

## **GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA BACIA SEDIMENTAR DO CARIRI CEARENSE, NORDESTE DO BRASIL**

*UNDERGROUND WATER GEOCHEMISTRY OF THE SEDIMENTARY BASIN OF CARIRI CEARENSE, NORTHEAST OF BRAZIL*

**Roberto Jefferson da SILVA SANTOS, Luiz Alberto Ribeiro MENDONÇA,  
Fernando José Araújo da SILVA**

Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Avenida da Universidade, 2853 - Benfica, Fortaleza – CE. E-mails: producao@ufc.br; larm@ufc.br; fjas@deha.ufc.br

Introdução  
Área de estudo  
Caracterização da área de estudo  
Materiais e métodos  
Resultados e discussões  
Análise estatística – geoquímica da água subterrânea  
Processo hidrogeoquímico  
Balanço iônico  
Fácies hidroquímica  
Diagrama de Chadha  
Diagrama de Gibbs  
Índices de Saturação  
Conclusões  
Agradecimentos  
Referências

**RESUMO** - Os poços em estudo estão localizados na Bacia Sedimentar do Araripe, região sudeste do estado do Ceará, composta por Abaiara, Barbalha, Brejo Santo, Crato, Juazeiro do Norte, Milagres, Missão Velha e Porteiras. O objetivo deste estudo é empregar os resultados da análise da água informados no Relatório 2011 – COGERH, para identificar processos e mecanismos que afetam a química das águas subterrâneas. A fácies hidroquímica apresentou predominância de águas mistas bicarbonatadas nos períodos chuvoso e seco. As águas em sua maioria são alcalino-terrosas e ânions ácidos fracos. Poucos poços apresentaram troca iônica reversa e nenhum o processo de desdolomitização. A dominância da rocha é predominante, revelando o intemperismo químico de minerais formadores da rocha influenciando a qualidade da água subterrânea pela sua dissolução através da qual circula, há também a possibilidade do intemperismo carbonático devido a abundância de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . A modelagem geoquímica por meio do WATEQ4F permitiu prever o nível de saturação dos minerais halita, gipsita, calcita e dolomita.

**Palavras-chave:** Águas do Semiárido Tropical. Processos Hidrogeoquímicos. Índices de Saturação.

**ABSTRACT** - The wells under study are located in the Araripe Sedimentary Basin, in the southeastern region of the state of Ceará, comprising Abaiara, Barbalha, Brejo Santo, Crato, Milagres, Juazeiro do Norte, Missão Velha and Porteiras. The objective of this study is to use the results of the water analysis informed in the 2011 Report - COGERH, to identify processes and mechanisms that affect the chemistry of groundwater. The hydrochemical facies showed a predominance of mixed bicarbonated waters in the rainy and dry periods. The waters are mostly alkaline earth and weak acid anions. Few wells had reverse ion exchange and none had the dedolomitization process. The rock dominance is predominant, revealing the chemical weathering of rock-forming minerals influencing the quality of groundwater through its dissolution through which it circulates, there is also the possibility of carbonate weathering due to the abundance of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . Geochemical modeling using WATEQ4F allowed to predict the saturation level of the minerals halite, gypsum, calcite and dolomite.

**Keywords:** Tropical Semi-Arid Waters. Hydrogeochemical Processes. Saturation Indices.

### **INTRODUÇÃO**

A Bacia Sedimentar do Cariri Cearense apresenta heterogeneidade e seus sistemas aquíferos são de grande importância socioeconômica. Na região, as águas subterrâneas constituem recurso vital para suprir às demandas de consumo humano, de serviços, da indústria e do lazer. O abastecimento nas sedes municipais da região é realizado predominantemente através de poços tubulares profundos que captam água subterrânea, Juazeiro do Norte constitui um bom exemplo (CEARÁ, 2003; Ribeiro & Veríssimo,

1995).

O caráter das águas subterrâneas na Bacia Sedimentar do Cariri Cearense ainda apresenta lacunas a serem investigadas, conforme destacam estudos recentes (Franca et al., 2018; Gomes et al., 2017).

A água ao percolar no solo sofre influência direta da litologia do local, e do impacto da ação antrópica, neste contexto o teor de substâncias dissolvidas aumenta no seu percurso pelo perfil do solo caracterizando a evolução química do

recurso hídrico (Vidal & Kiang, 2017; Salgado et al., 2011; Silva Filho et al., 2000; Pereira et al., 2006).

As águas subterrâneas contêm minerais transportados em solução, cujo tipo e concentração depende de vários fatores, como produtos solúveis do intemperismo e decomposição da rocha, além de interações água-rocha por processo dissolução e diluição. As características da água subterrânea em diferentes aquíferos, no espaço e no tempo, elucidam diferentes conceitos e problemas geoquímicos. Correlações e relações

de íons são usadas para prever a origem e processos relativos à água. O índice de saturação de carbonato de cálcio, por exemplo, é usado para verificar o estado de equilíbrio das águas subterrâneas e os materiais contidos no aquífero.

O presente estudo trata da caracterização da água de 36 poços localizados na Bacia Sedimentar do Cariri Cearense, em dois períodos, seco e chuvoso. O objetivo deste estudo é empregar os resultados da análise da água para identificar processos e mecanismos que afetam a química das águas subterrâneas na área de estudo.

## ÁREA DE ESTUDO

### Caracterização da área de estudo

Os municípios Abaiara (AB), Barbalha (BB), Brejo Santo (BS), Crato (CT), Juazeiro do Norte (JN), Missão Velha (MV), Milagres (ML) e Porteiras (PT) estão localizados na Bacia Sedimentar do Cariri Cearense, região sudeste do estado do Ceará. A região apresenta clima variando de tropical quente semi-árido a tropical quente sub-úmido, com temperatura média de 24 a 26 °C, período chuvoso de janeiro a maio. Todos os municípios estão localizados na bacia hidrográfica do Salgado, estando o município do Crato, com parte na bacia do Alto Jaguaribe e parte no Salgado. A precipitação pluvial média (mm) anual é de  $\bar{x} = 945,5$ , com coeficiente de

variação,  $CV(x) = 15\%$ . Em 2010, pelo censo IBGE, foi registrada uma população, residente na região, de 560.030 habitantes. Juazeiro do Norte apresentou a maior população urbana e densidade demográfica, com respectivamente 240.128 habitantes e 1.006,91 habitantes/km<sup>2</sup>. Crato apresentou a maior população rural com 20.512 habitantes e Abaiara a menor densidade demográfica com 49,08 habitantes/km<sup>2</sup>.

A Bacia Sedimentar do Cariri Cearense apresenta uma diversificação litológica caracterizada por sequências alternadas de arenitos, siltitos, calcários, argilitos e folhelhos, podendo alcançar uma espessura da ordem de 1.600 m (Figura 1).

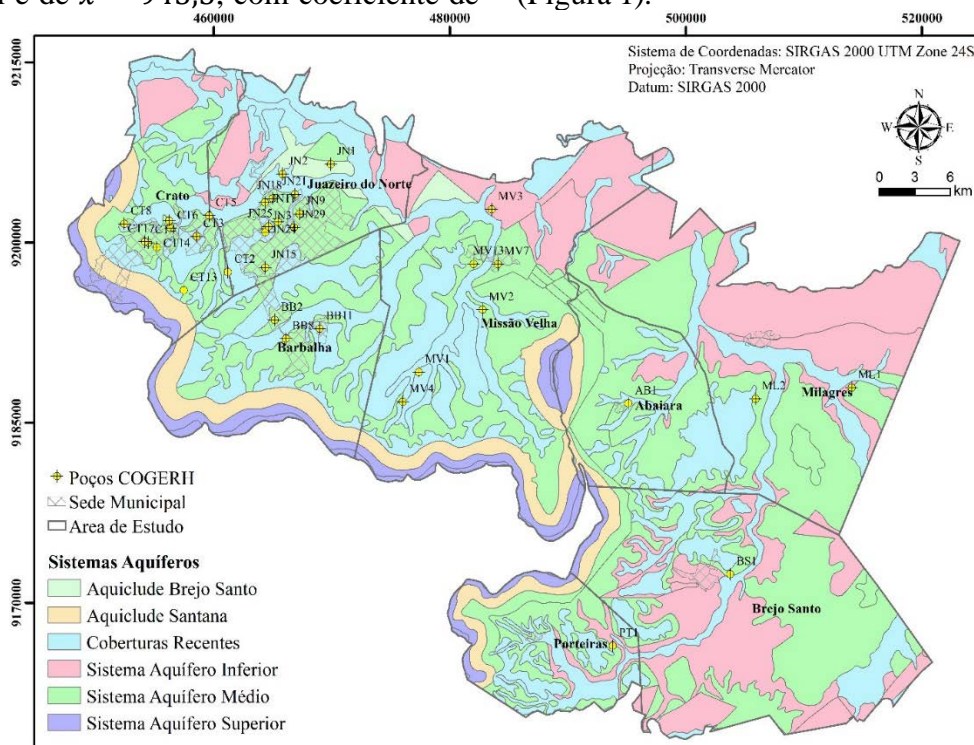


Figura 1 - Sistemas de aquíferos da Bacia Sedimentar do Cariri Cearense.

