UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

AQUÍFEROS FISSURAIS EM CLIMA SEMI-ÁRIDO (CASO DO ESTADO DO RN, NE DO BRASIL): UMA ANÁLISE DOS PROCESSOS DE SALINIZAÇÃO EM ESCALA REGIONAL E LOCAL

Sayonara Guimarães da Silva

Orientador: Prof. Dr. Jean Michel Legrand

Tese de Doutorado elaborada junto ao
Curso de Pós-Graduação em Geociências
- Área de Concentração em Geologia Regional,
para obtenção do Título de
Doutor em Geociências

Rio Claro (SP)
2003

551.49 Silva, Sayonara Guimarães da
S586a Aqüíferos fissurais em clima semi-árido (caso do estado do RN, NE, do Brasil) : uma análise dos processos de salinização em escala regional e local / Sayonara Guimarães da Silva. – Rio Claro : [s.n.], 2003
167 f. : il., gráfs., tabs., fots.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Jean Michel Legrand

1. Águas subterrâneas. 2.Geoquímica. 3. Hidroquímica. 4. Intemperismo. 5. Salinidade. I. Título

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Jean Michel Legrand	UFRN
Prof. Dr. Chang Hung kiang	UNESP
Prof. Dr. Joel Barbujiani Sigolo	USP
Prof. Dr. Jefferson Mortati	CENA-USP
Prof. Dr. Ricardo César A. Hirata	USP

Aluno:

Sayonara Guimarães da Silva

Rio Claro, 01 de agosto de 2003.

Resultado: APROVADO

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador, PROF. DR. JEAN MICHEL LEGRAND, por me confiar uma pesquisa de doutorado com um tema tão importante. A idéia da pesquisa é fruto dos seus questionamentos e o produto final conta com muitas horas de sua dedicação na busca de respostas para as questões mais difíceis.

Gostaria de agradecer ao CONSELHO NACIONAL DE PESQUISA CIENTÍFICA (CNPQ), responsável direto pelo desenvolvimento do trabalho através de sua política de fomento à pesquisa.

Agradecemos em especial:

- A UNESP / Rio Claro, em especial ao INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS (IGCE), por toda a sua infra-estrutura e funcionamento exemplares em todos os níveis;
- A SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (SERHID/RN), pelo fornecimento dos dados relativos aos poços perfurados no período de 1997 a 2001;
- A EMPRESA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (EMPARN) – Escritórios de Natal e Caicó – pela colaboração no envio das amostras de água para o laboratório de análises químicas e pelo fornecimento de dados pluviométricos da região de Caicó;
- Ao Sr. GELVANI AURELIANO DE ARAÚJO, proprietário do Sítio Barbosa (município de Caicó), que durante um ano disponibilizou sua propriedade para a realização da nossa pesquisa sobre a influência das variações sazonais na geoquímica das águas superficiais e subterrâneas e auxiliou na coleta e envio das amostras para Natal.
- À MARIA BRASILEIRA *(in memorian)* e família, pela recepção carinhosa e o apoio incondicional nas escalas em São Paulo;
- Ao DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA DA UFRN por disponibilizar seu Laboratório de Sedimentologia, onde foi desenvolvida parte da pesquisa.

ÍNDICE

Índice de tabelas i
Índice de figuras ii
Índice de fotos iv
Resumo v
Abstract vii

Capítulo I - Introdução 1
1.1. O potencial hidrogeológico dos aqüíferos fissurais no RN, o problema da disponibilidade e do armazenamento de recursos hídricos e a problemática da locação de poços 1
1.2. O problema da salinização dos aqüíferos fissurais 6
1.3. Objetivos e importância da pesquisa 9
1.4. A região estudada no contexto geológico regional 11
1.4.1. Geologia do Pré-Cambriano 11
1.4.2. Eventos tectônicos recentes 15
1.5. O contexto fisiográfico regional 15
1.5.1. Clima 16
1.5.2. Geomorfologia 18
1.5.3. Aspectos pedológicos 18
1.5.4. Vegetação 19
1.5.5. Hidrografia 19

Capítulo II - Análise dos processos de salinização em escala regional e local 21
2.1. Apresentação da área estudada 21
2.2. Métodos 21
2.3. Hidrogeologia 23
2.3.1. Elementos de recarga e infiltração 23
2.3.2. Materiais geológicos em contato com a água 24
Rocha primária e produtos de alteração 25
Sedimentos de fundo de açude 25
2.4. Regimes climáticos 26
2.5. Hidroquímica 27
2.5.1. Região centro-norte 28
2.5.2. Região leste 32
2.5.3. Região sul 32
2.5.4. Região oeste 33
2.5.5. Discussão 33
2.5.6. Qualidade da água 35
2.6. Processos de salinização 39
2.6.1. A influência do clima e o fator geográfico 40
2.6.2. Presença de sedimentos adjacentes 41
2.6.3. A influência dos açudes e a relação com a topografia do terreno 41
2.6.4. Outros fatores 43
2.6.5. Metodologias utilizadas atualmente para a definição da origem do Cl e da salinidade das águas 45
A razão Cl/Br 45
Isótopos 45
Li x Na x Cl 46
Dados de Al e Si 47
As razões Ca/Sr e K/Rb 47
2.7. A origem do Cl 48
2.7.1. Fontes inorgânicas 49

2.7.2. Fontes orgânicas 49
2.7.3. Discussão 50
O tipo de litologia e a mineralogia 51
Argilominerais 52
Aerossóis marinhos e a água da chuva 54
2.8. A origem dos íons HCO_3? e $SO_4^=$ 55
2.8.1. Bicarbonato 55
2.8.2. Sulfato 57
2.9. Relações iônicas 57
2.10. Conclusões 65
2.10.1. Mecanismos de salinização e suas escalas de atuação 65
2.10.2. A influência dos açudes ou barragens 66
2.10.3. Tempo de residência da água nos aqüíferos e fonte dos sais 66
2.10.4. Interação entre a água e o meio 67

Capítulo III - Influência do intemperismo na salinidade dos aqüíferos fissurais 69
3.1. Intemperismo e formação de solos em clima semi-árido 69
3.2. A metodologia de balanço de massa 71
3.3. Descrição dos perfis de alteração e litologias estudadas 73
3.4. Amostragem e métodos 77
3.5. Resultados 78
3.5.1. Problemática da interpretação 78
3.5.2. Perfis de alteração em ortognaisses 79
Perfil P-01 79
Perfil P-02 81
3.5.3. Perfis de alteração em micaxistos 84
Perfil P-06 84
Perfil P-12 84
3.6. Discussão 88
3.6.1. Análise dos diagramas de Nesbitt 88
3.6.2. Diagramas ternários 96
3.7. Transformações minerais 99
3.8. Conclusões 103

Capítulo IV - Monitoramento das variações geoquímicas sazonais e respostas para a questão da origem da salinidade nas águas subterrâneas de aqüíferos fissurais na Região do Seridó (sul do estado do RN) 109
4.1. Introdução 109
4.2. Hidrogeologia e aspectos físicos da área de amostragem 110
4.3. Métodos 118
4.4. Resultados 118
4.4.1. Açude 120
4.4.2. Poço amazonas 122
4.4.3. Poço tubular 122
4.5. Hidroquímica 129
4.6. Estudo teórico sobre a evaporação e a precipitação de sais no açude do Sítio Barbosa 131
4.6.1. Conseqüências práticas da precipitação de sais no fundo do açude 137
4.7. Conclusões 140

Capítulo V – Integração dos resultados e conclusões 142

Referências bibliográficas 147
Apêndice 154

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1.1. Principais características das unidades hidrogeológicas presentes no estado do RN 3

CAPÍTULO II

Tabela 2.1. Características climáticas das regiões estudadas 27
Tabela 2.2. Média dos sais dissolvidos na água subterrânea segundo a região e o tipo de litologia 28
Tabela 2.3. Variabilidade nas razões iônicas da água segundo a região e o tipo de litologia. 32
Tabela 2.4. Resumo estatístico para a variável resíduo seco em cada região estudada 39
Tabela 2.5. Concentração de cloro na água da em função da distância do mar 41
Tabela 2.6. Análises químicas das soluções obtidas nas experiências de troca catiônica e de lixiviação da amostra de fundo de açude da região de Parelhas 54
Tabela 2.7. Análises químicas de água de chuva em três das regiões estudadas 55

CAPÍTULO III

Tabela 3.1. Análises químicas de rocha total de ortognaisses e micaxistos da região Seridó e seus produtos de intemperismo 77
Tabela 3.2. Teores de CaO e Na_2O iniciais presentes na rocha não alterada e os teores liberados durante o processo de alteração dessas rochas nos perfis escolhidos para amostragem 95

CAPÍTULO IV

Tabela 4.1. Dados pluviométricos da região de Caicó 119
Tabela 4.2. Análise química de água da chuva coletada no Sítio Barbosa (Caicó/RN) 120
Tabela 4.3. Análises químicas das águas monitoradas no Sítio Barbosa (Caicó/RN) no período de fev/2001 a mar/2002 121
Tabela 4.4. Média das concentrações iônicas, de STD e de NaCl nas águas do açude, poço amazonas e tubular e cálculo dos fatores de enriquecimento da superfície ao aqüífero 130
Tabela 4.5. Variação na molalidade (mmol/l) das diferentes espécies dissolvidas na água do açude ao longo do período de seca e de progressiva concentração de sais 138
Tabela 4.6. Constantes termodinâmicas de dissolução de algumas espécies químicas 139

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1.	Províncias hidrogeológicas do Brasil	2
Figura 1.2.	Histograma com os dados de resíduo seco nos aqüíferos fissurais do estado do RN e estatística descritiva (dados de análises químicas da Secretaria de Recursos Hídricos do RN e compilados de Costa, 1986)	7
Figura 1.3.	Províncias estruturais do Brasil	11
Figura 1.4.	Mapa geológico simplificado do estado do RN	12
Figura 1.5.	Mapa de drenagens mostrando as principais bacias hidrográficas do estado do RN, com os rios mais importantes	17

CAPÍTULO II

Figura 2.1.	Mapa de distribuição dos poços perfurados em terrenos cristalinos no estado do RN nos períodos de 1981 a 1985 e de 1997 a 2001 pela Secretaria de Recursos Hídricos do RN	22
Figura 2.2.	(A) seção-tipo em micaxisto e (B) seção-tipo em ortognaisse	24
Figura 2.3.	Histogramas para a concentração de resíduo seco das águas dos aqüíferos fissurais das regiões estudadas	29
Figura 2.4.	Histogramas para a concentração de cloreto das águas dos aqüíferos fissurais das regiões estudadas	30
Figura 2.5.	Diagramas de Piper expressando a variabilidade nos tipos de água encontrados em cada região, por litologia	31
Figura 2.6.	(A) Mapa pluviométrico das regiões de rochas cristalinas do estado do RN com as médias anuais e (B) Mapa de contornos para a salinidade das águas de aqüíferos fissurais do estado do RN	36
Figura 2.7.	Mapa de contornos mostrando o comportamento espacial da salinidade da água nas regiões com aqüíferos fissurais mais salinizados – regiões centro-norte e leste	37
Figura 2.8.	Mapa de contornos mostrando o comportamento espacial da salinidade da água nas regiões sul e oeste	38
Figura 2.9.	Mapa de drenagens de uma região localizada a norte de Serra Negra (sul do estado do RN), mostrando a relação entre o comprimento das drenagens à montante dos poços tubulares em aqüífero fissural, e a salinidade das águas nesses aqüíferos	44
Figura 2.10.	Difratogramas de R-X para as argilas dos sedimentos de fundo de açude coletados em Parelhas (sul do estado do RN)	53
Figura 2.11.	Concentração de Cl, HCO_3 e SO_4 nas águas dos aqüíferos em função do teor de resíduo seco nas regiões estudadas, evidenciando o comportamento constante da concentração de HCO_3 e a mobilidade dos outros íons.	58
Figura 2.12.	Concentração dos principais cátions dissolvidos na água dos aqüíferos em função do teor de resíduo seco nas regiões estudadas, mostrando que o comportamento dos cátions é o mesmo do Cl e do SO_4 e contrário ao do HCO_3 em relação ao teor de resíduo seco.	59
Figura 2.13.	Relação entre resíduo seco e a razão HCO_3/Cl nas águas dos aqüíferos fissurais em cada região	60
Figura 2.14.	A salinidade (teor em resíduo seco em mg/l) e a razão Na/Ca nas regiões estudadas	61
Figura 2.15.	Na/Ca versus Na/Cl nas águas dos aqüíferos fissurais em cada região	63

CAPÍTULO III

Figura 3.1. Mapa geológico de parte da Região Seridó (sul do estado do RN) 74
Figura 3.2. Diagramas de isocon para os ortognaisses do perfil P-01 82
Figura 3.3. Diagramas de isocon para os ortognaisses do perfil P-02 83
Figura 3.4. Diagramas de isocon para os micaxistos do perfil P-06 86
Figura 3.5. Diagramas de isocon para os micaxistos do perfil P-12 87
Figura 3.6. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-01 89
Figura 3.7. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-02 90
Figura 3.8. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-06 92
Figura 3.9. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-12 93
Figura 3.10. Diagrama A-CN-K construído a partir das amostras dos perfis de alteração estudados, mostrando o sentido de progressão do processo de intemperismo na região 97
Figura 3.11. Diagramas ternários para as amostras dos perfis de alteração estudados 98
Figura 3.12. Difratogramas de R-X para as argilas encontradas (A) no solo do ortognaisse P-01 e (B) no solo do micaxisto P-12 100
Figura 3.13. Principais reações químicas do processo de alteração em ortognaisses e micaxistos da Região Seridó e formação de argilominerais 102
Figura 3.14. Diagrama de estabilidade mineral de Korjinsky, analisando o comportamento mineral no quadro da dissolução-precipitação, em função da composição da fase aquosa presente 103
Figura 3.15. Composição normativa do horizonte C em cada perfil de alteração estudado, calculada a partir da análise química 106

CAPÍTULO IV

Figura 4.1. Mapa geológico de parte da região do Seridó (na região sul do estado do RN) 111
Figura 4.2. Mapa topográfico da região de Caicó 112
Figura 4.3. Esquema da situação monitorada no Sítio Barbosa 113
Figura 4.4. Mapa simplificado do Sítio Barbosa (área aproximada de 38 Km^2) mostrando a situação monitorada 114
Figura 4.5. Média mensal de chuvas na região de Caicó no período de janeiro/2001 a maio/2002 119
Figura 4.6. Variação nas concentrações iônicas na água do açude ao longo do período de monitoramento (junho/2001 a março/2002), em relação às variações sazonais 124
Figura 4.7. Variação nas concentrações iônicas na água do poço amazonas ao longo do período de monitoramento (fevereiro/2001 a março/2002), em relação às variações sazonais 125
Figura 4.8. Variação nas concentrações iônicas na água do poço tubular ao longo do período de monitoramento (fevereiro/2001 a março/2002), em relação às variações sazonais 126
Figura 4.9. Concentração de resíduo seco face às variações sazonais no período de fevereiro/2001 a março/2002 127
Figura 4.10. Variação na razão HCO_3/Cl durante o período de fevereiro/2001 a março/2002, face às variações climáticas sazonais 128
Figura 4.11. Variações nas concentrações iônicas na água superficial e nos aqüíferos aluvionar (poço amazonas) e fissural (poço tubular) ao longo do período de monitoramento 131

Figura 4.12. Diagramas triangulares Cl-HCO_3-Na e Cl-HCO_3-SO_4 132
Figura 4.13. Diagrama de Piper para as águas superficiais 134
Figura 4.14. Evolução da composição química da água do açude no período de junho/2001 a fevereiro/2002 (concentrações em mmol/l) 138
Figura 4.15. Modelamento do processo de evaporação a partir da composição química da água do açude no início do período de estiagem (junho/2001) 139

ÍNDICE DE FOTOS

CAPÍTULO III

Foto 3.1. Perfil de alteração P-01 em ortognaisse granítico do embasamento, localizado na região de Caicó (sul do estado do RN) 74

Foto 3.2. Perfil de alteração P-06 em micaxisto do Grupo Seridó, localizado na região de São José do Seridó (sul do estado do RN) 75

Foto 3.3. Solo típico da Região do Seridó em terrenos gnáissicos do embasamento (região de Caicó), desenvolvido sob regime de clima semi-árido 75

Foto 3.4. Perfil de alteração típico em solo litólico desenvolvido sobre micaxistos do Grupo Seridó, localizado na região centro-norte do estado 76

CAPÍTULO IV

Foto 4.1. Situação geral da área monitorada, no Sítio Barbosa (Caicó-RN) 115

Foto 4.2. Jogo de fraturas no augen gnaisse do Sítio Barbosa evidenciando a importância na área, dos fraturamentos verticais na percolação da água superficial 117

Foto 4.3. Afloramento de augen gnaisse na beira do açude mostrando o jogo de fraturas anterior, mas com o sistema N20-30W apresentando mergulho vertical 117

RESUMO

No estado do Rio Grande do Norte, a exemplo de todo o semi-árido nordestino, os aqüíferos fissurais em terrenos cristalinos são caracterizados por apresentar freqüentemente elevado conteúdo de sais e baixas vazões, onde aproximadamente 40% dos poços perfurados têm fluxo abaixo de 200 l/h, independentemente do grau de salinidade da água. Do restante, somente 27,9% fornecem água doce (com teor de resíduo seco abaixo de 1000 mg/l). A deficiência na circulação das águas subterrâneas resulta em altas salinidades e concentrações de cloreto (até 36,7 g/l de resíduo seco (RS) e 15 g/l de Cl) em determinadas regiões e baixas vazões (média de 1 a 3 m^3/h) de um modo geral.

Foram identificados dois grupos principais de águas: um grupo predominantemente Na-Cl, com Ca e Mg em concentrações secundárias, característico das regiões centro-norte e leste e outro grupo com composição mais variável, em que por vezes, o HCO_3 predomina sobre o Cl e os cátions divalentes (Ca e Mg) aumentam de importância, presente nas regiões sul e oeste. As águas das regiões leste e centro-norte apresentam salinidade média elevada (5774.37 mg/l e 5125.43 mg/l de resíduo seco, respectivamente); enquanto o sul e o oeste do estado possuem águas com menor concentração média de sais (1872.60 mg/l e 1699.32 mg/l de resíduo seco, respectivamente).

