

MECANISMOS DE SALINIZAÇÃO DOS AQUÍFEROS CÁRSTICOS NAS CHAPADAS DO ARARIPE E DO APODI

**Luiz Alberto Ribeiro Mendonça¹; Maria Marlúcia Freitas Santiago¹; Maria Aparecida Belém
Fernandes¹; Horst Frischkorn² & José Ossian Gadelha de Lima¹**

Resumo - Medidas hidroquímicas foram utilizadas para estudar os mecanismos de salinização das águas subterrâneas dos aquíferos cársticos, nas chapadas do Araripe e Apodi. As águas dos dois aquíferos apresentaram redução na condutividade elétrica no período de recarga e elevação no período de estiagem, indicando rápida dissolução de minerais provenientes dos calcários. As medidas hidroquímicas associadas aos índices de saturação de calcita, dolomita e anidrida indicaram que o processo de salinização nestes meios ocorre, preferencialmente, pela dissolução da calcita e dolomita, minerais principais que compõe a matriz rochosa, e da bischofita, encontrada como mineral traço. Na Chapada do Araripe o aumento na concentração de sulfato, no período seco, indica a rápida dissolução de gipsita, um dos minerais principais da formação. Na Chapada do Apodi, verificou-se uma insignificante contribuição de sulfato na salinização das águas, por que a gipsita aparece como mineral traço em quantidade relativamente baixa.

Abstract – Hydrochemistry is used in a study of the mechanisms of salination in two carstic aquifers, one is part of the Araripe Plateau, the other of the Apodi Plateau. In both aquifers water quality suffers seasonal changes, with electric conductivity being reduced during the rainy season. The increase of that parameter during the dry season indicates a rapid dissolution of minerals. An analysis of the indices of saturation for calcite, dolomite and anhydrite indicates that salination is mainly due the dissolution of calcite and dolomite, the principal constituents of the limestone matrix, and of bischofite, being present as trace mineral. Whereas sulfate is of little importance on of the Apodi Plateau, where gypsum is rare, dissolution of that mineral produces an increase of sulfate during the dry season in waters from the Araripe Plateau.

Palavras-chave – Aquífero cárstico; hidroquímica.

¹ Departamento de Física da UFC, Tel.: (0xx85)288.9913, Fax: (0xx85)288.9450, e-mail: marlucia@fisica.ufc.br.

² Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC, Caixa Postal 6018, CEP 60451-970, Fortaleza, CE, Tel.: (0xx85)288.9775, Fax: (0xx85)288.9627, e-mail: cariri@ufc.br.

INTRODUÇÃO

As concentrações salinas das águas subterrâneas dependem de processos físicos e químicos, tais como a evaporação das chuvas antes da percolação, a dissolução e precipitação de minerais e o intemperismo das rochas armazenadoras, processos que podem levar a notáveis variações sazonais na qualidade das águas.

Para identificar processos de salinização em aquíferos cársticos do semi-árido nordestino, foram utilizadas medidas químicas e de oxigênio-18 de águas coletadas em poços que captam nas formações calcáreas Santana, na Chapada do Araripe, e Jandaíra, na Chapada do Apodi.

Na Chapada do Araripe, a exploração por poços profundos é limitada pela profundidade elevada do nível estático de aproximadamente 120 m. Por isso, o número de poços na chapada é menor do que 10, distribuído numa área de 7.500 km². O poço Serrolândia II capta água em lentes de arenitos localizadas no interior da formação Santana, composta basicamente de calcário e gipsita. Este poço, utilizado para o abastecimento da comunidade de Serrolândia, no município de Ipubi/PE, tem profundidade de 242 m, nível estático a 126 m e vazão de 1.182 L/h.

Na Chapada do Apodi foram estudados 6 poços tubulares, com profundidade média de 40 m, explotando o aquífero Jandaíra, composto basicamente de calcários clásticos e dolomíticos. Esta chapada constitui uma das maiores áreas cultiváveis do Estado do Ceará. Nela estão montadas agroindústrias, quase todas voltadas para fruticultura tropical, destacando-se a bananicultura irrigada com água subterrânea. Nesta atividade é importante observar o nível de salinidade das águas utilizadas.

AS ÁREAS DE TRABALHO

O poço Serrolândia II, localizado no município de Ipubi/PE (Figura 1b), perfurado no topo da Chapada do Araripe, atravessa as formações Exu e Arajara, compostas basicamente de arenito. Sua estrutura atinge a camada superior da formação Santana, numa região fraturada, onde esta formação é preenchida com lentes de arenito e onde estão instalados os filtros.

A formação Santana é composta, a partir do topo, por três camadas formadas por processos deposicionais distintos [1]:

- folhelhos, arenitos calcíferos e calcários, depositados em ambientes lagunares e marinhos rasos;
- bancos estratiformes de gipsita, descontínuos, intercalados por folhelhos cinza e verde, depositados em um ambiente transicional, predominantemente evaporítico;
- arenitos finos, siltitos e folhelhos, contendo na parte superior calcários argilosos laminados, originados do assoreamento de sistema lacustre.

Na Chapada do Araripe, a lente de arenito no interior da formação Santana, constitui um aquífero semiconfinado, de circulação cárstica, interconectado com os arenitos superiores por fraturas que atravessam o pacote sedimentar.

Já na Chapada do Apodi, (Figura 1a), o aquífero explorado é livre de circulação predominantemente cárstica, pois foram perfurados na formação Jandaíra, que é composta de calcários clásticos e dolomíticos, calcilitos bioclásticos e calcarenitos, depositados em ambientes marinhos de águas rasas e agitadas [2].