A diversidade litoestratigráfica propicia a formação de uma alternância de aquíferos, com características variáveis. A depender da

localização, seus maiores aquíferos estão situados a pouca profundidade, com poços de profundidade média de 78 m e máxima de 250 m (Mont'alverne

et al., 1996). O Sistema Aquífero Superior contém as formações Exu e Arajara com espessura aproximada de 320 m. O Aquiclude Santana possui espessura próxima a 180 m. No Sistema Aquífero Médio fazem parte as formações Rio da Batateira, Abaiara e Missão Velha e detém a maior espessura ( $\pm 500$  m). O Aquiclude Brejo Santo tem espessura aproximada de 400 m. O Sistema Aquífero Inferior contempla a Formação Mauriti e parte basal da Formação Brejo Santo,

com 60 a 100 m de espessura, (DNPM, 1996; Mont'alverne et al., 1996). O afloramento dos sistemas aquíferos da Bacia Sedimentar do Cariri Cearense é mostrado na figura 1. Em relação aos aspectos pedológicos destacam-se os seguintes tipos de solo: areias quartzosas distróficas, aluviões, litólicos, latossolo vermelho-amarelo, podzólicos vermelho-amarelo, vertissolos e terra roxa estruturada (IPECE, 2015; Assine, 2007; 1992).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados são de natureza secundária, coletados do relatório da COGERH 2011, para a caracterização de 36 poços, tabela 1, localizados na Bacia Sedimentar do Cariri Cearense, divididos em dois meses de 2011, janeiro – chuvoso e julho – seco. As variáveis analisadas foram pH, condutividade elétrica – CE, Sólidos Totais Dissolvidos – STD, Dureza – D, Cálcio –

Ca<sup>2+</sup>, Magnésio – Mg<sup>2+</sup>, Sódio – Na<sup>+</sup>, Potássio – K<sup>+</sup>, Bicarbonato – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cloreto – Cl<sup>-</sup>, Sulfato – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Nitrito – NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e Nitrato – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Os procedimentos analíticos seguiram os métodos descritos em APHA (1992). A eletroneutralidade das amostras foi computada conforme descrito em Tchobanoglous & Schroeder (1985). Para o balanço admitiu-se um erro máximo de 10 %.

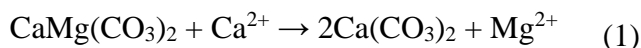
**Tabela 1** - Identificação, localização, profundidade, unidade e formação geológica.

Poços	Coordenadas		Profundidade (m)	Unidade Geológica	Formação Superficial
	UTME	UTMN			
AB1	495145	9186612	70,0	Cretáceo	Abaiara
BB2	465175	9193548	88,0	Cretáceo	Rio da Batateira
BB8	466123	9191997	134,0	Cenozoico Quaternário	Aluviões
BB11	468988	9192836	100,0	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
BS1	503763	9172385	60,0	Jurássico	Missão Velha
CT1	456231	9201837	*	Cenozoico Quaternário	Aluviões
CT2	461212	9197545	107,5	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
CT3	458560	9200515	150,0	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
CT4	454458	9199989	*	Cretáceo	Rio da Batateira
CT5	459613	9202250	*	Cretáceo	Rio da Batateira
CT6	456359	9201195	*	Cretáceo	Rio da Batateira
CT8	452429	9201565	118,0	Cretáceo	Rio da Batateira
CT13	457476	9196033	111,0	Cretáceo	Rio da Batateira
CT14	455188	9199608	109,0	Cretáceo	Rio da Batateira
CT17	454168	9200085	80,0	Cretáceo	Rio da Batateira
JN1	469922	9206529	110,0	Jurássico	Brejo Santo
JN2	465821	9205713	80,0	Jurássico	Brejo Santo
JN3	464453	9201152	110,0	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
JN9	467287	9202396	65,0	Cretáceo	Rio da Batateira
JN11	464343	9203351	16,0	Cretáceo	Rio da Batateira
JN15	464366	9197932	101,0	Cretáceo	Rio da Batateira
JN18	464998	9203678	84,0	Cretáceo	Rio da Batateira
JN21	466875	9204032	8,0	Cretáceo	Rio da Batateira
JN22	465455	9201742	*	Cretáceo	Rio da Batateira
JN24	464386	9200875	108,0	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
JN25	464652	9201339	70,0	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
JN29	466816	9201270	140,0	Cretáceo	Rio da Batateira
ML1	514056	9187918	60,0	Jurássico	Missão Velha
ML2	505922	9186996	*	Jurássico	Missão Velha
MV1	477381	9189222	100,0	Tércio-Quaternário	Coberturas Recentes
MV2	482790	9194422	70,0	Cenozoico Quaternário	Aluviões
MV3	483565	9202774	160,0	Siluriano	Mauriti
MV4	476020	9186739	*	Cenozoico Quaternário	Aluviões
MV7	484086	9198222	90,0	Jurássico	Missão Velha
MV13	482019	9198234	180,0	Cretáceo	Rio da Batateira
PT1	493809	9166424	84,0	Jurássico	Brejo Santo

Obs.: \* profundidade não disponível

As formações Abaiara, Missão Velha, que são aquíferos, e a Brejo Santo, que é um aquíclode, pertencentes ao Grupo Vale do Cariri encontram-se sotopostas à Formação Rio da Batateira. A Formação Mauriti, que é um aquífero, depositada sobre rochas do embasamento pré-cambriano, cimenta a base desse pacote sedimentar.

Empregou-se o diagrama de Piper (1944) para interpretação das fácies hidroquímicas. Em complemento auxiliar à interpretação do diagrama de Piper aplicou-se o diagrama de Chadha (1999), este diagrama está dividido em 8 subcampos,



$$D_{\text{edo}} = (r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}) / r\text{SO}_4^{2-}, \text{ para } 0,8 > D < 1,2 \quad (2)$$

Os índices cloroalcalinos (equações 3 e 4) foram computados conforme Schoeller (1977) e

$$\text{CAI 1} = [r\text{Cl}^- - (r\text{Na}^+ + r\text{K}^+) / r\text{Cl}^- \quad (3)$$

$$\text{CAI 2} = [r\text{Cl}^- - (r\text{Na}^+ + r\text{K}^+) / (r\text{SO}_4^{2-} + r\text{HCO}_3^- + r\text{CO}_3^{2-} + r\text{NO}_3^-) \quad (4)$$

hidroquímica foi empregado o proposto por Wagh et al. (2019), relação entre  $(r\text{Ca}^{2+} / r\text{Na}^+) \times (r\text{Mg}^{2+} / r\text{Na}^+)$  e  $(r\text{Ca}^{2+} / r\text{Na}^+) \times (r\text{HCO}_3^- / r\text{Na}^+)$ , em meq/l.

Um modelo de especificação foi usado para determinar o grau de saturação da água subterrânea em relação a alguns minerais, halita, gipsita,

cada um representando um tipo de água. O diagrama de Gibbs (1970) foi utilizado para estimar os processos dominantes para a composição da matriz iônica nas águas estudadas. Os gráficos interpretados foram construídos com base nos pares: cátions  $\rightarrow [(r\text{Na}^+ + r\text{K}^+) / (r\text{Na}^+ + r\text{K}^+ + r\text{Ca}^{2+})] \times \text{STD}$  e ânions  $\rightarrow [r\text{Cl}^- / (r\text{Cl}^- + r\text{HCO}_3^-)] \times \text{STD}$ .

Para a verificação da desdolomitização ( $D_{\text{edo}}$ ), a possibilidade de substituição da dolomita pela calcita de acordo com a equação 1, foi utilizada a equação 2 em meq/l (Hounslow, 1995).

Subramani et al. (2009) para verificar as trocas ocorridas no litoambiente com as águas.

dolomita e calcita, e identificar entre os dois minerais de maior nível de saturação a prevalência nos períodos chuvoso e seco.

Os softwares utilizados para o desenvolvimento do artigo foram R (R Core Team, 2020), WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1992) e o Arcmap (Ibrahim, 2016).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Análise estatística – geoquímica da água subterrânea

As características estatísticas dos 36 poços, períodos chuvoso e seco, são apresentados na tabela 2. A análise dos dados indica que o total de cátions ( $\text{TZ}^+$ ) e o total de ânions ( $\text{TZ}^-$ ) estão significativamente correlacionados, pela seguinte relação, Janeiro,  $\text{TZ}^+ = 0.1482 + 0.9585 * \text{TZ}^-$ ,  $r = 0,991$ , e Julho  $\text{TZ}^+ = 0.2391 + 0.9408 * \text{TZ}^-$ ,  $r = 0,982$ . Isto

implica na insignificância de contribuição de outros íons além dos medidos para o balanço iônico. As variáveis pelo teste de Levene não apresentaram diferença significativa na homogeneidade de variâncias,  $p\text{-valor} > \alpha = 0,05$  (Derrick et al., 2018; Gastwirth et al., 2009; Levene, 1960). Ao comparar os períodos para cada variável pela ANOVA foi identificada diferença estatisticamente significativa para pH,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ,  $p\text{-valor} < \alpha = 0,05$ .