O processo de salinização dos aqüíferos fissurais tem origem em duas escalas: (i) através de mecanismos que atuam em escala regional, na qual os principais elementos que interferem na qualidade de água são o clima e a morfologia do relevo, que determinam a quantidade de água a ser evaporada e a qualidade das águas superficiais (fatores de extrema importância, já que estas águas abastecem os aqüíferos) e (ii) através de fatores que atuam em escala local ou até mesmo pontual, como (a) a liberação de significativas quantidades de Na e Ca através dos processos de alteração das rochas (até 80% do CaO inicial e 70% do Na_2O inicial presente nos ortognaisses, por exemplo), (b) a liberação de Cl a partir da degradação orgânica, (c) os processos de troca iônica com argilominerais e sedimentos de fundo de açude, (d) o processo de evaporação que age sobre reservatórios de água superficial, (e) padrões de fraturamentos e direções de fluxo e (f) presença e espessura de solos e aluviões. Existe um zoneamento da salinidade

em escala regional, mas verifica-se a presença de anomalias em escala local, que resultam da complexidade da interação entre todas as variáveis descritas.

As regiões centro-norte e leste, que possuem os aqüíferos mais salinizados, estão submetidas a regimes climáticos diferentes, onde o leste possui maior quantidade e regularidade de chuvas e o centro-norte possui clima quente e seco, com elevadas taxas de evaporação. Como semelhança, ambas têm a proximidade da costa. Por outro lado, as regiões centro-norte e sul estão submetidas a um clima semi-árido, mas possuem aqüíferos fissurais bem diferentes em termos de salinidade. A litologia não é um fator determinante, já que regiões com mesmo tipo litológico podem possuir salinidades contrastantes.

Em suma, entender como agem os mecanismos regionais e compreender a geoquímica do cloro e dos processos de alteração em ambiente superficial são as chaves para se descobrir as razões da elevada salinidade nos aqüíferos fissurais nessa região do Brasil.

ABSTRACT

In the Rio Grande do Norte state, to example of the whole Northeastern semi-arid, the fissural aquifers in crystalline rocks are characterized by presenting frequently high salt contents and low flows, where approximately 40% of the wells have flow below 200 l/h, independently of the salinity of the water. Of the remaining, only 27,9% supply fresh water (with evaporation residue below 1000 mg/l). The deficiency in the circulation of the groundwaters results in high salinities and chloride concentrations (up to 36,7 g/l of evaporation residue and 15 g/l of Cl) in certain areas and low flows (average from 1 to 3 m^3/h) in general.

Two major types of groundwaters can be distinguished in the crystalline rocks of the RN state: a group of predominantly Na-Cl waters with secondarily Ca and Mg, characteristic of the north-center and east regions and other with more variable composition, in that per times, HCO_3 prevails on Cl and the cations divalentes (Ca and Mg) increase of importance, present in the areas south and west. The waters of the east and north-center regions present high medium salinity (5774.37 mg/l and 5125.43 mg/l of evaporation residue, respectively); while the south and the west of the state possess waters with smaller medium concentration of salts (1872.60 mg/l and 1699.32 mg/l of dry residue, respectively).

The salinization process of the fissural aquifers has origin in two scales: (i) through mechanisms that act in regional scale, in the which the main elements that interfere in the water quality are the climate and the relief morphology, that determine the amount of water to be evaporated and the quality of the superficial waters (factors of extreme importance, since these waters supply the fissural aquifers) and (ii) through factors that act in local scale or even punctual, as the liberation of significant amounts of Na and Ca through the weathering processes (up to 80% of the initial CaO and 70% of Na_2O initial present in the ortognaisses, for example), (b) the liberation of Cl from the organic degradation, (c) the processes of ionic exchange with argilominerais and sediments of dam's floor, (d) the evaporation process that acts on reservoirs of superficial water, (e) fractures patterns and flow directions and (f) presence and thickness of soils and alluvia. A zoning of the salinity exists in regional scale, but the presence of anomalies is verified in local scale, that result of the complexity of the interaction among all the described variables.

The north-center and east regions, that possess the most salinizated aquifers, are submitted to different climatic regimes, where the east possesses larger amount and regularity of rains and the north-center possesses hot and dry climate, with high evaporation rates. As similarity, both have the proximity of the sea. On the other hand, the north-center regions and south are submitted to a semi-arid climate, but they possess aquifers very different in salinity terms. The lithology is not a decisive factor, since areas with same lithological type can possess contrasting salinities.

In short, to know the role of the regional mechanisms and to understand the geochemistry of the chlorine and of the alteration processes in superficial environment are the key to discover the basis of the high salinity in the fissural aquifers in crystalline rocks of this region of the Brazil.

Capítulo I

Introdução

1.1. O potencial hidrogeológico dos aqüíferos fissurais no estado do RN, o problema da disponibilidade e do armazenamento de recursos hídricos e a problemática da locação de poços

De um modo geral, as águas subterrâneas no estado do Rio Grande do Norte estão armazenadas em três grandes unidades hidrogeológicas, compreendendo: (i) a região dos denominados Vales Úmidos no litoral oriental, ocupando cerca de 10% da área total do estado e constituída por sedimentos tardi-terciários do Grupo Barreiras; (ii) a Bacia Potiguar na costa norte, ocupando cerca de 30% da superfície estadual, contendo duas unidades aqüíferas; uma inferior, formada por arenitos da Formação Açu e outra superior, formada por calcários da Formação Jandaíra, de idade cretácea; e (iii) os terrenos cristalinos, correspondendo aos 60% restantes do território. Por outro lado, existem também os sedimentos aluvionares, que quando têm boa distribuição e permeabilidade, constituem importantes reservas hídricas (Governo do Estado et al., 2002).

Os aqüíferos fissurais do estado do Rio Grande do Norte fazem parte da Província Hidrogeológica do Escudo Oriental (figura 1.1) - Subprovíncia Nordeste, onde predominam rochas cristalinas e o meio aqüífero é representado por sistemas de fissuras e diáclases interconectadas. Apresenta potencial hidrogeológico fraco e de difícil recuperação, segundo Mente (*In* CPRM, 2000), em contraposição às outras unidades hidrogeológicas do estado - o Grupo Barreiras, a Bacia Potiguar e as aluviões (tabela 1.1).

A associação entre clima semi-árido (que traz condições deficientes de circulação de águas subterrâneas) e rochas de baixíssima porosidade determina para a região semi-árida do nordeste condições de reduzido potencial hidrológico – cerca de 70% da região inserida no chamado “polígono das secas” (que abrange cerca de 79% de toda a região nordeste), se encontra em domínio de rochas cristalinas. A região do polígono das secas tem pouca cobertura vegetal e solos com pequena espessura, o que se constitui num frágil ecossistema, cujas características reduzem substancialmente o potencial hídrico (MME - CPRM, 2000). Ainda segundo estes autores, a pequena disponibilidade de água superficial aliada

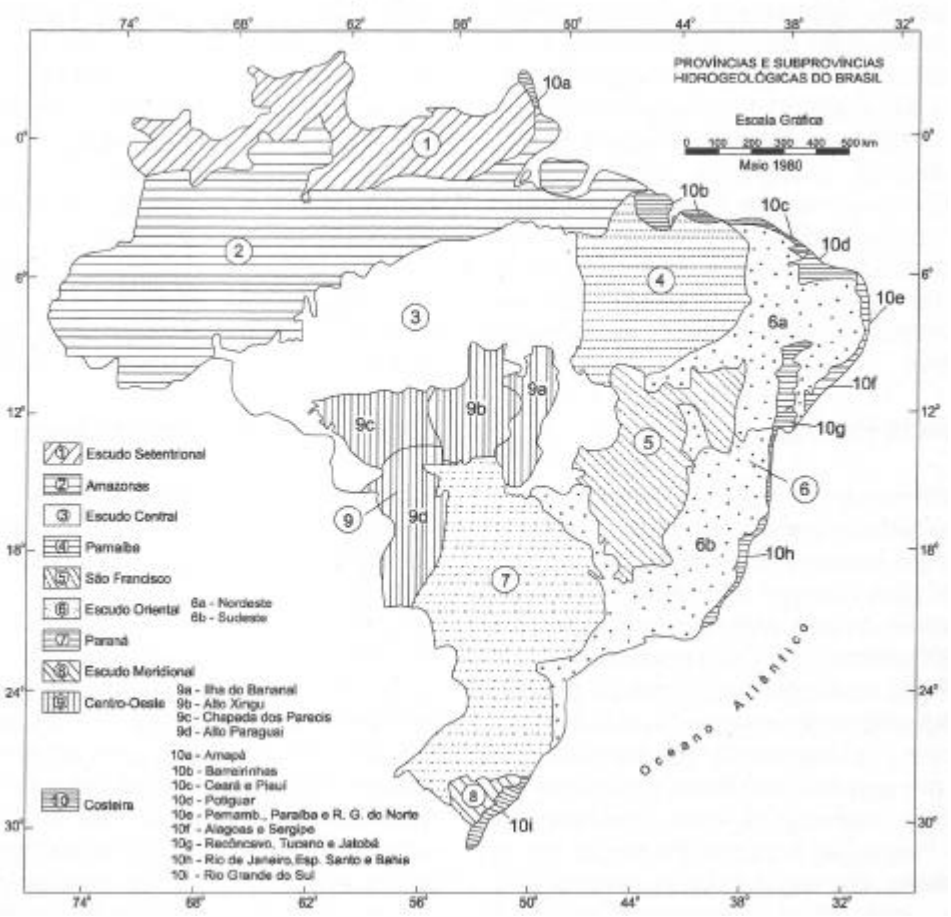


Figura 1.1. Províncias hidrogeológicas do Brasil (CPRM, 2000)

às condições de pluviosidade reduzida e irregular leva a uma grande dependência dos habitantes e dos rebanhos dessas regiões em relação à água subterrânea. Estima-se que atualmente, em toda a região nordeste, haja em torno de 150.000 poços tubulares perfurados (MME - CPRM, 2000). Com exceção das bacias hidrográficas do leste do estado do RN, as demais bacias têm na perfuração de poços, a mais importante forma de suprimento hídrico para atendimento à demanda (Governo do Estado et al., 2002).

Dos estados da Região Nordeste do Brasil, o Rio Grande do Norte apresenta-se como um dos mais carentes em oferta hídrica, pelo fato de possuir cerca de 90,69% do seu território inserido no contexto semi-árido (48.343,60 Km^2), dependendo de um regime pluviométrico extremamente irregular e de um meio físico que em grande parte da superfície não possibilita a acumulação das águas pluviais, fatores que se aliam a uma crescente demanda para os programas de abastecimento público e projetos de irrigação (Governo do Estado et al., 2002) (veja

Tabela 1.1. Principais características das unidades hidrogeológicas presentes no estado do RN (os dados de disponibilidade, potencialidade e alguns dados de profundidade, vazão e qualidade da água foram retirados do plano do Governo do Estado (2002).

	Unidade hidrogeológica	Tipo de aquífero e meio armazenador	Disponibilidade* (hm^3/ano)	Potencialidade** (hm^3/ano)	Profundidade dos poços (m)	Vazão média (m^3/h)	Qualidade da água
Quaternário	Aluviões da Bacia Potiguar	livre (planícies aluviais, areias inconsolidadas)	6.6	17.2 (reservas renováveis)	< 10	20 a 200	boa qualidade
Quaternário	Aluviões em terrenos cristalinos	livre (planícies aluviais, areias inconsolidadas)	37.0	60 (reservas renováveis)	média de 7m (poços tipo amazonas)	-	boa qualidade, com teor de resíduo seco geralmente < 1000 mg/l
Terciário	Grupo Barreiras	livre a semi-confinado (sed. clásticos inconsolidados a fracamente consolidados)	172.0	1278.0	40 a 120	20 a 100	de boa qualidade, classificadas como C S
Bacia Potiguar (Cretáceo)	Formação Jandaíra	livre (calcários)	58.3	66.7	até 140	1 a 48	salinidade elevada, com durezas sempre superiores a 200 mg/l e concentração de sais de até 5 g/l
Bacia Potiguar (Cretáceo)	Formação Açu (região de Mossoró)	livre (arenitos)	-	640.0 hm^3/ano para um período de 16 anos	70 a 120 (Açu Profundo: até 900)	3 a 80 Açu Profundo: 50 a 400)	boa qualidade
Bacia Potiguar (Cretáceo)	Formação Açu (Plataforma Leste)***	semi-confinado (arenitos)	13.0	8.0 hm^3/ano para um período de 16 anos	-	50 a 80	boa qualidade
Pré-Cambriano	Cristalino	fissural (fraturas em rochas ígneas e metamórficas)	-	17.0	até 70	1 a 3	variável, tendendo a ser salinizada, com concentração de sais raramente abaixo de 1000 e podendo atingir até 36.000 mg/l

*Disponibilidade significa o volume que pode ser extraído sem risco de exaustão do aquífero; ** Potencialidade é o volume de água utilizado anualmente, em descarga constante, durante um determinado período de tempo. (CPRM, 2000); *** Área com nível de conhecimento pequeno

também o item *Hidrografia*, no final deste capítulo).

O problema da acumulação e manutenção da água em superfície tem origem essencialmente em problemas climáticos como a baixa pluviosidade média anual e os elevados índices de evaporação e evapo-transpiração, o que em subsuperfície é acentuado pela baixíssima porosidade das rochas cristalinas. Segundo Davis (1969), as rochas cristalinas apresentam valores típicos de porosidade entre 0.3% (gnaisses e granitos) e 3,0% (xistos e ardósias), mas que podem atingir até 20% quando essas rochas estão intensamente fraturadas e/ou alteradas, o que torna as zonas de cisalhamento, eixos de dobramento e de falhamento e zonas densamente fraturadas e alteradas locais propícios à infiltração e acumulação de água.

Esses locais são, via de conseqüência, zonas de maior índice de intemperismo e portanto, de topografia rebaixada, onde estão encaixados os rios e riachos. Os poços são sistematicamente perfurados nesses baixos topográficos, locais de convergência de águas.

Por esta razão, os poços antes de atingir as rochas cristalinas fraturadas, atravessam uma camada de aluvião com espessura que varia de 2 a 5 m. Essas aluviões possuem uma relativa circulação de água durante parte do ano, fato pelo qual é muito comum a construção de poços nesses sedimentos. São os chamados poços amazonas, que são cilindros de cerca de 2 m de diâmetro com 7 m de profundidade em média, cavados nas aluviões arenosas com o objetivo de captar a água do lençol freático.

No semi-árido nordestino os aqüíferos em terrenos cristalinos são caracterizados por apresentar freqüentemente elevado conteúdo de sais e baixas vazões, com um alto índice de insucesso na perfuração de poços. No estado do Rio Grande do Norte, aproximadamente 40% dos poços perfurados no cristalino têm fluxo abaixo de 200 l/h, independentemente do grau de salinidade da água. Segundo Costa e Silva (*in* CPRM, 2000), as falhas mais freqüentes na locação de poços na região nordeste estão relacionadas à falta de metodologia científica e sistemática, seja por negligência no cumprimento das etapas de trabalho (principalmente a geologia estrutural em campo), seja por pressa para a imediata perfuração ou ainda, pela falta de técnicos especializados nas empresas de perfuração.

No Rio Grande do Norte, os poços no cristalino têm profundidade máxima de 70m (50m em média), vazão média de 1 a 3 m^3/h e são locados preferencialmente

em áreas de recarga como riachos, açudes e vales, baseando-se na superposição entre drenagens e padrões de fraturas favoráveis à infiltração de água, identificada em fotografias aéreas. É o modelo denominado comumente de riacho-fenda (Siqueira, 1963). Trata-se de uma técnica relativamente rápida e que não exige muitos recursos para execução, mas talvez por isso seja uma das principais responsáveis pelo alto índice de insucesso na perfuração. A presença de solos mais espessos pode constituir um obstáculo adicional para a identificação de alinhamentos e fraturas, critérios promissores para uma boa locação (Silva, 2000). Costa (1997) apresentou diferentes situações geológicas favoráveis à acumulação de água no cristalino do nordeste do Brasil, considerando as juntas de extensão (transversais à foliação da rocha) como as estruturas mais favoráveis à percolação da água, enquanto as fraturas diagonais e longitudinais à foliação resultariam de esforços cisalhantes e compressivos, e se encontrariam na maioria das vezes, seladas.

Segundo Silva (2000) e Coriolano (2002), o modelo riacho-fenda ilustra um dos principais mecanismos de acumulação de água em rochas cristalinas, mas pode não ter validade generalizada. Eles citam um outro modelo, denominado de calha elúvio-aluvionar, que enfatiza o papel da topografia local e da ocorrência de uma cobertura sedimentar como condicionantes de recarga. Nesse caso, uma região topograficamente mais baixa (geralmente com drenagem associada) recebe sedimentos dos locais mais elevados. Ao contrário do modelo riacho-fenda, não há fraturas na direção da estrutura. Esse processo, associado à percolação de água superficial, acentuaria o intemperismo no centro da estrutura segundo a foliação da rocha ou fraturas, elevando a porosidade e permeabilidade do terreno, favorecendo portanto, a infiltração da água de uma maneira mais eficiente.

A associação das metodologias clássicas com outros critérios estruturais e principalmente com métodos geofísicos tem permitido aumentar o índice de acerto nas locações em outras regiões do nordeste brasileiro (Medeiros, 1987; Medeiros e Lima, 1990) e por exemplo, na África em terrenos semelhantes (Bro et al., 1981). O método geofísico mais comumente empregado é a eletro-resistividade, que utiliza como premissa o fato de que as zonas de fratura estão geralmente associadas a anomalias condutivas de resistividade. Outros métodos são o potencial espontâneo e o VLF (*Very Low Frquency*) (Silva, J. A., 2000), mas todos têm como proposta identificar locais de maior espessura do manto de intemperismo saturado, zonas

intensamente fraturadas e saturadas em água e locais com movimentação de água em subsuperfície ou ainda, delimitar interfaces com contraste de permeabilidade.

Costa e Silva (*In* CPRM, 2000) identificam os fatores que atuam na capacidade e na qualidade do aqüífero fissural como fatores exógenos (agentes atuantes na superfície terrestre, como clima, relevo, hidrografia, infiltração de soluções e o intemperismo) e fatores endógenos (estruturas geológicas e tipos litológicos). Segundo estes autores, que utilizaram uma classificação em termos de importância para esses fatores (influência elevada, moderada ou baixa), o fator mais importante na determinação da qualidade da água é o clima, enquanto que para o volume armazenado, o relevo e a presença de coberturas sedimentares são mais importantes. Da análise realizada por esses autores, destacam-se algumas observações importantes: (i) independente do tipo de rocha, a pior situação morfológica para a locação de um poço é no topo de uma elevação e (ii) no nordeste do Brasil, os poços localizados nos vales dos rios principais tendem a fornecer água com maior salinidade do que aqueles localizados nos riachos tributários.

