tipo, mas com salinidades em faixas diferentes de condutividade elétrica pois a recarga é feita com mesmo tipo de água que depende das condições climáticas locais (Leite et al., 1997).

Frischkorn et al., 1998 estudaram os impactos ecológicos no município de Juazeiro do Norte, na região do Cariri, sul do Ceará com um modelo computacional MODFLOW para intensidades de exploração e cenários climáticos variados. Devido a intensa exploração dos recursos hídricos subterrâneos observa-se mudanças nas feições físicas da paisagem e da vegetação da área, secaram riachos e lagoas.

Medindo $\delta^{18}\text{O}$ e a condutividade elétrica em amostras nos Aquíferos Serra Grande e Cabeças no Vale do Gurugúia/PI foram identificadas quatro grupos de água: o G1 constituído por paleoáguas que testemunham a mudança climática ocorrida no final do Pleistocênio; o G2 com CE elevada e $\delta^{18}\text{O}$ da ordem das paleoáguas, o G3 representa misturas de águas holocênicas com pleistocênicas e o G4 contém água, preferencialmente, holocênicas (Carneiro et al., 1998).

Para estudar o processo de salinização na região dos Inhamuns região central do Ceará foram feitas análises hidroquímicas e isotópicas. Os resultados mostraram elevadas concentrações iônicas nas águas subterrâneas decorrentes de processo de intemperismo dos aluminossilicatos anortita e albita liberando Na^+ e Ca^{++} e intemperismo de minerais ferromagnesianos produzindo íons de Mg^{++} e de apatita liberando Cl^- . Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ mostram que a evaporação não influencia a salinização (Santiago et al., 1998).

Intrusão marinha foi estudada por Costa Filho et al. (1998), utilizando medidas de isótopos estáveis na planície do Recife/PE; os dados não mostraram avanço da cunha salina como responsável pela salinização dos aquíferos costeiros. A diferença isotópica entre a água subterrânea e a água do mar invalida a hipótese de intrusão marinha. Portanto, os sais são originados de um processo interno de dissolução e/ou mistura com águas marinhas provenientes de manguezais.

Através dos isótopos ^{14}C que identifica tempo e do isótopo ^{18}O que identifica temperatura nos aquíferos Serra Grande da Bacia Sedimentar do Araripe, Açú na Bacia Sedimentar Potiguar e em amostras do aquífero Missão Velha na Bacia Sedimentar do Araripe (Missão Velha) foram identificadas mudanças climáticas (Frischkorn e Santiago, 2000).

Estudando os aquíferos costeiros no Município de Caucaia, na Região Metropolitana de Fortaleza, De Aguiar et al. (2000) concluíram que a salinização se processa, basicamente, por sais marinhos aerotransportados (sea spray).

Medidas do fluxo no rio realizadas em 1995 pela COGERH (Companhia de Gerenciamento de Recursos Hídricos) entre os distritos de Peixe Gordo e Estreito indicaram uma redução surpreendentemente grande do fluxo totalizando $5,7 \text{ m}^3/\text{s}$, ou 30%, em um trecho de aproximadamente 50 km de aluviado. As águas subterrâneas são fortemente exploradas para irrigação intensiva em pequena escala naquela parte da planície alagada do rio Jaguaribe. Medidas de oxigênio-18 e deutério, juntamente com a hidroquímica, foram utilizadas para discutir o mecanismo de recarga para o porão cristalino dos diferentes sistemas hidrogeológicos, aluvião espesso e aluvião/Açú (Santiago et al., 2001).

Para estudar as águas superficiais e subterrâneas na Chapada do Araripe foram feitas medidas de ^{18}O em 12 amostras (4 barreiros, 3 poços amazonas e 5 poços tubulares). Devido à alta permeabilidade dos solos no topo da chapada, praticamente não há escoamento superficial (Mendonça et al., 2002).

Análises químicas e físico-químicas das águas subterrâneas na região de Irauçuba, no Ceará, foram realizadas por De Souza Filho et al. (2004) para determinar a origem dos sais e os processos de salinização. Os resultados mostraram que os sais dissolvidos nas águas têm origem na dissolução de evaporitos e são concentrados por efeito da intensa evaporação que ocorre na região semiárida.

Fernandes et al., 2005 estudaram a salinidade A salinidade das águas subterrâneas armazenadas nos calcários da Formação Jandaíra que é afetada pela utilização do KCl como

fertilizante. O aumento no íon potássio, observado no período de estudo, é muito provavelmente, decorrente do que não foi assimilado, ou seja, foi colocado em excesso.

Utilizando medidas de isótopos ambientais de carbono-14 e oxigênio-18 e a condutividade elétrica foram determinadas conexões hidráulicas entre unidades de aquíferos adjacentes Rio da Batateira e Missão Velha e contribuições de mistura das unidades envolvidas na Bacia Sedimentar do Cariri. Com as observações geoquímicas e das ferramentas de modelagem mostrou fornecer uma visão mais detalhada do modelo conceitual do sistema de fluxo de águas subterrâneas (Mendonça et al., 2005).

Santiago et al., 2007 estudaram as águas subterrâneas no município de Caucaia à leste de Fortaleza ocupada principalmente por locais públicos, restaurantes, hotéis, condomínios e casas de veraneio abastecidos através de poços raso e de poços profundos. Os resultados mostraram recarga rápida; logo após o período chuvoso o nível de água nos poços se eleva drasticamente e ocorre redução da condutividade elétrica. A qualidade das águas mostra a presença de aerossóis marinhos característica de aquíferos costeiros.

O trabalho com dados hidroquímicos desenvolvido por Lira (2008) no distrito de Boqueirão, município de Caucaia-CE, mostrou que as águas subterrâneas, captadas em três poços no cristalino, eram do tipo cloretada sódica com Cl^- e Na^+ tendo origem nos aerossóis. Com o mapeamento da área, foram identificados dois litotipos, granito e anfibolito, revelando que Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , assim como o Na^+ (parcialmente), vem do intemperismo de silicatos ferromagnesianos encontrados na área.

A partir de análises de oxigênio-18 e deutério realizadas em 31 amostras do aquífero Jandaíra coletadas no município de Quixeré/CE, e em 06 amostras do aquífero Açú coletadas nos municípios cearenses de Alto Santo e Tabuleiro do Norte, Santiago et al. (2010) identificaram a presença de águas modernas e paleoáguas. Com valores de oxigênio-18 e deutério semelhantes aos das chuvas atuais, o aquífero Jandaíra apresentou águas modernas, enquanto que as águas do aquífero Açú foram claramente identificadas como paleoáguas (com tempo de residência maior que 10.000 anos, provenientes de um regime climático mais frio, marcado por isótopos ambientais com valores mais baixos que os atuais.

Matéria orgânica foi estudada em amostras da Floresta Nacional do Araripe e circunvizinhança, na Chapada do Araripe, através de medidas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ o que permitiu (i) zeravaliar os valores atuais destes parâmetros; (ii) analisar a variabilidade natural do $\delta^{13}\text{C}$ no solo de diferentes formações florestais; (iii) indicar o declínio de florestas. (Mendonça et al., 2010)

Santiago et al., 2011 observaram que a sustentabilidade dos recursos hídricos no Estado do Ceará está ameaçada pelas condições climáticas e geológicas que resultam em recursos hídricos escassos no cristalino (75% do estado do Ceará) com alta salinidade.

O aquífero Jandaíra no Rio Grande do Norte e em parte do noroeste do estado do Ceará é importante reserva de água para atividade agrícola na região; com o uso de KCl na plantação de banana, o potássio é absorvido pelas plantas e o cloreto permanece no solo. Utilizando análise fatorial em um conjunto de 15 parâmetros hidroquímicos foi possível identificar o efeito da recarga sobre estes parâmetros, analisados em amostras coletadas parte no período chuvoso e parte no período seco. A análise fatorial R-modal enfatiza as mudanças sazonais que ocorrem, mesmo quando são muito pequenas para serem detectadas nos resultados individuais de análises químicas no grande conjunto das amostras (Granjeiro et al. 2014).

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Localização

O estado do Ceará está localizado na região Nordeste do Brasil (Figura 1) e abrange uma superfície cerca de 148887 km². Encontra-se, na sua totalidade, incluído no denominado Polígono das Secas, que apresenta um regime pluviométrico marcado por extrema irregularidade de chuvas, no tempo e no espaço. Nesse cenário, a água constitui um bem natural de elevada limitação ao desenvolvimento socioeconômico desta região e, até mesmo, na subsistência da população.

O município de São Gonçalo do Amarante, onde foi realizado este trabalho, situa-se na porção norte do estado do Ceará (Figura 1) numa área de 834448 km², limitando-se com os municípios de Trairi, Paraipaba, Caucaia, Paracuru, São Luís do Curu e Pentecoste e é banhado pelo oceano Atlântico. O acesso ao município, a partir de Fortaleza, é feito pela BR-222 que leva a Sobral ou de Fortaleza até Umirim, tomando o ramal estadual para o município de Paracuru até a sede. Por estradas secundárias, chega-se a cidades vizinhas, vilas, lugarejos, sítios e fazendas do município (Vieira et al., 1998).

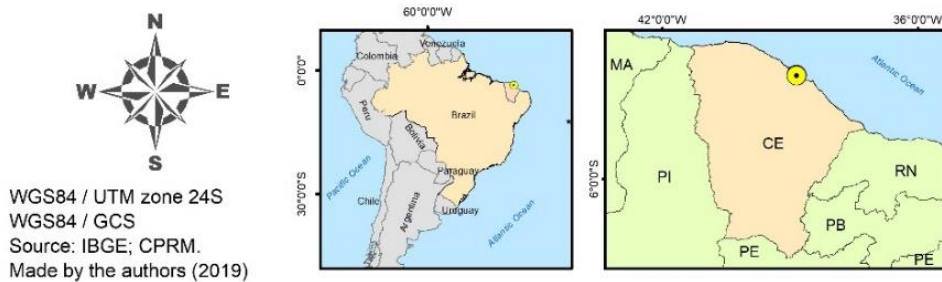
Sua população é de 43890 habitantes, 65% residem em área urbana, e a densidade demográfica é de 52,34 hab/km² (IBGE, 2010). Em 2015, o PIB do município chegou a R\$ 1.117.611, o que resulta em um PIB per capita, em valores correntes, de R\$ 25430,88 (IBGE, 2010). Entretanto, o IDH do município é de 0,665, o que confere a São Gonçalo o 2776º lugar no ranking brasileiro do Programa da Organização das Nações Unidas segundo o Instituto de Pesquisa Estratégica Econômica do Ceará (IPECE, 2015), a taxa de cobertura de abastecimento de água é de 50,2% e o total de domicílios com esgotamento sanitário adequado é de apenas 17,8%; no distrito do Pecém esse percentual atinge 31% dos domicílios. O percentual de domicílios com serviço de coleta de lixo é de aproximadamente 71% (IPECE, 2015).

Um conjunto de 36 poços (Tabela 1) distribuídos em 04 baterias e um reservatório superficial, RAP - Reservatório Apoio do Pecém, para receber água dos poços, foram instalados para abastecimento do Porto do Pecém; os poços são localizados em área de arenito, a cerca de 6 km da costa. (Figura 1).

O Porto do Pecém é um terminal portuário da costa do Nordeste brasileiro, estilo "OFF SHORE" localizado em um acidente geográfico denominado "Ponta do Pecém", local

onde foram construídas as obras, no distrito de Pecém no município de São Gonçalo do Amarante (Moura, 2014).

Figura 1 – Localização do município de São Gonçalo do Amarante, Ceará, Brasil e dos poços amostrados.



Fonte: Google Earth Pro. Satelite: DigitalGlobe. Imagens de 28/09/19

Tabela 1 – Localização dos poços amostrados no aquífero Dunas – Pecém. Coordenadas UTM

Poço	Coordenadas UTM		Profundidade (m)	Altimetria (m)
	X	Y		
1	516817	9603126	19	34
2	516908	9603085	19	36
3	517008	9603036	14	35
4	517103	9602988	28	35
5	517274	9602908	17	34
6	517361	9602856	17	35
7	517453	9602806	20	37
8	517539	9602769	20	37
9	517631	9602724	19	38
10	517668	9602937	17	37
11	517843	9602618	26	44
12	517032	9603510	22	34
13	517122	9603464	19	36
14	517212	9603420	27	36
15	517304	9603380	18	34
16	517392	9603328	19	33
17	517485	9603282	22	35
18	517569	9603234	22	37
19	517663	9603195	23	36
20	517755	9603148	16	36
21	517844	9603102	24	37
22	517792	9602513	18	46
23	517468	9601974	18	40
24	517606	9602151	25	47
25	517536	9602103	19	46
26	516988	9602905	22	35
27	517094	9602886	24	36
28	516873	9602956	28	34
29	516838	9602859	22	35

Continuação da Tabela 1

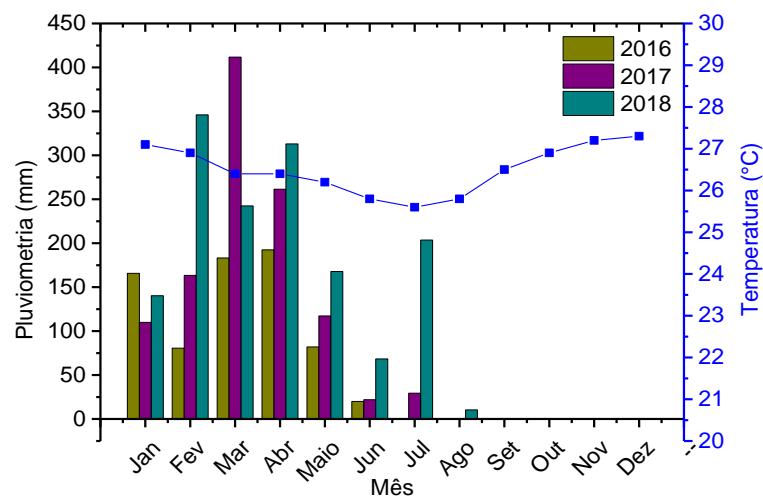
30	516807	9602763	27	34
31	516782	9602669	26	36
32	516748	9602553	20	36
33	516722	9602476	19\	35
34	516684	9602378	20	35
35	516656	9602293	21,5	34
36	516676	9602198	18	34

Fonte: Própria da autora

4.2 Clima

O clima no município é tropical chuvoso, quente e úmido, com chuvas de verão e outono (Souza, 2002; Koeppen, 1948). Chove menos no inverno do que no verão; a média anual na costa é de 1076 mm, outubro é o mês mais seco com 3 mm de média, e março é o de maior precipitação (Figura 2). A temperatura média anual em São Gonçalo do Amarante é 26,5 °C; durante o ano varia de 1,7 °C, a mais alta em dezembro com 27,3 °C, e a mais baixa com 25,6 °C (Nogueira, et al., 2005). A linha azul representa os valores da temperatura média no município.

Figura 2 – Histograma da pluviometria no município do São Gonçalo do Amarante em 2016, 2017 e 2018 e valores da temperatura média.



Fonte: FUNCEME, 2018.

4.3 Contexto geológico

Segundo Cavalcante et al. (2011), a área tem quatro sistemas hidrogeológicos (Figura 3): Meio Cristalino (Rochas ígneas plutônicas e metamórficas), Formação Barreiras (Clásticos variados, com predomínio de silto-argilo-arenosos), Dunas (Sedimentos silto-arenosos) e Aluviões (Clásticos variáveis).

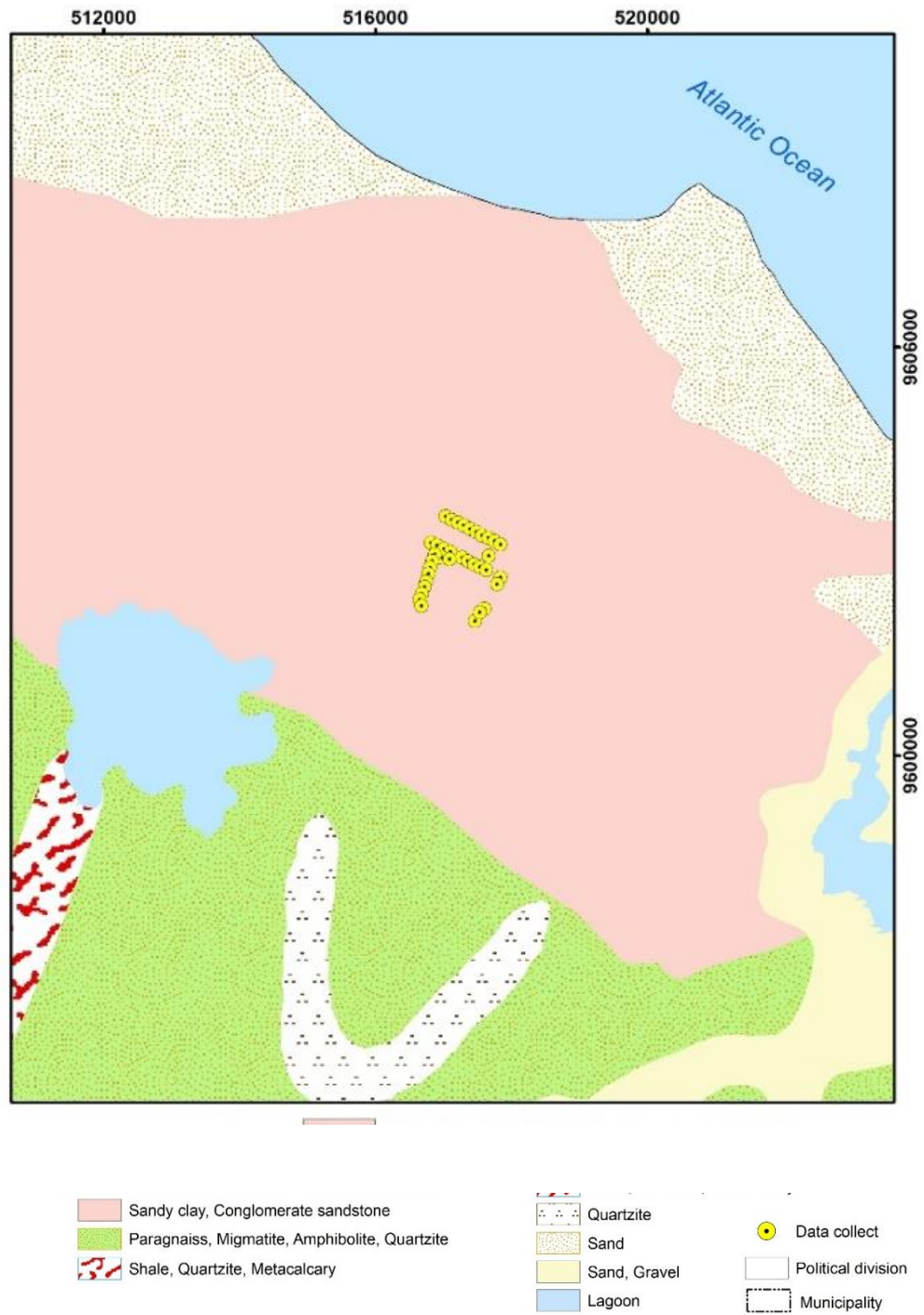
No Sistema Hidrogeológico Cristalino fissural, a profundidade média dos poços é de 60 m. A recarga das águas provém da contribuição pluviométrica direta, onde existe exposição de fraturas abertas, drenagens e espelhos de água associados aos fraturamentos, e das unidades aquíferas sobrepostas.

O Sistema Hidrogeológico Barreiras caracteriza-se por expressiva variação vertical de níveis clásticos com diferentes porosidades e permeabilidades com potencialidade característica de um aquítarde; porém, observações diretas nas áreas utilizadas para extração de areia mostram, pelo menos superficialmente, predominam níveis areno-siltosos, o que melhora a configuração deste sistema como aquífero.

O Sistema Aquífero Dunas é livre, freático, composto de areias pouco consolidadas e extremamente homogêneas, finas e médias, com diâmetro efetivo predominando de 0,15 a 0,25 mm, espessuras de sedimentos de 10 a 25 m, nível estático médio de 4 m e espessuras saturadas variando de 7 a 12 m; indiscutivelmente é o melhor potencial hidrogeológico da área. As profundidades dos poços amostrados variam de 16 a 28 m, localizados à uma distância média de 6 km em relação à costa, distribuídos em quatro baterias; na área há um reservatório aberto para receber as águas dos poços como mostra a Figura 1.

Os depósitos aluvionares representam, em geral, boa alternativa como manancial de importância relativa do ponto de vista hidrogeológico. Pelas altas permeabilidades, mesmo com pequenas espessuras, eles chegam a produzir vazões bastante significativas. A recarga provém diretamente da precipitação pluviométrica, dos rios influentes e das águas subterrâneas das Dunas e Barreiras.

Figura 3 – Contexto geológico da área.



Fonte: Google Earth Pro. Satelite: DigitalGlobe. Imagens de 28/09/19

5 METODOLOGIA

5.1 Trabalhos de campo

Águas subterrâneas foram coletadas em 36 poços (Figura 1 e 4) localizados no distrito de Pecém (Tabela 1), no município de São Gonçalo do Amarante/Ceará. Foram realizadas quatro etapas de amostragem: a primeira em novembro de 2016, a segunda em abril de 2017, a terceira em novembro de 2017 e a quarta em setembro de 2018. No Anexo A estão os resultados das medidas hidroquímicas e isotópicas realizadas nas quatro coletas.

Pela falta de disponibilidade para coletas, em parte dos poços não foi possível coletar amostras em todos eles nas quatro coletas; na coleta de novembro de 2017, foi possível amostrar o maior número de poços, 34 do total de 36.

5.2 Trabalho de laboratório

5.2.1 Medidas hidroquímicas

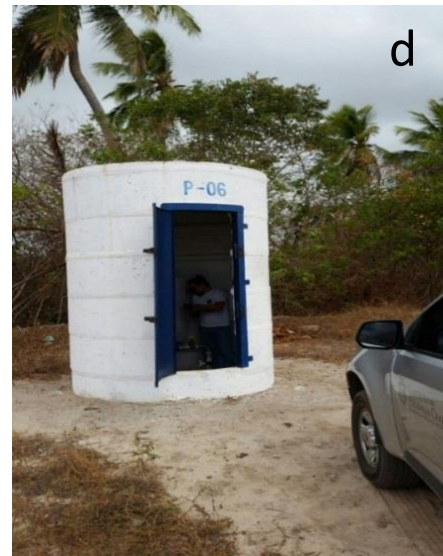
Os parâmetros medidos e registrados no momento da amostragem foram condutividade elétrica, pH e temperatura, utilizando condutivímetro e pHmetro portáteis. As concentrações dos elementos maiores, os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , e os ânions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- foram medidos no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará seguindo metodologias dos métodos padronizados (APHA, 1985) (Tabela 2). O erro no balanço iônico calculado para todas as amostras apresentou valores abaixo de $\pm 10\%$, limite de erro aceito para a faixa de condutividade elétrica encontrada, conforme Custódio & Llamas (1996).

O erro do balanço iônico é expresso pela diferença entre concentrações de ânions e de cátions como uma porcentagem da soma deles e é calculado usando a seguinte expressão:

$$E_p (\%) = \left| \frac{r \sum \text{ânions} - r \sum \text{cations}}{r \sum \text{ânions} + r \sum \text{cations}} \right| \times 100 \quad (1)$$

Onde, os cátions e ânions são expressos em meq/L. Freeze & Cherry (1979) recomendam que o erro de 5% seja um limite razoável para que as análises sejam válidas; no entanto, erros inferiores a 10% podem ser aceitos

Figura 4 – Fotos da área em diferentes coletas: a) Chegada na área dos poços; b) Complexo Termelétrico do Pecém; c) Painel de controle do poço; d) Poço P06; e) Medição do nível freático; f) RAP (Reservatório Apoio do Pecém).



Fonte: Própria da autora.

Tabela 2 – Métodos de análises físicas e químicas utilizados para determinação das concentrações iônicas.

Íons	Método de análise
Ca ²⁺	Determinação complexiométrica
CE	Medida feita com condutivímetro portátil
Cl ⁻	Determinação volumétrica com AgNO ₃
Dureza	Determinação complexiométrica
Fe ³⁺	Determinação pelo método espectrofotômetro em $\lambda = 510$ nm.
HCO ₃ ⁻	Determinação por acidimetria.
K ⁺	Leitura direta usando fotometria de chama.
Na ⁺	Leitura direta usando fotometria de chama.
Mg ²⁺	Determinação indireta através da dureza.
NH ₄ ⁺	Determinação pelo método espectrofotômetro em $\lambda = 415$ nm.
NH ₂ ⁻	Determinação pelo método espectrofotômetro em $\lambda = 520$ nm.
NH ₃ ⁻	Determinação pelo método espectrofotômetro do NITRAVER em $\lambda = 500$ nm.
pH	Medida no campo com pH-metro portátil.
SO ₄ ²⁻	Determinação por turbidimetria e leitura espectrométrica feita em $\lambda = 420$ nm.

Fonte: Adaptado de APHA, 1985.

Representações gráficas das análises hidroquímicas permitem classificar as águas pelo seu conteúdo de cátions e ânions em meq/L. No Diagrama de Piper (Piper, 1944) os dados são colocados dentro de dois triângulos equiláteros, um para cátions, à esquerda e outro para ânions à direita e no centro um losango, onde o conteúdo de cátions e ânions para cada amostra se cruza por meio de linhas retas. Os dados são colocados em percentuais ficando 100 em cada vértice de cada triângulo.

No Diagrama de Stiff (Custodio & Llamas (1996) os dados são colocados numa malha de 4 retas paralelas divididas verticalmente no seu centro por uma reta vertical; na primeira linha é colocada uma escala meq/L com 0 (zero) na linha vertical, crescendo para direita e para a esquerda. Na segunda linha ficam as concentrações de Na⁺ + K⁺, na terceira linha de Ca²⁺ e de Mg²⁺ na quarta linha. Do lado direito são colocadas as concentrações em meq/L de Cl⁻ segunda linha, de HCO₃⁻ na terceira linha e de SO₄²⁻ + NO₃⁻ na quarta linha.

5.2.2 Análises dos isótopos estáveis oxigênio-18 e deutério

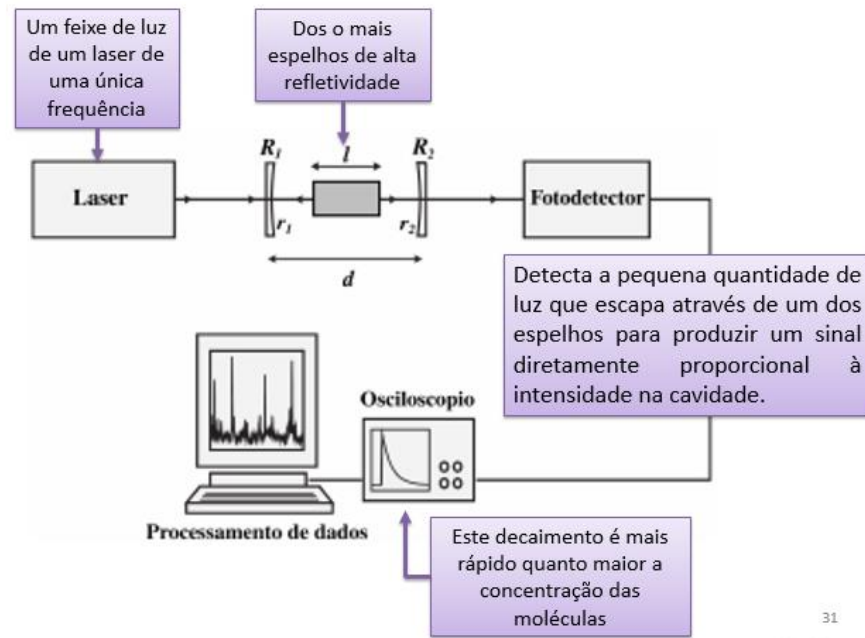
As análises dos isótopos oxigênio-18 e deutério foram realizadas no Departamento de Física da UFC com um equipamento da Picarro (Picarro Inc., Sunnyvale CA, EUA), modelo L2130-i, com precisão de 0,10 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e 1,0 ‰ para δD usando Espectroscopia de Cavidade Ressonante, uma técnica baseada na absorção de laser óptico linear (Martin et al., 2016), onde cada amostra de gás é introduzida em uma cavidade óptica e a absorbância óptica da amostra é medida, fornecendo a concentração ou a razão isotópica de uma espécie no gás (Figura 5) (Zalicki & Zare, 1995; Spence et al., 2000; Crosson, 2008; He et al., 2015).