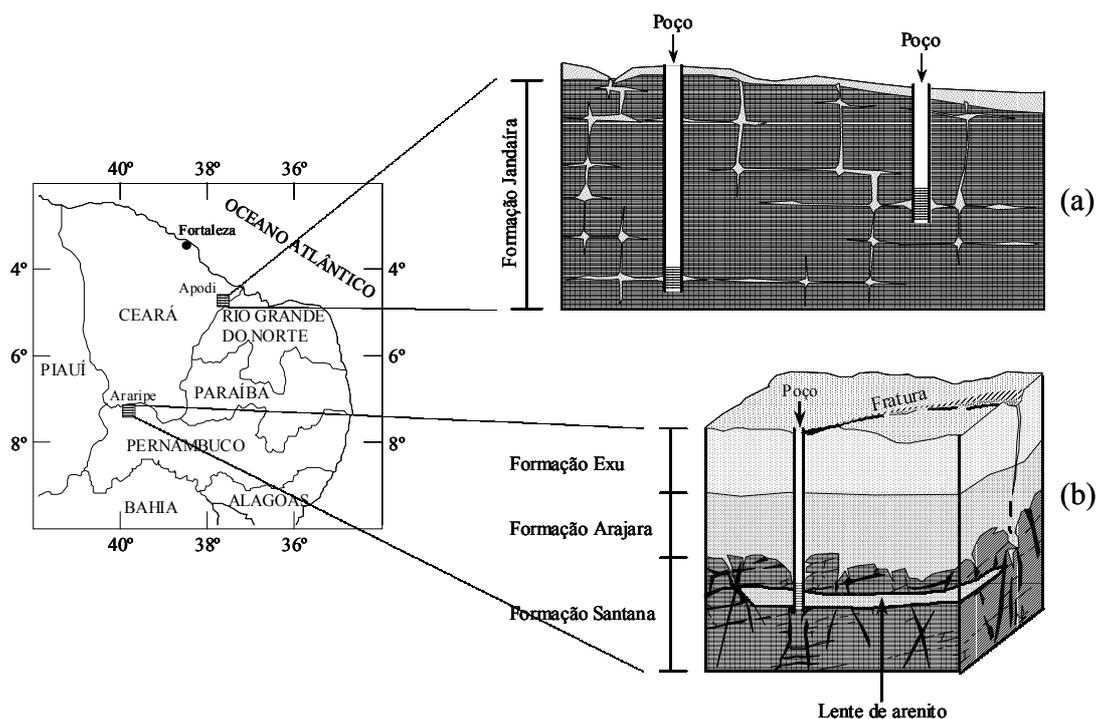


Figura 1 – Localização das áreas de trabalho e esboço geológico das formações cársticas das chapadas do Apodi (a) e do Araripe (b).

METODOLOGIA

Medidas químicas

As concentrações dos íons maiores, Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^- , HCO_3^- e CO_3^{--} , das águas do poço Serrolândia II, foram determinadas no laboratório da CAGECE (Companhia de Água e Esgoto do Ceará) e dos poços do Apodi, no laboratório de análises químicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. As análises foram submetidas ao balanço iônico e aceitas aquelas com um erro máximo de 10 %. Temperatura, pH e condutividade elétrica foram determinados no local de coleta.

Na interpretação dos dados hidroquímicos foram utilizados os índices de saturação da calcita (ISC), dolomita (ISD) e anidrida (ISA), minerais comuns nos meios cársticos. O cálculo destes índices baseia-se na equação de equilíbrio:

$A_nB_m \rightleftharpoons nA^{+m} + mB^{-n}$, onde um mineral formado pelos íons A^{+m} e B^{-n} se dissolve, liberando-os.

Dois parâmetros são utilizados no cálculo destes íons. São eles o produto de solubilidade (K_{ps}) do sólido A_nB que é dado por $K_{ps} = [A^{+m}]^n \cdot [B^{-n}]^m$, e o produto de atividade (Q) dos íons dissolvidos A^{+m} e B^{-n} dado por $Q = a(A^{+m}) \cdot a(B^{-n})$, onde “a” indica atividade.

O estado de saturação da solução aquosa é indicado através da relação entre K_{ps} e Q. Se $Q < K_{ps}$, a solução é sub-saturada com relação a A_nB_m ; $Q = K_{ps}$, o mineral está em equilíbrio com a solução; $Q > K_{ps}$, a solução é super saturada.

Os índices de saturação são obtidos através das equações:

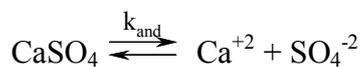
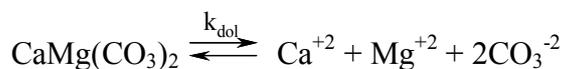
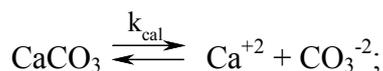
$$ISC = -\log k_{cal} + \log k_{HCO_3} + pH + \log a(HCO_3^-) + \log a(Ca^{+2}),$$

$$ISD = -0,5 \cdot \log k_{dol} + \log k_{HCO_3} + pH + \log a(HCO_3^-) + 0,5 \cdot \log a(Ca^{+2}) + 0,5 \cdot \log a(Mg^{+2})$$

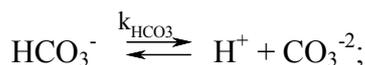
$$ISA = -\log k_{and} + \log a(Ca^{+2}) + \log a(SO_4^{+2})$$

onde:

k_{cal} , k_{dol} , k_{and} : constantes de equilíbrio obtidas das equações de dissolução da calcita, dolomita e anidrida:



k_{HCO_3} – constante de equilíbrio da equação da ionização do íon bicarbonato:



pH – potencial hidrogênio iônico;

$a(Ca^{+2})$, $a(Mg^{+2})$, $a(SO_4^{-2})$, $a(HCO_3^-)$: atividades iônicas dos íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} e HCO_3^- , respectivamente.