1.2. O problema da salinização dos aqüíferos fissurais

No estado do Rio Grande do Norte, somente 27,9% dos poços com vazão acima de 200 l/h fornecem água doce (figura 1.2), estimativa realizada através da compilação de dados de poços perfurados pela Secretaria de Recursos Hídricos do RN no período entre 1997 e 2001 e de análises retiradas de Costa (1986), de poços perfurados no estado no período de 1981 a 1985. A deficiência na circulação das águas subterrâneas é atribuída às condições climáticas, que em conjunto com uma gama de fatores em escala regional e local, resulta em altas salinidades e concentrações de cloreto (até 36,7 g/l de resíduo seco (RS) e 15 g/l de Cl) em determinadas regiões e baixas vazões (média de 1 a 3 m^3/h) de um modo geral. Os aspectos geoquímicos e o problema da elevada salinidade nos aqüíferos fissurais do semi-árido nordestino tem sido bastante estudados (Cruz, 1974; Costa, 1986; Oliveira, 1997).

De um modo geral, os fatores condicionantes das características químicas naturais da água na zona saturada (abaixo do nível do lençol freático) e que podem ser responsáveis pela salinização dos aquíferos são (Mestrinho, 1998): (a) composição e volume da água que abastece o aquífero; (b) tipo de ambiente geológico e formas de ocupação; (c) características hidrogeológicas das camadas

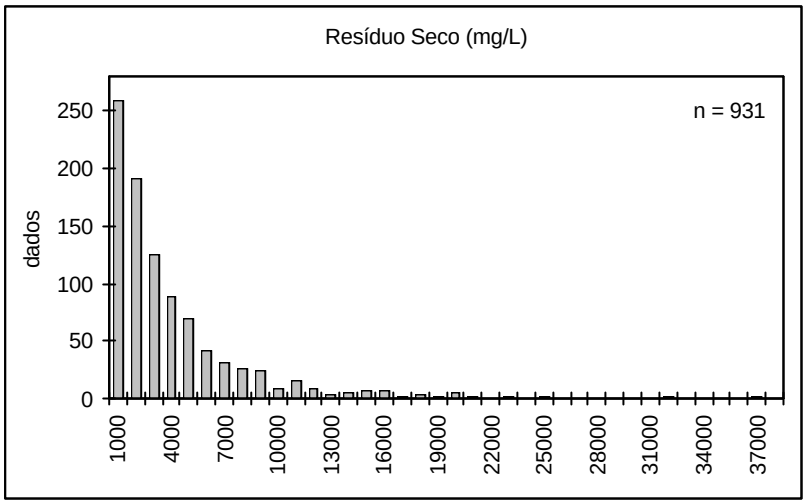


Figura 1.2. Histograma com os dados de resíduo seco nos aqüíferos fissurais do estado do RN. Apenas 27,9% das águas têm resíduo seco abaixo de 1000 mg/l (concentração máxima recomendada para consumo humano). Construído a partir de dados de análises químicas da Secretaria de Recursos Hídricos do RN (poços perfurados entre 1997 e 2001) e compilados de Costa (1986) (poços perfurados entre 1981 e 1985).

ou corpos aquíferos (porosidade, permeabilidade, volume armazenado, velocidade do fluxo, superfície específica da rocha etc); (d) reações químicas e biológicas que acontecem dentro do próprio sistema de fluxo subterrâneo e (e) características climáticas (pluviometria, evaporação, evapotranspiração, variação de temperatura). Com relação ao ambiente geológico, deve-se destacar a importância das condições de Eh e pH das alterações que condicionam a precipitação das fases minerais do solo e em consequência, definem os elementos químicos não fixados e descarregados nos aquíferos (assunto tratado detalhadamente no capítulo III desta tese).

Na literatura, inúmeros trabalhos anteriores (Fontes et al., 1989; Fritz & Frape, 1987) mostram que salmouras em rochas cristalinas não devem ser atribuídas a uma única origem. Vários autores explicam a concentração catiônica da água subterrânea como conseqüência do processo de evolução em direção ao equilíbrio global com a assembléia mineral da rocha em contato (Michard, 1990a). Michard (1982, 1987) afirma que concentrações representativas dissolvidas na água dependem da natureza dos minerais neoformados, da temperatura e da

concentração de solutos móveis, como o Cl, que não são controlados pelo equilíbrio mineral.

Zuddas et al. (1995) afirmam que a interação água-rocha em regiões continentais envolve principalmente a reação entre água meteórica e rochas graníticas ou ricas em silicatos de Al, Na, Ca, K, Fe e Mg. Com o objetivo de avaliar o grau de maturação das massas de água e sua distância em direção ao equilíbrio, modelos geotermais conceituais têm sido aplicados em águas profundas para avaliar o equilíbrio de baixa temperatura (Grimaud et al., 1990).

Segundo Michard et al. (1996), reações com silicatos a temperaturas abaixo de 200ºC são muito lentas, sendo necessários de 10^4 a 10^6 anos para atingirem o equilíbrio, entretanto esse tempo de alteração pode ser bem menor em regiões de clima tropical (White et al., 1998). Mesmo assim, baseados nessa relação entre tempo e equilíbrio mineral, Michard et al. (1996) acreditam que a extensão do desequilíbrio iônico em relação aos minerais da rocha em contato pode ser correlacionada ao tempo de residência da água no aqüífero, em ordens de magnitude.

Para Stober e Bücher (1999) a dissolução mineral durante a interação água-rocha é a contribuição mais significante em fases precoces da evolução da composição da água subterrânea, e acreditamos que a troca catiônica em ambiente supergênico seja um dos processos mais importantes como fonte de solutos. Em muitas regiões, o intemperismo de plagioclásios é provavelmente o processo mais importante para controlar a composição de água em ambientes subsuperficiais em rochas cristalinas (Stober e Bucher, 1999; Gascoyne e Kamineni, 1994). A taxa de dissolução de minerais como quartzo, K-feldspato e albita é até 4 ordens de magnitude mais lenta que a de uma anortita (Lasaga, 1984; Blum e Stillings, 1995), de forma que a taxa de dissolução da anortita controla a composição de águas subterrâneas durante fases precoces de sua evolução química. No clima semi-árido do nordeste do Brasil, durante a formação dos solos os componentes Ca e Na do plagioclásio não são capturados pelos minerais neoformados, sendo portanto, liberados para os aqüíferos, ao contrário do K liberado pela alteração de K-feldspatos, que é utilizado para formar illita e ilitizar os plagioclásios alterados (assunto tratado no capítulo III desta tese).

Um fenômeno freqüente em águas subterrâneas em contato com rochas graníticas é a evolução de soluções Na-Cl em direção a soluções Ca-Na-Cl.

Grimaud et al. (1990) interpreta esse fato como sendo resultado do equilíbrio total com os constituintes minerais do granito. Mas quando a razão Cl/HCO_3^- é baixa a alta concentração de HCO_3^- limita rapidamente o Ca a baixas concentrações, fazendo com que este se precipite sob a forma de carbonato e levando a uma alta razão Na/Ca e à permanência em uma situação de desequilíbrio (Beaucaire et al., 1999).

Neste trabalho, é importante citar que o tempo de residência da água subterrânea nos aqüíferos destas regiões é muito curto, fato comprovado durante a realização de uma experiência sobre o monitoramento das variações sazonais e o estudo de sua influência na composição de água, que mostrou que após as primeiras chuvas a composição da água sofre mudanças depois de aproximadamente um mês (assunto tratado no capítulo IV desta tese). Além disso, nestas regiões a demanda de água é sempre mais alta que o aporte (os balanços hídricos anuais mostram déficit hídrico durante a maior parte do ano), de forma que a água subterrânea em terrenos cristalinos nessa região está em constante renovação, havendo portanto, pouco tempo para dissolução de minerais primários. Por esta razão, acreditando que a água reage preferencialmente com minerais secundários, nós substituiremos nos momentos oportunos, o termo interação água-rocha por outros mais aplicáveis às regiões estudadas.

1.3. Objetivos e importância da pesquisa

A pesquisa envolveu as áreas de Geoquímica, Hidrogeologia e Pedologia, através de estudos de transferência de massa entre rocha, solo e águas subterrâneas em contextos fisiográficos e litológicos distintos, tendo como principal objetivo: *investigar a relação entre as características químicas das águas subterrâneas e sua ambientação fisiográfica e geológica em escala regional e local, para a partir disto analisar as possíveis causas dos elevados teores de sais nas águas dos aqüíferos fissurais do estado, bem como de sua distribuição geográfica*.

No estado do RN, quatro regiões com características fisiográficas diferentes foram consideradas para analisar a influência de fatores que atuam em grande escala (como o clima e a proximidade de costa) e em escala local (processos geoquímicos de ambientes subsuperficiais) sobre a salinidade dos aqüíferos fissurais em terrenos cristalinos pré-cambrianos. São as regiões centro-norte, leste,

sul e oeste, limitadas pelos sedimentos cretáceos da Bacia Potiguar ao norte e pelos sedimentos costeiros tercio-quaternários do litoral oriental do estado.

Com estes propósitos, desenvolvemos as seguintes atividades:

- Estudo do comportamento, da estatística e das relações iônicas dos constituintes das águas;
- Definição da importância dos processos de interação entre a água e os minerais alterados das rochas, do solo e do fundo dos açudes;
- Quantificação do balanço de massa relacionado ao processo de alteração em clima semi-árido, com a finalidade de precisar a participação dos processos exógenos na salinidade do aqüífero fissural;
- Monitoramento durante 1 ano das variações mensais da composição química da água numa região restrita, com a definição das características hidroquímicas da água nos seus diversos ambientes, desde a água da chuva até o aqüífero, passando pela água superficial (açude) e pelo aluvião (água de um poço amazonas), com a finalidade de se conhecer o ambiente potencialmente salinizador.

O estudo do comportamento dos sistemas hídricos e de como eles interagem e interferem na qualidade da água é também um ponto de extrema importância que também foi levado em conta na pesquisa.

A questão da disponibilidade e da qualidade da água dos aqüíferos fissurais no semi-árido nordestino vem sendo tema de planos de ação governamentais, como o elaborado em maio de 2002 pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, através do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, que instituiu um fundo de recursos hídricos (CT-HIDRO) para o financiamento de projetos científicos destinados por exemplo, ao estudo da sustentabilidade hídrica das regiões semi-áridas ou da utilização racional e integrada da água com vistas a um desenvolvimento sustentável. De outro lado, a CPRM elaborou em 2000, um grande programa de pesquisa para a implementação de uma política nacional de recursos hídricos, o *Programa de Água Subterrânea para o Semi-Árido Nordestino*. Os trabalhos foram desenvolvidos em parceria com o GSC (Serviço Geológico do Canadá), universidades federais (UFC, UFRN, UFPE) e Governo Federal. No âmbito dos aqüíferos fissurais, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de novas abordagens para a prospecção da água subterrânea, visando com isso, um aumento

no acerto de locações e na produtividade dos poços tubulares, problema discutido no item 1 desta tese.

1.4. A região estudada no contexto geológico regional

1.4.1. Geologia do pré-Cambriano

No contexto estrutural brasileiro os terrenos cristalinos do estado do Rio Grande do Norte fazem parte da Província Borborema (Almeida et al., 1977) (figura 1.3). Em linhas gerais a geologia do pré-Cambriano na região é traduzida por um embasamento gnáissico-migmatítico de idade arqueana a paleoproterozóica composto por uma associação de ortognaisses tonalíticos a granodioríticos metamorfizados e deformados durante as orogêneses Transamazônica (2,1-1,9 Ga) e Brasiliana (650-550 Ma), (ii) um pacote de rochas supracrustais metamorfizadas e deformadas durante o Neoproterozóico – a Faixa Seridó – e (iii) rochas granitóides intrusivas de idade neoproterozóica (figura 1.4).

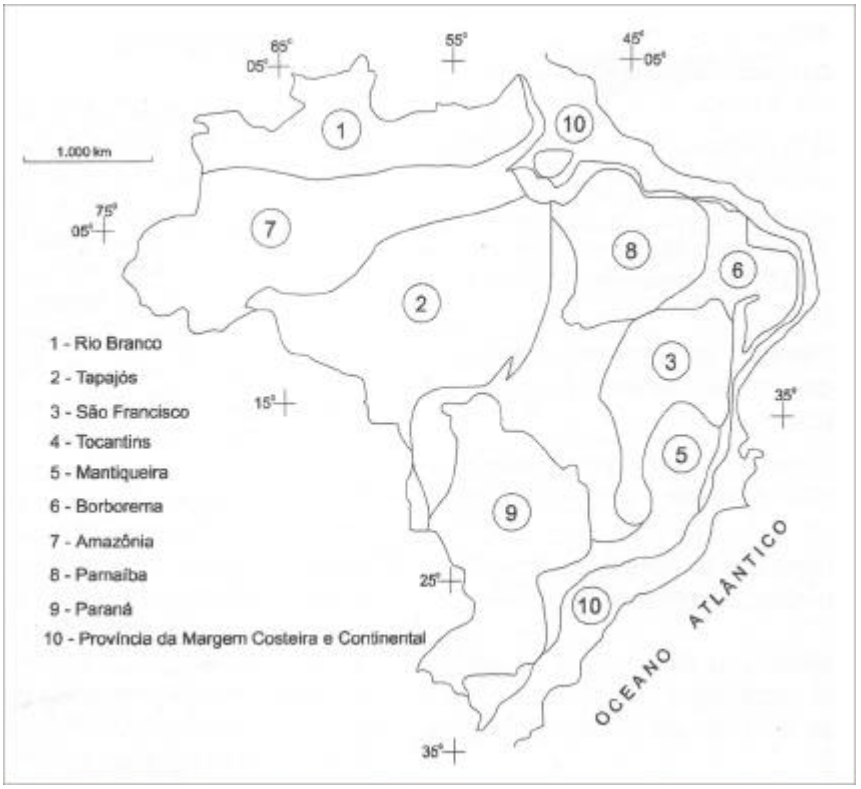


Figura 1.3. Províncias estruturais do Brasil (Almeida, 1977 *In* CPRM, 2000)

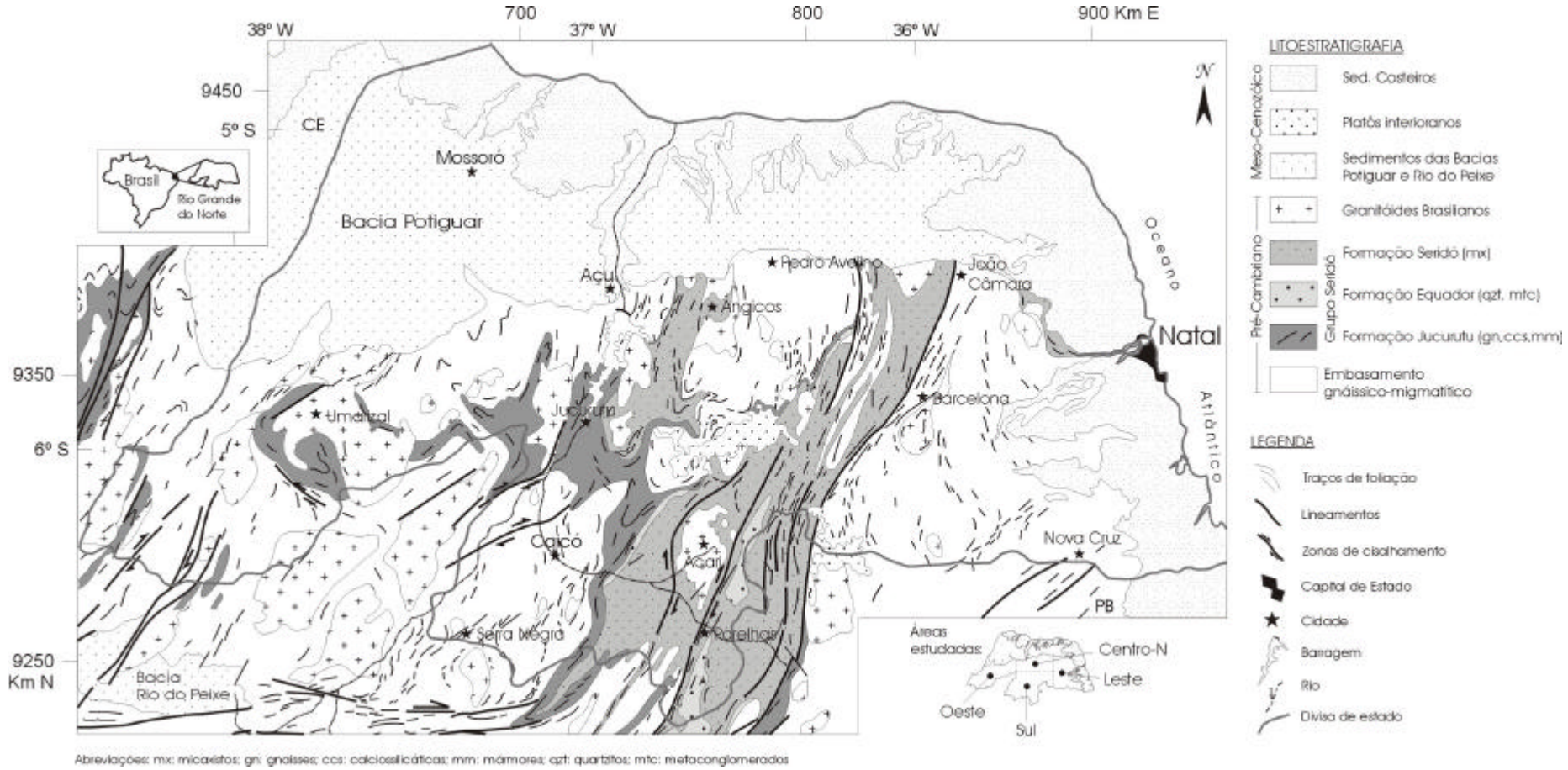


Figura 1.4. Mapa geológico simplificado do estado do RN (modificado de Archanjo, 1995 e DNPM, 1998).

Na porção oeste da Faixa Seridó (Maciço Rio Piranhas), os ortognaisses do embasamento foram definidos por Legrand et al. (1991b) como a Suíte Magmática de Caicó. São augen gnaisses e ortognaisses tonalíticos a granodioríticos localmente migmatizados ou milonitizados, dentre os quais, os augen gnaisses são considerados os membros mais diferenciados (Legrand et al., 1997). Dados geocronológicos obtidos em zircões e isócronas Rb-Sr nessas rochas mostram idades entre 2,25 e 2,12 Ga., distribuídas entre a cristalização e o pico metamórfico durante a orogênese Transamazônica (Legrand et al., 1991b; Dantas et al., 1991; Souza et al., 1993; Legrand et al., 1997). Na porção do embasamento localizada a leste da Faixa Seridó (Maciço São José de Campestre) os ortognaisses sofreram um evento de migmatização de maior importância e abrangência, caracterizando um embasamento tipicamente gnáissico-migmatítico. Essa região por sua vez, guarda segmentos bem mais antigos da crosta. Dados geocronológicos U-Pb e Sm-Nd definiram idades entre 3.45 e 2.7 Ga para o núcleo arqueano e entre 2.2 e 1.9 Ga. para as rochas paleoproterozóicas, sendo que as primeiras estão entre as rochas mais antigas da plataforma Sul-Americana (Dantas et al., 1996 e Dantas et al., 1997).