Esta técnica, permite medir a taxa de decaimento da intensidade de luz dentro de um ressonador óptico estável, que é frequentemente chamado de Cavidade do tipo Ring-Down (Berden e Engeln, 2009; Romanini et al., 1997). A luz de um laser é injetada na CRD e depois é interrompida o que é feito com a câmara vazia, sem amostra. A onda transmitida decai exponencialmente com o tempo e a taxa de decaimento é proporcional à perda óptica total dentro da CRD.

A luz que circula no interior é refletida e transmitida pelos espelhos em cada ida e volta, e pode ser monitorada através de um fotodetector colocado atrás de um dos espelhos da cavidade (Figura 5). A constante de decaimento, também chamada de tempo tipo ring-down, é medida como uma função do comprimento de onda do laser para obter um espectro da perda na cavidade (Paul et al., 2001; Paldus & Kachanov, 2005).

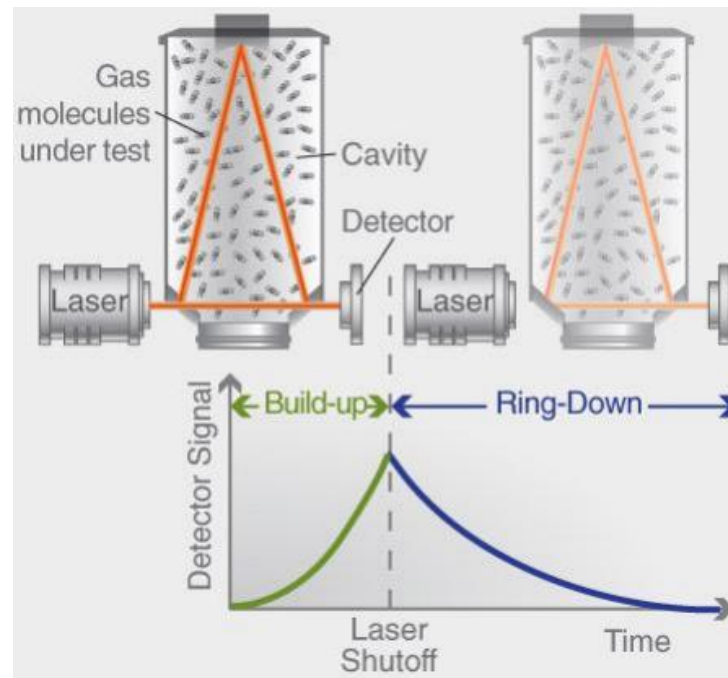
A Figura 6 mostra um diagrama com os componentes básicos de um sistema CRDS. Quando a câmara de amostra é preenchida com um gás absorvente, a luz total perdida ao circular dentro da cavidade é proporcional à perda devido à propagação da luz pelos espelhos e à luz absorvida pelas moléculas, em uma faixa de comprimento de onda correspondente a uma característica da absorção da amostra. Assim, obtém-se o coeficiente de absorção absoluto, da amostra, podendo facilmente calcular a concentração da amostra (Paldus e Kachanov, 2005; Berden, 2009). A concentração da espécie do gás de interesse é proporcional aos picos do seu espectro característico.

Figura 5 – Diagrama esquemático do analisador Picarro CRDS mostrando como é realizada uma medição do tipo ring-down.



Fonte: Própria da autora

Figura 6 – Diagrama com os componentes básicos de um sistema CRDS.



Fonte: Obtido de Crosson, 2008

5.2.3 Medidas de carbono-14

No Departamento de Física da UFC, os contadores para medida de carbono-14 são do tipo proporcional a gás, utilizando circuito de anti-coincidência e amostras na forma de acetileno. A preparação do gás de medida é processada numa linha de vidro à vácuo onde são feitas as reações químicas para obtenção de acetileno.

No campo, a coleta de amostras é feita diretamente do aquífero, após o bombeamento de 05 a 10 minutos, dependendo das condições de operação do poço. Após a coleta, feita com cuidados para evitar contaminação com a atmosfera, é medido o pH e a alcalinidade em uma amostra de 100 mL para calcular a quantidade de água a ser coletada; 60L de água de nossa região são em geral suficientes para as medidas neste trabalho. Finalmente a amostra é acidificada e é adicionado cloreto de bário para precipitar o carbono como carbonato de bário.

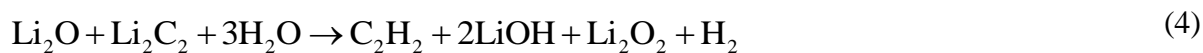
No laboratório, a amostra passa por processos em uma linha de vácuo para obter o gás adequado para análise no sistema de detecção (Figura 7). A primeira para obter o CO₂ do BaCO₃ que chega ao laboratório é:



Depois que o CO₂ é obtido, a segunda reação é feita com lítio metálico aquecido a 600 °C, produzindo carbureto de lítio como mostra a reação abaixo:



Adicionando-se água velha (sem trício) ao carbureto obtém-se o acetileno desejado em duas reações possíveis:



ou



Figura 7 – Laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da UFC. a) Linha de preparação da amostra; b) Linha de admissão de gás no sistema de contagem; c) Detectores colocados dentro de um castelo de chumbo.



Neste processo de preparação da amostra, radônio se incorpora ao acetileno com emissão de partícula da ordem da emitida pelo carbono-14, mas com meia-vida relativamente muito menor; por isso, o gás amostra fica estocado durante no mínimo dois meses antes de ser medido.

A contagem da amostra é feita em um sistema de dois detectores proporcionais a gás; a mostra no detector interno e gás butano preenchendo o detector externo (Figura 7). A admissão da amostra é feita através de uma linha de vidro a vácuo conectada ao detector interno.

Com o gás no detector, inicia-se uma etapa para determinar a voltagem de trabalho dos dois detectores, fazendo um patamar para cada um deles. Determinada a voltagem de trabalho a amostra as medidas são registradas a cada 50 minutos durante no mínimo 900 minutos. Os detectores proporcionais estão em anti-coincidência para medida da atividade do carbono-14 em amostra de acetileno no detector interno

Com o mesmo processo é preparada uma amostra de gás padrão e de amostra background para determinar um tempo de transito que é a idade convencional. Nas amostras de água fatores de correção obtidos com modelos isotópicos e ou químicos devem ser incluídos para considerar as condições de armazenamento das águas.

A concentração de carbono-14 nos bicarbonatos dissolvidos é expressa em percentagem do carbono moderno, pMC, em relação ao padrão internacional um ácido oxálico distribuído pelo Nacional Bureau of Standard (NBS). Com uma correção de 95 %, a atividade deste padrão torna-se equivalente àquela da madeira de 1890, antes da Revolução Industrial.

5.3 Tratamento dos Dados

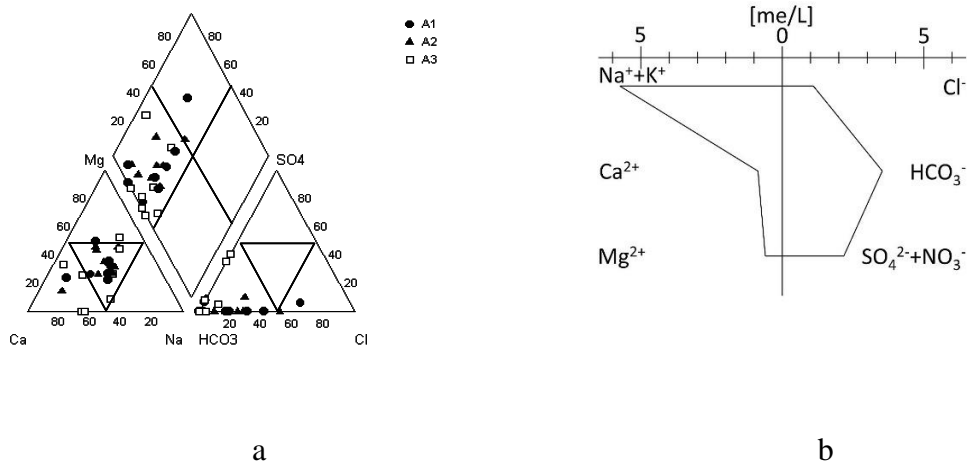
Para determinar os grupos hidroquímicos de amostras, foram consideradas as concentrações dos cátions cálcio, magnésio, sódio e potássio e dos ânions bicarbonatos, cloretos e sulfatos, calculadas em mg/L e transformadas em meq/L (para comparação com os padrões existentes) e depois expressas como uma porcentagem de ânions e de cátions usando o diagrama de Piper (Piper, 1944)

Este diagrama (Figura 8a) é formado com dois triângulos um para os cátions e outro ao lado dele, para os ânions com os dados em escala de 0 a 100%. Os dados nos dois triângulos, em são levados para um losango entre os dois triângulos (Piper, 1944)

Outro diagrama utilizado na identificação do tipo de água é o Diagrama de Stiff (Figura 8b) construído com 4 retas horizontais paralelas e uma reta central vertical. (Custodio & Llamas,

1996). A primeira reta horizontal é uma escala com 0 (zero) na linha vertical crescendo para a direita a para a esquerda, com dados em meq/L. Numa das representações, do lado esquerdo são colocados os cátions e do lado direito os ânions (Figura 8b)

Figura 8 – a) Diagrama de Piper b) Diagrama de Stiff



5.3.1 Análise de Agrupamento Hierárquico

A identificação dos grupos de amostras foi feita pela técnica da estatística multivariada, através da Análise de Agrupamento Hierárquico ou Dendrogramas, utilizando o software OriginPro 2019. O método de agrupamento empregado foi o de Ward (1963) por sua eficiência para produzir grupos mais distintos onde cada membro dentro do grupo é mais parecido com seus colegas do que com qualquer membro fora do grupo (Demirel & Guler, 2006).

Nesse método, o agrupamento é feito a partir da análise de variância para determinar o grau de similaridade entre os grupos que, formados em cada estágio, resultam então em um grupo solução com a menor soma de quadrados, feita sobre todas as variáveis (Sharma, 1996).

Para calcular a similaridade entre os poços, utilizou-se a distância euclidiana, medida de distância mais frequentemente empregada quando todas as variáveis são quantitativas (Seidel et al., 2008). A distância euclidiana representa a distância geométrica em um espaço de p dimensões, sendo definida, para dois indivíduos i e j , por: d_{ij}

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (z_{ik} - z_{jk})^2} \quad (6)$$

Onde, Z_{ik} é a k-ésima característica do i-ésimo indivíduo e Z_{jk} é a k-ésima característica do j-ésimo indivíduo. Quanto menor for a distância euclidiana, mais similares são os objetos comparados.

5.3.2 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais transforma um conjunto de variáveis (parâmetros físico-químicos das águas), chamadas de originais, em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas chamado componentes principais (Uriel & Manzano, 2002). Cada direção das coordenadas (vetores principais) é expressa como uma combinação linear das variáveis originais, na qual a maior variação dada por qualquer projeção das variáveis está localizada na primeira coordenada (PC1), a segunda maior variação na segunda coordenada (PC2) e assim por diante (Sánchez, et al., 2015).

Se considera uma série de variáveis (x_1, x_2, \dots, x_p) sobre um grupo de indivíduos e se trata de calcular, um novo conjunto de variáveis (y_1, y_2, \dots, y_p) , não correlacionadas cujas variações crescem progressivamente.

Cada y_j (donde $j = 1, \dots, p$) é uma combinação linear das x_1, x_2, \dots, x_p originais, quer dizer

$$\begin{aligned} y_j &= a_{j1}x_1 + a_{j2}x_2 + \dots + a_{jp}x_p \\ &= a'_j \mathbf{x} \end{aligned} \quad (7)$$

sendo $a'_j = (a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{pj})$ um vetor de constantes, e

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_p \end{pmatrix} \quad (8)$$

Obviamente, se quisermos maximizar a variância, como veremos mais tarde, uma maneira simples poderia ser aumentar os coeficientes a_{ij} . Portanto, para manter a ortogonalidade da transformação, é necessário que o módulo vetorial $a'_j = (a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{pj})$ seja 1. Quer dizer,

$$a'_j a_j = \sum_{k=1}^p a_{kj}^2 = 1 \quad (9)$$

O primeiro componente é calculado escolhendo a_1 de modo que y_1 tenha a maior variância possível, sujeito à restrição de que $a'_1 a_1 = 1$

$$\text{Var}(y_1) = \text{Var}(a'_1 x) = a'_1 \Sigma a_1 \quad (10)$$

O método usual para maximizar uma função de várias variáveis sujeitas a restrições é o método dos multiplicadores de Lagrange. Pode-se ver que a incógnita é precisamente a_1 (o vetor desconhecido que nos dá a combinação linear ótima).

Assim, a equação é construída:

$$L(a_1) = a'_1 \Sigma a_1 - \lambda(a'_1 a_1 - 1) \quad (11)$$

e o máximo é buscado, derivando e igualando 0:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial a_1} &= 2 \Sigma a_1 - 2 \lambda I a_1 = 0 \Rightarrow \\ (\Sigma - \lambda I) a_1 &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Este é realmente um sistema linear de equações. Pelo teorema de Roché-Frobenius, para o sistema ter uma solução diferente de 0 a matriz $(\Sigma - \lambda I)$ tem que ser singular. Isso implica que o determinante deve ser igual a zero e, portanto, λ é um autovalor de Σ . A matriz de covariância Σ é da ordem p e se também for definida positiva, terá p autovalores diferentes, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ tais que, por exemplo: $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p$

Então, desenvolvendo a expressão anterior:

$$\begin{aligned} (\Sigma - \lambda I) a_1 &= 0 \\ \Sigma a_1 - \lambda I a_1 &= 0 \\ \Sigma a_1 &= \lambda I a_1 \end{aligned} \quad (13)$$

então

$$\begin{aligned} \text{Var}(y_1) &= \text{Var}(a'_1 x) = a'_1 \Sigma a_1 = a'_1 x \lambda I a_1 \\ &= \lambda a'_1 a_1 = \lambda \cdot 1 = \lambda \end{aligned} \quad (14)$$

A interpretação geoquímica dos fatores determinados fornece uma visão geral dos processos dominantes que podem controlar a distribuição das variáveis hidrogeoquímicas (Helena et al., 2000). Para facilitar a interpretação dos fatores selecionados, foi utilizada uma

rotação ortogonal dos eixos fatoriais pelo método Varimax (Wu et al., 2014). O número de componentes na ACP a serem mantidos foi determinado pelo critério Kaiser onde só os componentes com valores próprios, maiores do que um, são considerados (Sánchez, et al., 2015). Sob esse critério, apenas fatores com autovalores maiores ou iguais a 1 foram aceitos como possíveis fontes de variação nos dados.

5.3.3 Matrizes de Correlação de Pearson

Neste método (Benesty et al., 2009), matrizes são usadas para identificar as correlações entre as diferentes variáveis analisadas. Amostras com $r > 0,7$ são consideradas fortemente correlacionadas, enquanto r de 0,5 a 0,7 mostram correlação moderada para uma significância $< 0,05$ (Adams et al., 2001).

5.4 Modelação hidrogeoquímica

A composição química das águas subterrâneas se origina de vários processos hidrogeoquímicos, tais como troca iônica, reações ácido-base, processos de redução de óxidos, dissolução, precipitação, processos de mistura, redução e degradação de bactérias.

Uma maneira de conhecer os processos hidrogeoquímicos é através da aplicação de modelos numéricos, que fornecem informações detalhadas sobre sua origem, como interação água-rocha e padrões de fluxo (Hidalgo e Cruz Sanjulián, 2001).

A modelagem consiste em usar os dados de caracterização do sistema: mineralogia, composição dos gases, dados isotópicos e físico-químicos para tentar determinar quais reações ocorreram ao longo do caminho e tempo de residência das águas subterrâneas no meio geológico (Fagundo e Gonzáles, 2005).

A Modelagem Reversa prevê a composição da água e a transferência de massa, que podem resultar de reações químicas hipotéticas, em resposta a processos naturais e perturbações do sistema. (Fagundo e Gonzáles, 2005).

A avaliação quantitativa da interação química água-rocha é baseada no uso de um modelo de especiação e transferência de massa, que calcula as concentrações de todas as espécies em solução (íons livres, pares de íons e compostos de coordenação), suas atividades e coeficientes de atividade; isto é, consideram que as soluções aquosas não são ideais (reais), calculando a atividade dos íons individuais a partir da teoria de Debye-Hückel (Fagundo e Gonzáles, 2005).

Como resultado dessa modelagem, são definidos os índices de saturação (SI), com relação aos minerais de interesse. Este índice é dado pela equação:

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K} \right). \quad (15)$$

Onde, IAP é o Produto da Atividade Iônica e K é a constante de equilíbrio da reação.

Se $SI > 0$, significa que a solução está supersaturada e o mineral em questão tende a precipitar; se $SI < 0$, indica que a solução está sub saturada e o mineral continuará a ser dissolvido.

Se $SI = 0$, a solução está em equilíbrio ou saturada (Appelo e Postma, 1996, Bahir et al., 2018). O programa PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2004) para modelamento geoquímico foi utilizado para calcular os índices de saturação.

6 FUNDAMENTOS DE HIDROQUÍMICA E HIDROLOGIA ISOTÓPICA

Conhecer os componentes dissolvidos ou os tipos de água subterrânea são as características mais importantes a serem determinadas. A presença e concentração de certos compostos fazem com que as águas subterrâneas se diferenciem umas das outras.

Segundo Custódio & Llamas (1996), os processos e fatores que influenciam a evolução da qualidade das águas subterrâneas podem ser intrínsecos ou extrínsecos ao aquífero. Em princípio, as águas subterrâneas tendem a aumentar as concentrações de substâncias dissolvidas à medida que infiltra e aumenta o seu caminho nos diferentes aquíferos. Além de outros fatores que interferem na composição da água, como o clima, a composição da água de recarga, o tempo de contato da água com o ambiente físico, etc., a poluição causada pelo homem determina a qualidade das águas.

6.1 Hidroquímica

6.1.1 Características Físicas

Temperatura: É um parâmetro importante por acelerar reações químicas e reduzir a solubilidade dos gases, bem como acentuar o sabor e odor das águas naturais. A amplitude térmica anual das águas subterrâneas em geral é baixa (de 1°C a 2°C) e independente da temperatura atmosférica, a não ser nos aquíferos freáticos pouco profundos, onde ela é um pouco superior à da superfície (Santos, 1997).

Cor: É o resultado das substâncias dissolvidas ou em suspensão na água, provenientes principalmente da lixiviação da matéria orgânica; água pura não possui coloração. A água, em geral, apresenta uma coloração azulada, quando pura, arroxeada quando rica em ferro, negra quando rica em manganês e amarelada quando rica em ácidos húmicos. Geralmente, para ser potável, uma água não deve apresentar cor de considerável intensidade (Santos, 1997).

Turbidez: É a dificuldade da água para transmitir a luz, provocada pelos sólidos em suspensão (silte, argila, matéria orgânica, microrganismos e partículas inorgânicas) (Von Sperling, 1996).

Condutividade eléctrica: É uma medida da facilidade de uma água conduzir corrente eléctrica e está diretamente ligada com o teor de sais dissolvidos sob a forma de íons. A unidade de medida da condutância é o Mho ou Siemens, inverso do Ohm, unidade de

resistência elétrica. Os valores da condutividade para as águas subterrâneas são referidos ao milionésimo do Mho/cm, ou seja, microMho/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a uma temperatura padrão de 25°C. A condutividade aumenta com a elevação da temperatura (Santos, 1997).

6.1.2 Características Químicas

Sólidos Totais Dissolvidos (STD): É a massa total dos constituintes minerais presentes na água, por unidade de volume; representa a concentração de todo o material dissolvido na água, seja ou não volátil. O valor de STD nas águas doces varia de 50 a 1.500 mg/L e nos mares, em torno de 35.000 mg/L, podendo atingir 300.000 mg/L em salmouras (Manahan, 2016).

pH: É a medida da concentração hidrogeniônica da água ou solução, sendo controlado por reações químicas e por equilíbrio entre os íons presentes. O pH é essencialmente função do gás carbônico dissolvido e da alcalinidade da água. Varia de 1 a 14, sendo neutro com o valor de 7, ácido com valores inferiores a 7 e alcalino ou básico com valores superiores a 7. A maioria das águas subterrâneas tem pH entre 5,5 e 8,5 (Von Sperling, 1996).

Dureza: É definida como a capacidade da água neutralizar o sabão pelo efeito do cálcio, magnésio ou outros elementos como Fe, Mn, Cu, Ba, etc. Para o cálculo é usado o teor de cálcio e magnésio na água expressos em teores de carbonato de cálcio (mg/L de CaCO_3) mesmo que seja devido ao sulfato de magnésio. Se uma água tem uma dureza de 210 mg/L de CaCO_3 , equivale a dizer ela tem dureza equivalente àquela de uma solução que contenha 210 mg/L de CaCO_3 , como se toda a dureza fosse causada apenas pela presença de carbonato de cálcio (Custódio e Llamas, 1996).

6.1.3 Íons principais das águas subterrâneas

Sódio: É o principal responsável pelo aumento constante da salinidade das águas naturais do ponto de vista catiônico. É um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas; a sua concentração varia, em geral, de 0,1 a 100 mg/L nas águas subterrâneas e de 1 a 150 mg/L em águas naturais doces, atingindo 11.100 mg/L nas águas do Oceano Atlântico (Custódio e Llamas, 1996).

Potássio: É o sexto colocado na escala de abundância dos metais nas rochas ígneas. Entretanto, ocorre em pequenas quantidades ou está ausente nas águas subterrâneas, devido à sua participação intensa em processos de troca iônica. Os teores de potássio nas águas

subterrâneas são inferiores a 10 mg/L, sendo mais frequentes valores de 1 a 5 mg/L (Santos, 1997).

Cálcio: É um dos principais íons presentes na água e o principal responsável pela dureza, apresentando-se, em geral, sob a forma de bicarbonato e raramente como carbonato. Ele é o elemento mais abundante na maioria das águas naturais e rochas. Nas águas subterrâneas, os teores de cálcio variam, em geral, de 10 a 100 mg/L (Santos, 1997).

Magnésio: Ocorre, principalmente, em rochas carbonatadas e tem como minerais fontes mais frequentes, magnesita, biotita, granada e clorita. Juntamente com o cálcio, é o responsável pela dureza e produz gosto salobro às águas. As águas subterrâneas apresentam teores mais frequentes no intervalo de 1 a 40 mg/L (Manahan, 2016).

Ferro: Ocorre geralmente associado ao manganês confere à água um sabor amargo, adstringente e coloração amarelada e turva, decorrente de sua precipitação quando oxidado. O ferro pode estar presente com baixos teores ($< 0,3$ mg/L) em quase todas as águas, ocorrendo sob diversas formas químicas. Sua principal ocorrência é Fe^{+3} (hidróxido férrico), podendo também estar presente como Fe^{+2} (hidróxido ferroso). Alto teor de ferro na água subterrânea pode estar ligado à presença de ferrobactérias ou mesmo à corrosão do revestimento ou do filtro do poço (Von Sperling, 1996).

Bicarbonato: Este íon não sofre oxidação nem redução em águas naturais, porém, pode precipitar com muita facilidade como bicarbonato de cálcio ($CaCO_3$); varia de 50 a 350 mg/L em águas doces, podendo chegar a 800 mg/L. A água do mar possui teores da ordem de 100 mg/L (Manahan, 2016).

Silício: Embora seja o elemento mais largamente encontrado nas rochas, não ocorre em quantidades significativas nas águas subterrâneas. A combinação do oxigênio com o silício forma o óxido chamado de sílica (SiO_2). O intemperismo dos minerais de argila e feldspatos constituem as principais fontes de sílica nas águas subterrâneas; nelas, os teores de sílica podem chegar a 20 mg/L (Santos, 1997).

Cloreto: É muito solúvel e muito estável em solução; logo, dificilmente precipita, não se oxida e nem se reduz em águas naturais. A alta solubilidade e o lento movimento das águas no aquífero vão provocando aumentos gradativos e constantes dos teores de cloretos nas águas subterrâneas na direção do fluxo. Os cloretos estão presentes em todas as águas naturais com valores de 10 a 250 mg/L nas águas doces. As águas subterrâneas apresentam geralmente, teores de cloretos inferiores a 100 mg/L. O cloreto é um bom indicador de poluição para aterros sanitários e lixões (Von Sperling, 1996).

Sulfato: Origina-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados (gipsita e anidrita). As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfatos inferiores a 100 mg/L, principalmente na forma de SO_4^{-2} (Santos, 1997).

Nitrato: Ocorre, em geral, em pequenas concentrações, representando o estágio final da oxidação da matéria orgânica. Teores acima de 5 mg/L podem ser indicativo de contaminação da água subterrânea por atividades antrópicas, tais como esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, cemitérios, adubos nitrogenados, resíduos de animais, etc.

Os resíduos de produtos proteicos provenientes de esgotos, fezes, etc., são ricos em nitrogênio e se decompõem em nitratos na presença de oxigênio, de acordo com o ciclo do nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato). A presença de nitrito (NO_2^-) na água subterrânea é um indicativo de poluição recente. As águas subterrâneas apresentam, geralmente, teores de nitrato no intervalo de 0,1 a 10 mg/L, porém, em águas poluídas, os teores podem chegar a 1000 mg/L. A água do mar tem em torno de 1 mg/L (Von Sperling, 1996).

6.2 Fundamentos de Hidrologia Isotópica

Na Hidrogeologia subterrânea, um traçador é um elemento ou energia transportado por águas subterrâneas que fornece informações sobre a direção de seu movimento, sua velocidade, bem como os poluentes que ele pode transportar (Bedmar, 2006). Em geral, os traçadores podem ser classificados em isótopos e não isótopos (corantes, íons, gases, entre outros).

Isótopos são chamados os átomos do mesmo elemento químico que têm um número atômico igual, mas um número de massa diferente, ou seja, o mesmo número de prótons (ou elétrons), mas em seu núcleo, o número de nêutrons diferente.

Cada núcleo atômico é caracterizado pelo número de nêutrons e de prótons que possui. Qualquer variação em um desses dois números significa uma mudança de espécie atômica. Na natureza, são conhecidos cerca de 1.300 isótopos, mas apenas 274 correspondentes a 81 elementos permanecem inalterados por longos períodos de tempo. Esses isótopos são conhecidos como estáveis (Bedmar, 2006). Outros isótopos, embora estejam na natureza, têm a peculiaridade de serem transformados em outros elementos pela emissão de radiações e/ou de partículas; esses isótopos são chamados de radioativos; entre eles estão o Carbono-14 (^{14}C) e o Trítio (^3H).