As atividades (a_i) são relacionadas com as concentrações através de um fator de proporcionalidade (γ_i):

$$a_i = \gamma_i[A].$$

O fator de proporcionalidade (γ_i) depende da atividade iônica (I), que é função da interação dos íons envolvidos e da valência (z_i). Segundo Albert [3], este fator é dado por:

$$\log \gamma_i = -\frac{A(z_i)^2 \cdot I^{1/2}}{1 + \alpha_i B I^{1/2}},$$

onde:

A e B - constantes relacionadas ao solvente, dependentes da pressão e temperatura;

α_i – constante relacionada ao diâmetro efetivo do íon em solução.

A atividade iônica é função da carga iônica (z_i) e da concentração molar (m_i), sendo expressa por

$$I = 1/2 \sum (z_i)^2 \cdot m_i .$$

As constantes de equilíbrio k_{cal} , k_{dol} e k_{HCO_3} foram obtidas de Freeze e Cherry [4] e a constante k_{and} de Monnin e Ramboz [5].

RESULTADOS

Os dados hidroquímicos e isotópicos do poço Serrolândia II, na Chapada do Araripe, e dos poços na Chapada do Apodi estão listadas na tabela 1.

DISCUSSÕES

Recarga e salinização das águas

As águas subterrâneas na Chapada do Apodi e na Chapada do Araripe, explotada pelo poço Serrolândia II, apresentam redução na condutividade elétrica durante o período chuvoso (janeiro a abril) e elevação no final deste e no período de estiagem (Figura 2), indicando rápida dissolução de minerais existentes nas duas chapadas.

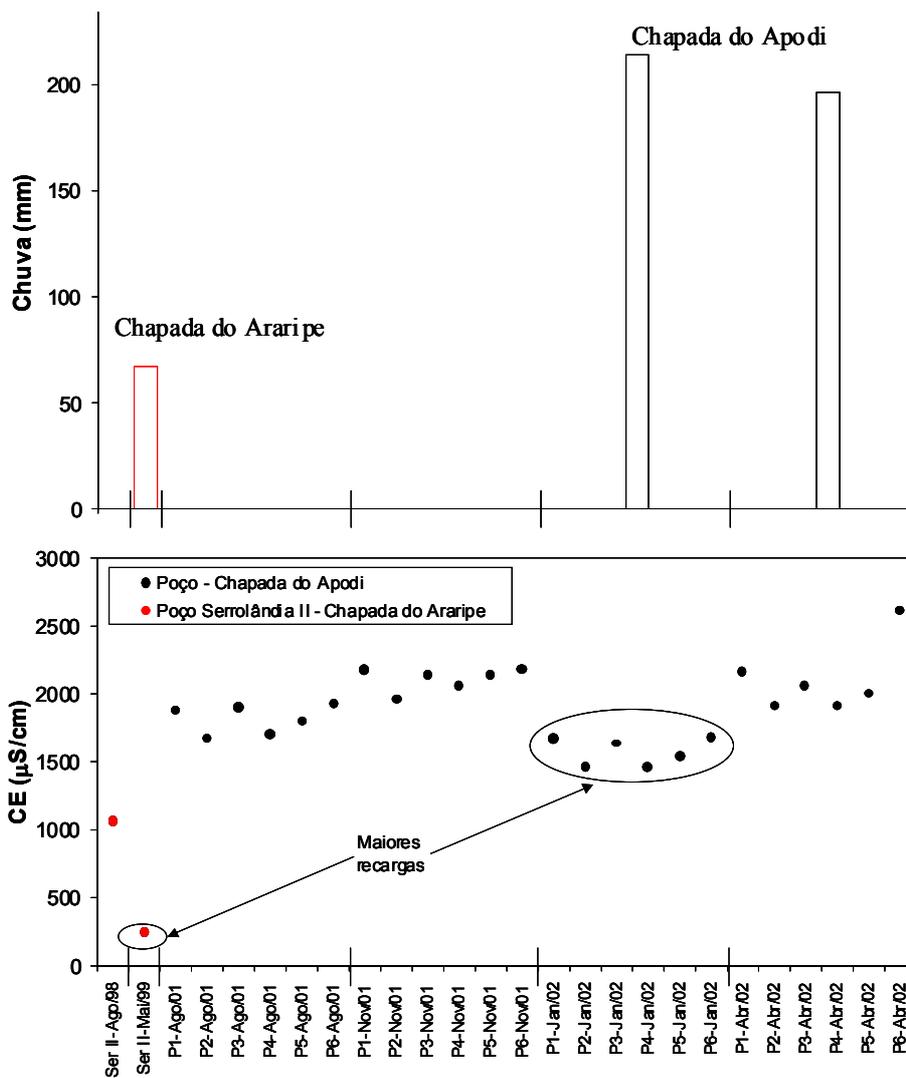


Figura 2 – Condutividade elétrica das águas de poços e precipitação mensal nas chapadas do Apodi e do Araripe

Tabela 1 – Dados hidroquímicos e isotópicos de poços na Chapada do Apodi e na Chapada do Araripe. C.E. - condutividade elétrica; ISC, ISD e ISA - índices de saturações da calcita, dolomita e anidrida.