Durante a orogênese Brasiliana ocorreu a deposição seguida por deformação dos sedimentos do Grupo Seridó (Formações Jucurutu, Equador e Seridó, da base para o topo) e nova deformação das rochas do embasamento. Litologicamente a Formação Jucurutu é composta essencialmente por metassedimentos ricos em Ca-Fe-Mg: paragnaisses com variáveis quantidades de biotita, epídoto, hornblenda e muscovita, aos quais encontram-se intercaladas faixas de calciossilicáticas (às vezes mineralizadas em W), mármores, quartzitos impuros e formações ferríferas, além de metavulcânicas de composição básica a intermediária. Na Formação Equador encontram-se muscovita-quartzitos com quantidades variáveis de feldspato, turmalina, lepidolita e hematita e metaconglomerados polimíticos na base. No topo do pacote está a Formação Seridó, formada essencialmente por micaxistos feldspáticos a aluminosos às vezes com intercalações de quartzitos. Dependendo do grau metamórfico os micaxistos podem ser clorita-biotita-xistos, muscovita-biotita-xistos, granada-biotita-xistos ou ainda, nos casos de grau metamórfico mais elevado, micaxistos com porcentagens variáveis de estaurolita e/ou cordierita, sillimanita, andaluzita e raramente cianita. Dados geocronológicos recentes obtidos através de quimioestratigrafia de $\delta^{13}C$ e Sr nos mármores da Faixa Seridó (Van Schmus et al.,

2000 e Nascimento, 2002) restringem ao Neoproterozóico a sedimentação dessa cobertura supracrustal, o que teria acontecido entre dois intervalos possíveis: 640-570 ou 590-570 Ma. O pico do metamorfismo nessa seqüência, datado anteriormente por Figueiredo (1992) através de $^{40}Ar/^{39}Ar$ em micas e anfibólios, teria ocorrido a 544±3 Ma, concordante com os 550 Ma encontrados por Legrand et al. (1991) em uma datação U-Pb em zircões no plúton granítico de Acari.

O Ciclo Brasiliano produziu um extenso plutonismo em toda a Província Borborema, em muitos casos associado espacialmente a zonas de cisalhamento. Na região do Seridó está representado por uma seqüência que envolve desde granitos até membros máficos-ultramáficos, correspondendo a uma mistura entre magmas de composição ácida e básica, como tem sido evidenciado através de estudos tipológicos com zircão (Legrand e Duarte, 1988). Um grande volume de corpos pegmatíticos (homogêneos e heterogêneos mineralizados em Be, Li e Ta) também ocorre na região, representando a fase tardia do magmatismo brasiliano; bem como diques de aplito que cortam todas as unidades anteriormente descritas.

A orogênese brasiliana envolveu em estágios precoces uma tectônica tangencial, responsável pela implantação de uma foliação regional de baixo ângulo, evoluindo progressivamente para uma tectônica transcorrente, sendo que este último evento resultou no desenvolvimento de uma complexa rede de zonas de cisalhamento transcorrentes de escala geodinâmica continental (Caby, 1989; Neves et al., 1996; Corsini et al., 1991; Souza Neto e Legrand, 1993). Na região Seridó (RN-PB) a rede de zonas de cisalhamento consiste de duas principais direções de movimentação, E-W e NE-SW, em que o sistema de cisalhamentos de direção NE-SW, composto por numerosas zonas de cisalhamentos dextrais representadas pela Faixa de Dobramentos Seridó, convergem progressivamente para o sistema E-W dextral da zona de cisalhamento Patos, um sistema com centenas de kilômetros de extensão por mais de 20 Km de largura situado ao sul da Faixa Seridó (figura 1.4). A identificação de assembléias minerais metamórficas de alta temperatura e a ocorrência de fusão parcial indica condições de fácies anfibolito superior durante o desenvolvimento das zonas de cisalhamento (Caby et al., 1995), em muitos locais envolvendo o fluxo de grandes volumes de fluidos hidrotermais com potencial mineralizante em Au e W principalmente (Legrand et al., 2001; Luiz Silva, 2000). Legrand et al. (2001) sugere uma integração entre magmatismo, metamorfismo e

hidrotermalismo como processos atuantes na origem das mineralizações auríferas da região.

1.4.2. Eventos tectônicos recentes

A geologia meso-cenozóica é descrita neste trabalho pela sua importância no que concerne à reativação de estruturas tectônicas pré-Cambrianas, bem como a geração de novas estruturas através de atividades neotectônicas desenvolvidas desde o Plioceno na região, sendo responsáveis pela configuração atual das planícies costeiras e pelo forte controle de padrões de drenagem e da morfologia das aluviões (Bezerra et al., 2001). Falhamentos conjugados subverticais de direções predominantemente NE e NW formam padrões de drenagem retangulares, associados a lagoas e lagunas com bordas em ângulos retos. Escarpas também estão associadas a soerguimento e subsidência de blocos falhados, onde grabens e meio-grabens são preenchidos por dunas e terraços aluvionares. Na porção norte do estado do RN, sedimentos flúvio-deltáicos e marinhos de idade cedo-cretácica a terciária (Bacia Potiguar) foram sobrepostos às unidades pré-Cambrianas (figura 1.4) e posteriormente afetados por um tectonismo atuante desde o final do Cretáceo até o início do Terciário.

Os falhamentos de direção NE e NW são compatíveis com esforços compressionais E-W e estiramento N-S, implícitos na forma e direção de movimento da placa Sul-Americana desde o Plioceno (Ferreira et al., 1998).

Na região de contato entre o embasamento e as coberturas meso-cenozóicas ao norte do estado, tem sido registrado um importante nível de sismicidade ocorrendo dentro dos primeiros 12 Km da crosta superior (Ferreira et al., 1998). Os últimos eventos de maior magnitude se concentraram ao longo de uma faixa de 30 Km de comprimento com direção N40E (Falha de Samambaia, município de João Câmara, veja figura 1.4), atingindo até 5,1 m_b no ano de 1986.

1.5. O contexto fisiográfico regional

Em escala local a composição e evolução geoquímica da água subterrânea é função da geologia da área (as rochas e seus produtos de alteração, as coberturas sedimentares e as aluviões) mas também é resultado da interação entre vários outros fatores fisiográficos, como o clima, a morfologia do relevo e a vegetação. O

clima será tratado novamente no capítulo II, quando for abordado o assunto dos fatores salinizadores atuantes em escala regional.

O estado do RN faz parte da Bacia do Atlântico no seu trecho nordeste, fazendo parte de um sistema maior que corresponde à área de drenagem dos rios que deságuam no Oceano Atlântico, entre a foz do Rio São Francisco e a do Rio Tocantins. O resumo da fisiografia regional apresentado a seguir foi elaborado com base no Projeto RadamBrasil (MME, 1981) e em pesquisas na internet (Atlas Hidrológico do Brasil: ANEEL-SRH/MMA-IBAMA, 1999).

O estado do RN possui três regiões fisiográficas: Litoral, Agreste e Sertão (figura 1.5), sendo a maior parte coberta pela vegetação de caatinga, com presença de remanescentes de Mata Atlântica e mangue na área litorânea. No Litoral Oriental está inclusa uma faixa de 10 a 60 Km de largura no sentido N-S, com ocorrência de chuvas de 1000 a 1800 mm anuais distribuídas num período de 6 meses. Por sua vez, o Litoral Setentrional tem características climáticas semelhantes ao Sertão semi-árido. O Agreste é uma região intermediária entre o Litoral e o Sertão, com largura entre 60 e 80 Km e precipitações médias entre 600 e 800 mm/ano. E finalmente o Sertão ocupa cerca de 70% do território do estado e apresenta precipitações escassas e irregulares entre 400 e 600 mm anuais, distribuídas num período de três a quatro meses (Governo do Estado, et al., 2002).

1.5.1. Clima

Três tipos de clima ocorrem no estado: o tropical úmido, com chuvas de outono-inverno (As' do sistema de Köppen), o semi-árido (BSh) e o tropical semi-úmido (Aw'), com chuvas de outono. O clima tropical úmido ocorre na região litorânea oriental. Registra uma temperatura média de 24ºC, umidade relativa do ar em torno de 80% e uma pluviosidade média anual de 1000mm que diminui rapidamente da costa para o interior, passando a 600mm a apenas cinqüenta quilômetros do litoral. Para a distribuição espacial das chuvas veja a figura 2.6a.

O clima semi-árido domina praticamente todo o resto do estado, inclusive o litoral setentrional, dando lugar a uma costa bastante seca, sendo a única região litorânea do Brasil com clima semi-árido. Nessa região, a pluviosidade reduzida, os ventos secos e constantes e as temperaturas elevadas fazem do estado o maior extrator brasileiro de sal marinho, com 77 a 85% da produção nacional. No interior do estado, as temperaturas médias alcançam 26ºC, a umidade relativa do ar fica em

torno de 60% e a pluviosidade, inferior a 600mm (distribuída comumente de fevereiro a maio), é sujeita a grande irregularidade, deixando de ocorrer em alguns anos.

O clima tropical semi-úmido ocorre apenas no extremo oeste. Registra temperaturas médias também elevadas e chuvas outonais mais abundantes que na região semi-árida (em torno de 800mm anuais), sobretudo na região serrana, no sudoeste do estado.

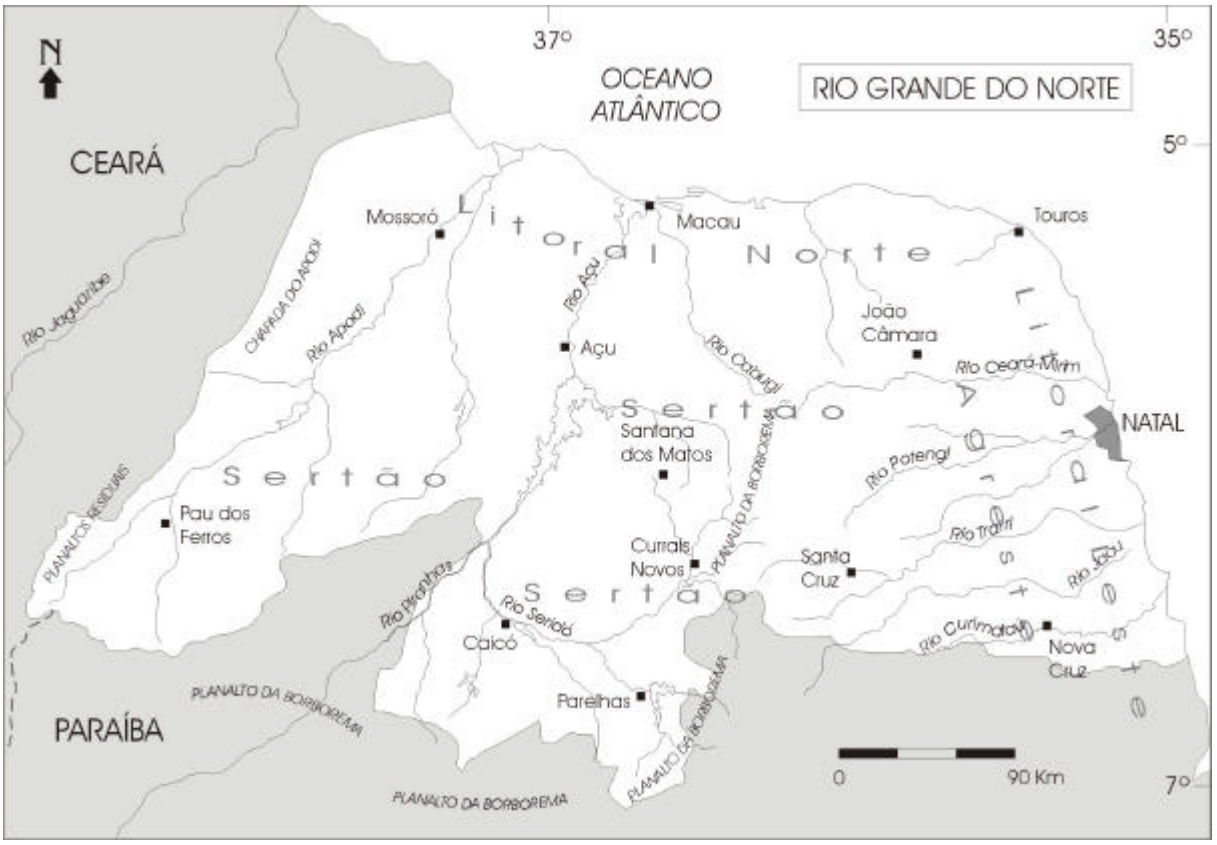


Figura 1.5. Mapa de drenagens mostrando as principais bacias hidrográficas do estado do RN, com os rios mais importantes. A hidrografia do estado pode ser dividida entre os rios que deságuam no litoral norte e os rios que deságuam no litoral oriental do estado. A maioria dos rios tem suas nascentes em terrenos cristalinos de clima semi-árido, possuindo cursos intermitentes. As bacias dos rios Piranhas-Açu e Apodi-Mossoró representam aproximadamente 64% da disponibilidade hídrica total do estado. Para a subdivisão em terrenos cristalinos e terrenos sedimentares (Tabuleiros) veja a figura 2.1.

1.5.2. Geomorfologia

Cerca de 83% do território estadual encontra-se abaixo de 300 m de altitude, sendo que a maior parte dele faz parte da Depressão Sertaneja, um domínio geomorfológico de caráter interplanáltico em cujo interior está modelada a rede de drenagem dos principais rios da bacia. Nesse domínio estão todas as áreas rebaixadas entre blocos pré-Cambrianos soerguidos, maciços graníticos e tabuleiros costeiros formados por sedimentos Meso-Cenozóicos. Os limites são: o Planalto da Borborema (limite com a Paraíba e centro-sul do estado do RN), a Chapada do Apodi (limite com o Ceará), os sedimentos costeiros do litoral oriental e os sedimentos da Bacia Potiguar no norte do estado (região dos Tabuleiros). As maiores cotas estão na extremidade setentrional do Planalto da Borborema, ao norte do município de Currais Novos, atingindo mais de 700m de altitude.

1.5.3. Aspectos pedológicos

Baseados no mapeamento do Projeto Radambrasil (MME, 1981), apresentaremos a distribuição dos tipos de solo no estado segundo o tipo de terreno – cristalino e sedimentar (tabuleiros). As definições para os tipos de solo foram retiradas de Curi et al. (1993).

Em terrenos cristalinos, sejam maciços graníticos ou nas regiões de depressão, o tipo de solo mais comum é o *solo litólico*, que é uma classe que agrupa solos rasos (< 50 cm até o substrato rochoso), em que o horizonte mineral superficial é pobre em carbono orgânico e muitas vezes está assentado diretamente sobre a rocha dura. Desenvolvem-se também os solonetzs solodizados, que apresentam as características dos solos litólicos mas são salinizados, com alto teor de sódio trocável. Nas depressões, observam-se *solos bruno não–cálcicos*, que são solos minerais não hidromórficos geralmente cascalhentos, apresentando um horizonte B de iluviação avermelhado sob um horizonte A superficial fraco, além de saturação por bases e atividade de argila altas.

Nos planaltos de topo plano com cobertura sedimentar os tipos de solos variam entre *podzólicos vermelho-amarelos a latossolos amarelos* espessos, tipicamente caulínicos, com baixa capacidade de troca catiônica e de constituintes solúveis. Nos terrenos sedimentares dos tabuleiros setentrionais da Bacia Potiguar, os principais tipos de solo identificados foram *cambissolos* (solos com horizonte B incipiente, não hidromórficos, com certo grau de desenvolvimento e alta fertilidade);

planossolos (solos com B textural argiloso sob um horizonte A bastante arenoso e feições associadas a uma disponibilidade maior de água), além de *latossolos amarelos e vermelho-amarelos e solos podzólicos vermelho-amarelos*. Menos comuns são os do tipo *rendzina* (desenvolvidos sobre solo calcáreo, apresentando horizonte A relativamente espesso e rico em matéria orgânica, com predominância de cátions divalentes) e os *solonchaks* (solos salinos formados em condições hidromórficas). Nos tabuleiros costeiros do litoral oriental, os principais tipos de solo identificados foram os *podzóis*, os *latossolos*, as *areias quartzosas* de origem eólica ou marinha e os *solos de mangues*.

1.5.4. Vegetação

A maior parte do estado, incluindo os tabuleiros do litoral norte, encontra-se distribuída em regiões de clima semi-árido, fazendo parte da região fitoecológica das Estepes (ou caatinga), que se apresenta sob forma arbórea aberta ou densa, geralmente de porte baixo. Sua distribuição se dá em todas as formas de relevo, com exceção das planícies flúvio-marinhas e dunas não fossilizadas.

Ao longo do litoral oriental em uma estreita faixa continua, encontramos as Áreas de Formações Pioneiras, que são representadas pela vegetação arbórea dos mangues e herbácea de influência marinha, bem como as áreas de contato Savana-Estepe. No sudeste do estado observam-se manchas de floresta tropical (resquícios de Mata Atlântica), que são a extremidade setentrional da chamada Zona da Mata nordestina.

Entre o litoral de clima tropical e o sertão de clima semi-árido, está o Agreste (denominada de região leste, nesta tese), que apresenta uma composição mista em função da transição entre os dois tipos de clima.

De modo geral a vegetação encontra-se bastante devastada, o que acarreta conseqüências como rebaixamento do lençol freático, aumento da salinidade das águas e do solo, aumento de processos erosivos e assoreamento dos rios a açudes, aumento de pragas nocivas à agricultura, empobrecimento dos solos e baixa produtividade.

1.5.5. Hidrografia

A rede hidrográfica do estado do RN pode ser dividida entre os rios que deságuam no litoral setentrional e os que deságuam no litoral oriental. Na grande

maioria, os rios têm suas cabeceiras em terrenos cristalinos, onde predomina um relevo plano a ondulado, vegetação escassa e xerófila (caatinga), baixos índices pluviométricos e má distribuição temporal, sendo portanto, rios de regime torrencial e de curso intermitente. A perenização parcial ou total de alguns rios vem sendo possível devido a obras de barragem, como no Rio Piranhas-Açu, perenizado em todo o território do estado (Governo do Estado et al., 2002).