6.2.1 Oxigênio-18 e Deutério

A abundância ou razão isotópica é definida como a relação entre o isótopo menos abundante (N_1) e o isótopo mais abundante (N_2); é representada pela expressão:

$$R = \frac{N_1}{N_2} \quad (16)$$

Para ^2H e ^{18}O , as razões isotópicas são dadas por:

$$R_{^2\text{H}} = \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}, R_{^{18}\text{O}} = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \quad (17)$$

De acordo com Mook (2000), a abundância de isótopos geralmente não é expressa em números absolutos devido a:

- i. Os tipos de Espectrômetros de Massa, adequados para medir com alta sensibilidade as pequenas variações naturais de abundâncias isotópicas, não são adequados para obter razões absolutas aceitáveis.
- ii. Para uma comparação internacional possível, são necessários materiais de referência para comparar com as amostras.
- iii. O uso de relações isotópicas levaria a expressar os resultados por números formados por um grande número de dígitos (5 ou 6).

Em princípio, as razões absolutas são menos relevantes do que as mudanças que ocorrem nas relações durante as transições de fase; por isso, a abundância isotópica é normalmente descrita como um deslocamento da relação isotópica de qualquer amostra (R_A) em relação a uma amostra padrão de referência (R_T); o resultado é expresso em termos de por mil:

$$\delta_{AT} = \frac{R_A - R_T}{R_T} \quad (18)$$

As abundâncias isotópicas para ^2H , e ^{18}O são expressas como:

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{amostra}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{padrão}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{padrão}}} \times (10^3) \quad (19)$$

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}} \times (10^3) \quad (20)$$

6.2.2 Fracionamento isotópico

O comportamento das moléculas que têm diferentes composições isotópicas não é exatamente o mesmo, pois existem pequenas diferenças no comportamento químico e físico dos compostos isotópicos, causados por um fenômeno chamado "fracionamento isotópico". A principal causa dessa diferença no comportamento das moléculas está relacionada com a massa, uma vez que as moléculas isotopicamente mais pesadas têm menor mobilidade e maior energia de associação.

De acordo com Mook (2000), isso pode ocorrer como uma mudança na composição isotópica pela transição de um componente de um estado para outro (água líquida para vapor de água) ou por sua transformação em outro composto (dióxido de carbono em carbono orgânico das plantas), ou pode até se manifestar como uma diferença na composição isotópica entre dois componentes no equilíbrio químico (bicarbonato dissolvido e dióxido de carbono) ou físico (água líquida para vapor de água).

O processo de fracionamento isotópico é expresso como o quociente das proporções isotópicas de dois componentes de uma reação de equilíbrio químico ($A \leftrightarrow B$), ou o subsequente e anterior em um processo químico de transição ($A \rightarrow B$). Esse valor, chamado constante de equilíbrio (K) para um equilíbrio químico ou "fator de fracionamento (α)" de uma reação isotópica, depende exclusivamente da temperatura e é expresso como:

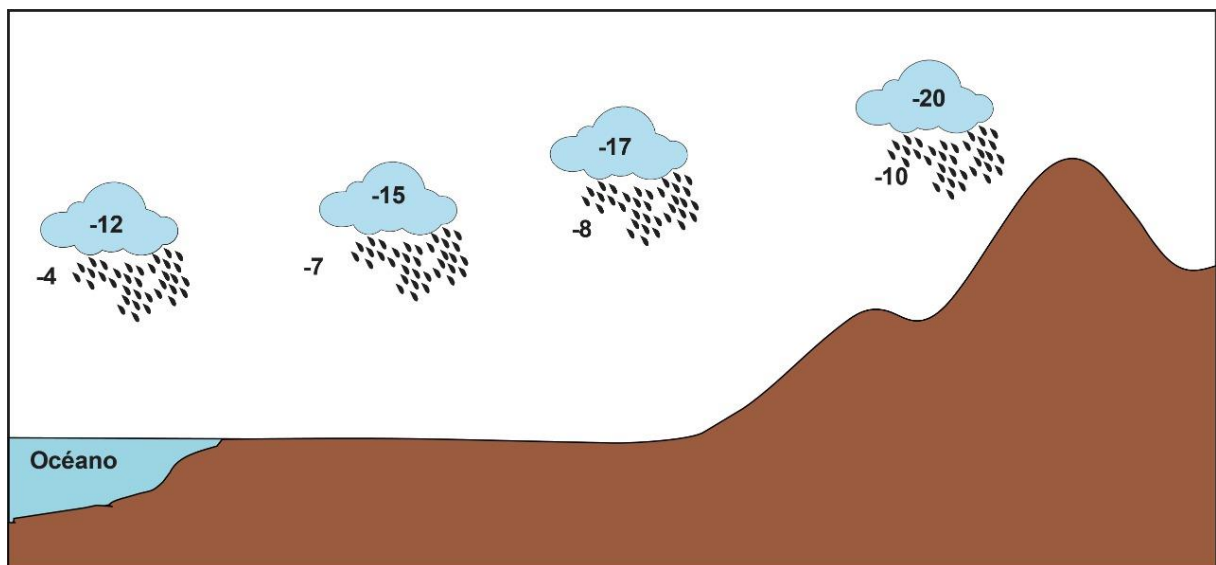
$$\alpha_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} \quad (21)$$

Uma vez que os efeitos isotópicos são muito pequenos, o fator de enriquecimento (ϵ) é frequentemente usado para expressar desvios isotópicos; esta quantidade é expressa em termos de por mil e corresponde à diferença da composição isotópica das duas fases em equilíbrio, representado como:

$$\varepsilon_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} - 1 \quad (22)$$

O fracionamento é responsável pelas mudanças na composição isotópica da água na passagem de uma fase para outra. Durante o processo de condensação (processo em equilíbrio) que leva à produção de chuvas, a fração de vapor que permanece no ar é progressivamente empobrecida em ^{18}O e ^2H , de modo que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do vapor de água tornam-se progressivamente mais negativos à medida que a precipitação ocorre da costa para o continente (Efeito Continental). Esta situação está ilustrada na Figura 9.

Figura 9 – Variação da composição isotópica na massa da nuvem por efeito do fracionamento isotópico



Fonte: <http://www.aguaysig.com/2010/10/aplicacion-de-los-isotopos-ambientales.html>

O fracionamento isotópico é afetado pelos seguintes fatores:

- i. Temperatura é o parâmetro que mais afeta as concentrações isotópicas das precipitações. Quanto maior é a temperatura, menor é o coeficiente de separação; assim, vapor produzido em baixa temperatura é mais pobre em isótopos pesados do que aqueles produzidos em temperaturas altas, fazendo com que as concentrações de ^2H e ^{18}O nas precipitações diminuam.

- ii. Efeito de Latitude: à medida que ela aumenta (nos afastamos do equador), a precipitação ocorre com valores de δ (desvio de isótopos) para ^2H e ^{18}O cada vez mais negativos.
- iii. Efeito Continental: à medida que a massa de nuvens entra no continente e a chuva ocorre, as moléculas mais pesadas terão preferência na condensação; portanto, as chuvas produzidas têm valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ cada vez mais empobrecidos.
- iv. Efeito de Altitude: à medida que a altitude aumenta e a precipitação ocorre, os valores de δ de ^2H e ^{18}O diminuem. Esta relação é muito útil na Hidrogeologia, uma vez que permite identificar a elevação onde ocorre a recarga.
- v. Efeito Sazonal: em regiões com clima temperado, a chuva apresenta valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos durante o inverno.
- vi. Efeito da Intensidade da Chuva: durante tempestades intensas, os valores de δ (desvio do isótopo) para o deutério e para o ^{18}O são mais negativos do que os apresentados na precipitação normal.

6.2.3 Relação entre as variações de ^2H e o ^{18}O nas águas

O padrão mais usado foi chamado SMOW (Standard Mean Ocean Water) que corresponde a uma água hipotética com as razões isotópicas de oxigênio e de hidrogênio, iguais às taxas isotópicas médias da água do mar. Foi avaliado por Epstein e Mayeda (1953), Horibe e Kobayakawa (1960) e Craig (1961). A escolha da água do oceano como padrão parece óbvia, uma vez que o oceano contém 98% da água presente na superfície da terra e possui uma composição de isótopos estáveis bastante uniforme; desta forma, constitui um ponto de partida lógico para descrever os processos do ciclo da água na natureza.

Atualmente, existe uma série de padrões de referência utilizados na determinação de isótopos estáveis de água; eles são V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) e GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation), entre outros. O V-SMOW é o mais usado após o desaparecimento da amostra de água original, o SMOW feito por Craig em 1966 e tem o mesmo conteúdo em ^{18}O que o SMOW e 0,2‰ menos em $\delta^2\text{H}$.

A maioria das águas meteóricas vem da condensação do vapor de água gerado no mar e, portanto, seus conteúdos isotópicos são, em geral, mais negativos que os do padrão, e dispostos em um diagrama ao longo de uma linha (Craig, 1961 e Dansgaard, 1964):

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \quad (23)$$

Posteriormente, Rozanski et al. (1993), introduziriam melhorias na equação anterior, obtendo a expressão:

$$\delta^2\text{H} = 8,17 (\pm 0,07) \delta^{18}\text{O} + 11,27 (\pm 0,65) \quad (24)$$

Esta equação representa a curva conhecida como **Linha Meteorológica Mundial**. No entanto, localmente pode haver pequenas variações que são investigadas a partir da análise da água de chuva não evaporada coletada durante um período determinado, onde os valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ produzem uma reta chamada de Linha Meteorológica Local.

A construção da Linha Meteorológica Local e a comparação subsequente com o conteúdo isotópico das amostras de água analisadas do aquífero, permitirão delimitar a zona de recarga e determinar se a água subterrânea provém de chuvas locais, de chuvas infiltradas em cima de região montanhosa, de um rio, um lago ou de misturas. Também será possível saber se a água vem de uma época antes da atual e, no caso de um aquífero costeiro submetido a problemas de salinização, estabelece a sua origem. A Figura 10 apresenta aspectos característicos da linha meteorológica mundial.

De acordo com Herraez (2008), quando a evaporação livre da água ocorre em condições de não equilíbrio, isto é, a reação ocorre em uma única direção (como no caso da evaporação que não é um processo reversível), o coeficiente angular da reta é inferior a 8, variando na faixa de 4 e 6 (linha de água evaporada). Isso explica por que as águas provenientes de lagos têm maiores concentrações de ^2H e ^{18}O do que a precipitação média do local e, além disso, o enriquecimento produzido é maior para o ^{18}O do que para o ^2H . Por esta razão, se as águas de um aquífero têm origem em um lago, o seu δ (desvio isotópico de ^2H e ^{18}O) será maior que a média anual das precipitações do local.

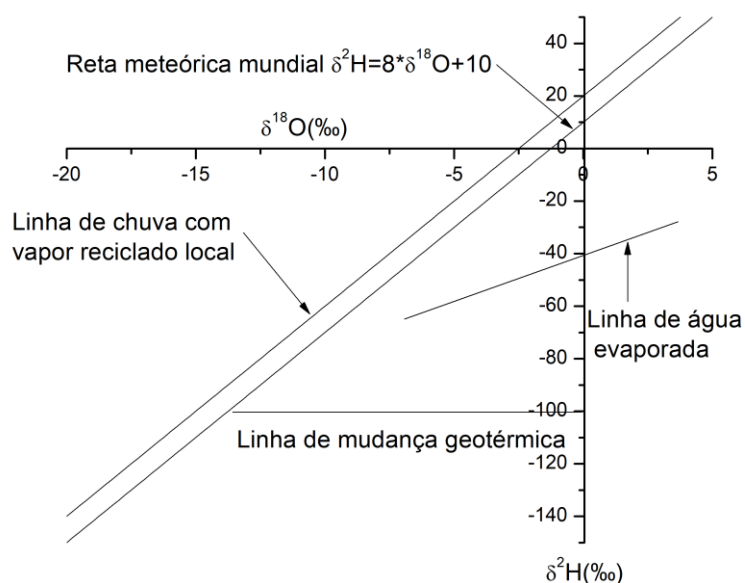
6.2.4 Identificação da origem da recarga do aquífero

A composição isotópica que apresenta uma amostra de água é como uma impressão digital, porque as águas de diferentes origens possuem diferentes composições isotópicas; a água que evapora do oceano é enriquecida em isótopos leves (^1H e ^{16}O) e, portanto, empobrecida em ^2H e ^{18}O em relação à água do mar; da mesma forma, as águas das geleiras, da

neve e das fontes continentais têm valores muito baixos de ^2H e ^{18}O em comparação com as águas oceânicas.

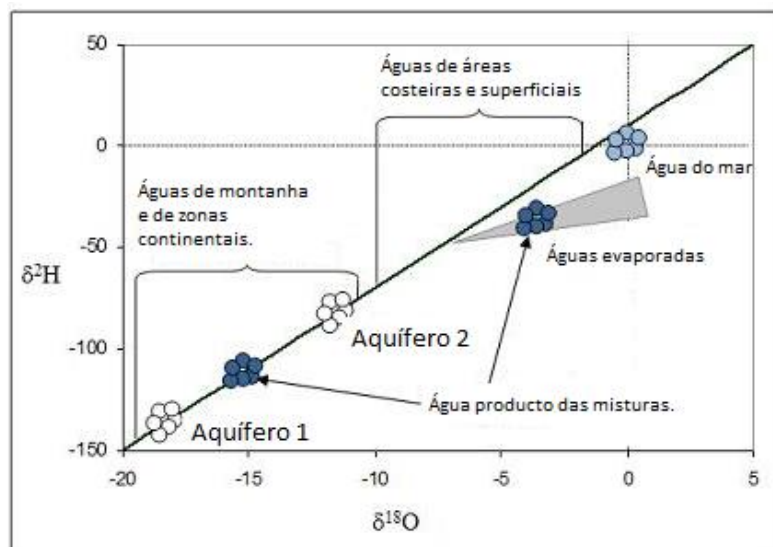
As águas geotérmicas são um caso particular, pois tem valores positivos para o desvio isotópico do ^{18}O provocado pelas altas temperaturas que produzem importante troca isotópica entre os dois componentes, solo e água; existem poucos minerais com hidrogênio na estrutura da rocha; por isso, vai apresentar modificação principalmente no ^{18}O . Os minerais da rocha estão mais enriquecidos neste isótopo do que as águas; o resultado será um desvio horizontal em direção a um polo mais enriquecido das águas (Figura 11).

Figura 10 – Reta Meteórica Mundial



Fonte: Adaptado de Craig, 1961.

Figura 11 – Marcação isotópica das águas de diferentes origens, provocada pelos efeitos da latitude, altitude e evaporação.



Fonte: Adaptado de Herraез, 2008

À medida que a temperatura do ar diminui, seja por efeitos sazonais, latitudinais ou de altitude, os isótopos mais pesados são empobrecidos, o que é útil na determinação da zona de recarga dos aquíferos. Eles podem ser alimentados diretamente pela água da chuva ou indiretamente por um lago, um rio ou por uma mistura de duas ou mais fontes, incluindo a chuva direta, mas evaporada antes de infiltrar no aquífero ou vir da chuva que cai na parte alta das montanhas.

Quando a origem das águas subterrâneas é atribuída à mistura de duas fontes, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ permitirão identificar a contribuição parcial para a recarga e também identificar as zonas de influência dessas fontes.

Se as águas do aquífero vierem de chuvas caindo e infiltrando em áreas altas, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ serão muito inferiores aos das chuvas locais nas áreas mais baixas, uma vez que a altitude afeta as concentrações de ^2H e ^{18}O na precipitação.

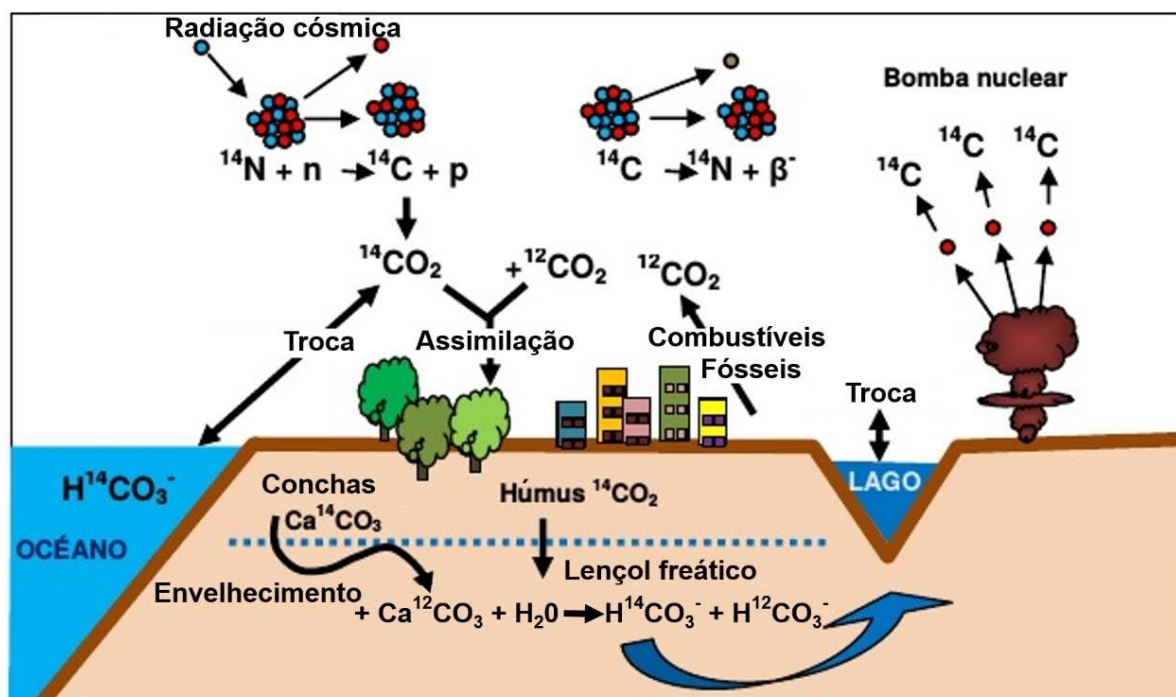
Finalmente, os efeitos do fracionamento de isótopos decorrentes da latitude, da altura, da estação, da distância da costa ao continente e da quantidade de chuva que cai na área são importantes para interpretar e conhecer a origem da recarga de águas subterrâneas (Figura 10).

6.3 Datação com carbono 14

O ^{14}C com um período de semidesintegração de 5.730 ± 40 anos (Godwin, 1962) e abundância na atmosfera inferior a $10^{-12}\%$ do carbono total, permite estabelecer idades de aproximadamente 45.000 anos até o presente. O ^{14}C é formado naturalmente, a cerca de 12 km da superfície terrestre (limite entre a estratosfera e a troposfera), por reações nucleares

provocadas ao nitrogênio pelo bombardeamento de nêutrons, derivado da radiação cósmica, ($^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$). No entanto, também pode ser liberado para a atmosfera, em grandes quantidades, por explosões nucleares, como ocorreu entre 1953-1963, o que produziu o dobro dos níveis naturais na concentração de ^{14}C na atmosfera (Figura 12).

Figura 12 – Origem e distribuição de ^{14}C na natureza.



Fonte: Adaptado de Cabrera et al., 2014.

A produção hipogênica de ^{14}C , exceto em depósitos de urânio, é insignificante (Zito et al., 1980). Uma vez que o ^{14}C é formado, ele é rapidamente oxidado para $^{14}\text{CO}_2$ e rapidamente incorporado na atmosfera e hidrosfera, atingindo níveis constantes de concentração (equilíbrio entre produção contínua e decaimento). Na água subterrânea, o ^{14}C entra através do $^{14}\text{CO}_2$ que se dissolve na própria atmosfera e que incorpora no solo (carbono fixado pela fotossíntese na vegetação e através das cadeias tróficas nos animais), entrando em solução como Carbono Inorgânico Dissolvido (DIC) CO_2 , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ou como Carbono Orgânico Dissolvido (DOC) ácido húmico e fúlvico (Blarasin et al., 2014).

Esses dois processos (dissolução de CO_2 atmosférico e biogênico) contribuem, por milhares de anos, para a concentração de ^{14}C na água, que atingiu um estado estacionário ao longo da história geológica da Terra. Esta concentração expressa em termos da razão isotópica

$\delta^{14}\text{C} = {}^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C}$ é da ordem de 10^{-12} , que é igual a uma atividade específica de 13,56 dpm/gC (desintegração por minuto por cada grama de carbono). Esses valores têm alcançado, por exemplo, no hemisfério norte, valores próximos de 30 dpm/gC devido a testes nucleares realizados entre 1952 e 1963 (Blarasin et al., 2014).

Uma vez formado e incorporado à molécula de água e aos seres vivos, o ${}^{14}\text{C}$ decai ao emitir partículas β^- (${}^{14}\text{C} \rightarrow {}^{14}\text{N} + \beta^-$) de acordo a Lei do Decaimento Radiativo:

$$A_t = A_o e^{-\lambda t} \quad (25)$$

Da Lei do Decaimento, a idade da água é calculada com a equação:

$$t \text{ (anos)} = 8.267 \ln [A_o {}^{14}\text{C} / A_t {}^{14}\text{C}] \quad (26)$$

Com as técnicas iniciais de análise, as datações ficam na faixa de 870 a 19.000 anos, se 10% e 90%, respectivamente, dos átomos originais tiverem decaído. No entanto, resultados com mais de 40.000 anos são obtidos atualmente, com novas técnicas de medida (principalmente AMS) que permitem melhorar os limites de detecção deste isótopo (Kazemi et al., 2006, Blarasin et al., 2014).

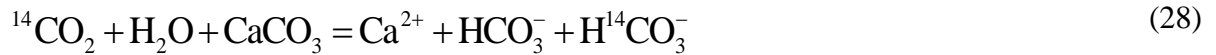
As dificuldades associadas ao método de datação de água subterrânea com ${}^{14}\text{C}$, são principalmente:

- Calcular a concentração inicial de ${}^{14}\text{C}$, pois a água das precipitações (de recarga), pode variar entre menos de 75 pmC e mais de 200 pmC.
- Reações geoquímicas podem modificar a concentração de ${}^{14}\text{C}$ que, em geral, causam um aparente envelhecimento da água (Escuder et al., 2009).
- O impacto por difusão molecular pode afetar a idade de uma amostra de água, especialmente quando ela ocorre a partir de um aquífero permeável às camadas confinantes ou de fraturas na rocha. Sanford (1997) propõe equações para corrigir a idade calculada considerando uma taxa de difusão que depende da espessura da zona saturada e das camadas confinantes.

Por todas estas dificuldades que geram incertezas na datação de águas subterrâneas com ^{14}C , é necessário fazer correções nas idades obtidas que devem basear-se em modelo hidrogeológico conceitual desenvolvido para a área investigada (Blarasin et. al., 2014). Entre os modelos de correção de idade com ^{14}C os mais utilizados são os métodos de Tamers e de Pearson.

6.3.1 Modelo de correção pelo Método de Tamers

O método de Tamers (1975) faz uma correção de idade com base no equilíbrio químico definido pela reação de dissolução dos carbonatos:



Assim, o coeficiente de correção da idade é: $f = (a/2 + b)/(a + b)$; onde: a é o valor da alcalinidade (mol/L) e b é o teor de CO_2 na água (mol/L). Então, $a + b$ é o carbono total dissolvido na água e $(a/2 + b)$ é o carbono de origem orgânica (DQO) presente na água.

Este coeficiente de correção tenta explicar qual é a fração de carbono do CO_2 do solo, que permanece no carbono total dissolvido (CDT) na água após a dissolução dos carbonatos (Escuder et al, 2009). Uma vez que este cálculo é feito, a idade deve ser corrigida por este fator da seguinte forma:

$$t \text{ (años)} = 8267 \ln \left[\frac{A_0 f}{A} \right] \quad (29)$$

6.3.2 Modelos de correção pelo Método de Pearson

O método de Pearson (1965) ou correção isotópica, baseia-se na medida da relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou, mais precisamente de $\delta^{13}\text{C}$, e serve para conhecer a mudanças do ^{14}C da água por dissolução de calcários, em sistemas fechados. O fator f é calculado como:

$$f = (\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_o) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_o) \quad (30)$$

Onde:

$\delta^{13}\text{C}_m$ = Desvio isotópico do Carbono na amostra de água,

$\delta^{13}\text{C}_o$ = Desvio isotópico do Carbono associado ao ambiente rochoso ($\approx 0\text{‰}$) e

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ = Desvio isotópico do Carbono no CO_2 do solo (≈ -23 a -25‰).

Este fator de correção representa a fração do carbono biogênico na amostra de água.

Assim, a fórmula da idade corrigida é expressa por:

$$t \text{ (anos)} = 8267 \ln \left[\frac{100f}{A} \right] \quad (31)$$

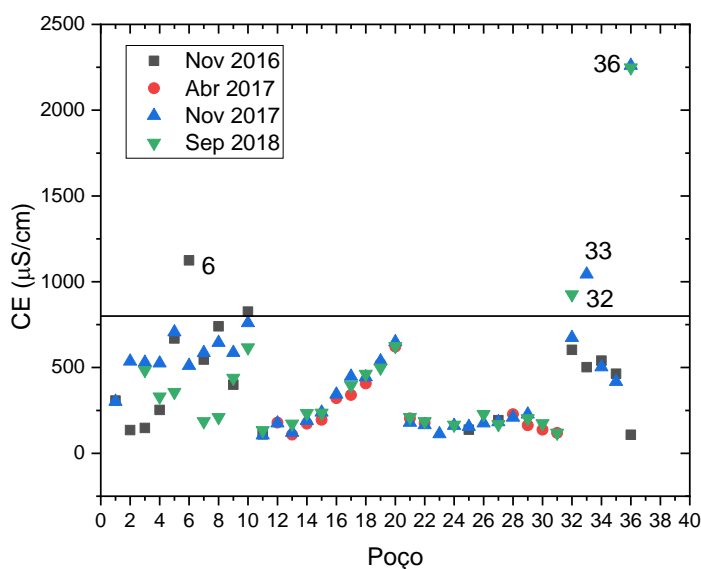
7 RESULTADOS

Este capítulo apresenta a caracterização hidrogeoquímica e isotópica das águas subterrâneas na área de estudo baseada em resultados obtidos em estudos anteriores sobre os recursos hídricos e nos dados da presente investigação. Com esta metodologia identifica-se processos que podem estar envolvidos na salinização das águas subterrâneas no aquífero Dunas – Pécem e a sua recarga.

7.1 Caracterização hidroquímica

A Figura 13 apresenta a condutividade elétrica nas 04 campanhas realizadas em função do número do poço amostrado; ela mostra pequenas variações nos valores nos poços P11 a P31; nos poços P1 a P10 e P31 a P36 as mudanças foram consideráveis. Valores menores do que 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ocorrem em amostras de 31 dos 36 poços amostrados; os valores mais altos foram 2260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em Nov/2017 e 2248 em Sep/2018, característicos de águas com alta salinidade. Observa-se que a condutividade elétrica cresce nas amostras dos poços do P11 para o P20 e dos poços P21 a P31 apresenta mesma faixa de valores. Os poços 32, 33 e 36 pertencem à mesma bateria próximos do reservatório RAP (Figura 1).

Figura 13 – Condutividade elétrica nas quatro coletas no aquífero Dunas - Pecém.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

Como as águas são naturalmente eletricamente neutras; ou seja, em um determinado volume de água, a soma das cargas de todos os cátions é igual à soma das cargas de todos os ânions; por isso, a precisão das análises dos elementos maiores pode ser calculada por meio da condição de Eletro neutralidade. Somente amostras com porcentagem de erro abaixo de 10% foram incluídas no tratamento dos dados. Portanto, todos os resultados são válidos para análise e interpretação.