Amostra	Mês/ano	Concentração (mg/L)									C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	ISC	ISD	ISA
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼	NO ₃ ⁻					
Ser II	Ago/98	60,50	18,70	51,00	21,10	64,70	182,70	66,20	4,50	4,50	1056	7,50	-0,24	0,09	-1,21
Ser II	Mai/99	8,00	6,48	15,20	11,10	37,00	7,47	51,21	-	5,36	247	6,20	-2,51	-2,12	-3,64
P1	Ago/01	179,30	76,90	155,30	0,28	377,90	51,20	445,86	-	-	1879	6,76	0,16	0,49	-1,81
P2		186,30	63,20	131,30	0,23	324,10	46,70	415,75	-	-	1671	6,84	0,24	0,52	-1,81
P3		175,30	62,60	147,30	0,28	415,80	45,50	455,98	-	-	1892	6,85	0,25	0,55	-1,86
P4		178,30	64,40	144,60	0,33	332,70	49,30	425,75	-	-	1704	6,88	0,27	0,56	-1,81
P5		173,30	59,60	160,60	0,28	359,60	46,90	452,57	-	-	1802	6,83	0,23	0,51	-1,84
P6		188,30	56,60	152,60	0,33	412,20	44,20	472,69	-	-	1921	6,78	0,23	0,48	-1,84
P1	Nov/01	175,00	59,97	133,65	0,56	351,25	47,65	383,02	-	-	2170	6,74	0,08	0,36	-1,82
P2		170,00	52,29	119,78	0,54	300,57	39,49	379,87	-	-	1950	7,10	0,43	0,69	-1,90
P3		166,00	67,36	137,22	0,60	353,61	44,92	386,15	-	-	2140	6,77	0,09	0,41	-1,87
P4		160,00	51,52	130,12	0,62	300,57	47,83	383,02	-	-	2060	6,75	0,06	0,33	-1,84
P5		158,00	57,64	140,83	0,66	324,14	49,29	392,43	-	-	2130	6,75	0,06	0,36	-1,84
P6		162,00	64,93	139,02	0,62	346,54	49,91	386,15	-	-	2180	6,77	0,08	0,40	-1,84
P1	Jan/02	84,98	37,00	73,16	1,89	219,36	70,43	186,10	-	-	1670	7,24	0,01	0,35	-1,87
P2		97,76	55,28	68,23	2,37	219,36	65,59	197,73	-	-	1460	7,08	-0,08	0,32	-1,86
P3		68,43	44,31	65,38	2,37	158,53	65,97	175,76	-	-	1630	6,73	-0,61	-0,18	-1,97
P4		74,45	45,23	101,40	2,83	194,48	83,39	240,38	-	-	1460	6,80	-0,38	0,03	-1,86
P5		78,96	47,05	114,35	2,60	225,82	84,65	188,69	-	-	1540	6,74	-0,53	-0,12	-1,84
P6		95,50	40,20	80,47	2,13	232,27	53,48	180,93	-	-	1680	6,70	-0,50	-0,16	-1,94
P1	Abr/02	192,86	69,52	133,06	3,99	403,70	94,79	396,85	-	-	2160	6,97	0,35	0,64	-1,51
P2		180,32	51,64	111,18	2,70	319,83	82,22	401,98	-	-	1910	7,10	0,47	0,72	-1,57
P3		183,46	67,05	125,98	3,67	388,04	84,29	389,17	-	-	2060	6,80	0,15	0,45	-1,57
P4		166,99	40,97	124,59	3,67	309,69	86,34	401,98	-	-	1910	6,80	0,15	0,36	-1,57
P5		163,07	60,67	133,06	3,35	332,73	86,43	417,34	-	-	2000	6,76	0,10	0,40	-1,60
P6		236,77	80,37	143,35	4,30	533,66	85,71	368,69	-	-	2610	6,82	0,24	0,52	-1,50

A figura 3 mostra que as águas dos poços da Chapada do Apodi permaneceram cloretadas mistas em todo o período de observação. Já as águas explotadas no poço Serrolândia II, no período chuvoso (maio/1999), eram cloretadas sódicas e no período de estiagem (agosto/1998), sulfatadas mistas.

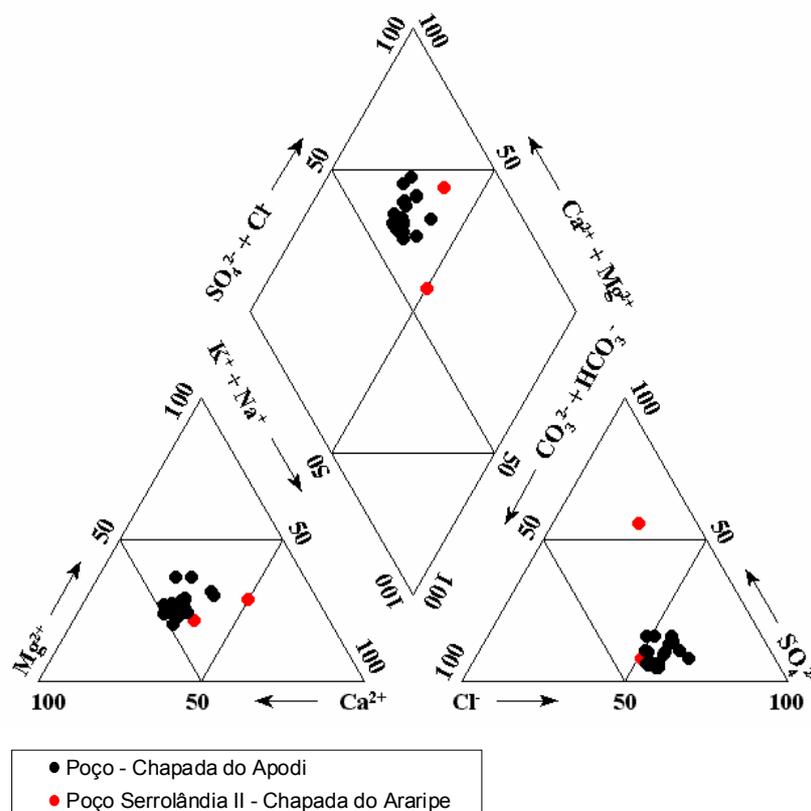
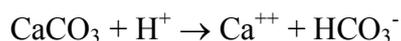


Figura 3 – Diagrama de Piper das águas subterrâneas nas Chapadas do Apodi e Araripe.