Fazem parte do sistema que deságua no litoral norte, as bacias dos Rios Piranhas-Açu e Apodi-Mossoró, cujas nascentes localizam-se no Planalto da Borborema, em planaltos residuais e na Chapada do Apodi, localizados a sul, sudoeste e noroeste do estado, respectivamente (figura 1.5). Essas duas bacias representam 64% da disponibilidade hídrica total do estado (Governo do Estado et al., 2002). Bacias hidrográficas de pequena extensão localizadas no extremo NNE têm nascentes em pequenas elevações como o Pico do Cabugi.

Por outro lado, muitos rios que deságuam no litoral oriental do estado estão submetidos a uma distribuição menos irregular das precipitações, inerente ao clima semi-úmido da região leste do estado e por isso, têm seu curso final perene. Fazem parte desse sistema as bacias dos Rios Ceará-Mirim, Potengi, Trairi, Jacu e Curimataú, cujas nascentes localizam-se na encosta oriental do Planalto da Borborema (figura 1.5).

A diferença básica entre esses dois sistemas em terrenos cristalinos é que o primeiro sofre influência do clima semi-árido, mas tem suas nascentes localizadas em planaltos cujo regime pluviométrico médio anual fica entre 800 e 1000 mm, enquanto que o segundo têm suas nascentes localizadas em regiões de clima semi-árido, com média anual de chuvas entre 400 e 600 mm, mas seus cursos estão condicionados a um regime de transição entre tropical e semi-árido. Esses são fatos que vão exercer um papel de extrema importância na questão da salinidade dos mananciais de superfície e de água subterrânea, assunto que será detalhado no capítulo II desta tese.

Os açudes ou barragens, que constituem uma feição marcante no semi-árido nordestino, serão tratados mais adiante, como um fator que também exerce seu papel na salinização dos aqüíferos fissurais (capítulos II e IV desta tese).

Capítulo II

Água subterrânea em aqüíferos fissurais do estado do Rio Grande do Norte (NE do Brasil): uma análise do processo de salinização em escala regional e local

2.1. Apresentação da área estudada

A água subterrânea em terrenos cristalinos no estado de RN está presente em litologias pré-cambrianas (figura 1.4) que incluem em ordem geocronológica: (i) um embasamento formado por ortognaisses migmatíticos de idade paleoproterozóica que apresentam núcleos arqueanos (região leste do estado) e augen gnaisses e ortognaisses graníticos a granodioríticos localmente migmatizados ou milonitizados (outras regiões) de idade paleoproterozóica; (ii) um grupo de rochas supracrustais composto por micaxistos, gnaisses, mármores, calciossilicáticas, quartzitos e metaconglomerados depositados e deformados durante o Neoproterozóico e (iii) granitóides e pegmatitos intrusivos em todas as unidades descritas. Para uma geologia mais detalhada, veja o capítulo I.

Essas rochas apresentam em geral dois planos de foliação, um mais marcante, de boa penetratividade e um outro mais antigo, de menor expressão. No embasamento, a foliação dominante apresenta-se em geral com mergulhos suaves, enquanto nos micaxistos a foliação principal é sub-vertical e dobra uma foliação mais antiga. A direção geral dos planos de foliação e dos cisalhamentos transcorrentes é NNE, encurvando-se para E-W à medida que se aproxima do Lineamento Patos, no estado da Paraíba (figura 1.4).

A nossa pesquisa é focalizada somente nos aqüíferos de terrenos cristalinos, relacionados à geologia do Pré-cambriano, embora muitos poços, quase sempre localizado em leitos de rios e riachos, cortem de 2 a 5m (em média) de manto de intemperismo e aluviões.

2.2. Métodos

As características hidrogeoquímicas e os processos que contribuem para a salinização dos aqüíferos foram estudados através da análise dos seus parâmetros físico-químicos básicos. O pH e a condutividade foram medidos em laboratório. Cl^-, NO_3^- e $SO_4^=$ foram analisados por cromatografia de íons e HCO_3^- por titulação

potenciométrica. A concentração de cátions foi medida através fotometria de chama (Na^+ e K^+) e volumetria (Ca^{++} e Mg^{++}). O resíduo de evaporação foi obtido pelo aquecimento das amostras a 105ºC.

Neste trabalho foram utilizados 931 dados de resíduo seco, entre dados da Secretaria de Recursos Hídricos do RN de poços perfurados de 1997 a 2001 e dados compilados por Costa (1986), de poços perfurados de 1981 a 1985 (figura 2.1). Porém, destes 931 poços, somente 350 têm análise química completa. Os resultados estão expostos no apêndice I.

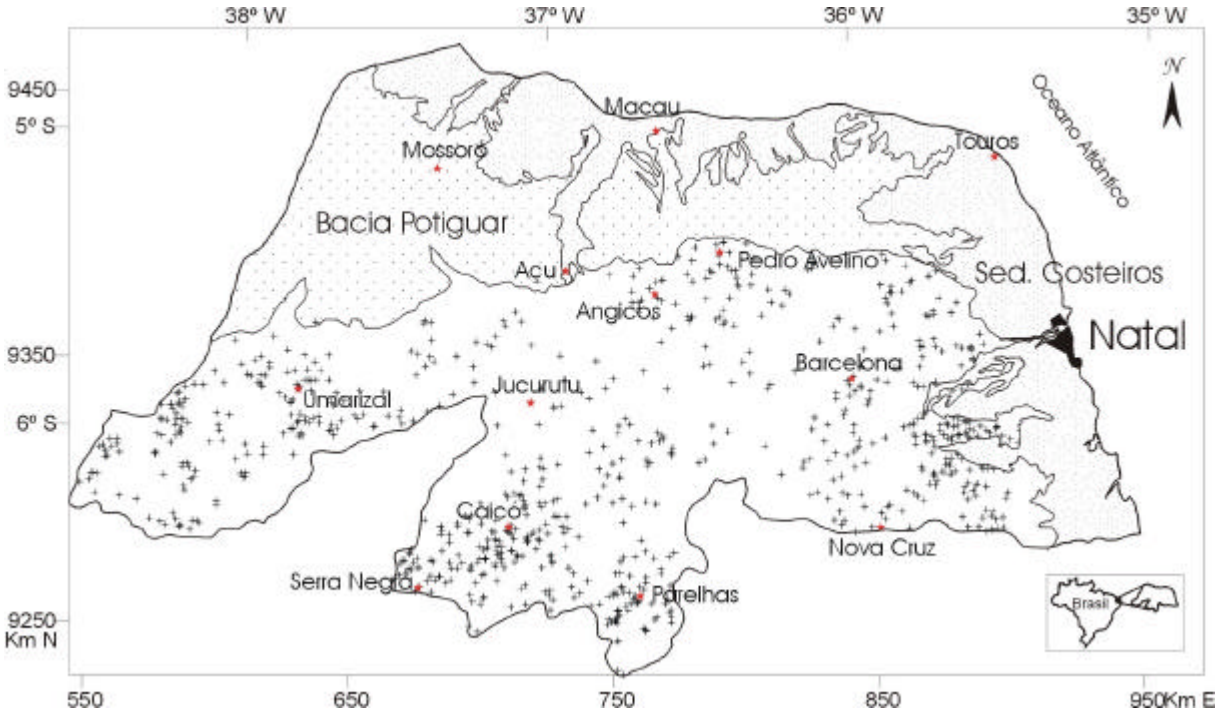


Figura 2.1. Mapa de distribuição dos poços perfurados em terrenos cristalinos no estado do RN nos períodos de 1981 a 1985 e de 1997 a 2001 pela Secretaria de Recursos Hídricos do estado.

Para o cálculo da capacidade de troca catiônica do material do fundo do açude, 10 g da amostra foram tratados com acetato de amônia (CH_3COONH_4) a 1N e pH 7.0; sendo lavada e filtrada sucessivas vezes e finalmente diluída para análise química da solução produzida. A metodologia para análise dos cátions em solução foi a mesma daquela utilizada para as águas subterrânea e superficial, descrita anteriormente. Uma outra alíquota da amostra foi retirada e pesada para análise mineralógica e das frações granulométricas. Após ter sido removida toda a matéria orgânica utilizando H_2O_2 e NaOH, a amostra lavada e seca foi tratada com HCl para

remoção de carbonatos. Finalmente, após nova lavagem e secagem seguiu-se a análise granulométrica por difratometria a laser e a preparação de lâminas de argilominerais para análise por difratometria de R-X. Para a tomada da granulometria foi utilizado o analisador de partículas Cilas 1180L, que usa água destilada como meio suspensor a uma temperatura de cerca de 23,0ºC. Todos os procedimentos para tratamento das amostras foram realizados no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geologia da UFRN. As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo, Água e Plantas da EMPARN (Empresa de Pesquisas Agropecuárias do RN) e as análises para identificação de argilas foram realizadas no Laboratório de Difratometria de R-X do Departamento de Química da UFRN.

2.3. Hidrogeologia

2.3.1. Elementos de recarga e infiltração

A princípio, as fontes potenciais de recarga desses aqüíferos são a infiltração de águas superficiais de açudes e riachos e da precipitação através de fraturas e planos de foliação (este último caso muito mais no caso dos micaxistos). Mas por causa do clima semi-árido, pequena recarga é esperada como resultado de infiltração da precipitação direta. Trabalhos recentes que utilizaram metodologias de sensoriamento remoto e geologia de superfície (Coriolano, 2002) mostraram que os elementos estruturais responsáveis pela maior parte da infiltração de água superficial na região oriental do estado de RN são jogos de fraturas verticais a subverticais de direção NW-SE e NE-SW. Na região sul, fraturas E-W (±20º) que agem como juntas de extensão têm um potencial hidrológico mais alto que aquelas de direção de N-S, que tendem a ser preenchidas (Silva & Jardim de Sá, 2000). De modo geral, os poços perfurados segundo linhas tectônicas de direção E-W (±20º), NE ou NW, ainda apresentam bons rendimentos mesmo após quase 20 anos de exploração; por outro lado, os poços secos ou de baixa vazão foram locados ou segundo estruturas N-S (±20º), que tendem a ser fechadas, ou em locais menos fraturados.

Os planos mais favoráveis à infiltração são os planos estruturais predominantes na região, representados por grandes zonas de cisalhamento de dimensões continentais: o sistema E-W e NE-SW, que pode se apresentar

conjugado a planos NW-SE. As redes de drenagem são controladas por esses sistemas de fraturas, apresentando padrão dendrítico a retangular dendrítico (esse último sendo mais comum em terrenos de micaxistos). Em nossas visitas ao campo, observamos que em geral, os micaxistos são litologias mais favoráveis à infiltração, comumente apresentando foliações subverticais a verticais e planos dissolvidos pelo processo de alteração. Nos ortognaisses, fraturas de alívio paralelas à foliação são comuns e favorecem a infiltração quando conectadas a fraturas verticais (figura 2.2).

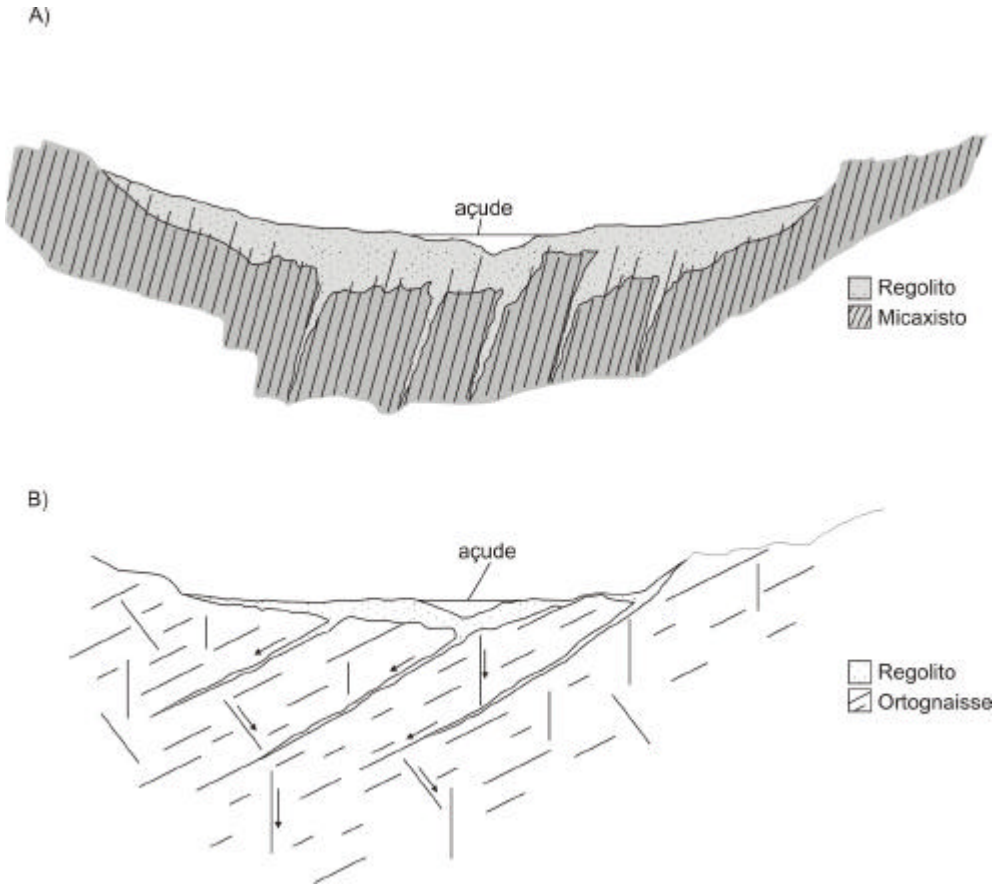


Figura 2.2. (A) seção-tipo em micaxisto e (B) seção-tipo em ortognaisse. Os micaxistos são litologias mais favoráveis à infiltração, com foliação geralmente subvertical e planos dissolvidos pelo processo de alteração. Nos ortognaisses, fraturas de alívio paralelas à foliação são comuns e quando conectadas a fraturas verticais favorecem a infiltração da água superficial.

2.3.2. Materiais geológicos em contato com a água

A maioria dos poços em terrenos cristalinos tem uma relativa contribuição sedimentar relacionada seja ao manto de intemperismo ou às lentes de material argiloso no fundo dos açudes, seja aos sedimentos de aluvião. É incomum

encontrar poços perfurados diretamente sobre rocha fresca. Nos riachos o pacote de aluviões tem espessura de 2 a 5 m. O manto de intemperismo nas regiões semi-áridas tem de 0.5 a 2.0 m de espessura em geral, enquanto na região leste, sob influência de clima subtropical, tem cerca de 5 m em média. Basicamente três grupos de material reagem com os tipos de água estudados: mantos de alteração, sedimentos lamosos de fundo de açude e sedimentos de aluvião, dos quais serão descritos os dois primeiros.

Rocha primária e produtos de alteração

Ortognaisses, migmatitos, granitos e micaxistos quartzo-feldspáticos são as litologias dominantes. Nas três primeiras a mineralogia essencial é formada por quartzo, microclina, plagioclásio e biotita ± hornblenda. Como acessórios encontra-se com maior freqüência ilmenita, magnetita, titanita, zircão e apatita. Fora dos cisalhamentos a foliação principal tem mergulho entre 30 e 40º e há baixa densidade de fraturas.

Os micaxistos são formados essencialmente por biotita, quartzo, plagioclásio e ocasionalmente granada, mas em zonas onde o cisalhamento atingiu temperaturas mais elevadas (metamorfismo em fácies anfibolito) ou nos contatos com rochas intrusivas, como nas vizinhanças do batólito granítico de Acari (região sul do estado) podem ocorrer cordierita, andaluzita, estaurolita ou sillimanita em porcentagens variáveis. A foliação principal sub-vertical é na maioria das vezes aberta por causa da dissolução da biotita e a densidade de fraturas é maior que nos ortognaisses, tornando-se rochas mais favoráveis à infiltração.

Os minerais neogênicos mais freqüentemente identificados num primeiro estágio de alteração são clorita e sericita (provenientes da alteração de biotitas e K-feldspatos) e num estágio mais avançado, ilita e caolinita em proporções equivalentes. As argilas foram identificadas através da análise em difratômetro de RX dos solos, em perfis utilizados para análise do balanço de massa dos processos de alteração, na região sul do estado (capítulo III).

Sedimentos de fundo de açude

Uma amostra de assoalho de açude (região de Parelhas, 55 Km a SE de Caicó) foi coletada na época seca para identificação mineralógica e granulométrica e análise da sua capacidade de troca catiônica. O material seco é altamente

compactado e apresenta relativa dificuldade para desagregação. É composto por cerca de 20.5% de matéria orgânica e 79.5% de sedimentos terrígenos, dos quais 1.69% correspondem à fração < 2µ, 63.97% à fração entre 2 e 20µ e 34.34% à fração > 20µ até o máximo de 112µ. Na fração argila foram identificados ilita > caulinita > hidrobiotita > caulinita-montmorilonita (veja o difratograma no item 7 - *argilominerais*). A hidrobiotita é de fato o principal produto de alteração das biotitas (ver capitulo III) e é de fato bastante abundante, sobretudo em regiões de micaxistos. Como o mineral é mimético da própria biotita, ele guarda praticamente o tamanho do mineral primário, e em conseqüência disso, se concentra nas frações granulométricas superiores a 2 µ. Por esta razão a análise de difração de R-X da fração argilosa (inferior a 2 µ) evidencia pouco a presença da hidrobiotita nos sedimentos. A capacidade de troca catiônica calculada para o material bruto atacado com acetato de amônia foi de cerca de 29.29 meq/100g, valor que corresponde não somente aos tipos de argilas encontrados, mas também à considerável quantidade de matéria orgânica contida na amostra.

2.4. Regimes climáticos

O clima e a proximidade de costa são fatores de extrema importância no processo de salinização, determinando as condições de precipitação e recarga. O clima semi-árido é caracterizado por um período de precipitação reduzido e irregular (tabela 2.1) que acontece preferencialmente de fevereiro a maio (outono), relativamente baixa umidade relativa do ar (em média 60%) e elevadas taxas de incidência solar (2800 a 3500 horas de sol/ano) e evaporação (2000 a 3000 mm/ano) (MME-Projeto RadamBrasil, 1981), fatores responsáveis por uma perda anual de aproximadamente 2500 mm de lâmina d'água acumulada na superfície (CPRM, 2000). Topografia plana, vegetação xerofítica e solos pedregosos e pouco desenvolvidos são as características mais marcantes impostas por esse tipo de clima. Os riachos permanecem secos na maior parte do ano e somente açudes de grande porte retêm água durante mais tempo. Localmente há registros de municípios com precipitação média anual abaixo de 100 mm/ano nos períodos de seca rigorosa (São Tomé). Dentre as quatro regiões consideradas, três estão inseridas neste contexto climático: o centro-norte, o sul e o oeste do estado.