Considerando o número de dados, utilizou-se tratamento estatístico para determinar a média dos valores das três coletas nos períodos secos em novembro de 2016, novembro de 2017 e setembro de 2018 e compará-las com os dados obtidos na coleta no período chuvoso em abril de 2017 (Tabela 4). O estudo realizado com os valores médios dos parâmetros físico-químicos, não compromete as informações relevantes para o objetivo desse trabalho, uma vez que a variação da condutividade elétrica durante o período de coleta em cada poço amostrado não é significativa para influenciar a identificação dos mecanismos de salinização das águas subterrâneas do aquífero.

Excluídos os dados dos poços 32, 33 e 36, os valores, médio, máximo, mínimo e desvio padrão dos parâmetros físico químicos nos períodos seco e chuvoso calculados sem os dados dos poços estão apresentados, respectivamente na Tabela 3 e na Tabela 4.

As análises químicas mostram que o padrão dos cátions segue a sequência: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ no período chuvoso e $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ no período seco e quanto aos ânions, $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ nos dois períodos.

Os valores médios da condutividade elétrica de 313,13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no período seco e de 259,73 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no período chuvoso mostram processo de diluição nas águas subterrâneas provocado pela recarga com águas de chuva que são levemente ácidas; pH de ~5,0 nas duas épocas de coleta. No período de estiagem, a condutividade elétrica esteve mais elevada do que no período chuvoso; o efeito da recarga com água de chuva foi observado por produzir águas com menores condutividades elétricas, o que caracteriza efeito da sazonalidade para este parâmetro; houve, portanto, diluição de sais presentes no aquífero.

Tabela 3 – Resumo estatístico dos parâmetros físico químicos medidos nas águas subterrâneas do sistema aquífero Dunas-Pecém no período seco. Os valores estão em mg/L, exceto do pH, CE ($\mu\text{S/cm}$).

Parâmetro	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão
CE ($\mu\text{S/cm}$)	336,13	818,00	113,00	186,95
STD	213,17	444,68	84,65	98,61
pH	5,00	5,00	5,00	5,00
Ca ²⁺	5,68	11,52	2,16	2,23
Mg ²⁺	5,37	13,71	1,75	2,98
Na ⁺	44,85	123,10	7,93	31,31
K ⁺	3,43	8,05	0,90	2,07
Cl ⁻	74,48	190,47	16,37	50,14
SO ₄ ²⁻	8,97	24,47	1,90	6,22
HCO ₃ ⁻	40,36	74,59	11,48	14,49
NO ₃ ⁻	7,24	62,31	0,00	13,26
NH ₃	1,00	4,61	0,00	0,93
Dureza	36,32	76,80	14,40	15,02

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

De acordo com a proposta de Freeze & Cherry (1979) para classificação das águas quanto aos Sólidos Totais Dissolvidos (STD), 92,2% pertenciam ao tipo água doce (< 500 mg/L) e o 7,7% ao tipo água salobra (500 mg/L > STD > 1000mg/L) no período seco. No período chuvoso 100% das amostras eram de águas doces. As faixas de temperatura nos poços amostrados no período chuvoso foram de 27,8 a 32,8 °C, com média de 29,7 °C e no período seco, de 27,8 a 30,2 °C com média de 29,6 °C.

Uma comparação aritmética entre as concentrações de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻ nos dois períodos de coleta indica que as amostras do período seco apresentam maiores concentrações em comparação com as amostras do período chuvoso; a recarga neste período ocorre com águas menos salinas, o que produz diluição das águas do aquífero.

Comparando as concentrações máximas dos íons maiores com os valores da Tabela 5 para as águas potáveis, todas elas estão dentro do limite aceitável, com exceção da amostra do poço P36 com um valor de 392,29 mg/L para o cloreto.

Tabela 4 – Resumo estatístico dos parâmetros físico químicos nas águas subterrâneas do sistema aquífero Dunas-Pecém no período chuvoso. Valores estão em mg/L, exceto do pH,

CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Parâmetro	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	259,73	622,00	109,00	152,89
STD	173,68	342,97	98,59	72,29
pH	5,00	5,00	5,00	0,00
Ca^{2+}	5,18	24,48	1,44	5,68
Mg^{2+}	5,01	10,50	2,62	2,23
Na^+	35,23	98,00	12,40	25,88
K^+	4,43	10,10	2,00	2,77
Cl^-	57,92	130,25	26,45	34,84
SO_4^{2-}	7,34	20,99	2,89	4,75
HCO_3^-	35,60	109,09	22,97	22,36
NO_3^-	3,17	13,33	0,16	3,74
NH_3	2,68	6,38	1,36	1,40
Dureza	33,60	72,00	18,00	15,85

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

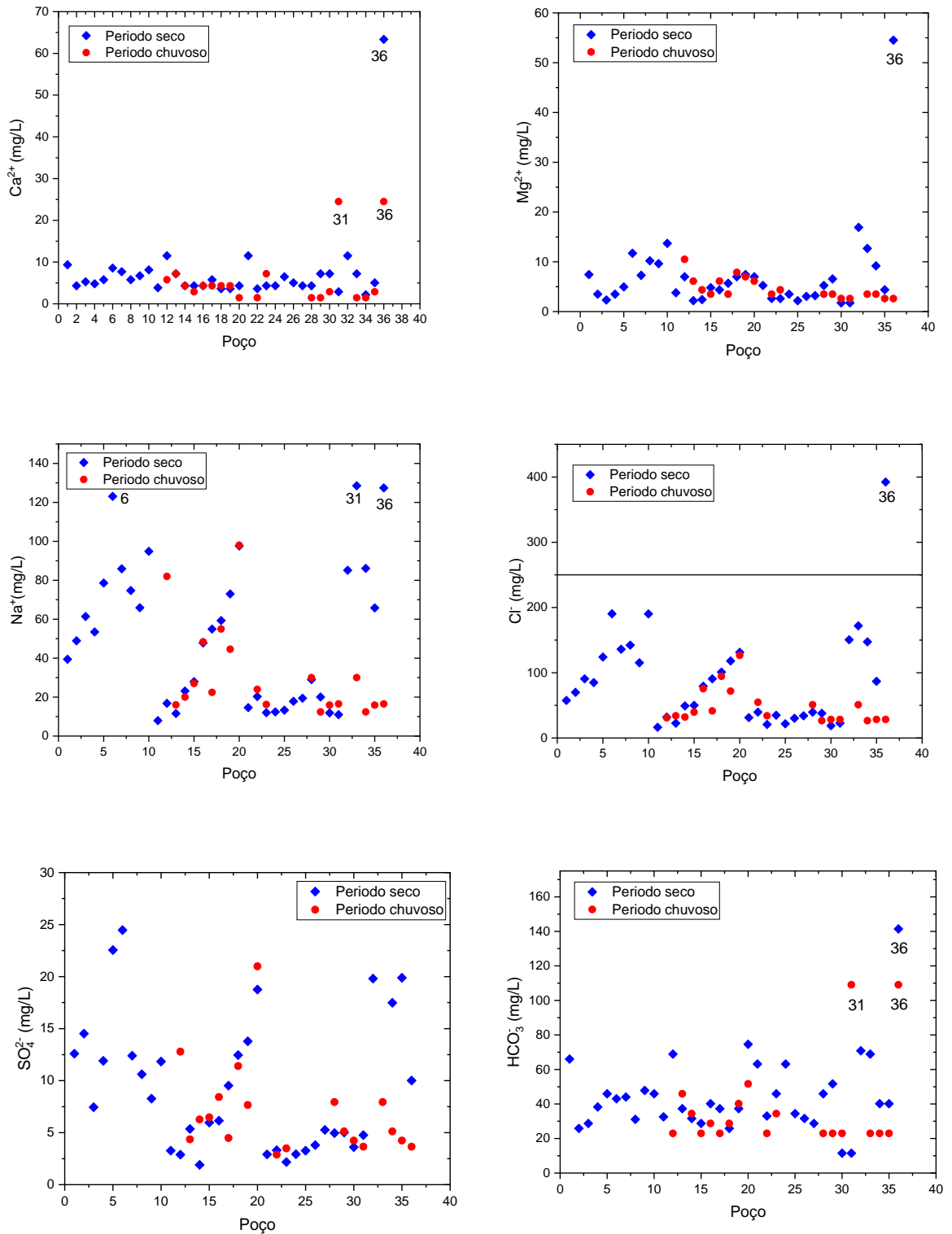
Tabela 5 – Valores máximos permitidos (VPM) de acordo com as diretrizes da Organização Mundial da Saúde para a qualidade da água potável.

Parâmetro	VPM (mg/L)	Parâmetro	VPM (mg/L)
Sódio	200	Sulfato	250
Cálcio	200	Bicarbonato	240
Magnésio	150	Nitrato	45
Cloretos	250	STD	1000

Fonte: WHO, 2011

A Figura 14 mostra graficamente os dados das amostras coletadas no período seco e no período chuvoso o que permite observar que durante o período chuvoso, há diminuição das concentrações de todos os cátions ocasionada pela entrada de águas de chuvas e no período seco, as concentrações aumentam principalmente por efeito da evaporação. Como o aquífero tem recarga rápida com águas de chuvas, as concentrações de bicarbonatos aumentam tanto no período chuvoso (chuvas são tipicamente bicarbonatadas) quanto no período seco (por

Figura 14 – Concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

evaporação). As concentrações de Cl^- e de HCO_3^- diminuem durante o período chuvoso e aumentam no período seco por efeito da evaporação.

Nomeando de bateria 1, a dos poços 1 a 10, a bateria 2 a dos poços 11 a 19, a bateria 3 dos poços 21 a 31 e os demais poços na bateria 4 e observando as concentrações dos íons mais abundantes, o cloreto e o sódio observa-se que as concentrações destes íons crescem nas baterias 1 e 2, paralelas, indicam uma direção de salinização das águas. Na terceira bateria, perpendicular às duas primeiras, a concentrações se mantem e na bateria 4 estão valores que refletem interferência de processos diferentes dos que ocorrem nas áreas dos outros poços. As faixas de todos os valores de ânions e cátions, em mg/L, nos períodos seco e chuvoso estão mostradas se seguir na Tabela 6. Sem os valores dos poços 32, 33 e 36.

Tabela 6 – Faixas de concentração dos cátions e ânions mais abundantes. Valores em mg/L

	Período seco		Período chuvoso	
	Faixa de Valores	Média	Faixa de Valores	Média
Ca^{2+}	2,16 a 11,52	5,68	1,4 a 24,5	5,2
Mg^{2+}	1,75 a 13,71	5,37	2,6 a 10,5	5,0
Na^+	7,93 a 123,10	44,85	12,4 a 98,0	35,2
Cl^-	16,37 a 190,47	74,48	26,5 a 126,6	52,8
SO_4^{2-}	1,90 a 24,47	8,97	2,9 a 21,0	7,3
HCO_3^-	11,48 a 74,59	40,36	23,0 a 109,1	35,60

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

Para identificar a família à qual as amostras pertencem, utilizou-se o diagrama de Piper. Com ele a classificação é baseada no conteúdo de cátions e ânions em meq/L, colocados dentro de dois triângulos equiláterais, um para cátions e outro para ânions e no centro um losango, onde o conteúdo de cátions e ânions para cada amostra se cruza por meio de linhas retas. Os dados hidroquímicos plotados no diagrama triangular de Piper na Figura 15 indicam os tipos mostrados na Tabela 7.

Nas duas coletas predominou águas o tipo NaCl, o que indica forte influência da água do mar especialmente de aerossóis marinhos que se acumulam nos contêineres ou que estão no ar e são carreados pelas chuvas. Os demais tipos mostram baixo nível de mineralização com abundância de fácies de cálcio e bicarbonato provavelmente devido à interação com o

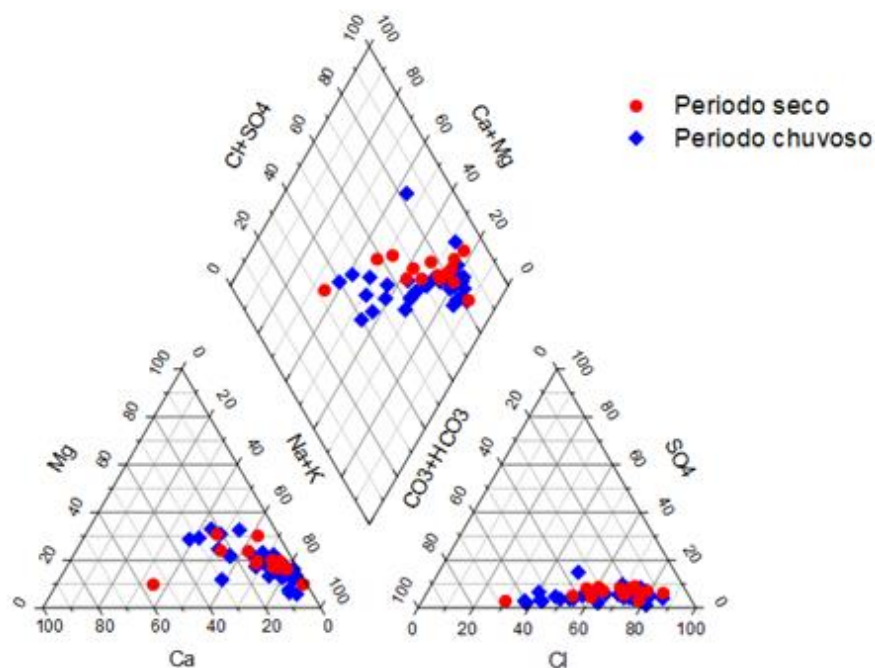
aquífero e troca iônica um dos processos mais importantes para modificar a qualidade das águas subterrâneas.

Tabela 7 – Classificação por tipo das águas dos poços amostrados.

Período chuvoso	Período seco
87% Na - Cl	76% Na - Cl
7% Ca - HCO ₃	9% Na - HCO ₃
6% Ca-Mg - Cl	6% Ca-Mg - HCO ₃

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

Figura 15 – Diagrama de Piper das águas subterrâneas do Pecém coletadas nos períodos chuvoso e seco.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

Segundo a sequência de Chebotarev (1955), o bicarbonato juntamente com o cálcio são os íons predominantes na caracterização de uma amostra; a água catiônica evolui do tipo cálcico para o magnésiano e finalmente para o sódico. No processo de evolução, se encontram as combinações de águas cálcicas- magnesianas ou vice-versa. Quanto à sua evolução aniônica, evolui de bicarbonatada para sulfatada, até terminar em cloretada nas áreas de descarga (Jasrotia et al., 2019).

As águas do tipo bicarbonatada cálcica (Ca - HCO₃) ocorrem em áreas de recarga e as do tipo cloretada sódica (NaCl) em regime de descarga e estático. Os tipos intermediários são resultado de processos hidrogeoquímicos que ocorrem entre os dois membros extremos (Ca-HCO₃ e NaCl). A formação de águas do tipo Ca - HCO₃ é o resultado principalmente da dissolução de minerais carbonáticos. A substituição do cálcio pelo sódio através da troca catiônica resulta na formação de águas do tipo Na-HCO₃ e a formação das águas NaCl e CaCl₂ é resultado da salinização progressiva das águas (Adams et al., 2001).

A separação em grupos de diferentes características hidroquímicas está apresentada a seguir utilizando tratamento estatístico dos dados com Análise Estatística Multivariada do tipo análise de agrupamento e com Análise de Componentes Principais. Uma matriz de correlação vai contribuir para identificar processos internos de salinização.

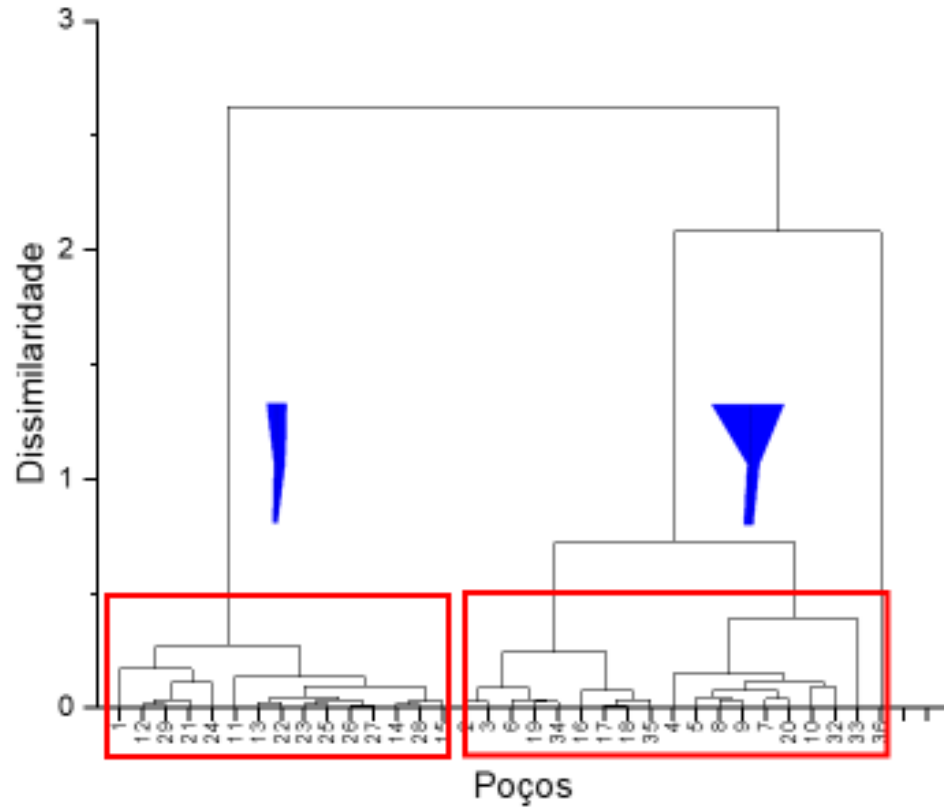
7.2 Análise Estatística Multivariada

O resultado da Análise de Agrupamento realizada com as concentrações de cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloreto, bicarbonato, sulfato e nitrato em todas as amostras está apresentada no dendrograma da Figura 16. É possível observar que o ponto ótimo de corte para agrupar as águas estudadas quanto à similaridade das características físico-químicas selecionadas se encontra em 0,75; neste valor ocorre o maior distanciamento na medida de similaridade para a formação dos grupos.

A partir deste ponto de corte mostrado no dendrograma, as águas são organizadas em dois grandes grupos: O Grupo 1 (G1), com 15 amostras com menor salinidade (105,4 a 302,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 53% do tipo Na-Cl, 26% do tipo Na-HCO₃ e 20% HCO₃-Ca-Mg com predominância de 13,9% Na⁺ e 34,6% HCO₃. Como mostram as Figuras 1 e 16 todos os poços do Grupo G1 estão localizados geograficamente na mesma área.

O Grupo 2 (G2), das águas mais salinas, com CE de 344 a 1044 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tem amostras de 18 poços; as águas são todas do tipo NaCl o que indica contribuição de aerossóis marinhos. Nele, as concentrações de Na⁺ (25,3%) e Cl⁻ (40,2%) são maiores do que as do G1. Os diagramas de Stiff também na Figura 16 mostram que os dois grupos são geoquimicamente independentes.

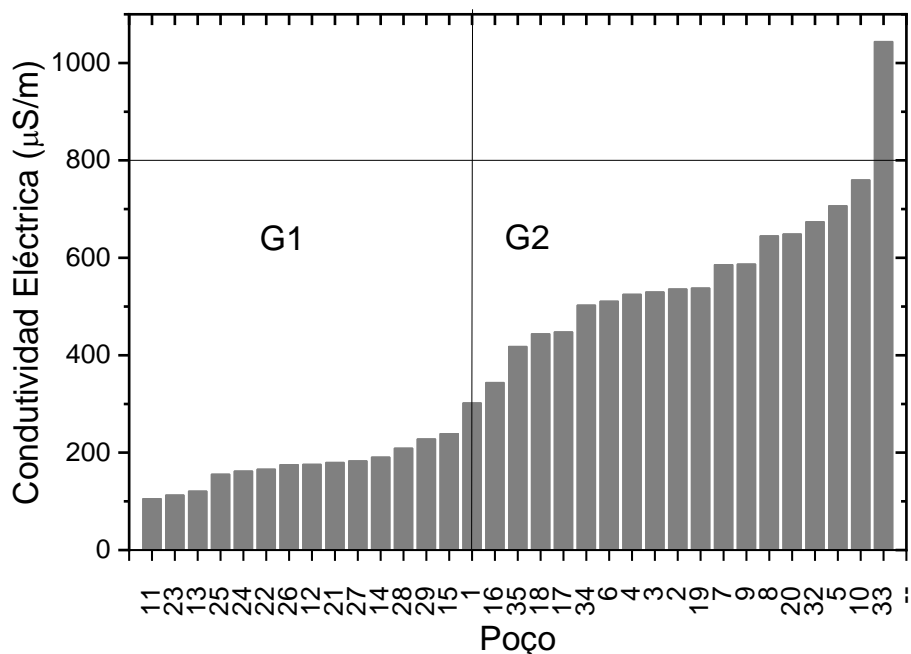
Figura 16 – Dendrograma com as amostras de água e diagramas de Sitff para as concentrações médias de cada grupo.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais

Na separação em grupos (G1 e G2), a condutividade elétrica foi o parâmetro predominante. Os resultados na Figura 17 mostram que somente amostras de um dos 34 poços possuem valores superiores a $800 \mu\text{S}/\text{cm}$, que caracterizam águas de alta salinidade; enquanto as dos outros 33 poços apresentam valores de condutividade inferiores. Em geral, as amostras de água subterrânea com altos valores de condutividade fazem parte de sistemas de circulação mais profundos com tempos de trânsito mais longos.

Figura 17 – Condutividade elétrica organizada de acordo com os grupos formados no dendrograma.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Para identificar as relações iônicas nas águas do aquífero estudado, foi calculada a Matriz de Correlação entre os principais constituintes e a condutividade elétrica (Tabela 8). As concentrações foram expressas em mmol/L, por ter uma significância química maior do que em mg/L.

Os mais altos valores do coeficiente de correlação entre a condutividade elétrica e as concentrações dos íons são com cloreto (0,997), sódio (0,913), magnésio (0,909), cálcio (0,807) e bicarbonato (0,805), que são os principais elementos que contribuem para a salinidade e para o grau de mineralização das águas. Alta correlação implica que a química da água subterrânea é controlada principalmente por esses íons.

O maior ou menor grau de correlação de cada íon com o cloreto indica a maior ou menor influência do íon de origem marinha nas amostras. A forte correlação entre sódio e cloreto ($r = 0,906$) com $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ indica que um outro mineral, além da halita (NaCl) contribui para a concentração de Na^+ . Em aquíferos costeiros, o cálcio e o magnésio participam de troca iônica com sódio e potássio possibilitando a dissolução de Gipsita e Dolomita.

Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os parâmetros químicos e a condutividade elétrica (Concentrações em mmol/L).

	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4	HCO_3	NO_3
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1								
Ca^{2+}	0,807	1							
Mg^{2+}	0,909	0,957	1						
Na^+	0,913	0,528	0,671	1					
K^+	0,126	-0,093	-0,051	0,266	1				
Cl^-	0,997	0,808	0,909	0,906	0,114	1			
SO_4	0,528	0,048	0,217	0,748	0,287	0,500	1		
HCO_3	0,805	0,869	0,868	0,608	-0,061	0,795	0,246	1	
NO_3	-0,175	-0,104	-0,178	-0,139	0,227	-0,185	0,019	-0,049	1

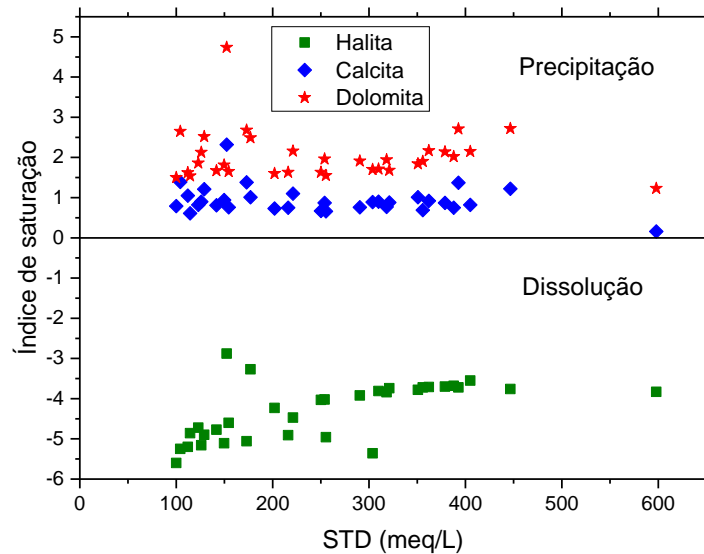
Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

A contribuição do processo de dissolução das rochas do aquífero foi identificada utilizando Índices de Saturação de diferentes minerais sendo os mais frequentes na área halita, calcita e dolomita utilizados para identificar a evolução da solução aquosa, devido aos processos de interação água-rocha (dissolução ou precipitação). A Figura 18 mostra os índices de saturação destes minerais em função do STD. Os SI da halita variaram de -5,6 a -2,88 com média de -4,08; da calcita de 0,16 a 2,23 com média de 0,87 e da dolomita de 1,13 a 4,74 com média de 1,88.

Índices de saturação da halita abaixo de zero indicam estado de subsaturação em relação a este mineral; como o estado de saturação indica a direção do processo, precipitação de calcita e dolomita e dissolução de halita são esperadas.

Também encontrou-se correlações positivas entre cálcio e bicarbonato ($r = 0,935$) e entre magnésio e bicarbonato ($r = 0,909$) o nos permitem identificar salinização das águas por processos de mineralização e/ou dissolução de minerais do tipo calcita [CaCO_3] e dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$].

Figura 18 – Índices de Saturação da Halita, Calcita e Dolomita vs. STD.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Outro tipo de tratamento dos dados utilizado foi a Análise dos Componentes Principais; considerando 8 variáveis, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e NO_3^- . Os resultados mostrados na Tabela 9, incluem as cargas da matriz do componente rotacionado e mostram os valores próprios de cada componente, a variância total e a variância acumulada; os valores em negrito são os mais altos em cada componente.

Os Componentes Principais com autovalores maiores que 1 representam 84,07% da variância total (Tabela 8). Esses componentes são apresentados em ordem decrescente, dependendo da variância, que está associada aos processos hidroquímicos dominantes; os dois primeiros componentes explicam 40,61 e 32,46% da variância, e representam a maioria do conjunto dos dados originais.

O CP1 tem altas cargas positivas para Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} e cargas moderadas de Mg^{2+} ; ele pode ser considerado como o componente que representa a salinização, pois os íons Na^+ e Cl^- são componentes que contribuiriam para enriquecer a água com minerais (STD). O CP2 tem cargas positivas para íons HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} sendo considerado o componente que fornece a dureza da água. O terceiro componente principal (CP3) tem uma forte carga positiva para K^+ que é uma indicação de contaminação por descargas de águas residuais.

Tabela 9 – Componentes Principais (CP) com rotação Varimax.