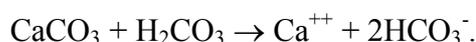
Processos de salinização

Dissolução da calcita

A presença de carbonatos nas duas chapadas, especialmente de calcita, condiciona a sua dissolução durante o período chuvoso. A figura 4 mostra as concentrações de cálcio versus bicarbonatos, e a área hachurada representa os limites de dois processos possíveis de dissolução. O primeiro produzindo águas com razão iônica entre Ca^{++} e HCO_3^- de 1:1, dado pelas reações



e o segundo de 1:2, dado pela reação



A solubilidade da calcita é de 100 mg/L para pH 7, temperatura de 25°C e pressão total de 1 bar [6].

Os pontos plotados na figura 4 estão limitados pelas retas $rCa^{++} = 2rHCO_3^-$ e $rCa^{++} = rHCO_3^-$, mostrando a forte contribuição do cálcio proveniente da dissolução da calcita.

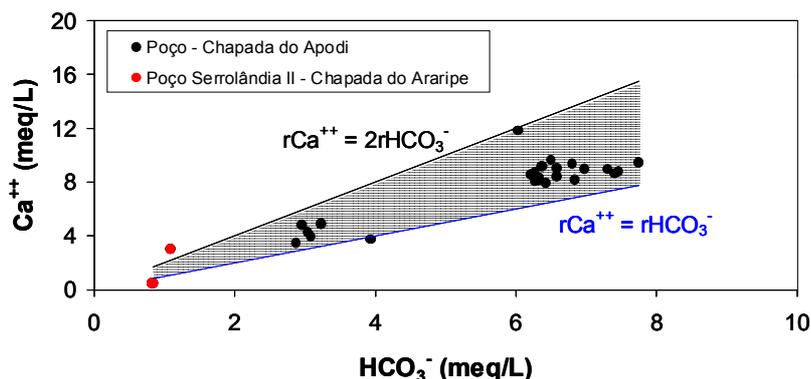
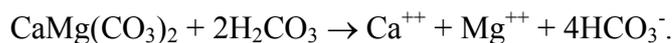


Figura 4 – rCa^{++} vs. $rHCO_3^-$ das águas subterrâneas nas chapadas do Apodi e Araripe.

Dissolução da dolomita

Outra provável contribuição de íons cálcio, acompanhada por íons magnésio, é a dissolução da dolomita, descrita pela equação



A solubilidade da dolomita é de 90 mg/L para pH 7, temperatura de 25°C e pressão 1bar, produzindo águas com razão iônica entre Ca^{++} e Mg^{++} de 1:1 [7].

De acordo com a figura 5, as águas dos poços da Chapada do Apodi e do poço Serrolândia II da Chapada do Araripe, apresentam, no período de maiores recargas, indícios da dissolução de dolomita, enquanto no período seco ou de pouca recarga, o maior tempo de contato da água com a rocha produz a dissolução de outros minerais, notavelmente a calcita, elevando de forma significativa a concentração de íons cálcio, afastando os pontos da reta $rCa^{++} = rMg^{++}$.

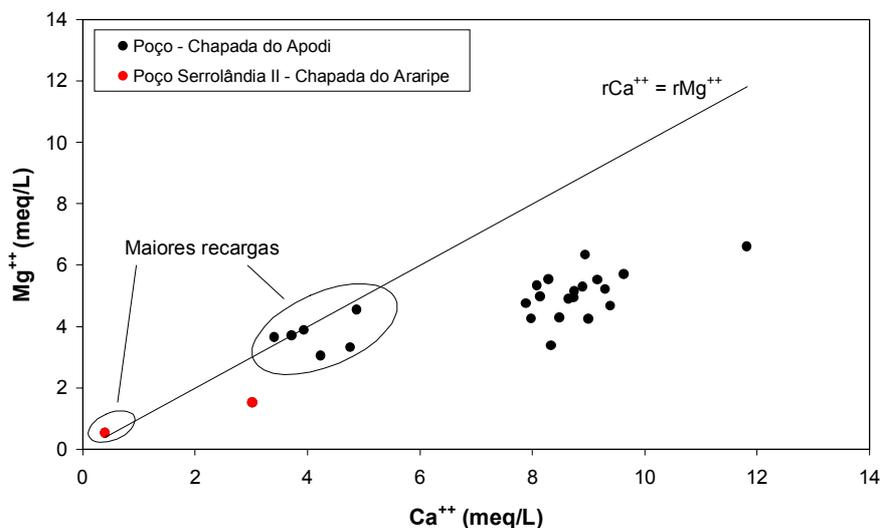


Figura 5 – rMg^{++} vs. rCa^{++} das águas de poços nas chapadas do Apodi e Araripe.

Os índices de saturação da calcita e da dolomita são bons indicativos dos processos de dissolução destes minerais. A sua boa correlação ($R = 0,997$) mostrada na figura 6 permite também observar que as águas da Chapada do Apodi passam de subsaturada em calcita e dolomita no período chuvoso para saturada, nestes dois minerais, no período seco. Na Chapada do Araripe a água do poço passou de subsaturada nos dois minerais durante o período chuvoso, para saturada em dolomita e próximo a saturação em calcita, durante o período seco.