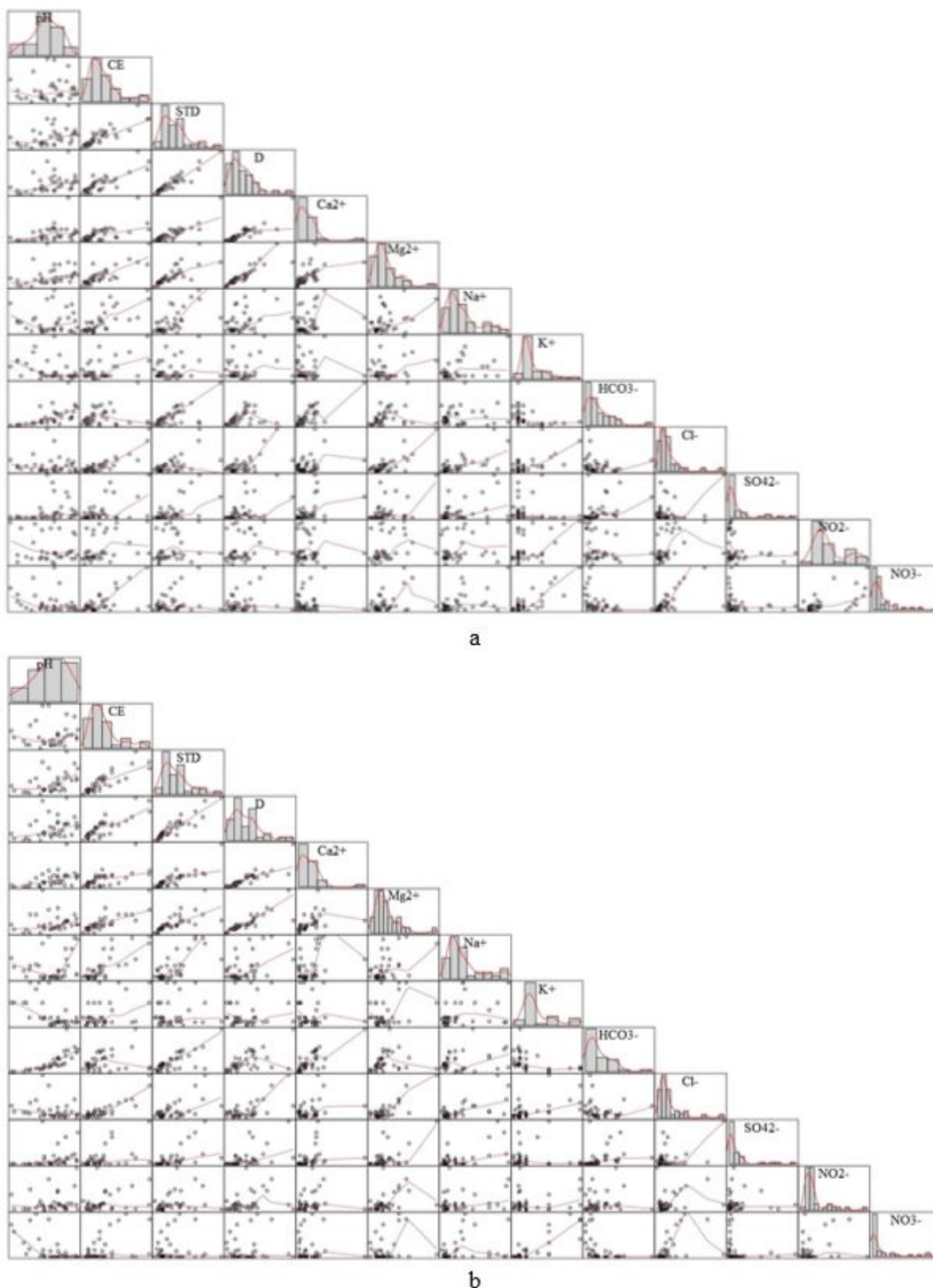
Tabela 2 - Estatística Descritiva em mg/l.

Período	Parâmetro	pH	CE	STD	D	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Chuvoso Janeiro	Mínimo	3,4	111	61	10,0	0,0	2,4	6,0	4,2	0,0	9,6	0,0	0,4	0,0
	Máximo	7,2	1300	865	480,0	124,0	70,5	78,5	31,7	525,0	281,2	106,8	1,4	151,6
	Média	5,7	445	271	127,4	19,0	19,4	24,7	9,9	104,5	50,9	16,0	0,7	25,0
	Mediana	5,9	327	237	100,0	13,0	15,2	16,9	6,2	72,3	31,3	4,6	0,6	13,5
	CV%	18,2	69	64	78,7	117,7	72,6	77,3	64,0	102,2	108,4	164,5	39,7	138,6
Seco Julho	Mínimo	4,0	90	71	12,0	0,0	1,9	7,7	4,6	0,0	3,9	0,0	0,2	0,0
	Máximo	7,9	1233	839	420,0	131,2	71,9	78,2	29,0	536,3	286,5	128,1	1,5	73,1
	Média	6,4	425	283	130,3	22,8	17,8	26,8	11,0	122,4	52,8	17,3	0,4	12,1
	Mediana	6,5	351	234	100,0	15,2	14,4	18,7	7,6	87,3	34,6	6,0	0,3	1,2
	CV%	15,9	69	63	75,1	104,9	76,5	78,7	66,4	92,6	110,2	167,9	71,4	172,7
Teste de Levene p-valor		0,875	0,872	0,810	0,900	0,690	0,775	0,760	0,585	0,7352	0,894	0,882	0,589	0,184
ANOVA p-valor		0,006	0,777	0,763	0,901	0,493	0,632	0,656	0,502	0,493	0,884	0,843	0,001	0,058

Nível de significância  $\alpha = 0,05$

O pH está variando entre ácido e próximo a neutralidade para o período chuvoso, no período seco variou de ácido a básico. A condutividade elétrica apresentou correlação forte-positiva com STD, janeiro 0,873 e julho de 0,862. A dureza,

em janeiro, apresentou correlação (mg/l) forte-positiva com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e fraca-positiva com  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , em julho, forte-positiva com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ , e fraca-positiva com  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , tabela 2 e figura 2.



**Figura 2** - Matrix de correlação de Pearson dos dados hidroquímicos. a: Período Chuvoso, b: Período Seco.

Os íons maiores, com base nos valores médios (meq/l), configuraram-se para os cátions como  $r\text{Mg}^{2+} > r\text{Na}^+ > r\text{Ca}^{2+} > r\text{K}^+$  e para os ânions  $r\text{HCO}_3^- > r\text{Cl}^- > r\text{NO}_3^- > r\text{SO}_4^{2-} > r\text{NO}_2^-$  e  $r\text{HCO}_3^- > r\text{Cl}^- > r\text{SO}_4^{2-} > r\text{NO}_3^- > r\text{NO}_2^-$ , chuvoso e seco.

Os íons,  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ , apresentaram

correlação fraca-positiva para ambos os períodos, figuras 2a e 2b. Portanto, pode ser postulado que o aumento/decréscimo concomitante nos cátions não é proveniente principalmente das reações e efeitos concentrados de dissolução/precipitação.

A correlação forte-positiva entre  $\text{HCO}_3^-$  e

Ca<sup>2+</sup>, nos períodos chuvoso (r = 0,796) e seco (r = 0,784, figuras 2a e 2b), indica o aumento da concentração de Ca<sup>2+</sup> ao passo do aumento de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A fonte de Ca<sup>2+</sup> nas infiltrações de água acredita-se ser proveniente da calcita, da dolomita, da gipsita ou da anidrita.

## Processo hidrogeoquímico

### Balanco Iônico

Todos os poços, períodos chuvoso e seco, não ultrapassaram em 10% o erro de análise, atingiram o limite JN3 no período chuvoso e MV13 no período seco, figura 3.

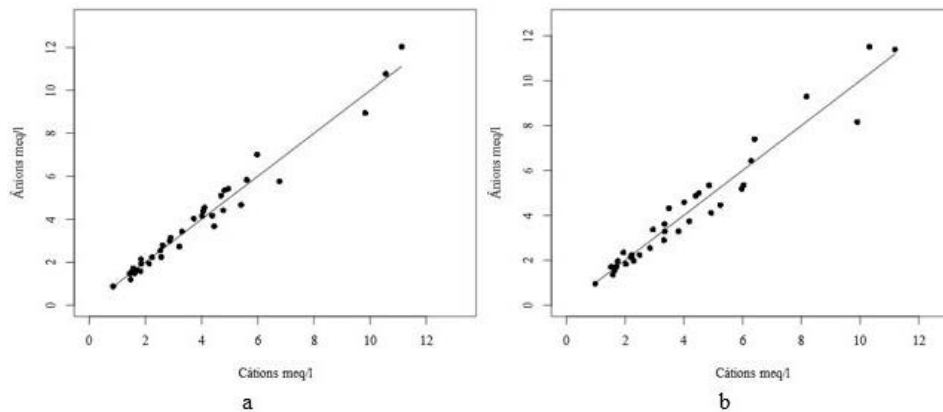


Figura 3 - Balanço Iônico Poços em Estudo. a. Chuvoso; b. Seco.

### Fácies Hidroquímica

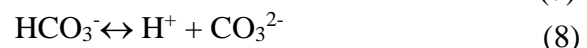
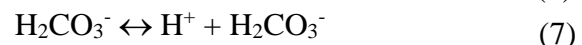
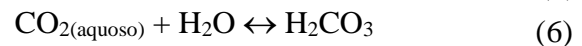
As águas foram caracterizadas quanto a abundância de íons pelo diagrama de Piper (Piper, 1944), o diagrama foi construído a partir do software R pacote smwrGraphs (Lorenz & Diekoff, 2016).