	CP1	CP2	CP3
Ca ²⁺	-0.124	0.498	-0.081
Mg ²⁺	0.296	0.423	-0.011
Na ⁺	0.530	-0.082	0.037
K ⁺	-0.060	-0.328	0.861
Cl ⁻	0.525	0.036	0.007
SO ₄ ²⁻	0.446	-0.233	-0.091
HCO ₃ ⁻	-0.168	0.499	0.336
NO ₃ ⁻	-0.329	-0.393	-0.360
Autovalor	3.24	2.59	1,22
Variância (%)	40.61	32.46	11.00
Variância acumulada (%)	40.61	73.07	84.07

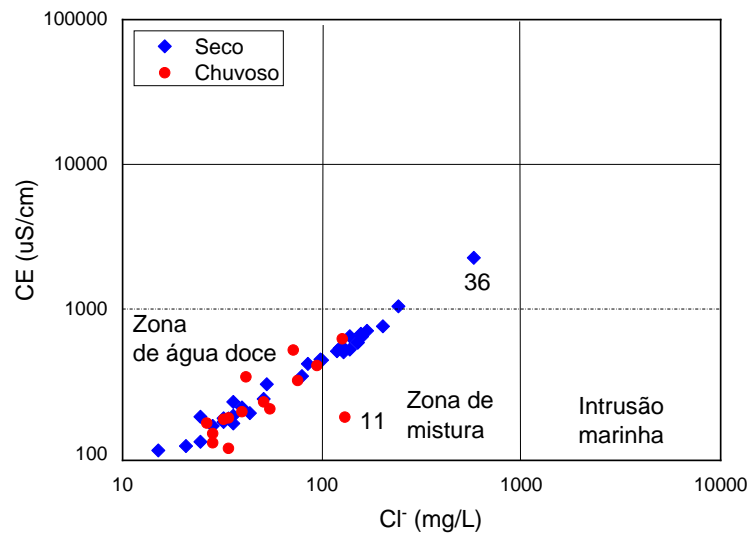
Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

7.3 Diagramas bivariados

O gráfico CE versus Cl⁻ proposto por Alfarrach & Walraevens (2018) separa as amostras em três zonas, a das águas doces, a das misturas e a da intrusão marinha (Figura 19). As amostras desta pesquisa estão localizadas em duas zonas: a) de água doce caracterizada por valores de Cl⁻ menores que 100 mg/L, da maioria das amostras; b) a de mistura de água doce com água salgada com amostras com valores de Cl⁻ entre 100 e 1000 mg/L; águas doces predominaram nas duas coletas. Na zona de mistura estão os poços que fazem parte do grupo G2 o das águas mais salinas e todas são cloretadas sódicas.

O cloreto nas águas subterrâneas é controlado pela sua concentração na água de chuva por influência do aerossol marinho, características de zonas costeiras. Portanto, a origem do sódio, está vinculada com a concentração da água de chuva e a incorporação das águas duras, que promovem aumento de sódio a partir dos solos por meio de troca de bases (Custódio e Llamas, 1996 e Montoya, 2007).

Figura 19 – Classificação das águas quanto ao conteúdo de cloro; condutividade elétrica vs. cloreto.



Fonte: Adaptado de Alfarrach & Walraevens (2018).

As relações iônicas revelam os mecanismos naturais de salinização das águas.

a) Na^+/Cl^- : é muito útil para identificar o mecanismo de salinidade em regiões semiáridas e em aquíferos costeiros (Liu et al., 2015; Zaidi et al., 2015); a inclinação de 0,86 no diagrama Na^+ versus Cl^- indica contribuição de água do mar (Trabelsi et al., 2012; Khaska et al., 2013). Concentração relativamente alta de Na^+ nas águas subterrâneas também pode ser explicada pela troca de cátions deste íon com o Ca^{2+} e/ou o Mg^{2+} (Zaidi et al., 2015). A dissolução de halita produz reta 1:1; amostras com valores $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ indicam contribuição de outros minerais em processos de troca catiônica. Valores perto da proporção da água do mar indicam mistura recente simples de água subterrânea com água do mar (Mercado 1985). Alguns valores baixos de Na^+/Cl^- foram especialmente controlados por uma troca catiônica inversa entre Na^+ e Ca^{2+} , Mg^{2+} .

b) $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$: Dada a elevada concentração de magnésio na água do mar, o estudo desta relação interessa para avaliar a possível mistura de água de origem meteórica com água do mar. Quando a relação $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ é próxima ou igual a 0,10, significa que há mistura de descarga de água doce e intrusão de água do mar. No período seco essa relação tem um valor de 0,27 e no período chuvoso 0,09; esta aproximação com o valor da relação marinha pode ser atribuída à

contribuição do aerossol marinho na água da chuva, que transferiria esta marcação para a água de recarga. A maior dispersão desta relação nas amostras do período seco pode ser atribuída à menor mineralização dessas amostras.

c) $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$: Valores de $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ maiores do que 0,02 e de $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ mais elevados do que 0,10 indicam contribuição de dissolução de dolomita. No período seco, a relação é 0,19 e no período chuvoso é de 0,13 que mostra dissolução de calcita como contribuição para os valores de $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- > 0,02$.

d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$: Esta relação na água do mar é de 0,14 (Tabela 10) e nas águas coletadas da área é 0,13 no período chuvoso e 0,08. A partir desta relação, pode-se concluir que o sulfato e o cloreto na água da chuva recebem principalmente à contribuição iônica do aerossol marinho. Particularmente em aquíferos onde ocorre a mistura de água doce e água do mar, a relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ pode indicar redução de sulfato.

A avaliação das inclinações das retas nas relações entre ânions e cátions fornece informações valiosas sobre a estequiometria do processo geoquímico. Uma boa correlação indica que essa tendência se desenvolveu a partir de uma fonte comum, como a litologia das rochas no local de origem (Toumi et al., 2015).

Utilizou-se diagramas bivariados dos íons maiores versus cloreto para distinguir a contribuição marinha na água doce, de outras fontes de salinização no aquífero. Se as concentrações dos íons Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} estão fortemente correlacionadas com Cl^- , (com $r^2 > 0,88$), parte destes estes íons derivam da mesma fonte de água salina. Relações hidroquímicas estão apresentadas na Figura 20; as linhas cheias representam os valores teóricos na água doce - água do mar (Tabela 10).

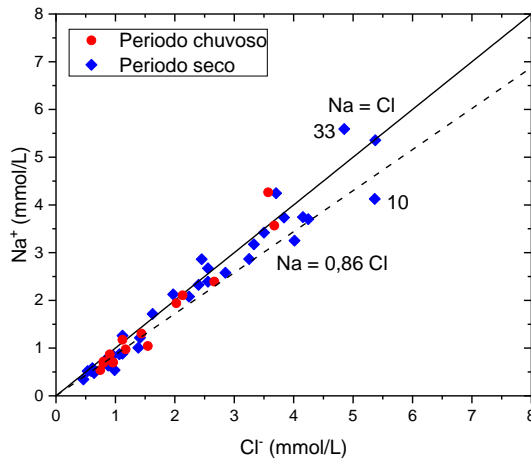
Tabela 10 – Valores teóricos da água do mar e de amostras dos poços nos dois períodos, seco e chuvoso.

Relação iônica	Na^+/Cl^-	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$
Valor teórico na água do mar	0,86	0,10	0,14	0,02
Período seco	0,93	0,27	0,19	0,08
Período chuvoso	0,57	0,09	0,13	0,13

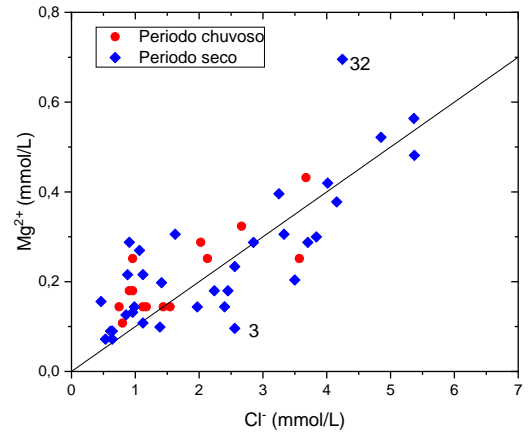
Fonte: Adaptado de Khaska et al., 2013 e produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Figura 20 – Relações hidroquímicas a) Na^+ vs Cl^- , b) Mg^{2+} vs Cl^- , c) SO_4^{2-} vs Cl^- , d) Ca^{2+} vs Cl^- . Linha contínua com valores teóricos da água do mar.

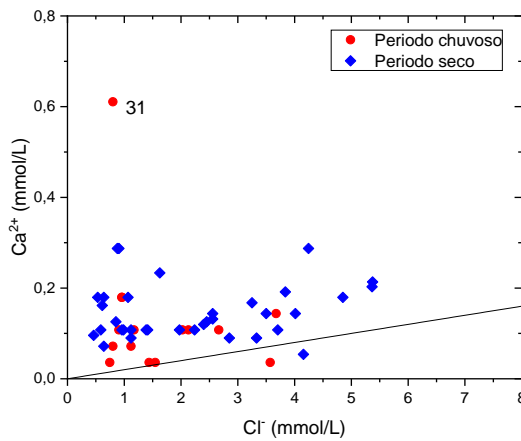
a)



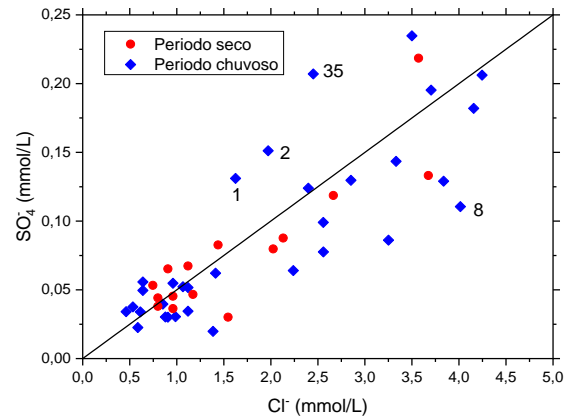
b)



c)



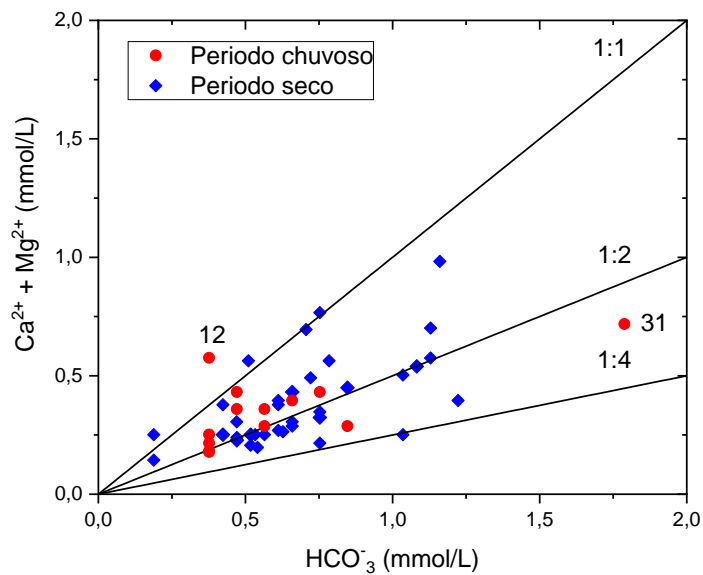
d)



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

A Figura 21 mostra as concentrações, em mmol/L, de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ versus HCO_3^- e as retas $r\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = r\text{HCO}_3^-$ e $r\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = 2r\text{HCO}_3^-$ que representam os dois limites dos processos possíveis de dissolução da calcita.

Figura 21 – Gráfico de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ vs HCO_3^-

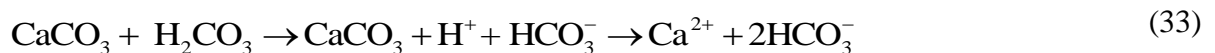


Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

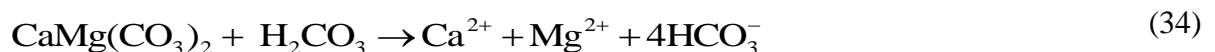
A dissolução de calcita (CaCO_3) através do H^+ libera os íons Ca^{2+} e HCO_3^- na razão 1:1 numa reação:



, Na presença de H_2CO_3 a liberação de Ca^{2+} e de HCO_3^- satisfaz a relação 1:2:



Outra provável contribuição de bicarbonato é a dissolução da dolomita, descrita pela equação:



Os dados da Figura 21 mostram que predomina a dissolução de calcita pelo ácido carbônico.

7.4 Isótopos estáveis. Oxigênio-18 e deutério

Os isótopos estáveis ^{18}O e ^2H usados como traçadores ideais no estudo da água subterrânea, identificam sua origem e processos de mistura. As moléculas que têm esses isótopos pesados incorporados têm um comportamento diferente das que têm as moléculas leves

e mais abundantes formadas com ^1H e ^{16}O . Isso se deve principalmente à pressão de vapor mais baixa que as moléculas mais pesadas apresentam.

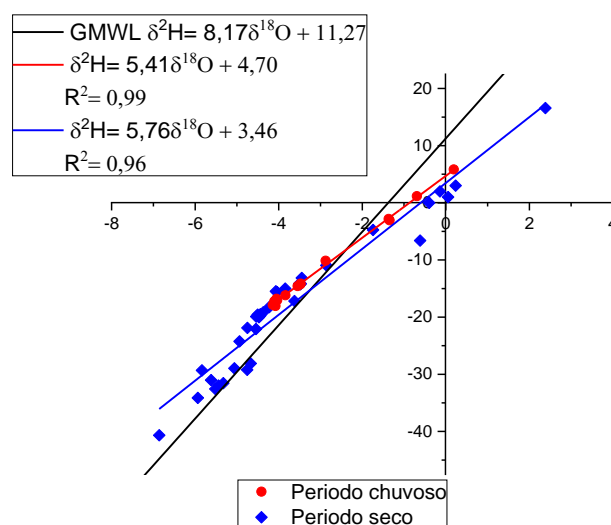
A Tabela 11 apresenta os resultados das medidas dos isótopos oxigênio-18 e deutério; $\delta^{18}\text{O}$ variou no período chuvoso de -4,1 a 0,2‰ (média de -3,0‰) e no período seco de -6,9 a 2,4‰ (média de -3,8‰); portanto mais negativos do que no período chuvoso. Resultado semelhante apresentaram os valores de $\delta^2\text{H}$, -18,1 a 5,8‰ (média de -11,5‰) em Abr/2017 e de -40,7 a 16,6‰ (média de -17,7‰) em Nov/2017.

Tabela 11 – Medidas isotópicas em amostras coletadas no período chuvoso e no período seco (valores médios)

Coleta no período seco				
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-3,35	1,62	-6,00	1,93
$\delta^2\text{H}$ (‰)	-15,17	11,74	-29,98	9,44
Coleta no período chuvoso				
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-3,00	0,19	-4,14	1,45
$\delta^2\text{H}$ (‰)	-11,50	5,83	-18,07	7,86

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Figura 22 – $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água subterrânea nos períodos seco e chuvoso.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Nesta figura, são mostradas três retas, a Reta Meteórica Mundial (Linha preta)

$$(\delta^2\text{H} = 8,17\delta^{18}\text{O} + 11,27) \quad (35)$$

A reta dos valores da coleta no período chuvoso (linha vermelha):

$$\delta^2\text{H} = 5,41\delta^{18}\text{O} + 4,70 \quad (36)$$

E a reta azul com dados da coleta no período seco:

$$\delta^2\text{H} = 5,76\delta^{18}\text{O} + 3,46 \quad (37)$$

Os coeficientes das retas das amostras são 5,41 no período chuvoso e 5,76 no período seco, portanto, menores do que 8 que é o da RMM; eles indicam fracionamento isotópico devido ao processo de evaporação.

Outra contribuição que estes isótopos dão para a Hidrologia é através da determinação do excesso de deutério definido por Dansgaard (1964) como:

$$d = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O} \quad (38)$$

A Figura 23 mostra os excessos de deutério para cada amostra e as médias nos dois períodos, chuvoso ($12,46 \pm 3,76$) e seco ($12,01 \pm 5,03$). Quando os valores são $> 10 \text{ ‰}$ indicam que a água passou por sucessivos processos de evaporação (Bahir et al., 2018); este resultado é esperado pelas condições climáticas da área estudada.

7.5 Carbono 14

Medidas de Carbono 14 foram feitas para determinar o tempo de trânsito das águas no aquífero. Segundo Vogel (1970), a porcentagem de carbono moderno (pMC) acima de 70% e valores de $\delta^{18}\text{O} > -4\text{ ‰}$ revelam águas com recargas recentes, pMC $> 70\%$ e valores de $\delta^{18}\text{O} < -4\text{ ‰}$ águas modernas com recarga feita por chuvas torrenciais e pMC $< 55\%$ e $\delta^{18}\text{O} < -4\text{ ‰}$ sugerem a presença de paleoáguas em mistura com águas recentes.

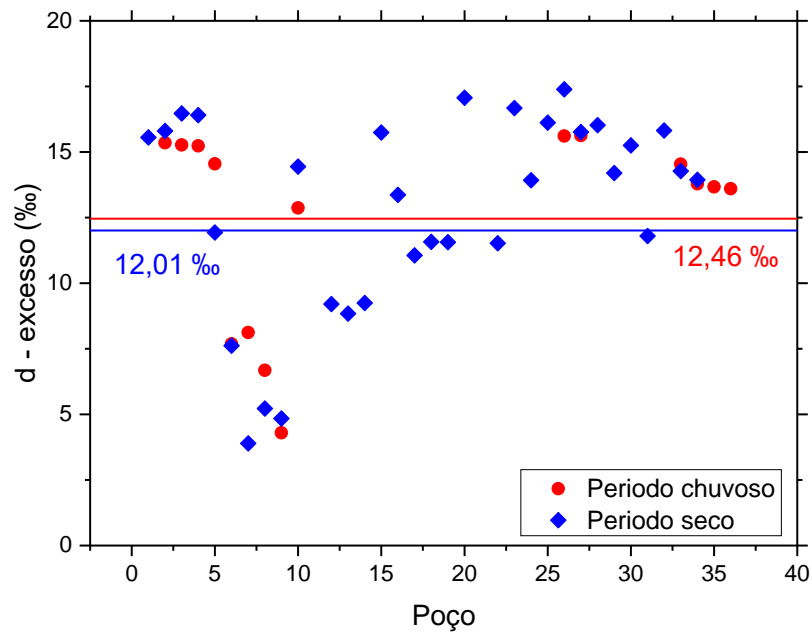
Os resultados da Tabela 10 indicam recargas recentes na área do P32 e recargas com chuvas torrenciais na área do P36; o escoamento superficial das chuvas carrega partículas para o aquífero o que levou a condutividade para 674 e 2.260 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente nos poços P32 e P36, na coleta de setembro de 2018 (Anexo A). Idade convencional é o valor sem correção

Tabela 12 – Porcentagem de carbono moderno e idade aparente convencional das águas em dois poços na coleta do período seco.

Poço	pMC (%)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Idade Convencional (anos)
P32	73,56	-2,4	3230 \pm 56
P36	83,64	-5,1	1435 \pm 71

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Figura 23 – Excesso de deutério dos poços amostrados.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

8 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com os dados hidroquímicos e isotópicos e com técnicas estatísticas, identifica-se variação temporal e espacial da qualidade das águas armazenadas no aquífero Dunas-Pecém.

Variação temporal é identificada pela diferença na hidroquímica do período seco e a hidroquímica no período chuvoso e a variação espacial pela diferença entre dados de amostras dos poços. A variação espacial produz diferença entre grupos de poço; em parte deles há mudança no tempo não ocorre.

O clima semiárido que se caracteriza por precipitações pluviométricas intensas nos primeiros meses do ano e escassez de chuvas nos demais permite observar claramente o efeito da recarga natural do aquífero.

O efeito do clima sobre a salinidade é observado pela diferença entre dados do período seco e do período chuvoso; as águas são menos salinas no período chuvosos do que no período seco.

As quatro baterias mostram diferença espacial; em duas delas as águas nos poços aumentam de salinidade na mesma direção, em outra bateria, as águas mantêm a salinidade com pequenas flutuações. Na quarta bateria os valores mostram efeitos de outras interferências. Os resultados mostram então uma direção de crescimento da salinidade na área das quatro baterias

O clima semiárido favorece o processo de evaporação, predominando água do tipo cloretada sódica. A localização do aquífero em área costeira permite a contribuição de aerossóis marinhos carregados para o aquífero através de deposição seca e deposição úmida. Estes aerossóis são carregados da atmosfera pelas precipitações pluviométricas e também são carregados para o aquífero pelo escoamento superficial.

Intrusão marinha na área da bateria não foi observada; um resultado esperado porque por que entre bateria de poços e o mar não existem poços para bombeamento o que protege o aquífero deste processo.

Os poços de duas baterias paralelas, mostram o crescimento da salinidade na mesma direção; os da quarta bateria mostram salinidade mais elevada em relação à estas duas baterias; ela está localizada na área onde os poços das baterias 1 e 2 têm as mais relativamente elevadas salinidades.

Medidas de pH revelam águas ácidas e a maioria dos dados hidroquímicos mostram águas quimicamente adequadas ao consumo humano; com exceção das águas amostradas em dois poços da quarta bateria, no P33 e P36 próximos do Reservatório Apoio do Pecém. Foi encontrada a presença de NO_3^- acima do VMP, somente em 2 amostras.

A recarga do aquífero durante o período chuvoso diminui a salinidade das águas embora mantendo a predominância do tipo cloretada sódica e a tendência de crescimento da salinidade em uma direção definida.

Calcita e dolomita devem contribuir para as variações das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} por processos de dissolução ou por precipitação. A análise de componentes principais mostrou altas cargas positivas para Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} e cargas moderadas de Mg^{2+} que para a salinização das águas e cargas positivas para íons HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} componentes da dureza da água.

Predominam nas águas analisadas as do tipo água doce tanto no período seco como no chuvoso; no período seco, águas são resultado de mistura com outros tipos com concentrações produzidas pela dissolução de calcita e de dolomita.

O processo de evaporação é identificado com os dados dos isótopos estáveis oxigênio-18 e deutério que mostram águas que sofreram sucessivos processos de evaporação. As medidas de carbono-14 indicam recargas recentes e realizadas através de eventos de chuvas torrenciais.

Resume-se como importante conclusão final deste trabalho, a identificação da área mais adequada a perfuração de novos poços onde as águas são naturalmente menos salinas. O monitoramento da qualidade das águas de alguns poços das baterias e do Reservatório de Apoio do Pecém é importante para manter a qualidade natural das águas e identificar possíveis interferências externas por ações antrópicas.

REFERÊNCIAS

- AB'SÁBER, Aziz Nacib. Sertões e sertanejos: uma geografia humana sofrida. **Estudos avançados**, v. 13, n. 36, p. 7-59, 1999.
- ADAMS, S. et al. Hydrochemical characteristics of aquifers near Sutherland in the Western Karoo, South Africa. **Journal of hydrology**, v. 241, n. 1-2, p. 91-103, 2001.
- AHADA, Chetan PS; SUTHAR, Surindra. Hydrochemistry of groundwater in North Rajasthan, India: chemical and multivariate analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 5, p. 203, 2017.
- ALFARRAH, Nawal; WALRAEVENS, Kristine. Groundwater overexploitation and seawater intrusion in coastal areas of arid and semi-arid regions. **Water**, v. 10, n. 2, p. 143, 2018.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION) et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, 1985.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution** (3 rd corrected print). Balkema, Rotterdam, v. 536, 1996.
- BAHIR, Mohammed; OUHAMDOUCH, Salah; CARREIRA, Paula Maria. Geochemical and isotopic approach to decrypt the groundwater salinization origin of coastal aquifers from semi-arid areas (Essaouira basin, Western Morocco). **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 13, p. 485, 2018.
- BARBOSA DA CRUZ, Waldemir; FERREIRA DE MELLO, Francisco de Assis. Estudo geoquímico preliminar das águas subterrâneas do Nordeste do Brasil. **SUDENE. Divisão de Hidrogeologia**, v. 19, p. 1-147, 1968.
- BEDMAR, Antonio Plata. Presente y futuro del tritio natural como herramienta de investigación hidrológica. **Revista Digital del Cedex**, n. 143, p. 63-63, 2006.
- BERDEN, Giel; ENGELN, Richard (Ed.). **Cavity ring-down spectroscopy: techniques and applications**. John Wiley & Sons, 2009.
- BHUIYAN, Mohammad Amir Hossain et al. Assessment of groundwater quality of Lakshimpur district of Bangladesh using water quality indices, geostatistical methods, and multivariate analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 12, p. 1020, 2016.
- BLARASIN, Mónica; CABRERA, Adriana; MATTEODA, Edel. Aguas subterráneas de la provincia de Córdoba. Ed. UniRío. **Universidad Nacional de Río Cuarto**. Argentina, January 2014.
- CABRERA, Adriana; Blarasin, Mónica; Maldonado, Luciana. Edad del agua subterránea. Ed. UniRío. **Universidad Nacional de Río Cuarto. Unirio editor**, Argentina, January 2014.
- CARNEIRO, Carlos Evandro de Carvalho Dias et al. Oxigênio-18, Deutério e condutividade elétrica para caracterização da água subterrânea no vale do Gurguéia. **Águas Subterráneas**, n. 1, 1998.
- CAVALCANTE, I. N. et al. As águas subterráneas de São Gonçalo do Amarante, faixa costeira oeste da Região Metropolitana de Fortaleza-Ceará. **Águas Subterráneas**, 2011.

- CHATTON, Eliot et al. Glacial recharge, salinisation and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 569, p. 1114-1125, 2016.
- CHEBOTAREV, I. I. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering-1. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 8, n. 1-2, p. 22-48, 1955.
- CLARK, Ian D.; FRITZ, Peter. **Environmental isotopes in hydrogeology**. CRC press, 352 p. 1997.
- COSTA FILHO, Waldir Duarte et al. Isótopos estáveis e a qualidade das águas subterrâneas na planície do Recife. **Águas Subterrâneas**, n. 1, p.4,1998.
- CRAIG, Harmon. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, n. 3465, p. 1702-1703, 1961.
- CROSSON, Eric R. WS-CRDS: Precision trace gas analysis and simplified stable isotope measurements. **American Laboratory**, v. 40, n. 20, p. 37-41, 2008.
- CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrologia subterrânea, 2.ª edição. **Tomo I e II, Ediciones Omega, Barcelona**, p. 2350, 1996.
- DA CUNHA REBOUÇAS, Aldo da Cunha. **Le problème de l'eau dans la zone semiaride du Brésil: evaluation des ressources, orientation pour la mise en valeur**. L'Universite Louis Pasteur de Strasbourg, 1973.
- DANSGAARD, Willi. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, v. 16, n. 4, p. 436-468, 1964.
- DE AGUIAR, Robério Bôto et al. A origem dos sais nas águas subterrâneas dos aquíferos costeiros no município de Caucaia–Ceará. **Águas Subterrâneas**, p. 14, 2000.
- DE ANDRADE, Jucilaine Aparecida; NUNES, Marcos Antônio. Acesso à água no Semiárido Brasileiro: uma análise das políticas públicas implementadas na região. **Revista Espinhaço|UFVJM**, p. 28-39, 2014.
- DE FILIPPIS, Giovanna et al. Seawater intrusion in karstic, coastal aquifers: Current challenges and future scenarios in the Taranto area (southern Italy). **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 1340-1351, 2016.
- DE SOUZA FILHO, Oderson Antônio et al. Medidas hidroquímicas nas águas subterrâneas da região de Irauçuba, norte do Ceará. **Águas Subterrâneas**, n. 1, p.12, 2004.
- DEMIREL, Zeynel; GÜLER, Cüneyt. Hydrogeochemical evolution of groundwater in a Mediterranean coastal aquifer, Mersin-Erdemli basin (Turkey). **Environmental Geology**, v. 49, n. 3, p. 477-487, 2006.
- EL MOUJABBER, M. et al. Comparison of different indicators for groundwater contamination by seawater intrusion on the Lebanese coast. **Water Resources Management**, v. 20, n. 2, p. 161-180, 2006.
- ESCUDE, Roser (Ed.). **Hidrogeología: conceptos básicos de hidrología subterránea**. Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea, p.768, 2009.
- FAGUNDO, J.; GONZALES, P. **Hidrogeología**. Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional (CENAMENT). Ministerio de Salud Pública. La Habana, Cuba. 2005.