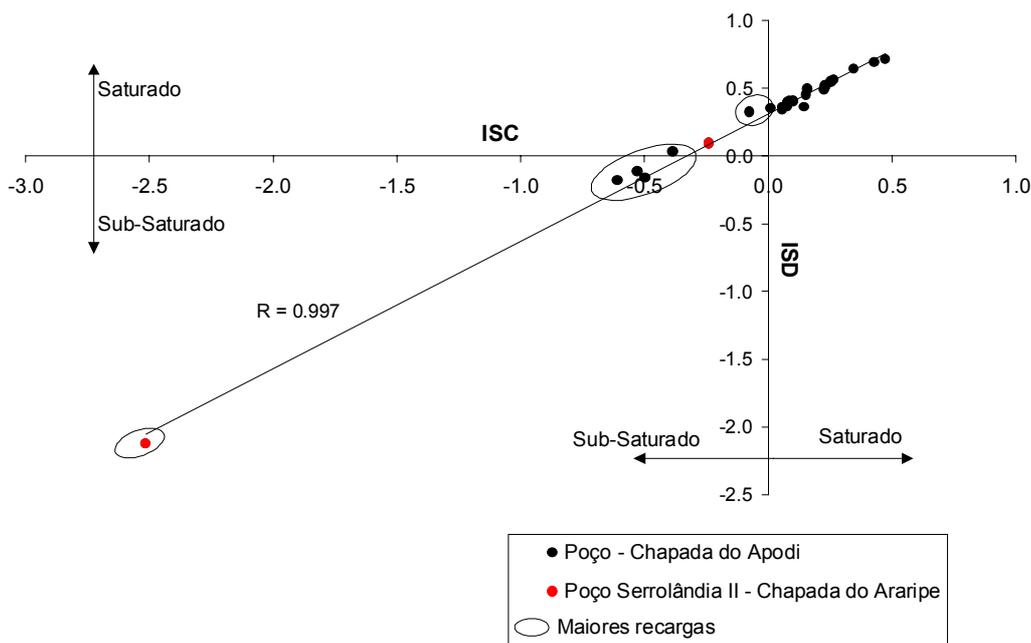
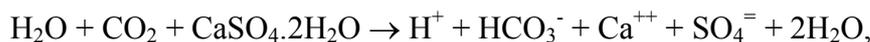


Figura 6 – Correlação entre os índices de saturação da calcita (ISC) e dolomita (ISD) das águas subterrâneas nas chapadas do Apodi e Araripe.

Dissolução da gipsita

Outra contribuição de íons cálcio, acompanhada da contribuição de íons sulfato, é a dissolução de gipsita, expressa pela equação



produzindo águas com razão iônica entre Ca^{++} e SO_4^- de 1:1, com solubilidade de 2100 mg/L para pH 7, temperatura de 25°C e pressão de 1 bar [4].

As águas do poço Serrolândia II na Chapada do Araripe (Figura 7) mostram que os íons sulfato são originados da dissolução da gipsita, um dos minerais principais que compõem a formação Santana, pois os pontos referentes ao período chuvoso, com menores concentrações de Ca^{++} e SO_4^- e no período seco, com maiores concentrações, correlacionam-se com a reta $r\text{Ca}^{++} =$

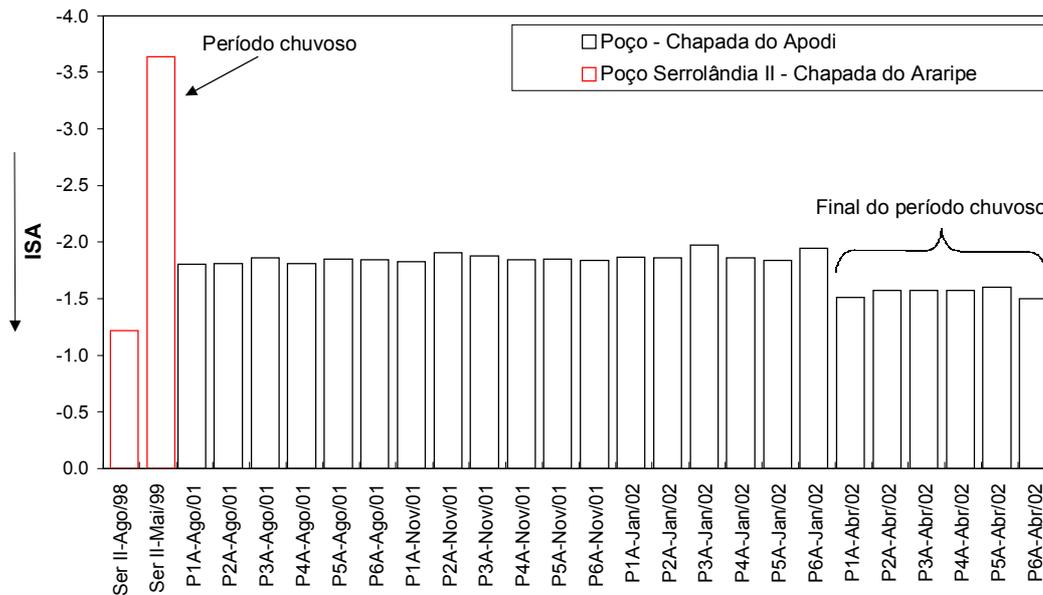


Figura 8 – Índice de saturação da anidrida das águas subterrâneas nas chapadas do Apodi e Araripe.