Durante o período chuvoso (figura 4a), 36% foram mista bicarbonatada, 19% sódica cloretada, 14% magnesiânica cloretada, 11% magnesiânica bicarbonatada, 8% mista cloretada, 3% cálcica bicarbonatada, 3% sódica bicarbonatada, 3% sódica mista e 3% totalmente mista. Já no período seco, 42% mista bicarbonatada, 17% sódica cloretada, 8% cálcica bicarbonatada, 8% magnesiânica cloretada, 8% mista cloretada, 8% sódica bicarbonatada, 6% totalmente mista e 3% magnesiânica bicarbonatada. A classificação de cada poço em específico segue conforme a tabela 3.

Em 81% dos poços o CO<sub>2</sub> presente na zona não saturada proporciona a ocorrência de reações

químicas capazes de levar ao acréscimo de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> nas amostras do período chuvoso para o seco.

A primeira reação ocorre através da dissolução do gás carbônico na água de recarga (Equação 5). Em seguida o gás dissolvido interage com a água, produzindo ácido carbônico (Equação 6). Por fim ocorre a dissociação do ácido carbônico em água, originando bicarbonatos (Equação 7) e carbonatos (Equação 8) (Gomes et al., 2017).



Os poços sem tal característica foram identificados como água subterrânea comum (CPRM, 2008), Ca<sup>2+</sup> = HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, localizados nas formações Brejo Santo e Mauriti, ambas no aquífero inferior.

Tabela 3 - Classificação das águas conforme Piper.

Classificação	Período	
	Chuvoso	Seco
Cálcica Bicarbonatada	CT13	CT13, JN29 e MV4
Magnesiânica Bicarbonatada	CT2, JN2, ML2 e PT1	BB8
Magnesiânica Cloretada	BS1, CT14, JN22, JN18 e MV1	BS1, CT14 e JN22
Mista Bicarbonatada	JN29, MV4, BB8, AB1, BB11, CT1, CT3, CT5, JN15, MV13, MV2, MV3 e MV7	CT2, JN2, ML2, PT1, AB1, BB11, CT1, CT3, CT5, JN15, MV13, MV2, MV3 e JN9
Mista Cloretada	JN9, JN11 e JN21	JN18, JN11 e JN21
Totalmente Mista	CT8	MV1 e CT8
Sódica Bicarbonatada	JN1	JN1, BB2 e ML1
Sódica Cloretada	BB2, CT17, CT4, CT6, JN24, JN25 e JN3	CT17, CT4, CT6, JN24, JN25 e JN3
Sódica Mista	ML1	*

Obs.: \* nenhum poço classificado

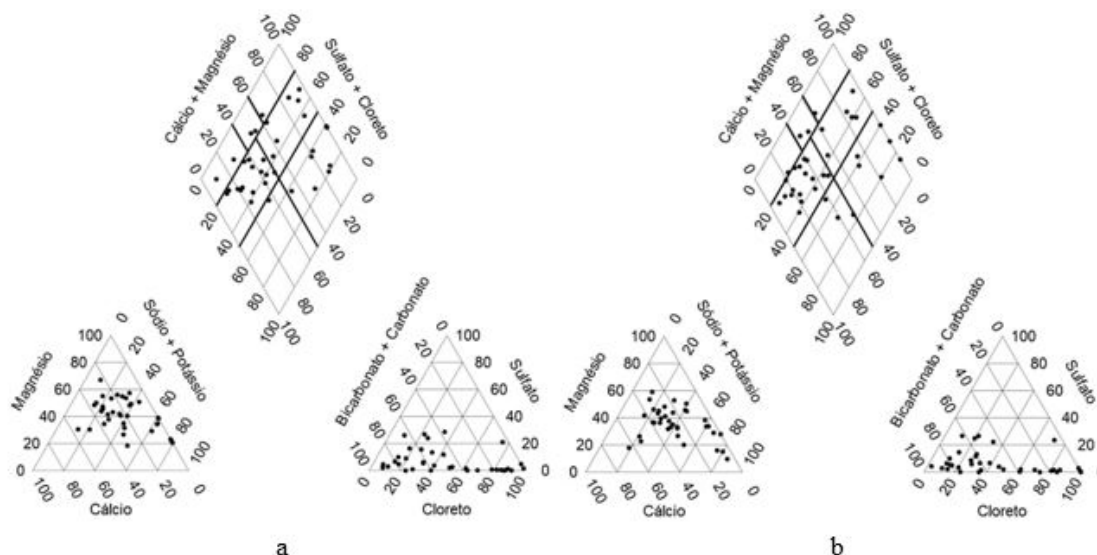


Figura 4 - Diagrama de Piper para os poços, a: Chuvoso, b: Seco.

### Diagrama de Chadha

Pelo diagrama de Chadha, no período chuvoso, figura 5a, 47,2% dos poços são alcalino-terrosos e ânions ácidos fracos excedendo tanto os metais alcalinos como os ânions ácidos fortes, tais águas apresentam a dureza da água de forma temporária; 25% dos poços são alcalino-terrosos excedendo metais alcalinos e ânions ácidos fortes excedem ânions ácidos fracos, tendem a dureza permanente; 22,2% dos poços são metais alcalinos excedendo os alcalino-terrosos e os ânions ácidos fortes excedem os ânions ácidos fracos, tais águas causam problemas ao consumo humano; em 2,8 dos poços a água possui metais alcalinos excedendo os alcalino-terrosos e os ânions ácidos fracos excedem os ânions ácidos fortes, e em 2,8 dos poços a água apresenta alcalinos-terrosos excedendo os metais alcalinos.

Os poços CT5, JN9 e ML1 destacaram-se, após o período de precipitação pluviométrica, figura 5b, CT5 deixou a relação  $[rCa^{2+} + rMg^{2+}]$

>  $[rNa^+ + rK^+]$  para  $[rCa^{2+} + rMg^{2+}]$  e  $[rHCO_3^- + rCO_3^{2-}] > [rNa^+ + rK^+]$  e  $[rCl^- + rSO_4^{2-}]$ , possivelmente devido a dissolução de dolomita ou calcita-Mg. O poço JN9 passou da característica de  $[rCa^{2+} + rMg^{2+}] > [rNa^+ + rK^+]$  e  $[rCl^- + rSO_4^{2-}] > [rHCO_3^- + rCO_3^{2-}]$  para  $[rCa^{2+} + rMg^{2+}]$  e  $[rHCO_3^- + rCO_3^{2-}] > [rNa^+ + rK^+]$  e  $[rCl^- + rSO_4^{2-}]$ , no período chuvoso a relação era  $[rCl^- + rSO_4^{2-}] > [rHCO_3^- + rCO_3^{2-}]$  possivelmente devido a influência antrópica, preponderando  $rCl^-$ , visto que, próximo ao poço há um grande cemitério, no período seco, o poço JN9 sem tamanha influência de  $rCl^-$ , a dissolução de dolomita ou da calcita-Mg torna-se perceptível. O poço ML1 modifica-se de  $[rNa^+ + rK^+] > [rCa^{2+} + rMg^{2+}]$  e  $[rCl^- + rSO_4^{2-}] > [rHCO_3^- + rCO_3^{2-}]$  para  $[rNa^+ + rK^+] > [rCa^{2+} + rMg^{2+}]$  e  $[rHCO_3^- + rCO_3^{2-}] > [rCl^- + rSO_4^{2-}]$ , no período chuvoso  $rNa^+ < rCl^-$  indicando a possibilidade de amolecimento reverso, no período seco  $rNa^+ > rCl^-$  indicando uma fonte de  $rNa^+$  além da halita.