FERNANDES, Maria Aparecida Belém et al. A ORIGEM DOS CLORETOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA CHAPADA DO APODI CEARÁ. **Águas subterrâneas**, v. 19, n. 1, 2005.

FERREIRA DE MELO, F. A. et al. Preliminary Isotope survey of water sources in Northeastern Brazil. **SUDENE, Spec. Report**, 18p, 1969.

FORSTER, M. et al. Water availability and socioeconomic conditions as limiting factors for regional planning and development in the northeast of Brazil. Aspects of a multidisciplinary approach. In: **Isotopes in water resources management. V. 1. Proceedings of a symposium**. 1996.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 604, 1979.

FREIRE, C. et al. Algumas características isotópicas e químicas dos aquíferos superficiais e profundos da região de Iguatu (CE). **Revista brasileira de geociências**, v. 13, n. 4, p. 253-262, 1983.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. F.; SERJO, A. N. Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast of Brazil. In: **Regional Seminar for Latin America on the Use of Isotope Techniques in Hydrology**. 1989. p. 73-89.

FUNCEME. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. **Volume Armazenado**, 2018. f3.funcceme.br:9000/.../17-05-2018-resenha-diaria...2018.pdf

GANGWAR, Sneh. Status, quality and management of groundwater in India. **Int J Inf Comput Technol**, v. 3, p. 717-722, 2013.

GAT, J. R.; MAZOR, E.; MERCADO, A. Aplicações potenciais de técnicas isotópicas e geoquímicas aos problemas hidrológicos do Nordeste brasileiro. **Relatório à Comissão de Energia Atômica e à SUDENE**, 1968.

GLEESON, Tom et al. Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint. **Nature**, v. 488, n. 7410, p. 197-200, 2012.

GODWIN, Harry. Half-life of radiocarbon. **Nature**, v. 195, n. 4845, p. 984-984, 1962.

GOMES, Olga V.O. et al. Origin of salinity and hydrogeochemical features of porous aquifers from northeastern Guanabara Bay, Rio de Janeiro, SE-Brazil. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 22, p. 100601, 2019.

HAIR, Joseph F. et al. **Análisis multivariante**. Madrid: Prentice Hall, p.814. 1999.

HE, Yonggang; TAN, Sze Meng; FARINAS, Alejandro Dario. **Cavity ring down spectroscopy using measured backward mode data**. U.S. Patent n. 9,116,042, 25 ago. 2015.

HELENA, Beatriz et al. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. **Water research**, v. 34, n. 3, p. 807-816, 2000.

HERRÁEZ, Isabel. Relaciones isotópicas, oxígeno-18 y deuterio, entre las aguas superficiales y subterráneas. **Técnicas y aplicaciones multidisciplinares de los isótopos ambientales**. UAM Ediciones, Madrid, España, p. 25-43, 2008.

HIDALGO, M. Carmen; CRUZ-SANJULIÁN, Javier. Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza basin, southern Spain). **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 745-758, 2001.

HORIBE, Yoshio; KOBAYAKAWA, Mituko. Deuterium abundance of natural waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 20, n. 3-4, p. 273-283, 1960.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). Censo demográfico, 2010. **Características da População e dos Domicílios. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, 2010. www.ibge.gov.br/.../9662-censo-demografico-2010.html

JAHANSHAHI, Reza; ZARE, Mohammad. Hydrochemical investigations for delineating salt-water intrusion into the coastal aquifer of Maharlou Lake, Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 121, p. 16-29, 2016.

JASROTIA, Avtar Singh et al. Monitoring and assessment of groundwater quality and its suitability for domestic and agricultural use in the Cenozoic rocks of Jammu Himalaya, India: a geospatial technology based approach. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 554-566, 2019.

KAZAKIS, N. et al. Seawater intrusion mapping using electrical resistivity tomography and hydrochemical data. An application in the coastal area of eastern Thermaikos Gulf, Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 373-387, 2016.

KAZEMI, Gholam A.; LEHR, Jay H.; PERROCHET, Pierre. **Groundwater age**. John Wiley & Sons, p.347, 2006.

KHASKA, Mahmoud et al. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). **Applied geochemistry**, v. 37, p. 212-227, 2013.

KIMMELMANN, A. A. et al. Novos aspectos hidrogeológicos, hidroquímicos e isotópicos das águas termominerais de Águas de São Pedro no Estado de São Paulo. In: **Proc. VII Simp. Bras. de Hidrologia e Rec. Hídricos, Salvador..** p. 26-41, 1987

KOEPPEN, Wilhelm. **Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra.** p. 496, 1948.

KOPSIAFTIS, George et al. Assessment of drought impacts on semi-arid coastal aquifers of the Mediterranean. **Journal of Arid Environments**, v. 137, p. 7-15, 2017.

KOTWICKI, Vincent; ISDALE, Peter. Hydrology of Lake Eyre, Australia: El Nino link. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 84, n. 1-4, p. 87-98, 1991.

-LEITE, J. C. et al. Processos de salinização nos sistemas aquíferos médio e inferior do Vale do Cariri. **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS**, v. 12, p. 469-474, 1997.

LEITE, Júlio Cesar Bastos et al. MV Diferenciação hidroquímica e isotópica dos aquíferos Missão Velha e Mauriti. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.** 1996. p. 78-80.

LIRA, Isabelle Felício et al. Variabilidade espacial da qualidade de águas subterrâneas no Distrito de Boqueirão do Araras, Município de Caucaia/CE. LIRA, Isabelle Felício et al. Variabilidade espacial da qualidade de águas subterrâneas no Distrito de Boqueirão do Araras, Município de Caucaia/CE. p.12, 2008.

LIU, Fei et al. Identifying the origin and geochemical evolution of groundwater using hydrochemistry and stable isotopes in the Subei Lake basin, Ordos energy base, northwestern China. **Hydrology & Earth System Sciences**, v. 19, n. 1, 2015.

MANAHAN, Stanley E. **Química ambiental**. Bookman Editora, p 122, 2016.

MANGIMBULUDE, Jubhar C. et al. Hydrochemical characterization of a tropical, coastal aquifer affected by landfill leachate and seawater intrusion. **Asian Journal of Water, Environment and Pollution**, v. 13, n. 4, p. 49-57, 2016.

MARTIN, Nicholas A. et al. The application of a cavity ring-down spectrometer to measurements of ambient ammonia using traceable primary standard gas mixtures. **Applied Physics B**, v. 122, n. 8, p. 219, 2016.

MATSUI, E. et al. Precipitation in the Central Amazon basin: The isotopic composition of rain and atmospheric moisture at Belém and Manaus. **Acta Amazonica**, v. 13, n. 2, p. 307-369, 1983.

MATSUI, Eiichi et al. Vazões relativas dos rios Negro e Solimões através das concentrações de ^{18}O . **Acta Amazonica**, v. 2, n. 3, p. 31-46, 1972.

MENDONÇA, et al. 2002. Estudo da relação entre as águas superficiais e os aquíferos da Chapada do Araripe através do oxigênio-18. Anais do 6º Congresso Latinoamericano de Hidrologia Subterranea, Mar Del Plata - Argentina, out.2002, CD, p.14309

MENDONÇA, Luiz Alberto R. et al. Estudo da conexão hidráulica dos aquíferos Rio da Batateira e Missão Velha por análise isotópica e de condutividade elétrica. 1998.

MENDONÇA, Luiz Alberto Ribeiro et al. Isotope measurements and ground water flow modeling using MODFLOW for understanding environmental changes caused by a well field in semiarid Brazil. **Environmental Geology**, v. 47, n. 8, p. 1045-1053, 2005.

MENDONÇA, Luiz AR et al. Identification of forest changes using ^{13}C and ^{15}N of soils of the Araripe Plateau, Ceará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 314-319, 2010.

MONDAL, N. C. et al. Trace element concentration in groundwater of Pesarlanka Island, Krishna Delta, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 163, n. 1-4, p. 215-227, 2010.

MONTOYA, Daniel Murillo. **Análise hidrogeológica, com ênfase na aplicação de métodos geofísicos, do aquífero costeiro na bacia hidrográfica de Playa Panamá, província de Guanacaste, Costa Rica**. Dissertação de mestrado. UFPR, 2007.

MOOK, W.; ROZANSKI, Kazimierz. Environmental isotopes in the hydrological cycle. **IAEA Publish**, v. 39, 2000.

MOURA, Pamella. Vulnerabilidade de aquíferos: uso dos métodos DRASTIC e GOD na porção norte do complexo industrial e portuário do Pecém, Estado do Ceará. 2014.

NOGUEIRA, M. L. et al. Caracterização geoambiental e hidrogeológica da zona portuária do Pecém/CE. **Revista de Geologia**, v. 18, n. 2, p. 203-213, 2005.

PALDUS, Barbara A.; KACHANOV, Alexander A. An historical overview of cavity-enhanced methods. **Canadian Journal of Physics**, v. 83, n. 10, p. 975-999, 2005.

- PARKHURST, David L. et al. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. **Water-resources investigations report**, v. 99, n. 4259, p. 312, 1999.
- PAUL, Joshua B.; LAPSON, Larry; ANDERSON, James G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. **Applied optics**, v. 40, n. 27, p. 4904-4910, 2001.
- PEARSON, F. J. Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material initially diluted by limestone. In: **Proceedings of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating**. Washington: Pulman, p. 366, 1965.
- PIPER, Arthur M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Eos, Transactions American Geophysical Union**, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944.
- PRADO, E. B.; BEDMAR, A. P. Aportación de diversas técnicas isotópicas al estudio hidrogeológico de la cuenca de Maranhão (Brasil). **Hidrologia, abril-julio**, p. 65-79, 1976.
- RAO, N. Subba. Geochemistry of groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India. **Environmental Geology**, v. 41, n. 5, p. 552-562, 2002.
- REBOUÇAS, A. C. Água Subterrânea no Novo Modelo do Saneamento Básico. **Estratégia para el Próximo Siglo-Recursos Hídricos Subterráneos, ABASMG-Brasil/UNESCO-PHI, art**, v. 7, 1996.
- ROMANINI, D.; KACHANOV, A. A.; STOECKEL, F. Diode laser cavity ring down spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 270, n. 5-6, p. 538-545, 1997.
- ROSSITER, Helfrid MA et al. Chemical drinking water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 11, p. 2378-2386, 2010.
- ROZANSKI, Kazimierz; ARAGUÁS-ARAGUÁS, Luis; GONFIANTINI, Roberto. Isotopic patterns in modern global precipitation. **GMS**, v. 78, p. 1-36, 1993.
- RUEDA, V. R.; PÉREZ, A.; VARGAS, E. R. M. Saline intrusion on a coastal aquifer. **Int J Hydro**, v. 2, n. 5, p. 555-558, 2018.
- SABARATHINAM, Anandhan Paluchamy; RAMACHANDRAN, Manivannan. Use of hydrochemistry and stable isotopes as tools for groundwater evolution and contamination investigations. **Geosciences**, v. 1, n. 1, p. 16-25, 2011.
- SALATI, Eneas et al. Recycling of water in the Amazon basin: an isotopic study. **Water resources research**, v. 15, n. 5, p. 1250-1258, 1979.
- SALATI, Enéas; J. DE M. LEAO; CAMPOS, Maurício Mendes. **Isótopos ambientais aplicados a um estudo hidrogeológico do Nordeste brasileiro**. SUDENE, 1979.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Joan Alberto et al. Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del sur del Estado de Quintana Roo, México. **Revista mexicana de ciencias geológicas**, v. 32, n. 1, p. 62-76, 2015.
- SANFORD, Ward E. Correcting for diffusion in carbon-14 dating of ground water. **Ground Water**, v. 35, n. 2, p. 357, 1997.

- SANG, Shilei et al. The Study of Hydrogeochemical Environments and Microbial Communities along a Groundwater Salinity Gradient in the Pearl River Delta, China. **Water**, v. 11, n. 4, p. 804, 2019.
- SANTIAGO, M. F. et al. Idade e movimento das águas subterrâneas na região de Picos–Piauí (Bacia do Parnaíba) e sua evolução hidroquímica. **Estudo Hidrológico do Nordeste. BNB. Série monografia**, v. 3, p. 73-100, 1981.
- SANTIAGO, M. F. Mecanismos de salinização em regiões semi-áridas. **Estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré, no Ceará. USP, São Paulo**, p. 176, 1984.
- SANTIAGO, M. F. Mecanismos de salinização em regiões semi-áridas. **Estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré, no Ceará. USP, São Paulo**, p. 176, 1984.
- SANTIAGO, M. F.; FRISCHKORN, H.; SEREJO, A. N. Estudo isotópico das águas do Cariri. **Águas Subterrâneas**, p.6.,1990.
- SANTIAGO, M. F.; MENDES FILHO, J. FRISCHKORN. H. e LIMA CH Processos de salinização de água subterrânea no cristalino dos Inhamuns no nordeste do Brasil. 4 o Congresso Latinoamericano de Hidrologia Subterranea. **Montvideo, v01**, v. 2, p. 1068-1078, 1998.
- SANTIAGO, M. M. F. et al. Fatores condicionantes da qualidade das águas subterrâneas na região costeira de Caucaia, Ceará-Brasil. **Revista de Geologia**, v. 20, n. 1, p. 23-32, 2007.
- SANTIAGO, M. M. F.; SALATI, E.; MATSUI, E. Water isotopic fractioning (18 O and D) of the Santo Antonio de Russas artificial lake during the evaporation. **Revista Brasileira de Geociencias**, v. 5, n. 2, p. 106-112, 1975.
- SANTIAGO, M. MF et al. Isotope study of the groundwater of the Apodi Plateau. 2011.
- SANTIAGO, Marlucia F. et al. The recharge mechanisms in an alluvial aquifer zone in northeast Brazil. **Groundwater**, v. 39, n. 1, p. 18, 2001.
- SANTIAGO, Marlucia F. et al. The recharge mechanisms in an alluvial aquifer zone in northeast Brazil. **Ground water**, v. 39, n. 1, p. 18, 2001.
- SANTIAGO, MARLUCIA FREITAS. Paleogroundwaters in sedimentary basins of the northeast of Brazil. 2000. Proceedings of the III. International WAVES Workshop in Freising-Weinstephan. 13-16. March, 32 – 36
- SANTIAGO, MMF et al. Salinização das águas subterrâneas em uma área do cristalino-Tauá/Ceará. **XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, p. 475-482, 1997.
- SANTOS, Almany Costa. Noções de hidroquímica. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**, v. 3, p. 325-358, 1997.
- SEIDEL, Enio Júnior et al. Comparação entre o método Ward e o método K-médias no agrupamento de produtores de leite. **Ciência e Natura**, v. 30, n. 1, p. 07-15, 2008.
- SHARMA, Subhash; SHARMA, **Applied multivariate techniques**. Subhash University of South Carolina. 1996.
- SILVA, C. M. S. V. et al. Distinção entre águas dos aluviões e águas profundas nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte-CE. CD-ROM. **Cong. Bras. Águas Subterrâneas**, v. 9, p. 1996, 1996.

SILVA, R. B. G.; KIMMELMANN, A. A.; REBOUÇAS, A. C. Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu-resultados parciais para a região norte da bacia do Paraná. **Simp. Reg. De Geologia**, v. 5, n. 1985, p. 489-502, 1985.

SILVEIRA, Carla Semiramis; DA SILVA JÚNIOR, Gerson Cardoso. O uso de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos no Brasil: uma resenha crítica. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 25, p. 25-43, 2002.

SOUZA, Mauro Lisboa. **Estudos Geométricos/hidrogeológicos da porção costeira da Bacia do Rio São Gonçalo-CE**. 2002. Dissertação de Mestrado. UFC, Fortaleza, 65p.

SPENCE, T. G. et al. A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 2, p. 347-353, 2000.

TAMERS, M. A. Validity of radiocarbon dates on ground water. **Geophysical surveys**, v. 2, n. 2, p. 217-239, 1975.

TAVARES, Maria da Conceição; ANDRADE, Manuel Correia de; PEREIRA, Raimundo Rodrigues. **Seca e poder: entrevista com Celso Furtado**. São Paulo: Fundação Perseu Abramo, p. 46, 1998.

TELAHIGUE, Faten et al. Assessment of seawater intrusion in an arid coastal aquifer, south-eastern Tunisia, using multivariate statistical analysis and chloride mass balance. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 106, p. 37-46, 2018.

TOUMI, Naji et al. Groundwater quality and hydrochemical properties of Al-Ula region, Saudi Arabia. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 3, p. 84, 2015.

TRABELSI, Rim et al. Groundwater salinization processes in shallow coastal aquifer of Djefara plain of Medenine, Southeastern Tunisia. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 2, p. 641-653, 2012.

TRI, Doan Quang; TUYET, Quach Thi Thanh. Effect of Climate Change on the Salinity Intrusion: Case Study Ca River Basin, Vietnam. **Journal of Climate Change**, v. 2, n. 1, p. 91-101, 2016.

URIEL, Ezequiel; MANZANO, Joaquín Aldas. **Análisis multivariante aplicado**. Paraninfo, p.678, 2002.

VALLEJOS, A. et al. Influence of the paleogeographic evolution on the groundwater salinity in a coastal aquifer. Cabo de Gata aquifer, SE Spain. **Journal of Hydrology**, v. 557, p. 55-66, 2018.

VIEIRA, Ângelo; FEITOSA, Fernando AC; BENVENUTI, Sara Maria Pinotti. **Programa de recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no estado do Ceará: diagnóstico do município de São Gonçalo do Amarante**. CPRM, rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/16698, 1998.

VOGEL, J. C. Carbon-14 dating of groundwater. **Isotope hydrology**, v. 1970, p. 235-237, 1970.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

WARD JR, Joe H. Hierarchical grouping to optimize an objective function. **Journal of the American statistical association**, v. 58, n. 301, p. 236-244, 1963.

WATER, U. WWAP. (United Nations World Water Assessment Programme. Paris, France) The **United Nations World Water Development Report**, p. 1–148, 2016.

WEN, Xiaohu et al. Hydrochemical characteristics and salinization processes of groundwater in the shallow aquifer of Eastern Laizhou Bay, China. **Hydrological Processes**, v. 26, n. 15, p. 2322-2332, 2012.

WHO chronicle. Guidelines for Drinking-Water Quality. 4th ed. vol.1 (Geneva), p. 187, 2011.

WU, Jianhua et al. Using correlation and multivariate statistical analysis to identify hydrogeochemical processes affecting the major ion chemistry of waters: a case study in Laoheba phosphorite mine in Sichuan, China. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 7, n. 10, p. 3973-3982, 2014.

ZAIDI, Faisal K. et al. Reverse ion exchange as a major process controlling the groundwater chemistry in an arid environment: a case study from northwestern Saudi Arabia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 10, p. 607, 2015.

ZALICKI, Piotr; ZARE, Richard N. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. **The Journal of chemical physics**, v. 102, n. 7, p. 2708-2717, 1995.

ZHU, G. F. et al. Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Minqin Basin, Northwest China. **Journal of Hydrology**, v. 333, n. 2-4, p. 239-251, 2007.

ZITO, Richard et al. Possible subsurface production of carbon-14. **Geophysical Research Letters**, v. 7, n. 4, p. 235-238, 1980.

ANEXO A – Resultados hidroquímicos e isotópicos das quatro coletas.

Tabela 13 – Dados isotópicos nas quatro coletas.

Poço	nov-16		abr-17		nov-17		sep-18	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
1	-3,66	-20,11			-4,2	-18,2	-4,73	-19,99
2			-4,09	-17,41	-4,4	-19,8		
3			-4,14	-17,86	-4,5	-19,6	-4,55	-19,17
4			-4,03	-17,04	-4,5	-19,9	-4,89	-20,87
5			-4,08	-18,07	-2,9	-10,9	-4,73	-19,99
6			-1,34	-3,07	-1	0		
7			-1,37	-2,82	0,2	5,8	-4,55	-19,17
8			-0,69	1,15	-0,1	4,1	-4,89	-20,87
9			0,19	5,83	0,1	5,3	-4,85	-20,44
10			-2,88	-10,13	-3,4	-13,1	-0,97	-1
11	2,53	14,54			2,4	16,6	-0,05	4,11
12	-0,31	-2,3			-1,7	-4,7		
13	-3,68	-14,67			-4,8	-29,2		
14	7,94	19,6			-4,7	-28,1	-0,01	4,62
15	-0,89	-6,36			-3,8	-15	-3,72	-14,22
16	-2,05	-9,18			-5,9	-34,1	-1,42	-3,13
17	-0,87	-7,29			-5,3	-31,5		
18	-3,99	-17,65			-5,4	-32	-4,26	-17,73
19	-3,84	-16,48			-5,5	-32,6	-5,33	-25,45
20	-2,75	-12,52			-4,1	-15,5	-4,64	-19,45
21	-3,29	-13,47			-4	-15,6	-4,14	-16,44
22	3,35	16,96			-0,6	-6,6		
23	1,14	5,87			-5,1	-29		
24	2,84	3,67			-3,5	-14,1		
25	-4,04	-17,8			-4,8	-21,9		
26			-4,1	-17,22	-5,8	-29,3		
27			-4,05	-16,8	-4,5	-20	-4,68	-19,97
28					-4,4	-19,5	-5,78	-27,91
29					-6,9	-40,7	-5,14	-19,28
30	-3,46	-12,76			-4,9	-24,2		
31					-3,6	-17,2	-4,58	-16,1
32	-3,73	-15,76			-4,4	-19,2	-5,01	-18,5
33			-3,84	-16,17	-4,5	-22,1		
34			-3,55	-14,58	-5,6	-31	-5,13	-19,24
35			-3,48	-14,14			-4,57	-16,04
36			-3,48	-14,25			-5,09	-27,91

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Tabela 14 – Dados hidrogequímicos na coleta de novembro de 2016

Poço	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Concentrações (mg/L)										
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Dureza	STD	NH ₃
1	5,50	29,60	110,00	5,76	4,37	7,10	0,00	15,11	2,73	40,19	4,07	32,40	97,35	0,00
11	5,20	29,80	603,00	14,40	15,75	69,00	6,50	85,01	17,49	80,38	26,17	100,80	389,72	0,00
12	5,50	29,20	307,00	10,08	8,75	35,90	3,70	62,34	3,92	68,90	1,30	61,20	206,03	0,61
13	5,00	29,30	135,00	1,44	2,62	9,00	0,90	17,00	13,07	5,74	9,10	14,40	76,74	0,00
14	5,50	29,40	148,00	1,44	1,75	10,80	0,00	34,00	2,29	5,74	0,33	10,80	73,79	0,63
15	5,00	29,40	253,00	2,88	3,50	32,00	1,60	47,23	11,72	17,22	2,11	21,60	131,12	0,04
16	6,00	29,30	669,00	1,44	3,50	100,80	1,20	128,46	38,17	45,93	9,27	18,00	353,27	0,63
17	5,50	29,60	1125,00	12,80	15,55	178,00	3,40	261,92	38,56	34,45	9,59	96,00	598,91	0,57
18	5,50	29,60	546,00	1,44	7,87	99,00	1,10	137,90	10,72	22,97	2,28	36,00	303,91	0,07
19	5,00	29,70	740,00	8,64	14,87	79,20	2,30	166,24	5,51	17,22	175,71	82,80	502,75	0,00
20	5,20	29,00	400,00	8,64	12,25	49,00	0,70	88,79	3,57	57,41	8,94	72,00	253,37	0,00
21	5,20	29,50	826,00	11,52	14,00	99,60	4,00	222,91	9,53	68,90	21,46	86,40	564,80	0,32
22	5,20	29,40	502,00	7,20	9,62	79,00	4,80	102,01	17,88	51,67	20,48	57,60	336,12	0,21
23	5,30	30,00	108,00	5,76	13,12	10,10	3,90	30,22	3,17	28,17	8,29	68,40	116,30	0,00
24	5,20	29,60	540,00	2,88	9,62	92,20	5,80	166,24	19,47	40,19	1,14	46,80	361,57	0,00
25	5,20	30,20	464,00	8,64	3,50	72,60	6,60	88,79	23,29	34,45	1,63	36,00	294,64	0,00
30	5,20	29,80	138,00	7,20	0,87	10,60	0,00	15,11	3,80	28,71	2,76	21,60	81,28	0,00
32	5,20	29,80	193,00	5,76	3,50	21,30	0,30	37,78	4,44	22,97	0,00	28,80	105,12	0,00

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Tabela 15 – Dados hidrogeoquímicos na coleta de abril de 2017

Poço	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Concentrações (mg/L)										
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Dureza	STD	NH ₃
2	5,00	29,90	179,00	5,76	10,50	82,00	9,10	137,00	12,79	22,97	4,23	57,60	292,38	2,03
3	5,00	30,10	109,00	7,20	6,12	16,00	3,00	34,00	4,36	45,93	13,33	43,20	153,69	1,60
4	5,00	29,80	173,00	4,32	4,37	20,00	2,70	32,11	6,27	34,45	0,16	28,80	122,26	1,65
5	5,00	30,00	195,00	2,88	3,50	27,00	2,60	39,67	6,47	22,97	0,65	21,60	120,29	1,73
6	5,00	30,10	321,00	4,32	6,12	48,40	7,00	75,56	8,42	28,71	5,53	36,00	199,59	1,76
7	5,00	27,80	340,00	4,32	3,50	22,40	2,40	41,56	4,48	22,97	0,33	25,20	120,70	4,02
8	5,00	30,00	407,00	4,32	7,87	55,00	7,60	94,45	11,40	28,71	6,83	43,20	240,54	3,28
9	5,00	30,20	521,00	4,32	7,00	44,60	5,90	71,78	7,66	40,19	0,81	39,60	198,76	3,06
10	5,00	28,50	622,00	1,44	6,12	98,00	10,10	126,57	20,99	51,67	1,95	28,80	342,97	2,36
26	5,00	28,10	177,00	7,20	4,37	16,20	3,00	34,00	3,49	34,45	1,46	36,00	122,82	4,70
27	5,00	29,80	204,00	1,44	3,50	24,00	2,80	54,78	2,89	22,97	0,98	18,00	142,34	6,38
33	5,00	29,90	228,00	1,44	3,50	30,00	4,10	51,00	7,94	22,97	2,60	18,00	145,17	2,34
34	5,00	29,80	163,00	1,44	3,50	12,40	2,10	26,45	5,12	22,97	7,64	18,00	102,37	1,73
35	5,00	30,20	138,00	2,88	2,62	15,90	2,00	28,34	4,24	22,97	0,33	18,00	98,59	2,21
36	5,00	29,30	119,00	24,48	2,62	16,50	2,00	28,34	3,65	109,09	0,65	72,00	202,69	1,36

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Tabela 16 – Dados hidrogeoquímicos na coleta de novembro de 2017