Dissolução de sais de origem marinha

Um dos possíveis processos de aumento na concentração dos íons Cl^- é a dissolução de cristais de halita (NaCl) presentes como elemento traço na rocha matriz, que produziria a reta $r\text{Na}^+ = r\text{Cl}^-$. Na figura 9, estão plotadas as concentrações de Cl^- versus Na^+ . A reta de correlação para a Chapada do Apodi é $r\text{Na}^+ = 0,45r\text{Cl}^- + 1,20$, mostrando que há excesso de cloretos em relação ao sódio, indicando que há outras fontes de Cl^- além da halita.

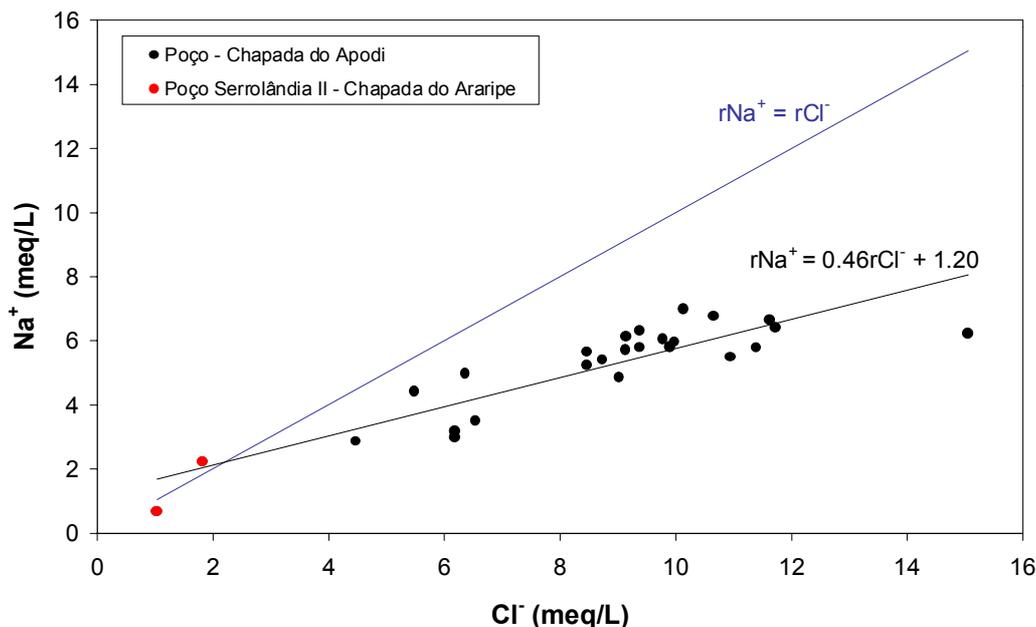


Figura 9 – $r\text{Cl}^-$ vs. $r\text{Na}^+$ das águas de poços nas chapadas do Apodi e Araripe.

Em formações geológicas originárias de ambiente marinho, como nas áreas estudadas, outros sais podem ser depositados, tais como a bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e a carnalita ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e podem contribuir para o aumento da concentração de Cl^- sem o respectivo aumento da concentração de Na^+ . A figura 10 mostra uma boa correlação entre Cl^- e Mg^{++} indicando a forte contribuição de sais provenientes da deposição marinha no passado, em especial do mineral bischofita, como mostra a razão iônica entre Mg^{++} e Cl^- do tipo 1:2.

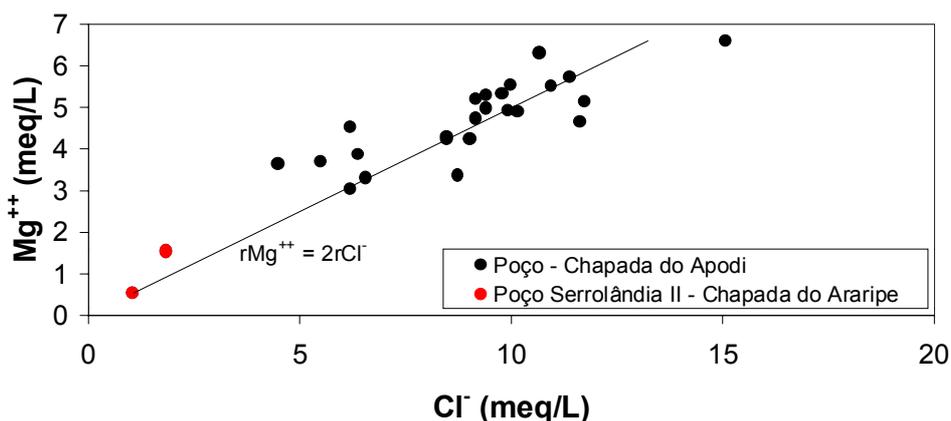


Figura 10 – $r\text{Cl}^-$ vs. $r\text{Mg}^{++}$ das águas subterrâneas nas chapadas do Apodi e Araripe.

A salinidade das águas

As boas correlações entre a condutividade elétrica (C.E.) e os íons Cl^- ($R = 0,873$), Ca^{++} ($0,848$), HCO_3^- ($0,748$), Mg^{++} ($0,838$) e Na^+ ($0,796$), na figura 11, indicam que o processo de salinização nestes meios ocorre preferencialmente pela dissolução dos minerais principais que compõem a matriz rochosa: calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); e do mineral traço: bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A calcita, a dolomita e a bischofita são muito solúveis e contêm cloretos, que têm excelente mobilidade. A não correlação entre a C.E. e o íon SO_4^{--} ($R = 0,007$) revela a insignificante contribuição deste íon na salinização das águas dos poços na Chapada do Apodi, porque a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) aparece somente como mineral traço.