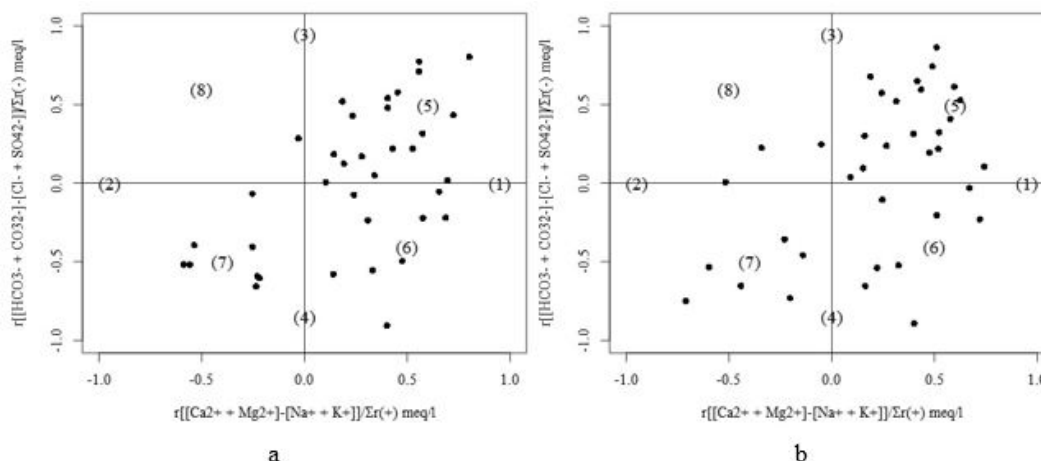
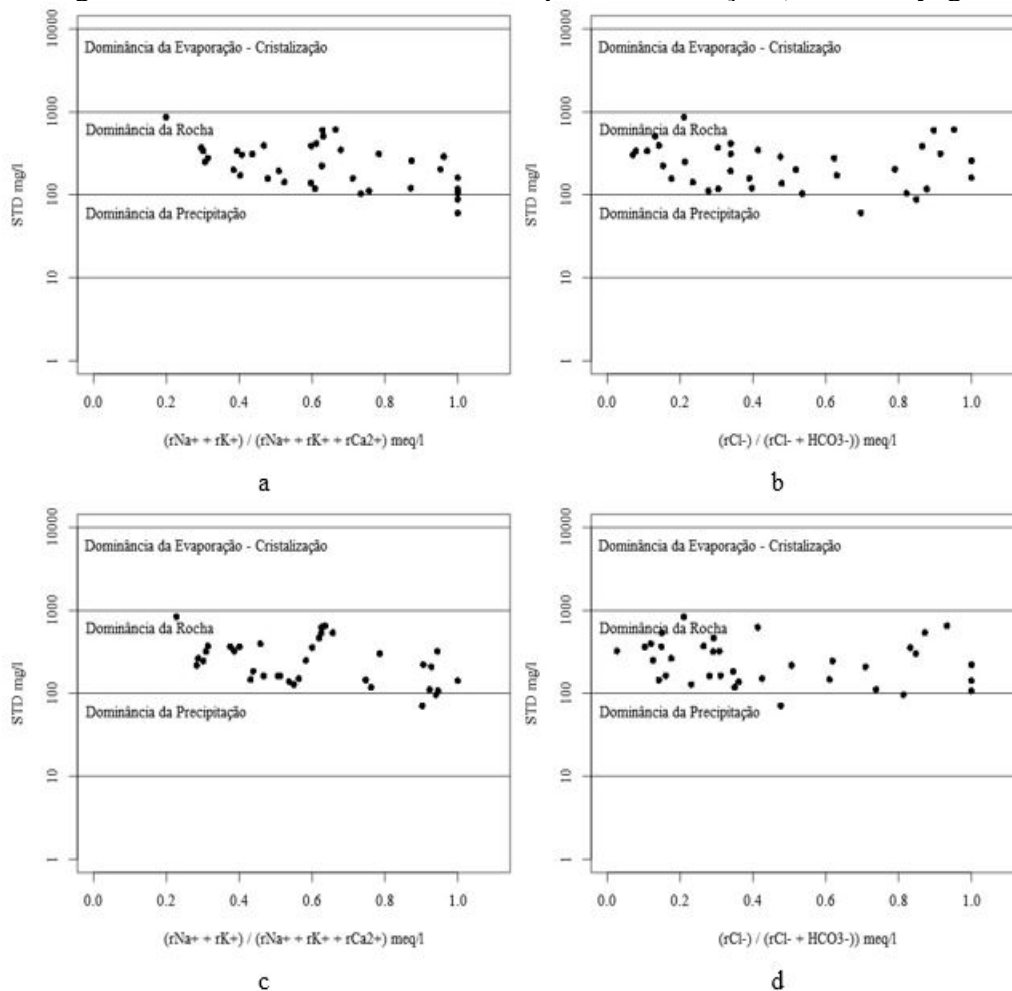


Figura 5 - Diagrama de Chadha. a: Chuvoso, b: Seco.

## Diagrama de Gibbs

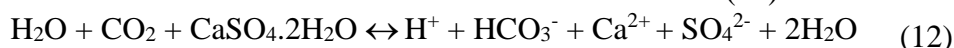
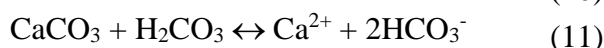
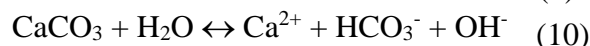
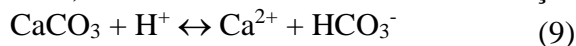
O diagrama de Gibbs é amplamente usado para avaliar as fontes funcionais de constituintes dissolvidos, como dominância de precipitação, dominância de rocha, e dominância da evaporação.

As análises químicas da área de estudo plotadas no diagrama de Gibbs como mostrado



**Figura 6** - Mecanismo de controle geoquímico dos poços – Diagrama de Gibbs. a. Cátions – período chuvoso, b. Ânions período chuvoso, c. Cátions – período seco, d. Ânions período seco.

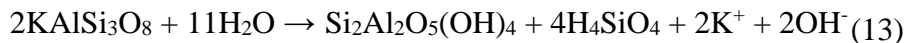
Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , associados ao  $\text{HCO}_3^-$ , sugerem uma mistura entre águas subterrâneas recarregadas no Vale e águas que contribuíram com a dissolução dos minerais calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), presentes na Formação Santana da Chapada do Araripe. A reação de dissociação da calcita é dada pelas Equações 9, 10 e 11, tendo como produto os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , nas proporções 1:1 (Equações 9 e 10) e 1:2 (Equação 11). A reação de dissociação da gipsita é dada pela Equação 12, tendo como



nas figuras 6a e 6b, período chuvoso, e figuras 6c e 6d, período seco, mostram a predominância de amostras na categoria dominância da rocha, ou seja, na interação água-rocha, revelando o intemperismo químico de minerais formadores da rocha influenciando a qualidade da água subterrânea pela dissolução da rocha através da qual há circulação (Datta & Tyagi, 1996).



A Formação Rio da Batateira é caracterizada por arenitos argilosos. A fração argila presente nos solos da área, caracterizada por difração de raios X, apresenta predominância do argilomineral caulinitico 1:1 (Gomes et al., 2017). A composição química da caulinita é expressa pela



Somente o poço BB2, situou-se na dominância da precipitação, a água tem como característica a baixa salinidade controlada pela quantidade de sais dissolvidos da precipitação, a chuva precipitada exerce maior influência que a quantidade de sal dissolvido fornecido pelas rochas. Para a dominância da evaporação não houve amostra.

O gráfico para  $r\text{Na}^+ \times r\text{Cl}^-$ , nos períodos chuvoso

fórmula  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Como o quartzo e as argilas são produtos finais no processo de intemperismo gerado pela hidrólise parcial dos feldspatos, é provável que também ocorra precipitação de argila (Equação 13), resultando também na liberação do íon  $\text{K}^+$ .

e seco (Figura 7a), mostra poços localizados abaixo da reta, razão  $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^- < 1$ ,  $r\text{Na}^+ < r\text{Cl}^-$ , CT14, JN11, BS1, MV1, JN18, BB8, CT17 e JN22 variando de 0,2 a 0,4, indicando amolecimento reverso, a maioria destes poços estão localizados na Formação Rio da Batateira, contendo argila em sua litologia, possibilitando a seguinte reação (Equação 14).

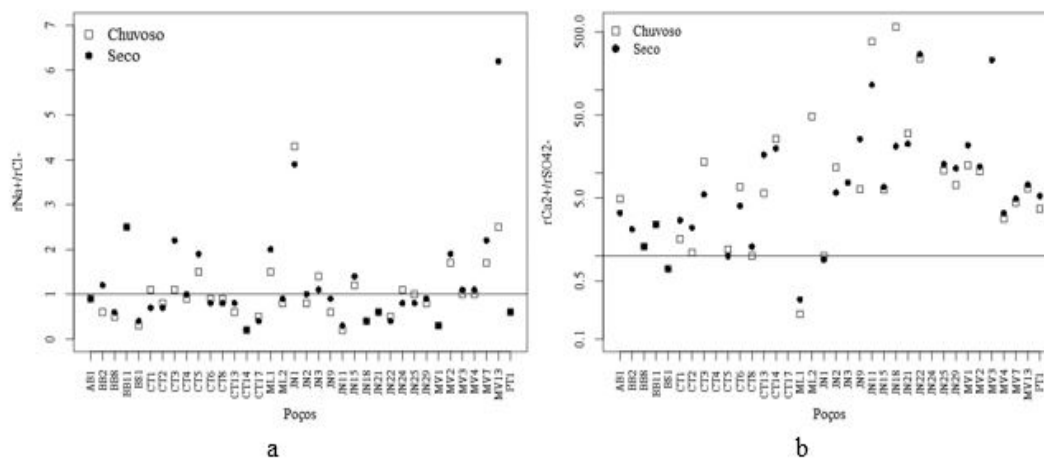
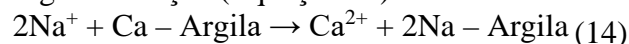


Figura 7 - Dissoluções. a. Halita, b. Gipsita

Para os poços próximos a reta, relação  $r\text{Na}^+ = r\text{Cl}^-$ , ou seja,  $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^- = 1$ , os poços AB1, CT4, CT6, CT8, JN2, JN29, JN25, MV3 e MV4, de 0,8 a 1,1, indicando dissolução de halita de origem da rocha. Para a  $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^- > 1$ , de 1,2 a 4,3, os poços JN15, JN3, CT5, ML1, MV2, MV7, BB11, MV13, e JN1, indicam uma outra fonte de  $\text{Na}^+$  além da halita. O poço BB2 em janeiro apresentou  $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^- < 1$ , 0,6 e, em julho  $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^- > 1$ , 1,2, a mudança brusca de característica pode ter como fatores o STD baixo, 60,5 (Janeiro) e 71 (Julho) e a baixa profundidade do poço (Tabela 1), indicando água de chuva.