Poço	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Concentrações (mg/L)									
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Dureza	STD
1	5,00	29,30	105,40	4,30	2,60	9,20	1,80	15,10	3,40	34,50	9,10	21,60	100,10
2	5,00	30,20	175,90	11,50	7,00	16,80	3,40	32,10	2,90	68,90	2,80	57,60	173,00
3	5,00	29,80	120,90	7,20	1,80	14,80	2,60	24,60	2,50	40,20	1,50	25,20	112,10
4	5,00	29,90	190,90	4,30	3,50	23,30	2,60	43,50	1,90	40,20	0,70	25,20	141,70
5	5,00	30,10	239,00	4,30	4,40	30,30	2,70	51,00	6,20	40,20	0,00	28,80	154,50
6	5,00	30,00	344,00	4,30	4,40	47,80	7,30	79,30	6,20	40,20	0,30	28,80	202,00
7	5,00	29,80	448,00	5,80	7,00	64,10	8,30	98,20	6,60	45,90	2,80	43,20	253,90
8	5,00	30,10	444,00	4,30	6,10	62,50	7,90	100,10	10,90	40,20	1,80	36,00	250,20
9	5,00	29,90	538,00	4,30	7,90	79,00	8,70	128,50	12,50	57,40	6,70	43,20	318,30
10	5,00	28,50	649,00	4,30	7,90	104,20	4,30	137,90	14,00	80,40	0,20	43,20	378,90
11	5,00	30,20	674,00	8,60	12,30	82,00	4,10	156,80	17,10	97,60	3,70	72,00	446,60
12	5,00	30,00	302,00	8,60	6,10	43,00	4,40	52,90	21,30	63,20	5,70	46,80	221,10
13	5,00	27,80	536,00	7,20	4,40	88,80	5,00	122,80	16,00	45,90	3,30	36,00	309,90
14	5,00	29,80	530,00	5,80	3,50	98,00	5,10	128,50	8,50	51,70	4,70	28,80	321,00
15	5,00	28,10	525,00	7,20	3,50	85,00	4,60	137,90	15,60	63,20	1,60	32,40	350,70
16	5,00	29,30	707,00	4,30	10,50	90,00	2,40	168,10	21,30	63,20	0,00	54,00	387,90
17	5,00	30,20	511,00	4,30	7,90	68,20	1,80	119,00	10,40	51,70	0,00	43,20	290,40
18	5,00	29,80	586,00	13,00	8,80	91,00	3,30	151,10	12,20	86,10	6,30	68,40	392,70
19	5,00	29,90	645,00	4,30	10,50	84,00	2,20	158,70	13,20	47,40	1,50	54,00	355,80
20	5,00	30,10	587,00	5,80	8,80	92,00	3,80	151,10	11,20	63,20	0,00	50,40	362,00
21	5,00	30,00	760,00	7,20	16,60	100,00	2,40	202,10	13,00	40,20	0,00	86,40	405,00
22	5,00	29,80	1044,00	7,20	15,80	178,00	3,90	241,80	36,30	86,10	0,60	82,80	598,00
23	5,00	30,10	2260,00	89,30	77,90	195,20	3,00	578,10	11,40	212,40	0,00	543,60	1263,30
24	5,00	30,10	503,00	1,40	8,80	80,00	6,20	128,50	15,50	40,20	1,10	39,60	303,80
25	5,00	28,50	418,00	1,40	5,30	59,00	6,60	85,00	16,50	45,90	4,10	25,20	255,30
26	5,00	30,20	113,00	4,30	2,60	12,00	1,60	20,80	2,20	45,90	0,00	21,60	104,20
27	5,00	30,00	166,00	2,90	3,50	20,00	1,90	32,10	3,10	43,10	0,00	21,60	125,90
28	5,00	27,80	180,00	11,50	6,10	14,00	2,50	24,60	2,70	68,90	0,20	54,00	149,80
29	5,00	29,80	162,00	2,90	4,40	12,00	3,00	35,90	2,60	97,60	2,80	25,20	216,00
30	5,00	28,10	155,80	5,80	3,50	16,00	1,80	28,30	2,70	40,20	1,30	28,80	114,40
31	5,00	29,30	175,50	4,30	4,40	21,00	2,40	34,00	4,00	34,50	2,10	28,80	122,90
32	5,00	30,20	183,00	2,90	4,40	23,00	1,80	35,90	5,00	40,20	1,00	25,20	129,10
33	5,00	29,80	209,00	4,30	5,30	29,00	3,30	39,70	5,00	45,90	0,00	32,40	152,30
34	5,00	29,90	228,00	8,60	7,90	22,00	2,20	35,90	4,90	63,20	6,50	54,00	177,10

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Tabela 17 – Dados hidrogequímicos na coleta de setembro de 2018

Poço	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Concentrações (mg/L)										
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Dureza	STD	NH ₃
1	6,00	29,60	134,00	1,44	4,37	7,50	1,80	18,89	3,72	22,97	0,25	21,60	80,82	1,11
3	6,00	31,10	172,00	7,20	2,62	8,40	2,00	20,78	8,26	34,45	29,91	28,80	145,63	2,95
4	5,00	30,70	233,00	4,32	1,31	23,00	2,40	54,78	6,47	22,97	3,09	16,20	156,06	1,85
5	5,00	30,50	236,00	4,32	5,25	25,60	2,50	49,12	5,75	17,22	7,48	32,40	129,55	1,39
7	5,00	30,10	396,00	5,76	4,37	45,80	7,20	83,12	12,40	28,71	1,14	32,40	208,86	1,02
8	4,50	30,30	462,00	2,88	7,87	56,10	8,20	102,01	14,03	11,48	0,49	39,60	221,86	1,00
9	4,50	29,10	498,00	2,88	7,00	67,00	7,20	107,68	15,10	17,22	1,30	36,00	240,86	1,61
10	5,00	29,10	624,00	4,32	6,12	91,00	8,50	124,68	23,49	68,80	5,53	36,00	360,33	1,52
11	5,00	29,20	925,00	11,52	22,74	104,40	8,10	209,69	24,84	34,45	6,34	122,40	449,91	1,40
14	4,50	29,60	484,00	8,64	1,75	75,40	4,30	109,57	11,56	28,71	7,97	28,80	266,63	2,02
15	5,00	29,50	330,00	4,32	3,50	43,40	3,30	69,90	8,42	34,45	8,62	25,20	197,94	1,86
16	6,00	29,50	356,00	11,52	0,87	45,00	3,60	75,56	8,22	28,71	0,49	32,40	195,18	1,49
18	4,00	29,30	186,00	8,64	5,25	67,70	2,70	119,01	14,30	22,97	0,16	43,20	264,35	1,35
19	5,00	29,30	210,00	4,32	5,25	61,00	2,70	102,01	13,15	28,71	9,75	32,40	250,66	1,58
20	5,00	29,50	439,00	5,76	7,87	56,70	3,40	105,79	10,05	22,97	13,98	46,80	250,93	1,37
21	4,00	29,70	616,00	5,67	10,50	85,00	4,10	145,46	13,03	28,71	1,30	57,60	317,96	1,04
27	5,00	30,00	186,00	4,32	1,75	20,60	1,90	47,23	3,57	22,97	7,15	18,00	136,89	4,61
28	5,50	29,80	210,00	11,52	4,37	15,20	2,80	37,78	3,09	57,41	0,98	46,80	158,21	1,09
29	5,00	29,80	166,00	5,76	2,62	12,80	2,20	34,00	3,29	28,71	0,33	25,20	107,23	1,25
31	5,50	30,80	228,00	5,76	1,75	14,70	2,10	26,45	3,61	28,71	7,32	21,60	104,22	1,62
32	5,00	31,70	169,00	4,32	1,75	14,00	1,90	28,35	6,35	22,97	8,78	18,00	113,87	1,67
34	5,00	30,20	203,00	5,76	5,25	18,10	2,40	39,67	5,16	40,19	12,84	36,00	156,20	1,14
35	5,00	32,80	174,00	7,20	1,75	11,90	1,60	18,89	3,61	11,48	52,99	25,20	122,09	1,64
36	4,00	30,60	119,00	2,88	1,75	11,00	1,50	22,67	4,76	11,48	11,22	14,40	84,65	1,52

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

ANEXO B – ESTÁGIO DE PESQUISA.

No estágio de pesquisa feito no Grupo de Pesquisa “Hydrodynamics of the Natural Media Research Group (HYDS)” em Bogotá, na Universidad Nacional de Colombia, no período de fevereiro até julho de 2019 foi desenvolvido o trabalho “Hidroquímica, características isotópicas e processos de salinização das águas subterrâneas do aquífero Morrosquillo, Colômbia”, parte do projeto MEGIA (Modelo Multiescala de Gestão Integrada da Água com Análise de Incertezas); segue o trabalho.

Hidroquímica, características isotópicas e processos de salinização das águas subterrâneas do aquífero Morrosquillo, Colômbia.

Resumo

O aquífero Morrosquillo é a principal fonte de abastecimento de água para quase 100.000 habitantes das populações urbanas e rurais dos municípios da zona costeira do departamento de Sucre, que o utilizam tanto para consumo humano como para o setor agrícola, pecuário e turístico. Esta pesquisa foi realizada para identificar os principais processos hidrogeoquímicos envolvidos na salinização da água subterrânea do aquífero costeiro de Morrosquillo, utilizando composições químicas da água subterrânea, técnicas estatísticas multivariadas e dados isotópicos. Um conjunto de 40 amostras de água foi coletado e os íons principais e os isótopos estáveis foram analisados. O diagrama de Piper refletiu diferentes tipos de água no aquífero: $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$, $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ e $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$. A análise estatística agrupou os poços de acordo com o tipo de água. O intemperismo de carbonato e silicato é confirmado como tendo um papel importante nos mecanismos responsáveis pela hidroquímica das águas subterrâneas. A análise isotópica indicou processo de evaporação.

1 Introdução

No período de 2019-2050, a população mundial deverá aumentar de 7,7 bilhões para entre 9,4 e 10,2 bilhões, com dois terços da população vivendo nas cidades. Espera-se que mais da metade desse crescimento antecipado ocorra na África (+1,3 bilhões), com a Ásia (+0,75 bilhões) sendo o segundo maior contribuinte para o futuro crescimento populacional (Connor, 2015). O crescimento populacional, a urbanização, a industrialização e o aumento da

produção e do consumo geraram demandas crescentes de recursos de água doce. Estima-se que 20% dos aquíferos do mundo estão sendo superexplorados (Gleeson et al., 2012), levando a sérias consequências como subsidência da terra e intrusão de água salgada.

Em áreas áridas e semi-áridas, a salinidade dos recursos hídricos é um problema importante que a população mundial sofre (Bahir et al., 2018). Superexploração de aquíferos costeiros, mudanças climáticas e intrusão de água do mar (Maurya & Mukherjee, 2019) são a principal causa da salinização (Sreekanth e Datta, 2010) e é representada pelo aumento dos sólidos totais dissolvidos (STD) e alguns constituintes químicos específicos (Park et al., 2005; Wen et al., 2012). Os principais processos que influenciam a química da água subterrânea em aquíferos costeiros são intemperismo de rochas (Li et al., 2018; Wu et al., 2014), evaporação (Rajmohan et al., 2020), precipitação e dissolução de minerais (Luo et al., 2018; Rajmohan & Elango, 2004), troca catiônica (Bahir et al., 2018; Kumar et al., 2009) e atividade humana.

Para identificar a origem da salinização e obter informações sobre os mecanismos geoquímicos que influenciam a composição química da água, diagramas bivariados associados a várias relações iônicas Na^+/Cl^- , $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ versus $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ versus HCO_3^- (Rao, 2002; Sabarathinam & Ramachandran, 2011; Wen et al., 2012; Sheikhy Narany et al., 2014). A combinação de elementos geoquímicos principais, técnicas estatísticas multivariadas, como Análise de Componentes Principais (PCA) (Cloutier et al. 2008; Matiatos et al. 2014; Wu et al., 2014) e Análise de Cluster (CA) (Qian et al., 2016), juntamente com o isótopo estável (Zhu et al., 2007; Carol et al., 2009) têm sido amplamente utilizados para evidenciar as variações hidroquímicas causadas por processos naturais e antropogênicos (Demirel & Güler, 2006; Bhuiyan et al., 2016 ; Ahada & Suthar, 2017) e identificar os processos hidrogeoquímicos determinantes da química das águas subterrâneas.

A análise estatística multivariada é usada para estudar e interpretar os dados que resultam da observação de mais de uma variável estatística em um conjunto de amostras (Cloutier et al., 2008; Owen et al., 2016). A análise de componentes principais (PCA) reduz um conjunto original de variáveis em um número menor de componentes não correlacionados sem perder muitas informações (Kim et al., 2005) e a análise de cluster busca agrupar as variáveis tentando atingir a homogeneidade máxima em cada grupo e a maior diferença entre os grupos de variáveis (Bu et al., 2010; Qian et al., 2016). Como os dados hidroquímicos são composicionais (Owen et al., 2016), ou seja, são dados quantitativos em que cada componente é uma proporção de um determinado total, recentemente, Blake et al., 2016 e Piña et al., 2018 implementaram um Análise de dados de composição nos dados de íons principais antes de uma

análise estatística multivariada para identificar os processos hidrogeológicos que governam a hidroquímica.

O aquífero costeiro de Morrosquillo é a principal fonte de abastecimento de água para as populações urbanas e rurais da área costeira do departamento de Sucre, Colômbia. Segundo Rueda et al., 2018 a área apresenta problemas importantes de intrusão salina. Para melhor compreender o funcionamento deste aquífero e obter um conhecimento abrangente dos processos que atuam em cada um dos componentes do ciclo hidrológico desta região, foram utilizadas informações hidrogeológicas em conjunto com a técnica dos isótopos estáveis ^{18}O e ^2H (Herrera & Gutierrez, 2012; Martinez et al., 2014).

O objetivo principal deste trabalho é investigar os principais processos geoquímicos que controlam a água subterrânea no aquífero costeiro de Morrosquillo, usando composições hidrogeoquímicas, plotagens convencionais, análises estatísticas multivariadas e dados isotópicos.

2 Área de estudo

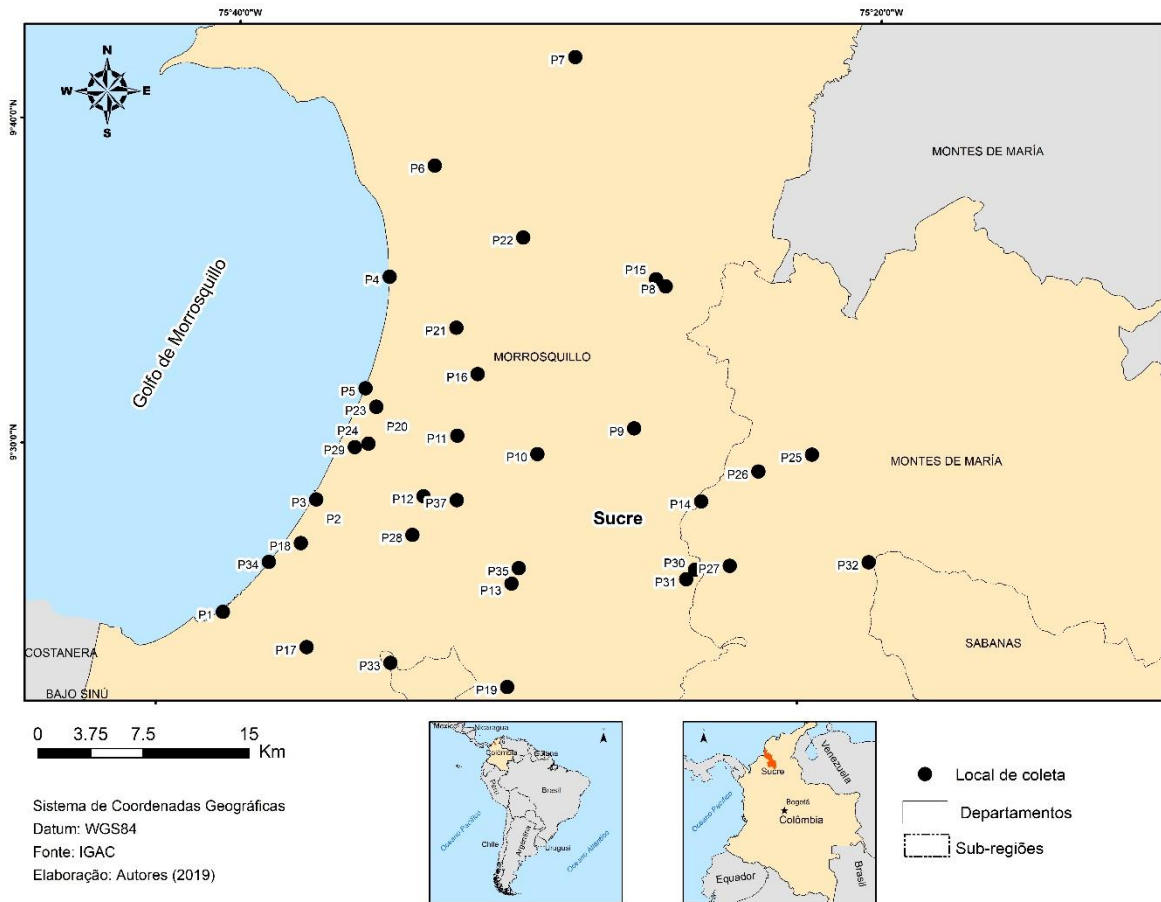
A área de estudo está localizada no noroeste da Colômbia (costa atlântica) na sub-região do Golfo de Morrosquillo, setor oeste do Departamento de Sucre, e compreende totalmente os municípios de Coveñas e Tolú e parcialmente os municípios de San Onofre, Tolúviejo e San Antonio de Palmito. A rede hidrológica da área de estudo é composta por um sistema de correntes de superfície, que drena a área de leste a oeste, a maioria temporária, ou seja, carrega água apenas nas estações chuvosas. As principais correntes permanentes são os córregos Pechelín, Palenquillo e Cascajo (Herrera & Gutiérrez, 2012).

Tendo em conta a classificação de Kotték et al., 2006 o clima na região é Aw (tropical seco, com inverno seco). De acordo com Gutierrez, 2004, a temperatura média da área é de 28°C. A média anual de chuvas na área é de 1.100 mm. e a evapotranspiração anual potencial média ponderada é de 1.749 mm (IDEAM, 2015). Nesta área é gerado um regime pluviométrico bimodal, ou seja, a presença de dois períodos secos e dois úmidos; os períodos secos correspondem aos meses de dezembro a abril e julho a setembro, e os períodos chuvosos de abril a maio e outubro a novembro (Herrera & Gutiérrez, 2012).

Geologicamente, os materiais dos aquíferos na área de Tolú são compostos por camadas de argila siltosa amarela de até 9 metros de espessura, intercaladas com camadas de areia grossa e cascalho fino com pedaços de chert, jaspe, quartzo e conchas de até sete metros

de espessura. É formado pela inter-relação de sedimentos costeiros de bares de praia e sedimentos fluvio-lacustres da idade quaternária recente (Herrera & Gutiérrez, 2012).

Figura 1 – Localização dos poços amostrados no aquífero Morrosquillo.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

3 Materiais e métodos

No total, foram coletadas 40 amostras de água, distribuídas da seguinte forma: 8 amostras de nascentes, 4 de águas corrente, 2 de água do mar, 4 de água da chuva, 8 de piezômetros e 14 de poços de produção.

Além disso, foram coletadas 6 amostras de água de Ciénaga La Caimanera, a principal área úmida da área de estudo. No campo, a condutividade, o pH e a temperatura foram determinados com o equipamento CARSUCRE previamente calibrado. Análises físico-químicas de sólidos totais dissolvidos, alcalinidade total, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- e SiO_2 foram realizadas no laboratório de qualidade ambiental de CORANTIOQUIA. As análises isotópicas ^{18}O e ^2H foram realizadas no Laboratório GEO em

El Salvador, na América Central, que tem o aval da Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA (Herrera & Gutiérrez, 2012).

A identificação dos grupos, no conjunto de amostras, foi realizada pela técnica estatística multivariada, por meio da análise de agrupamentos hierárquicos ou dendrogramas, utilizando o software OriginPro 2019. O método de agrupamento utilizado foi o de Ward, 1963 por sua eficiência na combinação de grupos de tamanhos aproximadamente iguais, devido à sua minimização de variação interna (Hair et al., 1999).

Nesse método, o agrupamento é feito a partir da análise de variância para determinar o grau de similaridade entre os grupos que, formados em cada estágio, são o grupo de solução com a menor soma de quadrados, feita em todas as variáveis (Sharma, 1996). Para calcular a semelhança entre as amostras, foi utilizada a distância euclidiana, a medida de distância mais utilizada quando todas as variáveis são quantitativas (Seidel et al., 2008).

Para compreender o processo dominante no controle da qualidade da água subterrânea foram construídos os diagramas de Gibbs (Gibbs, 1970); com a plotagem de $rNa / (rNa + rCa)$ versus TDS, para cátions, e $rCl / (rCl + rHCO_3)$ versus TDS, para ânions, é possível visualizar 3 processos, de acordo com a fonte de íons contribuintes na água subterrânea: i) precipitação, ii) dominância de rocha (ou intemperismo) e iii) dominância de evaporação.

A identificação dos grupos amostrais foi feita pela Técnica de Estatística Multivariada, por meio de Hierarchical Cluster Analysis (HCA) ou dendrogramas, utilizando o software OriginPro 2019. O método de agrupamento aplicado foi o de Ward (1963), devido à sua eficiência em produzir grupos mais distintos onde cada membro dentro do grupo é mais parecido com seus colegas do que com qualquer membro fora do grupo (Demirel & Güler, 2006).

Para o cálculo da similaridade entre os poços, foi utilizada a distância euclidiana, distância entre dois pontos, comprovada pela aplicação repetida do teorema de Pitágoras. Esta medida de distância é usada com mais frequência quando todas as variáveis são quantitativas (Seidel et al., 2008).

A Análise de Componentes Principais (PCA) transforma um conjunto de variáveis, chamadas de originais (parâmetros físico-químicos da água), em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais (Kim et al., 2005). Cada direção das coordenadas (vetores principais) é expressa como uma combinação linear das variáveis originais, em que a maior variação dada por qualquer projeção das variáveis está localizada na primeira coordenada (PC1), a segunda maior variação na segunda coordenada (PC2) e assim

por diante. O número de componentes no PCA a serem mantidos foi determinado pelos critérios de Kaiser onde apenas os componentes com autovalor maior que um são considerados (Bu et al., 2010; Qian et al., 2016).

4 Resultados e discussão

Os valores médio, máximo (max), mínimo (min) e desvio padrão (std) para os parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 1. No tratamento estatístico, os dados da água do mar ($EC = 32910 \mu\text{S/cm}$ e $33922 \mu\text{S/cm}$) foram removidos, por serem estatisticamente diferentes do grupo das demais amostras. A análise estatística mostra que a abundância relativa dos principais cátions na água é $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, enquanto a abundância relativa dos ânions é $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^- > \text{NO}_3^-$. Uma amostra apresentou erro de equilíbrio iônico acima de 10% e foi removida do conjunto de dados.

Os valores de condutividade elétrica (CE) variam de um mínimo de $26 \mu\text{S/cm}$ a um máximo de $6010 \mu\text{S/cm}$, com média de $1242,31 \mu\text{S/cm}$. Os valores de CE mais altos correspondem a amostras ao redor do lixão municipal. O pH varia de 6,73 a 8,49 com uma média de 7,49 indicando águas subterrâneas neutras a levemente alcalinas. Os STD variam de 188 a 3454 mg/L, seis amostras contêm STD acima do limite permitido definido pelos padrões de consumo da OMS (OMS, 2011). De acordo com a classificação da água, proposta por Freeze & Cherry (1979) para Sólidos Dissolvidos Totais (STD), 82% das amostras pertencem ao tipo de água doce ($\text{STD} < 1000 \text{ mg/L}$) e os restantes 17% representam o tipo salobro ($\text{STD} > 1000 \text{ mg/L}$).

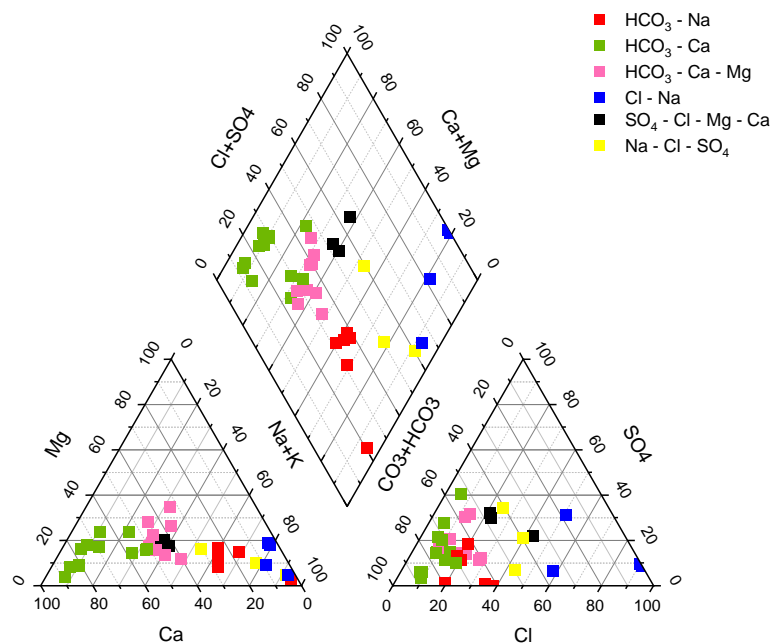
Comparando as concentrações máximas de íons maiores, nitrato e amônia com as diretrizes para qualidade da água potável (OMS, 2011), observa-se que: as concentrações médias de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) são 87,56 e 21,54 mg/L, respectivamente e todas as amostras estão dentro dos limites aceitáveis, a concentração média de cloreto é 145,90 mg / L, e apenas quatro amostras contêm concentrações de Cl^- acima da diretriz da OMS, a concentração de sódio (Na^+) varia de 1,68 a 1157 mg/L e oito amostras excedem o limite da OMS e o bicarbonato (HCO_3^-) é o ânion mais abundante nas amostras, varia de 8,69 a 869,00 mg/L (média: 431,33) e 86% das amostras excedem o valor da diretriz da OMS.