A região leste por outro lado, recebe uma grande influência da costa, possuindo um micro-clima de transição entre tropical úmido e semi-árido, mais

ameno que nas outras regiões (tabela 2.1). Também são distinguidas duas estações, uma seca e outra chuvosa, mas neste caso as chuvas se estendem até o mês de julho. Os solos são mais desenvolvidos e a presença de riachos com água o ano inteiro é mais comum.

Outras características climáticas e a relação entre clima e aspectos pedológicos são apresentadas no capítulo I.

Tabela 2.1. Características climáticas das regiões estudadas (modificada de Costa, 1986)

Região	micro-clima	precipitação média anual (mm)	excedente hídrico anual (mm)	umidade relativa do ar (%)
Leste	tropical / semi-árido (*)	650-1050	0-100	70-80
Oeste	semi-árido	650-950	0	50-70
Sul	semi-árido	550-750	0	50-70
Centro-Norte	semi-árido	400-600	0	50-70

(*) micro-clima de transição - Região Agreste

2.5. Hidroquímica

Nos aqüíferos fissurais do estado do RN foram identificados dois grupos principais de águas: um grupo predominantemente Na-Cl, com Ca^{++} e Mg^{++} em concentrações secundárias, característico das regiões centro-norte e leste e outro grupo com composição mais variável, em que por vezes o HCO_3^- predomina sobre o Cl^- e os cátions divalentes (Ca^{++} e Mg^{++}) aumentam de importância, presente somente nas regiões sul e oeste.

O resíduo seco e a concentração em Cl^- são os parâmetros que melhor caracterizam estas águas: valores elevados no centro-norte e leste e valores intermediários no interior do estado (figuras 2.3 e 2.4). Os diferentes tipo de sais dissolvidos na água também são um parâmetro interessante para se diferenciar as águas nas diferentes regiões. Por exemplo, em relação à molalidade de NaCl, dos sais dissolvidos nas águas do embasamento na região centro-norte, em média 82% é halita, segundo os cálculos do *Aquachem* (Calmbach, 1998). Na região sul, onde a salinidade é menor, esse valor cai para 65%. Onde a quantidade de NaCl é menor os sais de Ca^{++} e Mg^{++} têm mais importância: a quantidade de dolomita dissolvida nas águas sobe de 10% no embasamento da região centro-norte para 20% no

embasamento da região sul (tabela 2.2). Além disso, nas regiões de menor salinidade a concentração de HCO_3^- na água é suficiente para equilibrar uma quantidade extra de Ca^{++}, formando calcita, ao passo que nas regiões de salinidade elevada a calcita é um mineral normativo raro. Onde há teores menores de carbonatos dissolvidos (região centro-norte) provavelmente já houve um controle da química da água pela precipitação de calcita ou dolomita nas águas superficiais, já que a constante de dissolução desses minerais é muito pequena em relação aos outros sais dissolvidos. De fato, nessa região, onde o clima é o mais seco e quente do estado, a evaporação é intensa.

De um modo geral, as rochas supracrustais em relação ao embasamento parecem conter águas mais salinizadas em termos de NaCl e portanto, com menor concentração em sais de Ca^{++} e Mg^{++}.

Os diagramas de Piper (figura 2.5) e a tabela 2.3 evidenciam a variabilidade nos tipos de água em função da região e da litologia predominante.

Tabela 2.2. Média dos sais dissolvidos na água subterrânea segundo a região e o tipo de litologia (cálculos realizados no programa Aquachem - Calmbach, 1999).

Região	Litologia	minerais dissolvidos (% média da molalidade total)				
		halita NaCl	silvita KCl	anidrita $CaSO_4$	dolomita $CaMg(CO_3)_2$	calcita $CaCO_3$
Centro-norte	embasamento	81.64	2.13	5.71	10.48	0.05
	supracrustais	83.14	3.64	3.61	9.61	0.00
Leste	embasamento	78.28	5.12	2.10	14.48	0.02
Sul	embasamento	64.68	5.96	6.95	20.13	2.28
	supracrustais	79.90	4.04	3.18	12.17	0.71
Oeste	embasamento	66.44	4.68	2.30	20.82	5.76
	graníticas alcalinas	59.79	7.74	2.85	16.57	13.04

2.5.1. Região centro-norte

O centro-norte e o leste do estado são as regiões que possuem os aqüíferos mais salinizados. Na^+ e Cl^- são os íons dominantes, independentemente da litologia. A razão Cl/HCO_3 é a segunda mais alta de todas as regiões: 12.20 (tabela 2.3). Um poço forneceu água com 36.7 g/l de resíduo seco, dos quais 70% é NaCl. Não há relação clara entre o tipo de água e a litologia no diagrama de Piper (figura 2.5), mas a tabela 2.3 mostra que as águas de gnaisses são ligeiramente mais enriquecidas em Ca^{++}, Mg^{++} e HCO_3^- que as de terrenos xistosos.

A maior abundância dos teores de resíduo seco das águas dos aqüíferos da região centro-norte se concentram nas classes de 1000 a 2000 mg/l, mostrando um decréscimo regular até a classe de 16000 mg/l (figura 2.3). Só foi verificado um poço que foge desta distribuição regular e apresenta um teor totalmente anormal, superior a 36000 mg/l. Há menos de 11,6% de poços com água considerada doce (abaixo de 1000mg/l) de resíduo seco. A distribuição dos teores de Cl^- é mais irregular (figura 2.4).

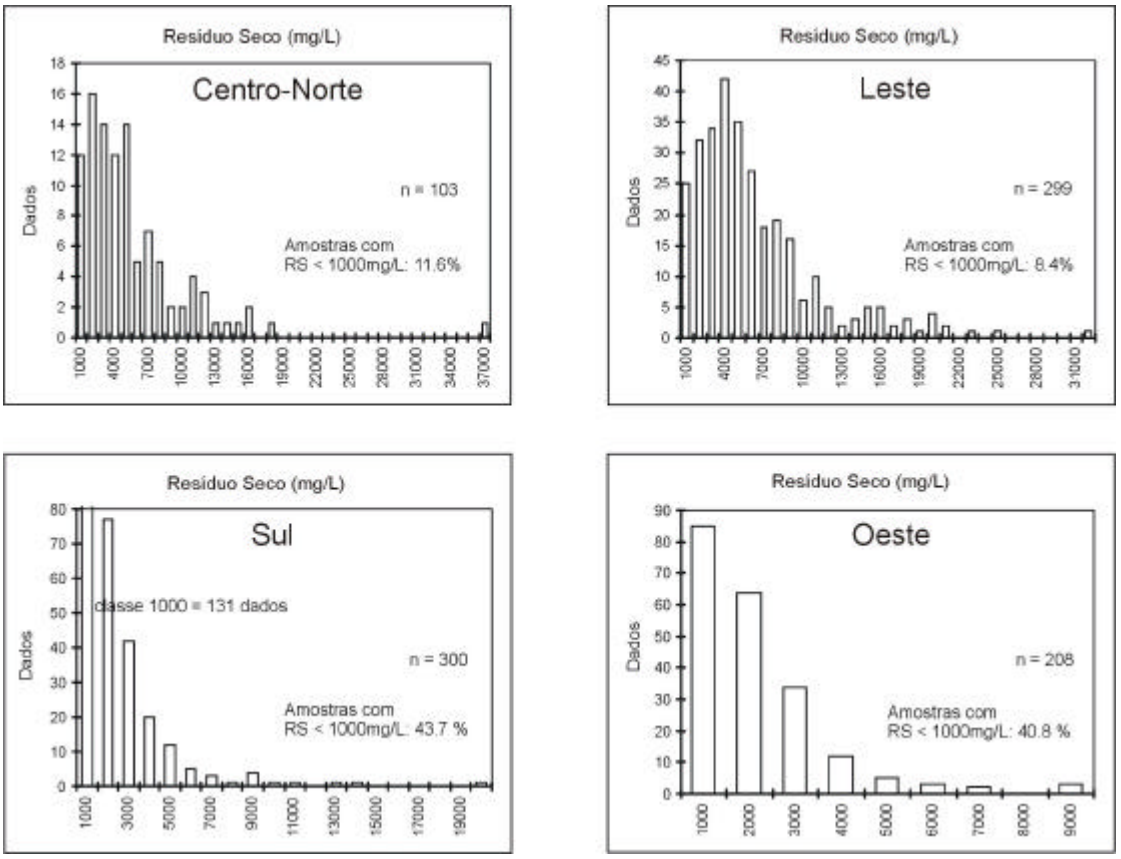


Figura 2.3. Histogramas para a concentração de resíduo seco (em mg/l) das águas dos aqüíferos fissurais das regiões estudadas. As regiões centro-norte e leste são as mais salinizadas, com menos de 12% de suas águas dentro do limite considerado próprio para consumo humano (1000 mg/l). Construído a partir de dados de análises químicas da Secretaria de Recursos Hídricos do RN (poços perfurados entre 1997 e 2001) e compilados de Costa (1986) (poços perfurados entre 1981 e 1985).

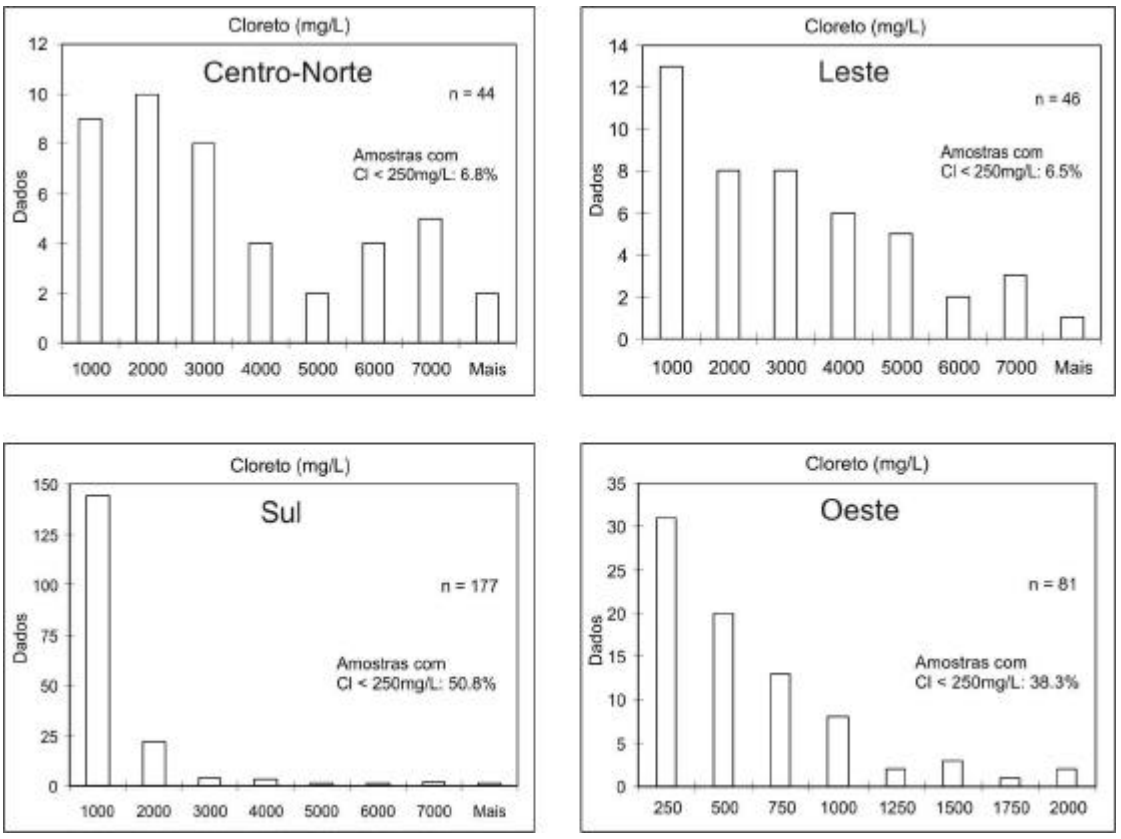


Figura 2.4. Histogramas para a concentração de cloreto (em mg/l) das águas dos aqüíferos fissurais das regiões estudadas. As regiões centro-norte e leste são as mais salinizadas, com menos de 7% de suas águas dentro do limite considerado próprio para consumo humano (250 mg/l). Construído a partir de dados de análises químicas da Secretaria de Recursos Hídricos do RN (poços perfurados entre 1997 e 2001).

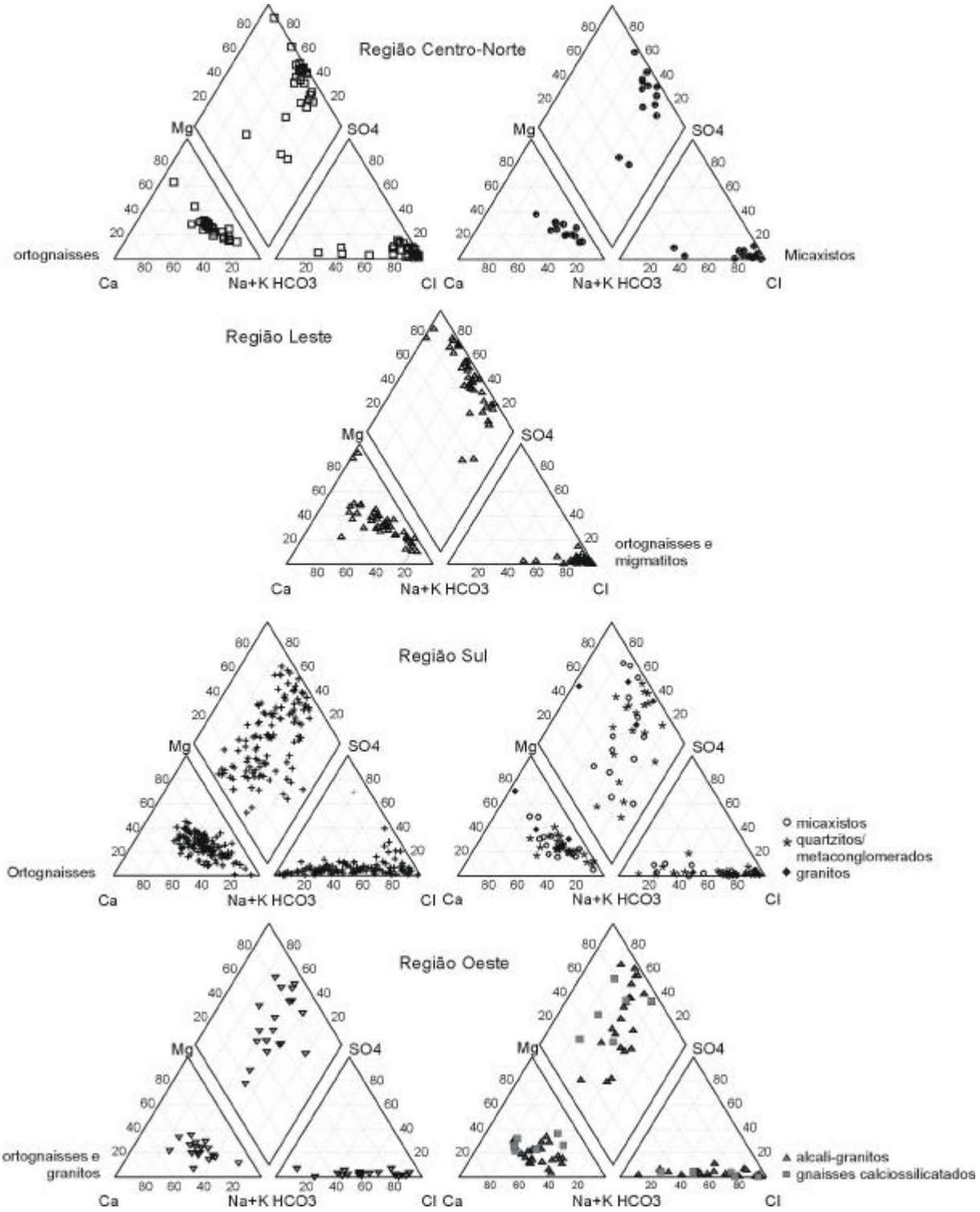


Figura 2.5. Diagramas de Piper expressando a variabilidade nos tipos de água encontrados em cada região, por litologia. As águas nas regiões mais salinizadas (centro-norte e leste) são tipicamente sódico-cloretadas com concentrações secundárias de Ca^{++} e Mg^{++}, independente da litologia. Nas regiões sul e oeste a diferença mais marcante é o espalhamento de pontos ao longo do eixo HCO_3-Cl, com maior abundância de águas bicarbonatadas na região sul.

Tabela 2.3. Variabilidade nas razões iônicas da água (em mg/l) segundo a região e o tipo de litologia. O fato das razões serem relativas às concentrações em peso não influi na análise comparativa.

Região	Litologia	Na/Ca	Na/K	Mg/Ca	Na/Cl	K/Cl	SO_4/Cl	Cl/HCO_3	HCO_3/SO_4
Centro-Norte	ortognaisses	4.06	36.69	0.82	0.57	0.03	0.14	12.20	3.30
	micaxistos	5.43	22.41	1.06	0.56	0.04	0.09	7.19	8.64
Sul	ortognaisses	2.98	16.73	0.63	1.14	0.12	0.25	1.97	29.21
	micaxistos	5.25	24.73	3.01	1.04	0.08	0.41	3.22	11.55
	quartzitos	7.18	24.81	1.19	0.87	0.06	0.12	3.75	15.09
	granitos	7.65	21.56	1.37	1.69	0.06	0.09	3.67	22.90
Leste	ortognaisses	6.43	20.54	1.66	0.48	0.04	0.04	13.02	14.33
Oeste	ortognaisses	4.24	19.72	0.45	1.05	0.12	0.10	1.94	26.55
	plutônicas alcalinas	1.57	11.23	0.34	0.63	0.09	0.09	3.60	18.73
	gnaisses calciossil.	1.87	8.50	0.65	0.47	0.04	0.10	2.47	17.63
Água do mar(*)		26.40	27.79	3.18	0.56	0.02	0.15	135.57	0.05
Água da Chuva(**)		3.38	4.81	1.07	0.64	0.11	0.55	1.57	5.38

(*) Composição da água do mar: média a partir de Mason (1962) and Culkin (1965); *in*: Szikszay, 1985

(**) Composição da água da chuva: análises químicas realizadas neste trabalho

2.5.2. Região leste

É uma região formada essencialmente por gnaisses migmatíticos, onde as águas são cloretadas e freqüentemente com elevada salinidade. Os teores de Na+K são superiores aos de Ca+Mg, mas existem algumas anomalias em Mg^{++} (figura 2.5). Possui a mais elevada razão média Cl/HCO_3: 13.02 (tabela 2.3).