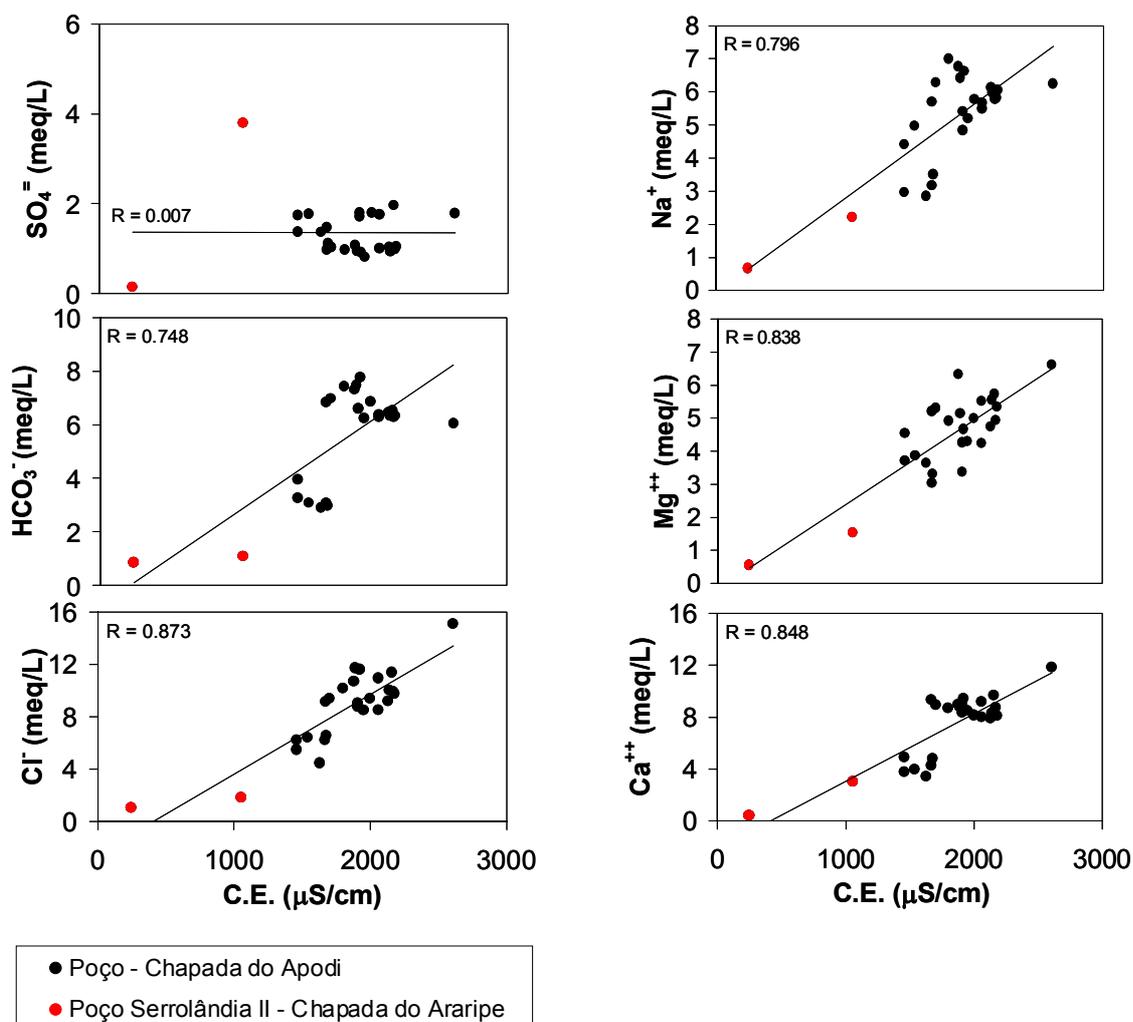


Figura 11 – Condutividade elétrica (C.E.) vs. cátions e ânions das águas subterrâneas nas chapadas do Apodi e Araripe.

As condições geológicas nas duas chapadas levam a processos distintos de dissolução. Observam-se variações sazonais bruscas da salinidade das águas da Chapada do Araripe, com baixa salinidade nos períodos chuvosos. Isto se deve à circulação rápida da água através das fraturas no arenito e à alta salinidade no período seco, ocasionado pelo maior tempo de contato da água com os calcários no interior da formação Santana. Na Chapada do Apodi as variações sazonais da salinidade ocorrem de forma mais branda, pois o contato permanente da água com a formação Jandaíra dissolve minerais em todo trajeto durante a infiltração, até que a água atinja as camadas mais profundas explotadas pelos poços.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, à FUNCAP pelo apoio financeiro e à UNIVALE (nas pessoas de Dr. João Teixeira Junior e José Aldair) pelo apoio logístico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - DNPM. **Projeto avaliação hidrogeológica da bacia sedimentar do Araripe**. Recife: DNPM, 1996. 103p.
- 2 - FEITOSA, E. C. **A exploração do aquífero Açu na região de Mossoró – RN**: caracterização da situação atual e perspectiva de atendimento da demanda futura (Programa de água subterrânea para a região nordeste – série hidrogeologia: pesquisa e desenvolvimento, 1). Brasília: CPRM, 1996. 44p.
- 3 - ALBERTY, R. A. Eletrochemical equilibria. In: **Physical chemistry**. 7. ed., Wiley, 1987.
- 4 - FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1979. 604p.
- 5 - MONNIN, C.; RAMBOZ, C. The anhydrite saturation index of the ponded brines and sediment pore waters of the Red Sea deeps. **Chemical Geology**, v. 127, p. 141 – 159, 1996.
- 6 - PLUMMER, L. N.; WIGLEY, T. M. L., PARKHURST, D. L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂ – water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. **Am. J. Sci.**, v. 278, p. 179 – 216, 1978.
- 7 - GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. **Evolution of sedimentary rocks**. W. W. Norton, 1971. 397 p.