Tabela 1 – Resumo dos dados hidroquímicos da água na área de estudo (todos em mg /L, CE em $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Parâmetro	Media	Maximum	Mínimo	Std	Limite aceitável (WHO, 2011)
CE	1242.31	6010.00	26.00	1111.99	-
pH	7.49	8.49	6.73	0.42	6.5-9.2
STD	746.80	3454.00	188.00	629.84	1000
Ca^{2+}	87.56	194.00	1.43	43.53	200
Mg^{2+}	21.54	68.80	0.26	13.28	150
Na^+	175.69	1157.00	1.68	260.59	200
K^+	4.02	15.60	0.35	4.08	-
HCO_3^-	431.33	865.00	8.69	194.68	240
Cl^-	145.90	1398.00	3.14	265.19	250
SO_4^{-2}	119.42	1157.00	0.00	193.53	250
NO_3^-	1.82	11.20	0.00	2.00	50

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

Figura 2 – Diagrama trilinear de Piper para classificação de fácies

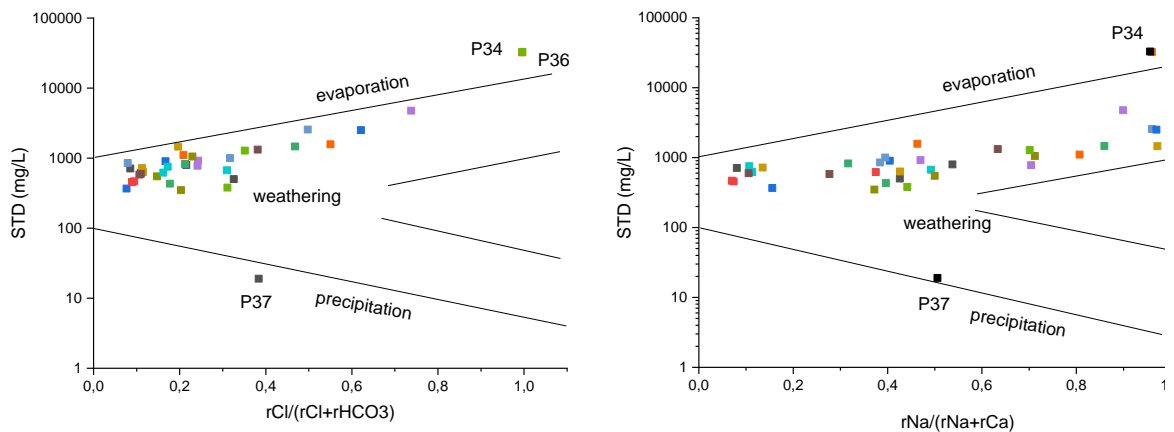


Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

As concentrações iônicas foram plotadas em um diagrama de Piper (Piper, 1944), para reconhecer diferentes assinaturas hidroquímicas na região em estudo. Pode-se observar no triângulo dos ânions (Figura 2), que existe um predomínio do íon HCO_3^- na maioria das amostras de água, destacando a presença do íon Cl^- em alguns poços. Em relação ao triângulo dos cátions, há 34% de predominância do íon Na^+ e em 32% das amostras de água predomina o íon Ca^{2+} .

Pode-se mostrar que 32% das amostras analisadas são águas do tipo $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ relacionadas a zonas naturais de recarga e áreas com maior permeabilidade, 24% são do tipo $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$, 16% são do tipo $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ relacionadas à evolução hidroquímica natural das águas subterrâneas, 11% são $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ relacionadas ao tipo aos processos locais de intrusão marinha e 8% do tipo misto.

Figura 3 – Diagrama de Gibbs de amostras de água subterrânea. a) cátions e b) ânions de amostras de água.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

O diagrama de Gibbs (Figura 3) destaca três processos: diluição (por precipitação), intemperismo e evaporação, com um membro final da assinatura da água do mar. A distribuição das amostras na Figura 3 mostra que o intemperismo das rochas é o mecanismo dominante na evolução geoquímica da água subterrânea na área de estudo. Quando o processo dominante é o intemperismo de carbonatos e silicatos, a água recebe cálcio, sódio e bicarbonato, os valores de

sólidos dissolvidos totais (STD) são moderados e os dados estão localizados na parte central do bumerangue de Gibbs.

As águas com baixa salinidade devem-se à chegada da água da chuva e as amostras estão localizadas no canto inferior direito do “bumerangue” como no poço P37 que corresponde à água de uma nascente. Outro mecanismo que pode ser identificado é o processo de evaporação-cristalização, que é intenso em regiões áridas, quando a evaporação é maior que as chuvas. O processo de evaporação aumenta os STD e a relação $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ devido à precipitação da calcita. As amostras que respondem a esse processo estão localizadas no canto superior direito do bumerangue de Gibbs. As amostras P34 e P36 correspondem à água do mar.

4.1 Fontes de constituintes iônicos na água subterrânea.

O intemperismo de rochas de silicato é um dos principais processos responsáveis pelas altas concentrações de Na^+ (Kumar et al., 2009; Sabarathinam & Ramachandran, 2011; Li et al., 2018). A razão molar Na^+/Cl^- aproximadamente igual a um refere-se à dissolução da halita, enquanto uma razão maior do que um é tipicamente interpretada como Na liberado de uma reação de intemperismo do silicato. Uma proporção menor que um indica que a adição de Cl^- , pode ser devido ao aumento do nível da água que causa mais dissolução de sal do solo ou mistura de águas residuais com águas subterrâneas. A concentração de Na^+ também está sendo reduzida por troca iônica (Li et al., 2018; Kumar et al., 2009).

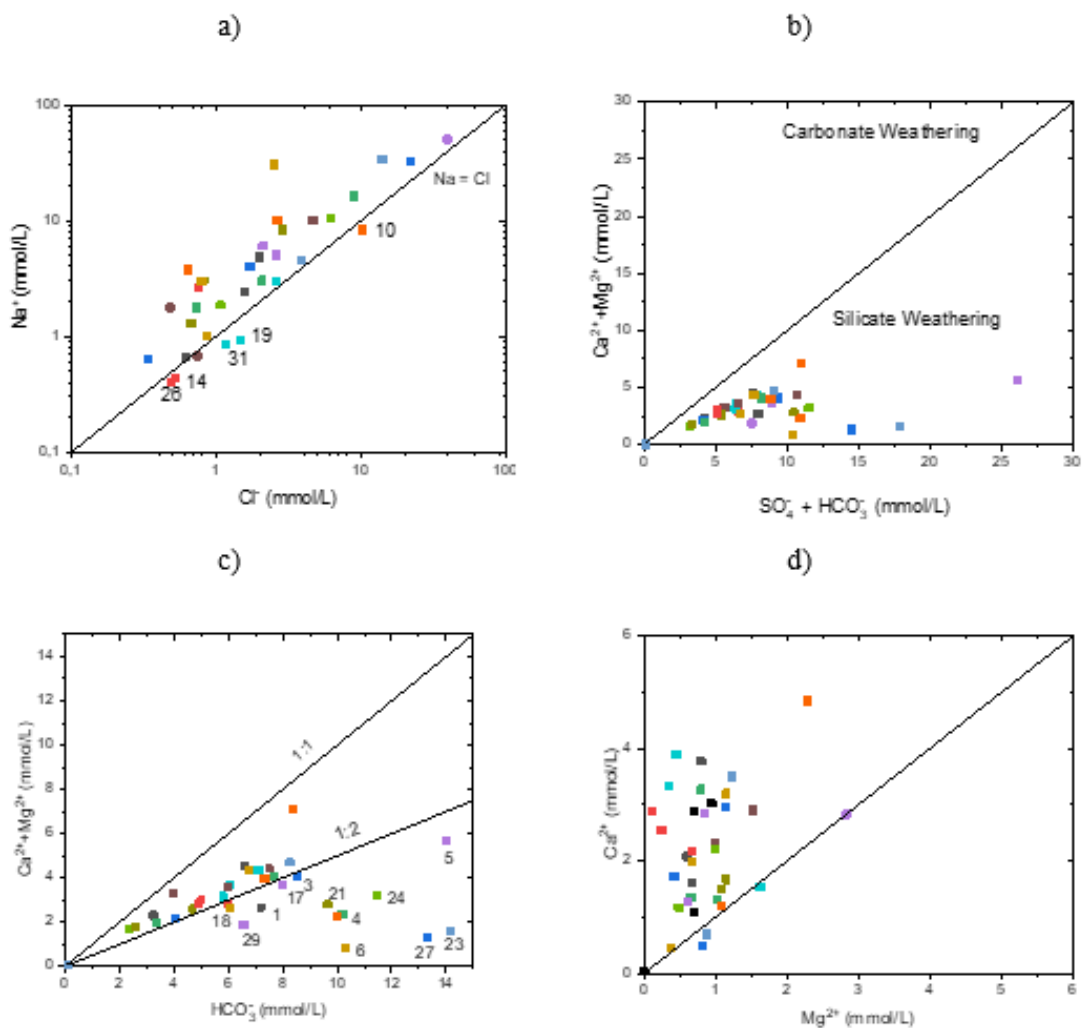
No presente estudo, a razão iônica Na^+/Cl^- varia de 0,41 a 7,82, com média de 1,50. A maioria das amostras na Figura 4 encontra-se acima da linha de tendência 1:1, indicando que o sódio pode ser possivelmente atribuído ao intemperismo do silicato (Li et al., 2018). Se o intemperismo do silicato é uma fonte provável de sódio, as amostras de água têm o HCO_3^- como ânion mais abundante (Rajmohan & Elango, 2004; Li et al., 2018). Isso se deve à reação dos minerais de feldspato com o ácido carbônico na presença de água, que libera HCO_3^- (Sabarathinam & Ramachandran, 2011). De acordo com a Tabela 1, o sódio é o cátion mais abundante e o bicarbonato é o ânion dominante. Conseqüentemente, o intemperismo do silicato é a razão para o sódio nas águas subterrâneas.

Por outro lado, no diagrama $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ versus $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ (Figura 4b), todas as amostras de água são plotadas abaixo do declive unitário, indicando que a evolução química é caracterizada pelo intemperismo de silicatos (Sheikhy Narany et al., 2014).

O gráfico da razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ da água subterrânea caracteriza a dissolução de calcita e dolomita na zona intemperizada (Askri, 2015; Li et al., 2018) (Figura 4d). Se a razão molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 1$, a dissolução da dolomita deve ocorrer, por outro lado uma razão maior é indicativa de dissolução da calcita (Li et al., 2018). Uma razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, maior que 2, pode representar uma contribuição de calcita mais dominante das rochas.

Apenas 15% das amostras estão próximas da reta 1:1, indicando a dissolução da dolomita. 85% das amostras de água no aquífero Morrosquillo apresentam valores da razão molar a 1, indicando que a dissolução da calcita é dominante.

Figura 4 – Relações hidroquímicas a) Na^+ versus Cl^- , b) $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ versus $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$, c) $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ versus HCO_3^- d) Ca^{2+} versus Mg^{2+}



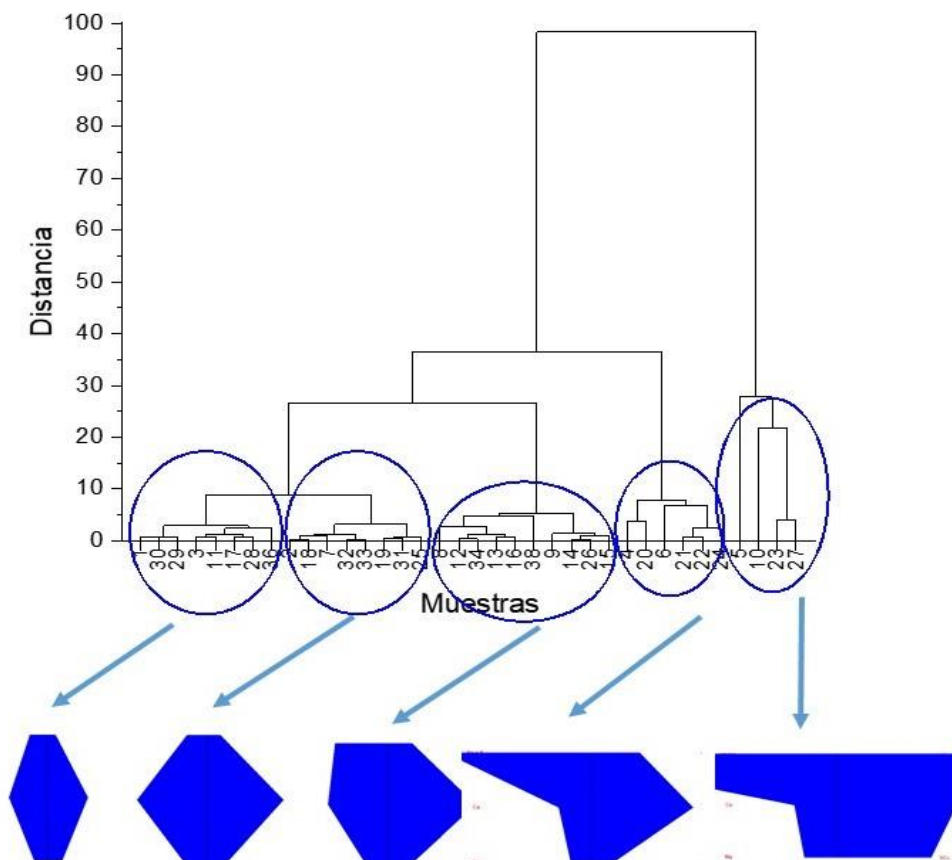
Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

4.2 Análise estatística multivariada.

A análise de agrupamento foi realizada considerando as concentrações de cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloreto, bicarbonato, sulfato e nitrato. Os resultados da análise de agrupamento das amostras em estudo são apresentados no dendrograma da Figura 5. Esta análise permite a divisão do dendrograma em cinco grupos de amostras de água. Os diagramas de Stiff dos cinco grupos com base nas concentrações médias também foram incluídos.

O Grupo 1 (G1) e o grupo 2 (G2) são águas bicarbonatadas cálcicas com 52% HCO_3^- , 16% Ca^{2+} e 58% HCO_3^- , 17,3% Ca^{2+} respectivamente, de acordo com o diagrama de Stiff são águas subterrâneas naturais. O Grupo 3 (G3) são águas mistas bicarbonatadas com 55% de HCO_3^- , 12,2% de Ca^{2+} e 13% de Na^+ . De acordo com o diagrama de Stiff, os grupos 4 (G4) e 5 (G5) são águas caracterizadas pela troca iônica.

Figura 5 – Dendrograma para a Análise Hierárquica de Cluster mostrando os oito clusters identificados.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

A ACP ajudou a reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados e resumiu as variáveis em três componentes importantes. A análise gerou 3 componentes principais (CP) que, juntos, respondem por 82,88% da variância. As cargas rotacionadas, autovalores, porcentagem de variância e porcentagem cumulativa de variância são mostradas na , os valores em negrito são os maiores para cada componente. O primeiro autovalor é 7,23 que responde por 51,67% da variância total, o segundo e terceiro autovalores são 2,77 e 1,59 e estes respondem por 19,80% e 11,41%, respectivamente, da variância total.

O PC1 explica a maior da variância (51,67%) e é caracterizado por cargas elevadas de Cl^- , Na^+ e cargas moderadas de Mg^{2+} , o que indica uma contribuição significativa do intemperismo do mineral silicato. É o principal fator que influencia a química da água.

O PC2 (que responde por 19,80% da variância total) está principalmente associado a altas cargas de Mg^{2+} e também a cargas moderadas de Ca^{2+} , que representa a troca iônica e o intemperismo da calcita e dolomita. A carga de bicarbonato neste fator é menor do que no primeiro fator.

O terceiro componente principal (PC3) explica os 11,41%, possui cargas negativas moderadas para o Na^+ e HCO_3^- , este componente está relacionado ao maior tipo de água presente na área de estudo.

Tabela 2 – Componentes Principais (CP) com rotação varimax.

Parameter	PC1	PC2	PC3
Ca^{2+}	-0.124	0.498	-0.081
Mg^{2+}	0.296	0.423	-0.011
Na^+	0.530	-0.082	0.037
K^-	-0.060	-0.328	0.861
Cl^-	0.525	0.036	0.007
SO_4^{2-}	0.446	-0.233	-0.091
HCO_3	-0.168	0.499	0.336
NO_3	-0.329	-0.393	-0.360
Eigenvalue	3.24	2.59	1,22
Variance (%)	40.61	32.46	11.00
Cumulative variance (%)	40.61	73.07	84.07

Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

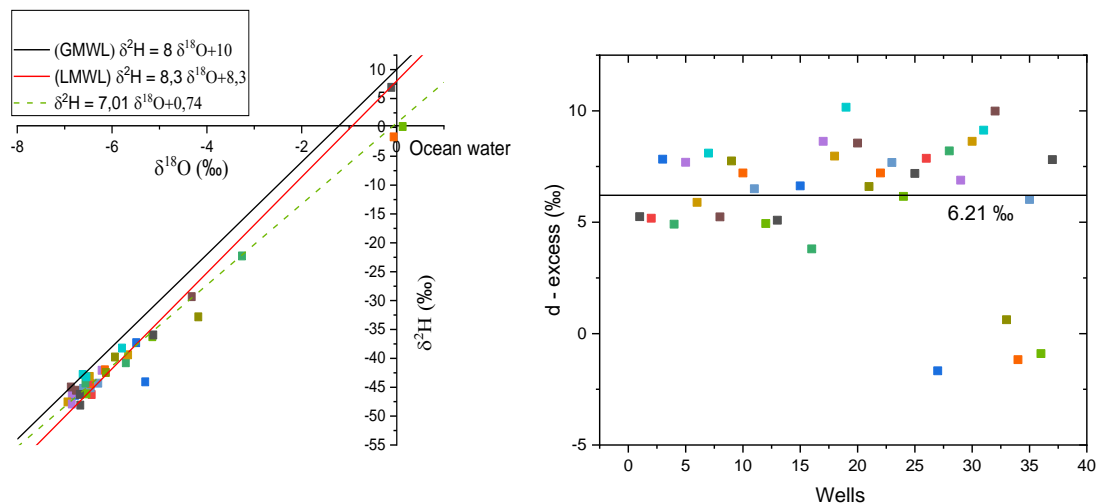
4.3 Isótopos estáveis

Entre os isótopos estáveis, o deutério e o oxigênio-18 são os mais importantes e são usados em conjunto porque fazem parte da molécula de água. São muito bons traçadores do movimento dos mesmos e de alguns processos de fracionamento natural que os afetam. Os processos que levam ao fracionamento isotópico natural do deutério e do oxigênio-18 são produzidos principalmente por processos de evaporação e condensação (Custódio e Llamas, 1976). Neste estudo, as análises foram feitas de deutério e oxigênio-18 de ambas as amostras de precipitação e amostras de água subterrânea.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam entre $-0,11\text{‰}$ e $-6,94\text{‰}$ com uma média de, os valores de δD nas amostras de água são altamente variáveis entre $-48,11\text{‰}$ e $6,93\text{‰}$. A linha contínua preta indica a Reta Meteórica Global (GMWL) (Craig, 1961) ($\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$), enquanto a linha tracejada verde mostra a Reta Meteórica Global (LMWL) (Herrera et al., 2009) ($\delta^2\text{H}=8.3\delta^{18}\text{O}+8.3$), e a linha vermelha mostra a tendência das amostras de água ($\delta^2\text{H}=7.01\delta^{18}\text{O}+0.74$). O diagrama convencional δD versus $\delta^{18}\text{O}$ mostra que a LMWL está plotada à direita da GMWL, definindo uma única tendência com uma inclinação de 7,01, que é consistente com a inclinação evaporativa entre 4 e 7 (Clark e Fritz, 1997; Sabarathinam & Ramachandran, 2011) em áreas semi-áridas. Alguns pontos estão espalhados ao redor da GMWL que caracterizam a precipitação oceânica. Eles também são colocados acima do GMWL; isso apóia a origem meteórica das amostras de água subterrânea analisadas (Bahir et al., 2018).

Valores de excesso de deutério abaixo de 5‰ indicam uma evaporação significativa enquanto um valor de excesso de deutério em torno de 10‰ indica que a água não evaporou (Carreira et al. 2011; Bahir et al., 2018). Altos valores em excesso de deutério evidenciam infiltração direta da água da chuva sem evaporação (Bahir et al. 2018). No presente trabalho, os valores de excesso de deutério variam de $-1,67\text{‰}$ a $10,16\text{‰}$ com média de $6,21 \pm 2,86\text{‰}$ na área de estudo; 20% das amostras totais apresentam excesso de deutério abaixo de 5‰ indicando evaporação significativa, 77% das amostras com valores de excesso de deutério baixo ($\sim 7\text{‰}$) provavelmente sofreram leve evaporação antes da infiltração e 3% das amostras possuem excesso de deutério próximo a 10 ; isto sugere que a recarga do aquífero na área de estudo foi assegurada pela infiltração direta da água da chuva sem evaporação significativa.

Figura 6 – a) Deutério e Oxigênio-18 de precipitação local (Herrera et al., 2005) e amostras de água subterrânea. b) Excesso de deutério nos poços amostrados.



Fonte: Produzida pela autora a partir dos dados experimentais.

5 Referencias

AHADA, Chetan PS; SUTHAR, Surindra. Hydrochemistry of groundwater in North Rajasthan, India: chemical and multivariate analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 5, p. 203, 2017.

ASKRI, Brahim. Hydrochemical processes regulating groundwater quality in the coastal plain of Al Musanaah, Sultanate of Oman. **Journal of African Earth Sciences**, v. 106, p. 87-98, 2015.

BHUIYAN, Mohammad Amir Hossain et al. Assessment of groundwater quality of Lakshimpur district of Bangladesh using water quality indices, geostatistical methods, and multivariate analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 12, p. 1020, 2016.

BLAKE, Sarah et al. Compositional multivariate statistical analysis of thermal groundwater provenance: a hydrogeochemical case study from Ireland. **Applied Geochemistry**, v. 75, p. 171-188, 2016.

BU, Hongmei et al. Water quality assessment of the Jinshui River (China) using multivariate statistical techniques. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 8, p. 1631-1639, 2010.

CAROL, Eleonora; KRUSE, Eduardo; MAS-PLA, Josep. Hydrochemical and isotopical evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. **Journal of Hydrology**, v. 365, n. 3-4, p. 335-345, 2009.

CARREIRA, Paula M. et al. Defining the dynamics of groundwater in Serra da Estrela Mountain area, central Portugal: an isotopic and hydrogeochemical approach. **Hydrogeology journal**, v. 19, n. 1, p. 117-131, 2011.

CLOUTIER, Vincent et al. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. **Journal of Hydrology**, v. 353, n. 3-4, p. 294-313, 2008.

CONNOR, Richard. Water for a Sustainable World. **The United Nations World Water Development Report**. UNESCO publishing, 2015.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrologia subterránea, 2.ª edición. **Tomo I e II, Ediciones Omega, Barcelona**, p. 2350, 1996.

DEMIREL, Zeynel; GÜLER, Cüneyt. Hydrogeochemical evolution of groundwater in a Mediterranean coastal aquifer, Mersin-Erdemli basin (Turkey). **Environmental Geology**, v. 49, n. 3, p. 477-487, 2006.

GIBBS, Ronald J. Mechanisms controlling world water chemistry. **Science**, v. 170, n. 3962, p. 1088-1090, 1970.

GUTIERREZ, G. **Diagnóstico Ambiental del acuífero costero Golfo de Morrosquillo Zona Litoral Tolú–Coveñas. Bogotá. Trabajo de grado** (Magister en Ing. Ambiental). Universidad Nacional de Colombia, Seccional Bogotá, 2004.

HERRERA, H. M.; VARGASB, M. C.; TAUPINC, J. D. Estudio Hidrogeológico con Énfasis en Hidrogeoquímica del Acuífero Morroa (Colombia). **Estudios de Hidrología Isotópica en América Latina 2006**, p. 29, 2009.

HERRERA, H.; GUTIÉRREZ, G. Contribuciones de los isótopos estables de ^{18}O y ^2H en el conocimiento del acuífero Morrosquillo, Departamento de Sucre, Colombia. **Revista Latinoamericana de Hidrogeología**, v. 8, p. 39-47, 2012.

IDEAM, I. d. Estudio Nacional del Agua p.496, 2014. 2015.

ISLAM, M. S.; SHAMSAD, S. Z. K. M. Assessment of irrigation water quality of Bogra district in Bangladesh. **Bangladesh Journal of Agricultural Research**, v. 34, n. 4, p. 507-608, 2009.

KIM, Ji-Hoon et al. Multivariate statistical analysis to identify the major factors governing groundwater quality in the coastal area of Kimje, South Korea. **Hydrological Processes: An International Journal**, v. 19, n. 6, p. 1261-1276, 2005.

KOTTEK, Markus et al. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259-263, 2006.

KUMAR, Manish et al. Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab: conventional graphical and multivariate statistical approach. **Environmental Geology**, v. 57, n. 4, p. 873-884, 2009.

LI, Xinyan et al. Groundwater chemistry regulated by hydrochemical processes and geological structures: A case study in Tongchuan, China. **Water**, v. 10, n. 3, p. 338, 2018.

LUO, Wenting; GAO, Xubo; ZHANG, Xin. Geochemical processes controlling the groundwater chemistry and fluoride contamination in the Yuncheng Basin, China—An area with complex hydrogeochemical conditions. **PloS one**, v. 13, n. 7, p. e0199082, 2018.

MARTÍNEZ FRANCO, Diana Carolina; BETANCUR VARGAS, Teresita; HERRERA PARRA, Héctor Mario. Hydrogeochemical assessment and modeling of Morrosquillo Coastal Aquifer (Sucre-Colombia). **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 71, p. 126-140, 2014.

- MATIATOS, Ioannis; ALEXOPOULOS, Apostolos; GODELITSAS, Athanasios. Multivariate statistical analysis of the hydrogeochemical and isotopic composition of the groundwater resources in northeastern Peloponnesus (Greece). **Science of the Total Environment**, v. 476, p. 577-590, 2014.
- MAURYA, Parul; KUMARI, Rina; MUKHERJEE, Saumitra. Hydrochemistry in integration with stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) to assess seawater intrusion in coastal aquifers of Kachchh district, Gujarat, India. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 196, p. 42-56, 2019.
- OWEN, D. Des R. et al. Compositional data analysis as a robust tool to delineate hydrochemical facies within and between gas-bearing aquifers. **Water Resources Research**, v. 52, n. 8, p. 5771-5793, 2016.
- PARK, Seh-Chang et al. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. **Journal of Hydrology**, v. 313, n. 3-4, p. 182-194, 2005.
- PIÑA, Adriana et al. Compositional multivariate statistical analysis of the hydrogeochemical processes in a fractured massif: La Línea tunnel project, Colombia. **Applied Geochemistry**, v. 95, p. 1-18, 2018.
- PIPER, Arthur M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Eos, Transactions American Geophysical Union**, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944.
- QIAN, Jiazhong et al. Multivariate statistical analysis of water chemistry in evaluating groundwater geochemical evolution and aquifer connectivity near a large coal mine, Anhui, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 9, p. 747, 2016.
- RAJMOHAN, N.; ELANGO, L. J. E. G. Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. **Environmental Geology**, v. 46, n. 1, p. 47-61, 2004.
- RAJMOHAN, Natarajan; MASOUD, Milad HZ; NIYAZI, Burhan AM. Impact of evaporation on groundwater salinity in the arid coastal aquifer, Western Saudi Arabia. **CATENA**, v. 196, p. 104864.
- ROSSITER, Helfrid MA et al. Chemical drinking water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 11, p. 2378-2386, 2010.
- SABARATHINAM, Anandhan Paluchamy; RAMACHANDRAN, Manivannan. Use of hydrochemistry and stable isotopes as tools for groundwater evolution and contamination investigations. **Geosciences**, v. 1, n. 1, p. 16-25, 2011.
- SEIDEL, Enio Júnior et al. Comparação entre o método Ward e o método K-médias no agrupamento de produtores de leite. **Ciência e Natura**, v. 30, n. 1, p. 07-15, 2008.
- SHEIKHY NARANY, Tahoorah et al. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using classic integrated geochemical methods and geostatistical techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
- SREEKANTH, J.; DATTA, Bithin. Multi-objective management of saltwater intrusion in coastal aquifers using genetic programming and modular neural network based surrogate models. **Journal of Hydrology**, v. 393, n. 3-4, p. 245-256, 2010.
- WHO chronicle. Guidelines for Drinking-Water Quality. 4th ed. vol.1 (Geneva), p. 187, 2011.

WU, Jianhua et al. Using correlation and multivariate statistical analysis to identify hydrogeochemical processes affecting the major ion chemistry of waters: a case study in Laoheba phosphorite mine in Sichuan, China. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 7, n. 10, p. 3973-3982, 2014.