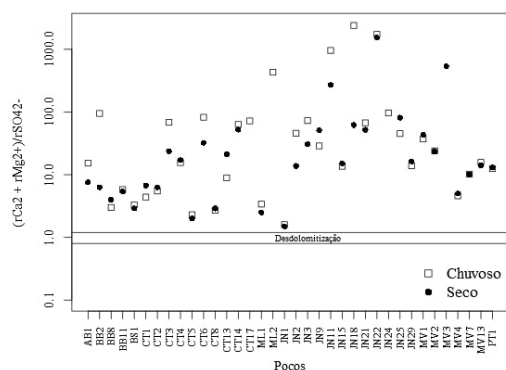
A relação entre  $r\text{Ca}^{2+}$  e  $r\text{SO}_4^{2-}$  (figura 7b) mostra a maioria dos poços com  $r\text{Ca}^{2+} \geq r\text{SO}_4^{2-}$ , indicando que a maior fonte de sulfato é o  $\text{CaSO}_4^{2-}$ , possivelmente proveniente da gipsita, anidrita ou ácido sulfúrico da oxidação da pirita. Para  $r\text{Ca}^{2+} < r\text{SO}_4^{2-}$ , os poços BS1 e ML1 tendem a remoção de cálcio por precipitação e/ou troca iônica, ou águas ácidas resultantes da oxidação de pirita.

O processo conhecido como desdolomitização

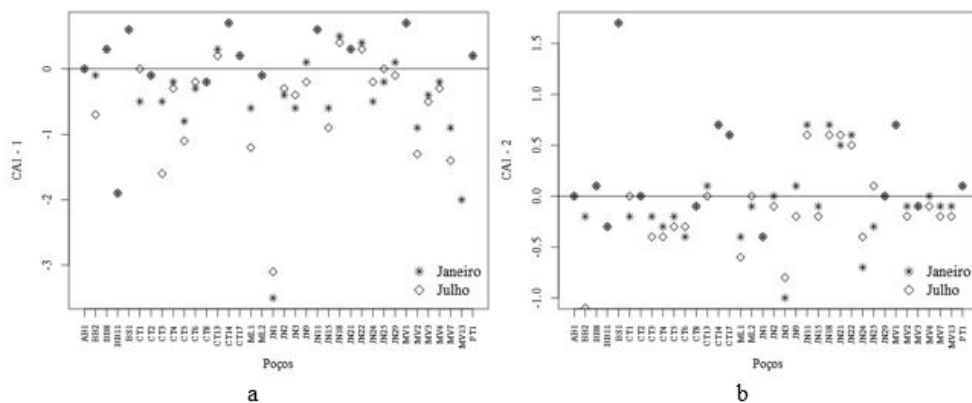
é a não ocorrência da reação álcali-carbonato que se dá entre agregados contendo o mineral dolomita, reagindo com uma solução alcalina (Bustillo et al., 2017; Escorcia et al., 2013; Hobbs, 1988). O gráfico,  $(r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}) \times (r\text{SO}_4^{2-})$ , figura 8, indica a não ocorrência de desdolomitização, em todos as águas dos poços coletados, para ambos os períodos chuvoso e seco.

Os valores de CA1 e CA2 (figura 9) são na maioria negativos para os poços em estudo em ambos os períodos, revelando a predominância da troca iônica normal, com CA1 positivo 10 poços demonstraram ocorrer troca iônica reversa, os poços JN9 e JN29 apresentaram troca iônica normal no período chuvoso e reversa no período seco.

A troca iônica reversa é a liberação de cálcio e magnésio de uma argila, geralmente montmorilonita, e a adsorção de sódio por essa argila (Hounslow, 1995). A maioria dos poços com troca iônica reversa estão localizados na Formação Rio da Batateira, devido à presença de argilas neste aquífero, espera-se a ocorrência de processos de

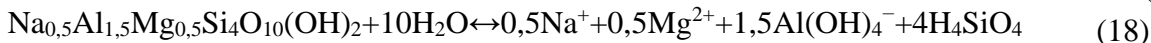
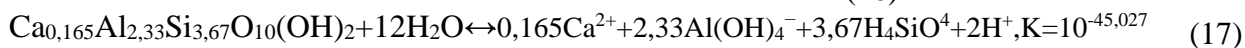
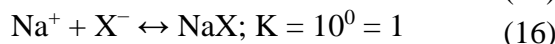
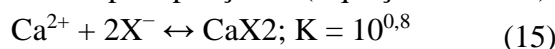


**Figura 8** - Identificação do processo de desdolomitização. a. Chuvoso, b. Seco.

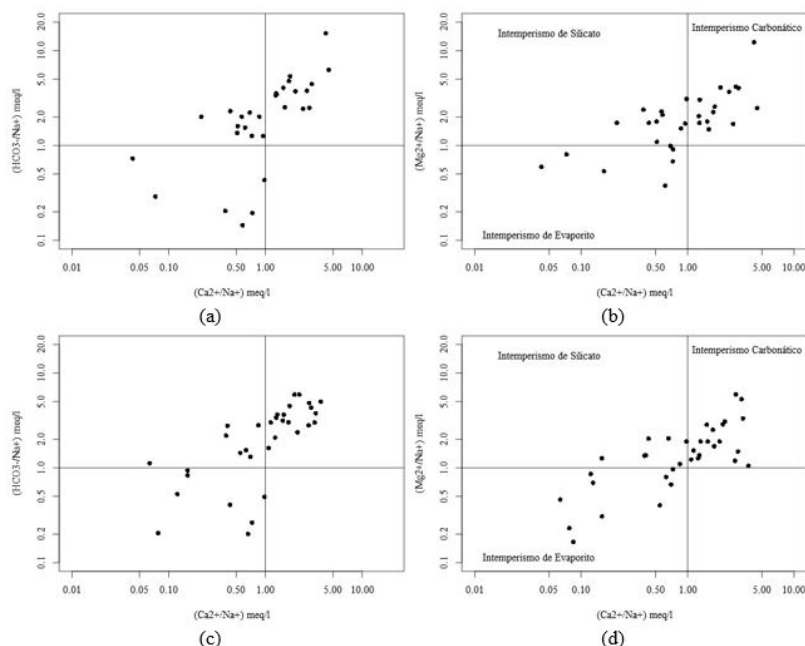


**Figura 9** - Índices CA1 e CA2 – Troca Iônica. a. Chuvoso, b. Seco.

troca iônica entre os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  de argilas do tipo montmorilonitas cálcica (Equações 15 e 16), como também a precipitação (Equações 17 e 18) (Machado et al., 2004).



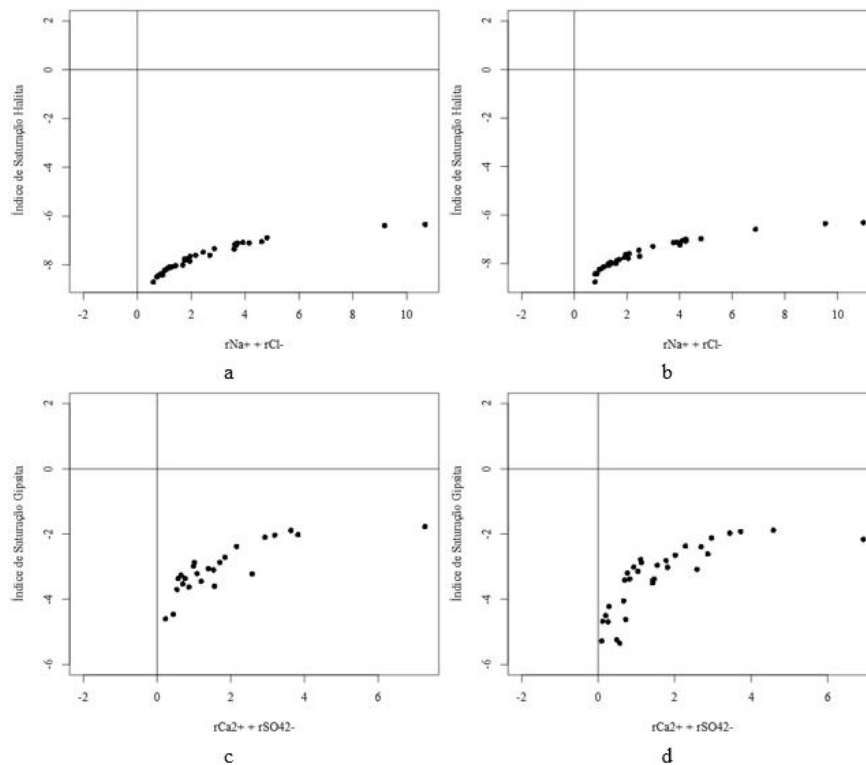
Os gráficos logarítmicos bivariados de  $(\text{rCa}^{2+} / \text{rNa}^+) \times (\text{rMg}^{2+} / \text{rNa}^+)$  (figuras 10b e 10d) e  $(\text{rCa}^{2+} / \text{rNa}^+) \times (\text{rHCO}_3^- / \text{rNa}^+)$  (figuras 10a e 10c) são usados para identificar o tipo de intemperismo está influenciando a hidroquímica na área em estudo (Wagh et al., 2019).