A maior freqüência de distribuição de salinidade se apresenta na faixa compreendida entre 3000 e 4000mg/l de resíduo seco e somente 8,4% dos poços produzem água doce (figura 2.3). O decréscimo da freqüência é regular até 14000 mg/l e em seguida existe uma série de poços com alta salinidade, podendo atingir até 31125 mg/l, mas que fogem da distribuição normal. Da mesma forma que na região centro-norte a distribuição das freqüências dos teores de Cl^- é irregular e também não mostra uma boa correlação com a distribuição das freqüências de resíduo seco (figura 2.4).

2.5.3. Região sul

O diagrama de Piper mostra grande variabilidade na concentração relativa de cátions e ânions (figura 2.5). Em águas de gnaisses há proporcionalmente mais HCO_3^- e $SO_4^=$, enquanto nos outros casos domina o Cl^-. As águas de micaxistos

são semelhantes às de quartzitos e metaconglomerados, com Cl^- > HCO_3^- e Na+K > Ca+Mg. Em gnaisses há proporcionalmente mais Ca^{++} (veja a tabela 2.3). Por outro lado, em águas de granitos os cátions mais abundantes são Mg^{++} e Na^{++}.

Um dos fatos que diferencia as regiões centro-sul e oeste das regiões leste e centro-norte é a presença freqüente de águas bicarbonatadas, independentemente da litologia. Na região sul (especialmente no município de Caicó) o $SO_4^=$ assume por vezes, proporções importantes na composição das águas, fato provavelmente relacionado ao intemperismo de sulfetos e sulfatos presentes na região em mineralizações auríferas de veios de quartzo ou de filões de barita, que ocorrem freqüentemente na região.

Nesta região o histograma de freqüência para os teores de resíduo seco apresenta uma curva regular que decresce até a classe de 9000 mg/l (figura 2.3). O maior número de dados se encontra na classe inferior a 1000mg/l. Neste caso, 43.7 % dos poços produzem água considerada doce. São raros os poços que não se enquadram nesta distribuição regular e podem apresentar salinidade ate 20000mg/l. Para esta região, a distribuição dos teores de Cl^- é paralela àquela de resíduo seco, evidenciando a excelente correlação entre essas duas variáveis (figura 2.4).

2.5.4. Região oeste

Novamente a diversificação litológica não determina grandes diferenças nas composições das águas (figura 2.5). Em todos os casos os cátions dominantes são Na+K e Ca^{++}, porém em áreas de gnaisses epidotíferos parece haver quantidades relativas maiores de Mg^{++} na água. Em todas as litologias há o mesmo comportamento em relação aos ânions: um espalhamento dos pontos ao longo do eixo Cl-HCO_3.

Também nesta região, o histograma para os teores de resíduo seco mostra uma curva que decresce regularmente até 6000mg/l, com o maior número de dados dentro da classe dos teores inferiores a 1000mg/l (40,8% dos dados) (figura 2.3). São raros os poços fora desta distribuição regular, podendo atingir até 9000mg/l. A exemplo da região sul, tem-se na região oeste uma excelente correlação entre a distribuição dos teores de resíduo seco e os teores de Cl^- (figura 2.4).

2.5.5. Discussão

Comparando os diagramas das figuras 2.3 e 2.4 podemos concluir que as

distribuições dos teores de resíduo seco e de Cl^- apresentam grande similaridade entre as regiões centro-norte e leste de um lado e as regiões sul e oeste do outro. No triângulo HCO_3-Cl-SO_4 dos diagramas de Piper (figura 2.5), os pontos representativos das águas das regiões centro-norte e leste se agrupam no vértice correspondente ao Cl^-, caracterizando o caráter cloretado dessas águas, ao passo que para as regiões sul e oeste, os pontos se distribuem ao longo do eixo HCO_3-Cl, com uma maior abundância de águas bicarbonatadas nos gnaisses da região sul.

Por outro lado, no triângulo Ca-Mg-(Na+K) dos diagramas de Piper (figura 2.5), os pontos representativos das águas das regiões centro-norte, leste e sul se concentram em uma nuvem de pontos que parte do vértice Na+K em direção ao segmento Ca-Mg do triângulo, traduzindo valores relativos similares para todas essas águas. Somente a concentração pode variar, mas variando com um mesmo fator para os três, o que poderia significar uma concentração por evaporação. Nessas regiões os pontos mostram uma evolução que traduz uma diminuição dos teores de Na+K, em detrimento do aumento de Ca^{++} e Mg^{++}, o último em maior proporção. Isto indica um comportamento oposto em relação a Na+K e Ca+Mg para essas regiões. Para a região oeste os pontos se apresentam de maneira diferente no triângulo dos cátions, não mostrando um comportamento evolutivo, já que a nuvem de pontos, localizada na parte central do triângulo não têm nenhuma ligação com os vértices, com exceção de um ponto, na região dos ortognaisses.

No losango dos diagramas de Piper, a distribuição dos pontos novamente evidencia a semelhança entres as águas das regiões centro-norte e leste de um lado e sul e oeste do outro. No primeiro grupo, os pontos que representam a química das águas evoluem a partir do vértice Ca+Mg+SO_4+Cl descendo ao longo do segmento SO_4+Cl para, depois de atingir valores entre 20 e 40 meq%, descer em direção ao vértice HCO_3+Na+K. Para as regiões sul e oeste os pontos não mostram tendência evolutiva, mas se espalham dentro de uma faixa que define um campo localizado na parte central do losango. A química das águas confirma as observações deduzidas da distribuição dos teores de resíduo seco, indicando a semelhança entre os aqüíferos da região centro-norte e leste por um lado e sul e oeste por outro. No caso da química, as águas dos micaxistos da região sul mostram maior similaridade com o comportamento do primeiro grupo (regiões centro-norte e leste).

As razões médias mostradas na tabela 2.3 mostram que a litologia nem sempre é um fator decisivo na composição das águas neste tipo de aqüífero. O

caso mais interessante para ilustrar isso é o dos micaxistos das regiões sul e centro-norte, cujas características composicionais são as mesmas e as águas possuem comportamentos diferentes, principalmente em relação às razões médias Cl/HCO_3 (3.22 e 7.19), HCO_3/SO_4 (11.55 e 8.64), Na/Cl (1.04 e 0.56) e à concentração média de resíduo seco, que é de 1910.02 mg/l nos micaxistos da região sul e de 5849.07 mg/l nos micaxistos da região centro-norte. A única semelhança entre as duas regiões é o clima. A relação entre clima e salinidade pode ser visualizada nos mapas de contorno para a precipitação e a salinidade (figura 2.6). Anomalias pontuais, que não correspondem à realidade da região, foram suprimidas do mapa. A região mais seca do estado (centro-norte) também é a que possui águas com maior salinidade, porém a região leste também tem aqüíferos excessivamente salinizados e possui o maior volume de precipitação anual do estado. Este assunto será discutido com mais detalhes no decorrer das discussões. Os mapas de contorno para cada região mostram mais detalhadamente como se comporta a salinidade (figuras 2.7 e 2.8), além de mostrarem uma distribuição mais exata, já que nesse caso elimina-se a interferência de regiões sem pontos, que aumentam as extrapolações durante a construção das curvas de isoteor.

2.5.6. Qualidade da água

Em geral, a qualidade de água subterrânea em aqüíferos fissurais no RN mostra-se em muitos casos abaixo dos níveis considerados apropriados para consumo humano e até mesmo animal. As águas das regiões leste e centro-norte apresentam salinidade média elevada (5774.37 mg/l e 5125.43 mg/l de resíduo seco, respectivamente); enquanto o sul e o oeste do estado apresentam águas com menor concentração média de sais (1872.60 mg/l e 1699.32 mg/l de resíduo seco, respectivamente). Para o resumo estatístico da variável resíduo seco por região, consulte a tabela 2.4.

A região sul, que apresenta a água subterrânea de melhor qualidade tem somente 43,7% das águas dentro dos padrões estabelecidos para consumo humano (máximo de 1000 mg/L para resíduo seco e 250 mg/L para Cl^-). Por outro lado, somente 8,4% das amostras de água analisadas estão dentro dos padrões para consumo humano em relação a resíduo seco e 6,5% em relação a Cl^- na região leste. Mas apesar de apresentarem comportamento tão diferente, as regiões supracitadas são litologicamente semelhantes, com terrenos de ortognaisses do

embasamento e terrenos de metassedimentos supracrustais, o que mostra que a salinidade da água subterrânea definitivamente não está ligada somente ao fator litologia.

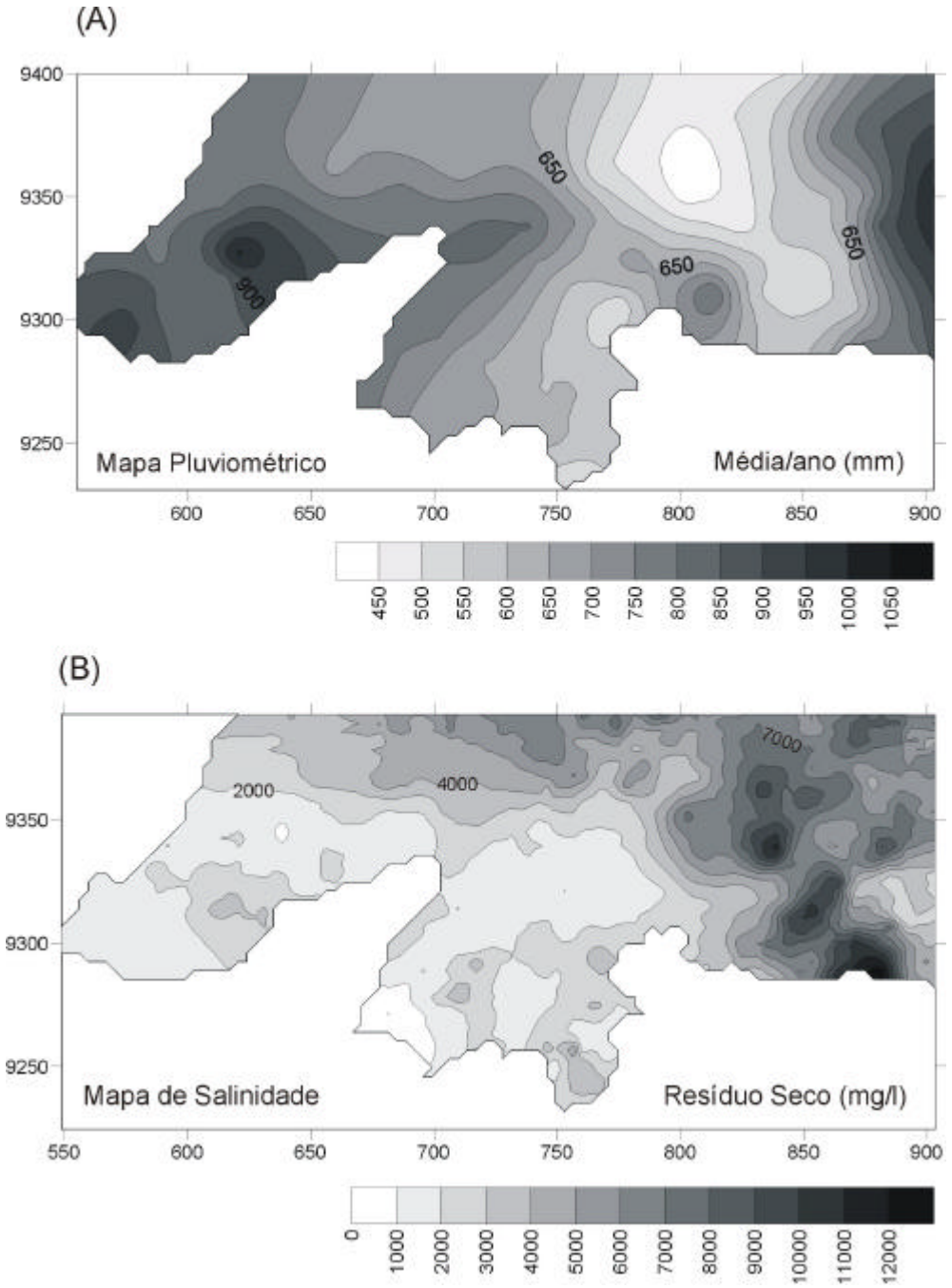


Figura 2.6. (A) Mapa pluviométrico das regiões de rochas cristalinas do estado do RN com as médias anuais (em mm), a partir de dados da EMPARN registrados nos últimos 80 anos; (B) Mapa de contornos para a salinidade (resíduo seco em mg/l) das águas de aqüíferos fissurais do estado do RN. A superposição dos mapas (A) e (B) mostra que em termos regionais, nem sempre salinidade elevada está relacionada a clima seco (veja a região leste). Além disso, valores elevados de salinidade podem estar relacionados a outros fatores que atuam localmente.

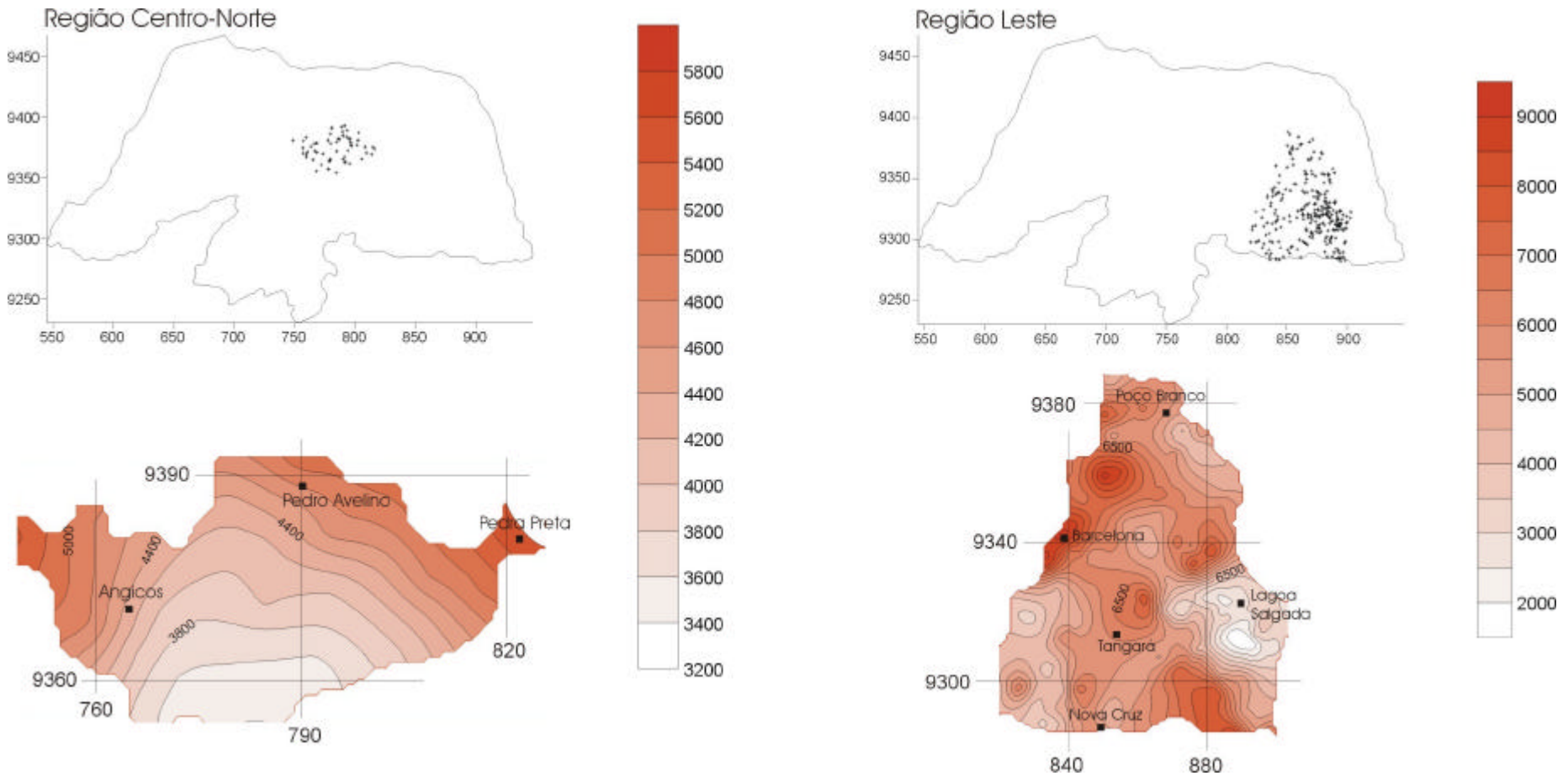


Figura 2.7. Mapa de contornos mostrando o comportamento espacial da salinidade da água nas regiões com aqüíferos fissurais mais salinizados – regiões centro-norte e leste – e a localização dos poços no estado. Os valores anômalos foram suprimidos.