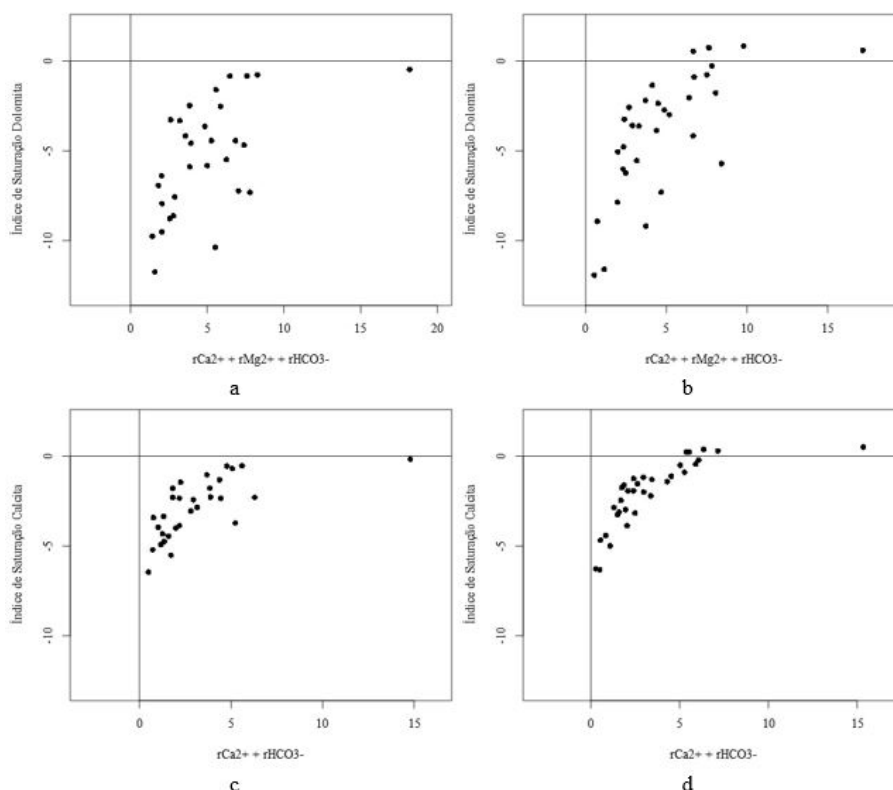
**Figura 10** - Identificação do tipo de intemperismo nos poços, a e b: Chuvoso; c e d: Seco.

O intemperismo carbonático é predominante devido a possível abundância de  $rCa^{2+}$  e  $rMg^{2+}$ . Evaporitos geralmente ocorrem quando a água subterrânea passa por rochas de gipsita, ou sulfatadas, quando a taxa de  $(rMg^{2+} / rNa^{+}) > (rCa^{2+} / rNa^{+})$  indica o intemperismo de silicatos. Os evaporitos podem ocorrer em rochas de gipsita, rochas sulfatadas e rochas salgadas pela

possibilidade de terem água subterrânea passando por elas, contendo maior quantidade de NaCl e  $CaSO_4$ , aproximando-se do ponto de saturação (Schoeller, 1977), em figuras 11c e 11d, os poço JN1 e CT5 tendem a aproximar-se ao nível de saturação da gipsita, e os poços JN21 e JN25 são os mais próximos da saturação da halita, figura 12a e 12b.



**Figura 11** - Índices de saturação halita e gipsita x respectivos íons. a. e c. Chuvoso, b. e d. Seco.



**Figura 12** - Índices de saturação dolomita e calcita x respectivos íons. a. e c. Chuvoso, b. e d. Seco.

## Índices de Saturação

A figura 11 mostra os índices de saturação da halita, gipsita, dolomita e calcita, calculados pelo código do programa WATEQ-F (Plummer et al., 1976), em função de  $(rNa^+ + rCl^-)$ ,  $(rCa^{2+} + rSO_4^{2-})$ ,  $(rCa^{2+} + rMg^{2+} + rHCO_3^-)$  e  $(rCa^{2+} + rHCO_3^-)$ , respectivamente. Os resultados dos cálculos indicam que as águas dos poços evoluem de um estado próximo a subsaturado com respeito a halita e gipsita (figuras 11a e 11c - chuvoso, 11b e 11d – seco, e com respeito a dolomita e calcita, figura 12a e 12c – chuvoso). No período seco, figura 12b e 12d, com respeito a dolomita e a calcita poucos poços evoluíram para o estado saturado, CT13, JN1, AB1, JN2 e MV13.

Uma vez que o sistema está saturado em

calcita, a evolução hidroquímica é afetada pela dissolução da gipsita. A interação entre as águas subterrâneas e a camada de gesso levam à dissolução da gipsita (Qiyang & Baoping, 2002). Os efeitos de íons comuns tendem a aumentar a deposição de calcita para manter o equilíbrio da dissolução de calcita (Alaya et al., 2014).

No período chuvoso, figura 13a, 100% dos poços estão subsaturados para dolomita e calcita, no período seco, figura 13b, apenas 14% dos poços apresentaram saturação para dolomita e calcita.

A evolução dos índices, halita, gipsita, dolomita e calcita são mostrados em figura 14, alguns poços não possuem o índice por não possuir o cátion ou ânion necessário.

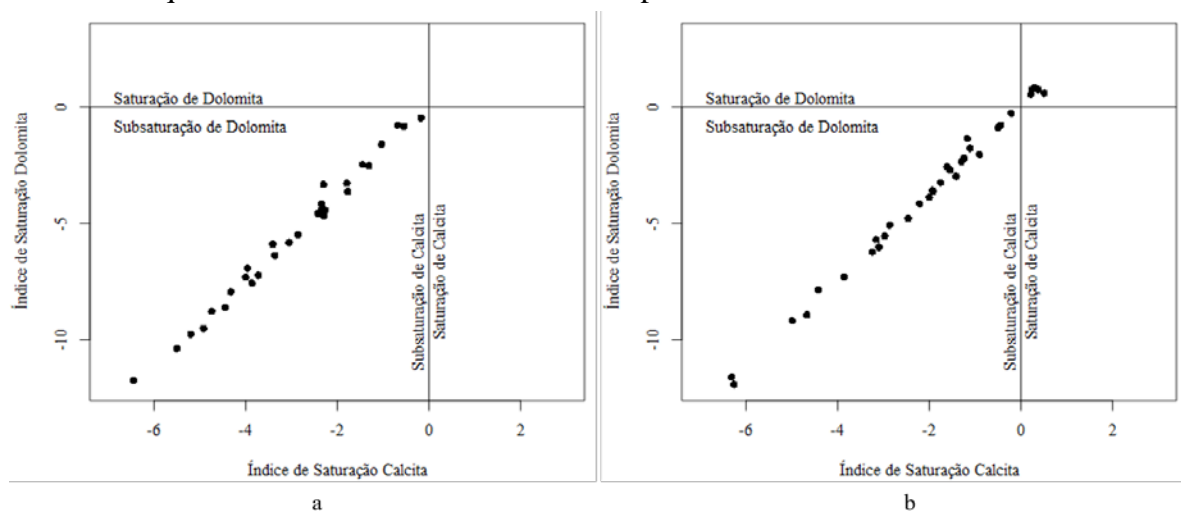
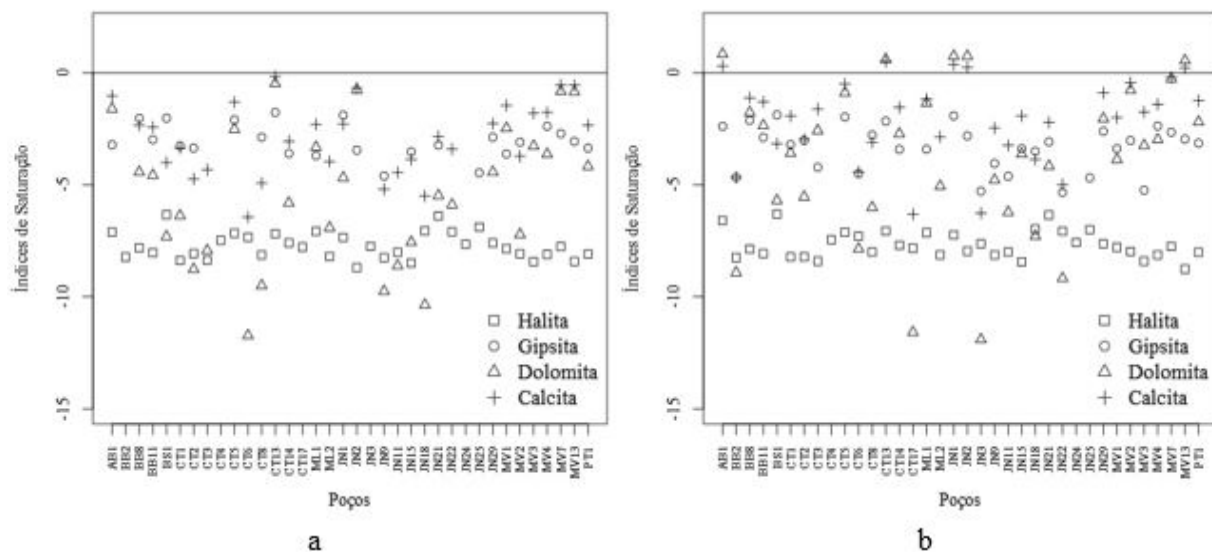


Figura 13 - Índice de Saturação Calcita x Dolomita. a. Chuvoso, b. Seco.



mineralização que o período chuvoso. Os íons maiores, com base nos valores médios, configuraram-se para os cátions como  $rMg^{2+} > rNa^+ > rCa^{2+} > rK^+$  e  $rMg^{2+} > rCa^{2+} > rNa^+ > rK^+$ , e para os ânions  $rHCO_3^- > rCl^- > rNO_3^- > rSO_4^{2-} > rNO_2^-$  e  $rHCO_3^- > rCl^- > rSO_4^{2-} > rNO_3^- > rNO_2^-$ , chuvoso e seco. A menor concentração de  $K^+$  nas amostras de água indicam a baixa mobilidade geoquímica.

A composição química das águas é fortemente influenciada pela calcita e dolomita, com dominância da rocha, com alguns poços atingindo níveis de saturação no período seco. Os intemperismos carbonático e de silicatos são predomi-

nantes nos períodos chuvoso e seco, influenciados pela taxa  $rCa^{2+}/rNa^+ > 1$  (Karunanidhi et al., 2020). Mais distante, a dissolução de evaporitos durante o escoamento e infiltração da água, podem ter impactado as águas classificadas como sódicas. A troca iônica demonstrou também contribuir na química da água. A maioria dos poços, tanto no período chuvoso (47,2%) como no período seco (52,8%), foram identificados como alcalino-terrosos e ânions ácidos fracos excedendo tanto os metais alcalinos como os ânions ácidos fortes, caracterizando como temporária a dureza da água.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, e a UFC pelo apoio e suporte.

## REFERÊNCIAS

- ALAYA, M.B.; SAIDI, S.; ZEMNI, T., ZARGOUNI, F. Suitability assessment of deep groundwater for drinking and irrigation use in the Djeffara aquifers (Northern Gabes, south-eastern Tunisia), *Environ Earth Sci.*, v. 71, p. 3387–3421, 2014.
- ASSINE, M.L. Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, *Revista Brasileira de Geociências*, v. 22, n. 3, p. 289-300, 1992.
- ASSINE, M.L. Bacia do Araripe, B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 371-389, 2007.
- BALL, J.W. & NORDSTROM, D.K. **Geochemical Model to Calculate Speciation of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters**. Report, U.S. U.S.A: Geological Survey, International Groundwater Modeling Center; 1992.
- BUSTILLO, M.A.; ARMENTEROS, I.; HUERTA, P. Dolomitization, gypsum calcitization and silicification in carbonate-evaporite shallow lacustrine deposits. *Sedimentology*, v. 64, n. 4, p.1147-1172, 2017.
- CEARÁ. Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará - Cagece. **Dados de populações e economias de esgoto**. Juazeiro do Norte: 3p. CAGECE, 2003.
- CHADHA, D.K. A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeol J.* v. 7, p. 431–439, 1999.
- DATTA, P.S. & TYAGI, S.K. Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: chemical weathering processes and groundwater flow regime. *J. Geol. Soc. India.* V. 47, p. 179–188, 1996.
- DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Programa nacional de estudos dos distritos mineiros: projeto avaliação hidrogeológica da Bacia Sedimentar do Araripe**. Recife, 1996. 101 p.
- DERRICK, B; RUCK, A; TOHER, D; WHITE, P. Tests for equality of variances between two samples which contain both paired observations and independent observations. *Journal of Applied Quantitative Methods*, v. 13, n. 2, p. 36–47, 2018.
- ESCORCIA, L.-C.; GOMEZ -R IVAS, E.; DANIELE, L.; COR BELLA, M. Dedolomitization and reservoir quality: insights from reactive transport modelling. *Geofluids*, v. 13, p. 221–231, 2013.
- FRANCA, R.M., GOMES, M.C.R.; SILVA, F.J. Ar.; LIMA, M.G.S.; FRISCHKORN, H. Análise multivariada dos parâmetros de qualidade das águas subterrâneas em Juazeiro do Norte – CE (Brasil). *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 1, p. 106-113, 2018.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. *Groundwater*. New Jersey: Englewood Cliffs, Prentice Hall, 604 p., 1979.
- GASTWIRTH, J.L.; GEL, Y.R.; MIAO, W. The Impact of Levene’s Test of Equality of Variances on Statistical Theory and Practice. *Statistical Science* v. 24, n. 3, p. 343–360, 2009.
- GIBBS, R.T. Mechanisms controlling world’s water chemistry. *Science*. v. 170, p. 1088-1090, 1970.
- GOMES, M.C.R.; MENDONÇA, L.A.R.; LIMA, M.G.S.; ARAÚJO, A.O. Similaridade de atributos físico-químicos com uso de Análise multivariada aplicada à gestão qualitativa de águas subterrâneas. São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 36, n. 2, p. 325 – 337, 2017.
- HOBBS, D.W. **Alkali-silica reaction in concrete**. London: Thomas Telford, 183 p. 1988.
- HOUNSLOW, A.W. **Water Quality Data – Analysis and Interpretation**. Taylor & Francis Group, 1995.
- IBRAHIM, M.M.A. An evaluation of Spatial Interpolation Methods for Estimating rainfall and air temperature in Egypt, *The Arabian Journal of Geographical Information Systems*, v. 9, n. 2, DhuAlHijjah 1437 A.H./ October 2016.
- IPECE. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal**, 2015. Disp. em: [https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2018/09/Juazeiro\\_do\\_Norte\\_2011.pdf](https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2018/09/Juazeiro_do_Norte_2011.pdf). Acesso em: 09 de setembro de 2020.
- KARUNANIDHI, D.; ARAVINTHASAMY, P.; DEEPALI, M.; SUBRAMANIC, T.; ROY, P. D. The effects of geochemical processes on groundwater chemistry and the health risks associated with fluoride intake in a semi-arid region of South India. *RSC Adv.*, v. 10, p. 4840–4859, 2020.
- LEVENE, H. Robust testes for equality of variances. In: **Contributions to Probability and Statistics** (I. Olkin, ed.). Stanford Univ. Press, Palo Alto, CA. p. 278–292, 1960.
- LORENZ, D.L. & DIEKOFF, A.L. smwrGraphs – na R package for graphing hydrologic data, version 1.1.2, U.S. Geological Survey Open-File Report p. 2016–1188, 17 p., 2016.
- MACHADO, C.J.F.; SANTIAGO, M.M.F.; MENDONÇA, L.A.R.; FRISHKORN, H.; MENDES FILHO, J. Hidrogeoquímica como indicador de interconexão entre aquíferos na Chapada do Araripe utilizando o aplicativo PHREEQC, *Rev. Águas Subterrâneas*, n 18/ Janeiro 2004.
- MONT’ALVERNE, A.A.F.; PONTE, F.C.; DANTAS, J.R.A.; LOPES, C.F.; MELO JÚNIOR, A.H.; PONTE, J.S.A.; FILGUEIRA, J.B.M.; SOUZA, S.R.; SILVA, E.C.C. **Projeto avaliação hidrogeológica da bacia sedimentar do Araripe**. Fase I. Recife: DNPM, 1996. 101 p.
- PEREIRA, L.; SANTIAGO, M.M.F.; FRISCHKORN, H.; ARAÚJO, J.C.; LIMA, J.O.G. A Salinidade das Águas Superficiais e Subterrâneas na Bacia da Gameleira, Município De Aiuaíba/CE. *Águas subterrâneas*, São Paulo, v. 20, n. 2, p.

- 9-18, 2006.
- PIPER, AM, A graphic procedure in geochemical interpretation of water analysis. **Trans. Am. Geophys. Union**, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944.
- PLUMMER, L.N.; JONES, B.F.; TRUESDELL, A.H. WATEQF, a Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. **US Geol Surv Water Resour Invest**, v. 76, p. 13, 1976.
- QIYAN, F. & BAOPING, H. Hydrogeochemical simulation of waterrock interaction under water flood recovery in Renqiu Oilfield, Hebei Province, China. **Chin J Geochem**, v. 21, p. 156-162, 2002.
- R CORE TEAM, R. **A language and environment for statistical computing**. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>, 2020.
- RIBEIRO, J.A. & VERÍSSIMO, L.S. **Projeto Avaliação Ambiental da Região do Cariri. Vulnerabilidade natural das unidades aquíferas da região do Cariri**. CPRM. Fortaleza, 1995.
- SALGADO, E.V., ANDRADE, E.M., FONTENEL, S.B., MEIRELES, A.C.M. Similaridade das variáveis hidroquímicas com o uso da análise multivariada, na bacia do salgado, CEARÁ. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 24, n. 3, p. 158-166, jul.-set., 2011.
- SCHOELLER, H. Geochemistry of groundwater. In: **Groundwater Studies- An international guide for research and practice** (ch. 15, p. 1-18). Paris: UNESCO, 1977.
- SILVA FILHO, S.B.; CAVALCANTE, L.F.; OLIVEIRA, F.A.; LIMA, E.M.; COSTA, J.R.M. Monitoramento da qualidade e acúmulo de sais no solo pela irrigação. **Irriga, Botucatu**, v. 5, n. 2, p. 101-109, 2000.
- SUBRAMANI, T.; RAJMOHAN, N.; ELANGO, L. **Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hardrock region, Southern India**. Environ Monit Assess, Springer Science, Business Media B.V., 2009.
- TCHOBANOGLIOUS, G & SCHROEDER, E.E. Qualidade da água: características, modelagem, modificação. United States, 1985.
- VIDAL, A.C. & KIANG, C.H. Caracterização hidroquímica dos aquíferos da bacia de Taubaté. **Revista Brasileira de Geociências**. Curitiba, v. 32, n. 2, p. 267- 276, 2017.
- WAGH, V.M., MUKATE, S.V., PANASKAR, D.B., MULEY, A.A., SAHU, U.L. Study of groundwater hydrochemistry and drinking suitability through Water Quality Index (WQI) modelling in Kadava river basin, India. **SN Applied Sciences**, v. 1, 1251, 2019.

*Submetido em 9 de março de 2021  
Aceito para publicação em 5 de novembro de 2021*