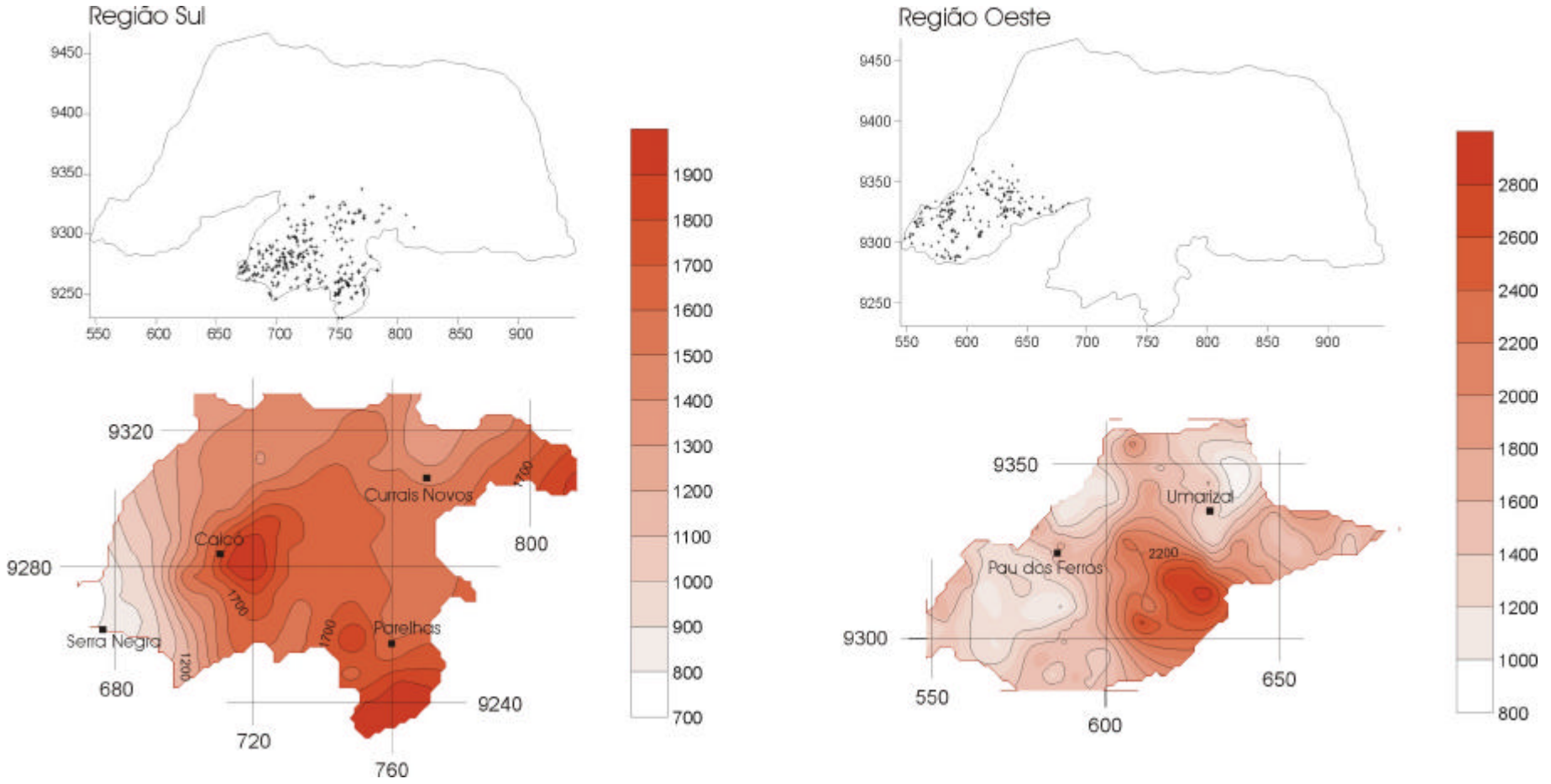


Figura 2.8. Mapa de contornos mostrando o comportamento espacial da salinidade da água nas regiões sul e oeste e a localização dos poços no estado. Os valores anômalos foram suprimidos.

Tabela 2.4. Resumo estatístico para a variável resíduo seco em cada região estudada.

	Região			
	Centro-Norte	Leste	Sul	Oeste
Média	5125.43	5774.37	1872.60	1699.32
Média sem valores anômalos (*)	4279.43	4818.47	1459.58	1493.27
Cerca superior (*)	13933.20	14886.30	4556.50	4643.60
Erro-padrão	495.76	279.60	121.88	101.36
Mediana	3899.40	4393.00	1156.20	1292.70
Desvio-padrão	5055.80	4818.66	2107.45	1461.83
Variância	25561087.00	23219495.35	4441330.24	2136950.82
Curtose	13.94	4.04	20.96	6.58
Assimetria	2.89	1.79	3.78	2.22
Mínimo	371.20	140.40	277.00	140.00
Máximo	36695.20	31125.20	19300.00	8688.80
Nível de confiança (95%)	983.22	550.27	239.85	199.83
Número de dados	104	297	299	208

(*) valores calculados a partir da metodologia estatística dos quartis, que calcula um limite para os dados considerados normais numa determinada população (cerca superior). Os valores que ultrapassam esse limite são considerados anômalos (outliers).

Entretanto é importante salientar que não é o valor elevado de resíduo seco que determina se a água é apropriada ou não para consumo, o que importa é o tipo de sal que predomina entre os sais dissolvidos na água. Existem águas minerais comercializadas em países europeus com teores de resíduo seco superiores a 3000 mg/l, mas cuja salinidade é formada essencialmente por bicarbonatos e sulfatos de Na, Ca e Mg, que conferem à água propriedades benéficas à saúde (perfazendo cerca de 80 meq % do total de sais dissolvidos nessas águas). Os teores de Cl^- nessas águas atingem no máximo 5 meq % do total de constituintes iônicos, contra 40 meq % em média, nas águas da região centro-norte deste trabalho. As águas estudadas nessa tese, de um modo geral têm como principal sal dissolvido o NaCl (na região centro-norte, 82% da molalidade total dos sais dissolvidos na água é halita), por isso, aqui se pode associar o teor de resíduo seco aos padrões limitantes para o consumo humano.

2.6. Processos de salinização

A salinização dos aqüíferos fissurais envolve uma gama de processos físico-químicos que acontecem durante um ciclo hidrológico completo, com a precipitação, a evaporação e a infiltração de parte da água no solo. Envolve também a interação com outras massas de água, especialmente os açudes, bem como a contribuição do

vapor d'água proveniente do oceano. E finalmente, a extensão da interação entre a água infiltrada, as aluviões, o solo e as rochas.

O papel do processo de alteração das rochas na origem dos sais presentes nos aqüíferos é um dos principais mecanismos salinizadores atuantes em escala localizada e será tratado detalhadamente no capítulo III.

2.6.1. A influência do clima e o fator geográfico (mecanismo de atuação em grande escala)

As regiões com concentrações maiores de Na^+ e Cl^- (centro-norte e leste) estão mais próximas da costa (figuras 2.6 e 2.7), mas o clima é um fator independente. Nem sempre a combinação entre falta de chuva e alta evapotranspiração potencial estão relacionadas com águas subterrâneas de alto teor salino, como é o caso da região sul, de clima semi-árido, mas onde se encontra o mais alto percentual de águas de baixa salinidade (figuras 2.6 e 2.8). A única região que apresenta excedente hídrico anual é a região leste, mostrando em compensação, aqüíferos excessivamente salinizados.

A proximidade do oceano parece ser um fator preponderante. As duas regiões com aqüíferos excessivamente salinizados (centro-norte e leste) são submetidas a regimes climáticos diferentes, mas possuem em comum a proximidade da costa, de 50 a 100 Km de distância, contra uma distância do litoral superior a 150 Km no caso das regiões sul e oeste (figura 2.1). Outros autores já mostraram a relação entre a diminuição dos teores de Cl na água da chuva com a distância da costa (Riehm, 1961, In: Szikszay, 1993 e Riehm & Quelmalz, 1959, In: Schoeller, 1962) (veja a tabela 2.5); veja também a página http://nadp.sws.uiuc.edu para um exemplo: o mapa de contorno da concentração de cloro na água da chuva nos Estados Unidos).

Por outro lado há também a relação entre taxa de evaporação e salinidade. Na região centro-norte, de clima árido, há muito mais evaporação que precipitação, de forma que os sais depositados no solo e no fundo dos açudes contribuem de forma importante para a salinização dos aqüíferos (assunto tratado de forma detalhada no capítulo IV).

Costa (1986) mostra a importância da localização das nascentes dos rios que drenam as bacias hidrográficas que abastecem os aqüíferos (veja também o item hidrografia no capítulo I). Enquanto os cursos d'água das bacias ocidentais são

originados ou no Planalto da Borborema (limite PB-RN) ou nas elevações orientais (limite RN-PB-CE), com pluviometria média anual entre 800 e 1000 mm, as nascentes das drenagens da região oriental são localizadas numa região de extrema aridez, com médias anuais de precipitação em torno de 400 mm e índices de evaporação sempre maiores que o volume d'água precipitado.

Cada região precisa ser analisada separadamente, mas o que é mais importante é a percepção de que existem fatores em grande escala e fatores que atuam em pequena escala ou até mesmo pontual, interferindo no processo de salinização de forma localizada.

Tabela 2.5. Concentração de cloreto na água da chuva em função da distância do mar (Szikszay, 1993)

Distância da costa (Km)		0.22	50	450	800	950	1250
Concentração em Cl (mg/l)	1	49.00	4.80	2.20	0.90	0.60	0.50
	2	37.60	4.52	2.00	0.88	0.65	0.28

(1) Riehm, 1961; (2) Riehm & Quelmlz, 1959; In Schoeller, 1962

2.6.2. Presença de sedimentos adjacentes

Alguns autores afirmam que rochas sedimentares adjacentes a terrenos cristalinos poderiam contribuir com águas de elevado teor salino (Michard et al., 1996; Yechieli et al., 1996). Na região estudada, as águas aprisionadas nos poros de rochas sedimentares poderiam estar sendo liberadas e infiltradas no embasamento através de fraturas, principalmente quando se sabe que existem atividades tectônicas recentes atuando sobre estas rochas nas regiões centro-norte e leste do estado. Entretanto, apesar de uma das diferenças entre as regiões mais salinizadas do estado (centro-norte e leste) e as outras regiões ser o contato com rochas sedimentares adjacentes associado a uma tectônica de reativação e abertura de falhas, não se pode relacionar esses fatores à elevada salinidade das águas nessas regiões, já que as drenagens fluem de oeste para leste. Dessa forma, os aqüíferos dessas regiões não seriam influenciados por estes fatores.

2.6.3. A influência dos açudes e a relação com a topografia do terreno

A qualidade da água que chega aos aqüíferos passa pela qualidade da água dos açudes. Os açudes de pequeno e médio porte, com volume entre 10.000 e 200.000 m^3, representam 80% de todos os corpos d'água superficial do nordeste do

Brasil. Eles visam o armazenamento de água para uso nos períodos de escassez, mas a construção indiscriminada e sem fundamentação técnica trouxe problemas de salinização e abastecimento. Segundo Molle & Cadier (1994), construídos em grande número desde o início do século, os açudes representam uma feição marcante na paisagem do interior do nordeste e estima-se que haja atualmente cerca de 70.000 reservatórios espalhados por toda a região. Mapas da SUDENE para a região sul do estado (editados em 1968) mostram uma média de 5 açudes de pequeno a médio porte por quadrícula de 25 Km^2.

Ainda segundo esses autores, os principais fatores que deveriam ser levados em conta antes da construção de um açude seriam o seu correto dimensionamento (forma e profundidade) levando em conta os níveis elevados de evaporação (estima-se que 40% da água acumulada nos açudes sejam perdidos devido a isso) e o tipo de solo da região, que pode inviabilizar o uso ou inutilizar a água de um açude por longo tempo. Acrescentamos ainda um outro fator a ser levado em conta antes do dimensionamento de um açude – a topografia da região – que influenciará na sua razão superfície/volume, exercendo um importante papel na quantidade de água perdida por evaporação e conseqüentemente na quantidade de sais liberados para os aqüíferos.

Além da perda de água por evaporação, há a perda por infiltração. Muitos dos pequenos açudes durante a época de estiagem podem ficar completamente secos; e considerando o pouco uso da água, seja para agricultura, pecuária ou abastecimento, conclui-se que uma grande parte da água é perdida por infiltração para os aqüíferos, seja para as aluviões ou para os aqüíferos fissurais em rochas cristalinas.

Açudes rasos, com encostas convexas e braços mais rasos, ou superdimensionados e que por isso sangram raramente apresentam forte tendência à salinização. Isto se confirma na região centro-norte, onde as águas dos aqüíferos fissurais são altamente salgadas (a média de resíduo seco nas águas de aqüíferos fissurais nessa região é de 5125.43 mg/). O relevo nesta região é muito plano e os açudes são muito rasos. Neste caso, a razão superfície-volume dos açudes é muito grande, de modo que a temperatura da água se torna mais elevada e provoca um aumento da taxa de evaporação. Em conseqüência disso, ocorre uma concentração dos sais nas águas que serão infiltradas. Por outro lado, em açudes onde há saída freqüente de água, seja por sangria, infiltração ou pelo uso (irrigação), o processo de

concentração de sais é atenuado. Nesse ponto, solos pouco permeáveis ou ricos em argila, que dificultam a infiltração da água, representam um fator de risco para a qualidade da água que chega aos aqüíferos. A salinização dos açudes também levaria a um risco de degradação dos solos por sodificação.

O risco de salinização dos açudes também depende da qualidade da água escoada que chega até eles pela rede hidrográfica (Molle & Cadier, 1994). A qualidade dessa água de escoamento superficial varia bastante no tempo e no espaço. Os primeiros escoamentos superficiais são (salvo raras exceções) de boa qualidade, já que essa água não está em contato com o solo. Ao contrário, as águas que chegam ao açude alguns dias depois das cheias são trazidas por um escoamento reduzido que incorpora águas infiltradas que voltam para os riachos por escoamento subterrâneo. Nesta situação, a água escoada chega ao açude com má qualidade, contribuindo para a sua salinização.

2.6.4. Outros fatores

Costa (1986) analisou diversos fatores, correlacionando-os entre si para analisar a sua relação com a salinidade da água e a vazão dos poços. Não há boa relação entre vazão específica e teor de resíduo seco, mas há uma leve tendência dos poços com água de maior salinidade apresentarem menores vazões.

A profundidade em que se encontra água é, aparentemente um fator importante para a sua qualidade, influindo também na quantidade disponível (vazão). O autor observou que dos poços que possuem vazão específica abaixo de 100 l/h/m, 80% possuem profundidade superior a 60 m, enquanto que dos poços que possuem vazão específica maior que 1.000 l/h/m, apenas 25% têm profundidade maior que 60 m. Por outro lado, a profundidade influi parcialmente no teor em sais. Dos poços com profundidades acima de 60 m, 50% apresentam salinidade superior a 10.000 mg/l, entretanto, dos poços com salinidade abaixo de 2.000 mg/l, apenas 55% têm profundidade abaixo de 50m.

Ainda segundo o autor, não há relação entre a espessura do manto de cobertura e a salinidade da água. Por outro lado, foi verificado que nas bacias que drenam de oeste para leste, nos vales principais dos rios onde o trajeto percorrido é maior, as águas infiltradas são mais salinizadas, enquanto que na maioria dos vales tributários, de menor percurso, os poços apresentam água de melhor qualidade. No nosso trabalho, verificamos na região de Serra Negra (sul do estado) uma razoável

relação entre o comprimento da drenagem à montante dos poços com o nível de salinidade encontrado nas suas águas (figura 2.9).

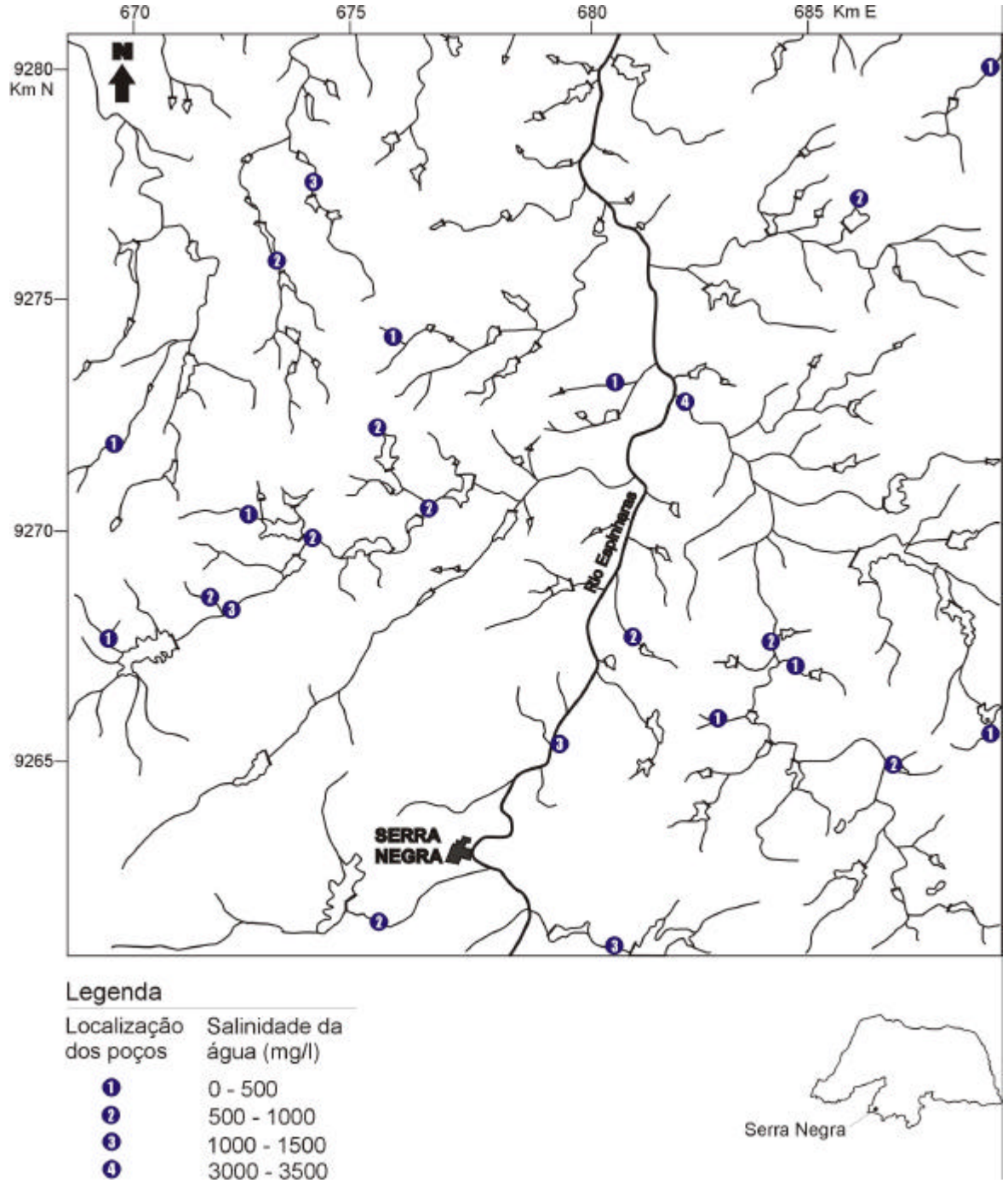


Figura 2.9. Mapa de drenagens da região localizada a norte de Serra Negra (sul do estado do RN), mostrando a relação entre o comprimento das drenagens à montante dos poços tubulares em aqüífero fissural, e a salinidade das águas nesses aqüíferos. Os poços locados nas margens de rios ou riachos com curso mais longo tendem a possuírem águas mais salobras.

2.6.5. Metodologias utilizadas atualmente para a definição da origem do cloro e da salinidade das águas

Neste trabalho discutimos a origem da salinidade nos aqüíferos fissurais do estado do RN baseando-se nas concentrações iônicas presentes na água, na geoquímica dos processos de alteração das rochas, no monitoramento da variação da composição química da água em relação às variações climáticas sazonais e em aspectos geográficos.

A origem da salinidade nas águas subterrâneas se confunde com a origem do cloro. Discutindo a origem do cloro e da salinidade nas águas subterrâneas, vários autores utilizaram outras metodologias para discutir o problema. Vários deles citam o uso de íons conservativos em combinação com isótopos ambientais para traçar a origem e evolução do cloro nas águas subterrâneas (Fontes et al., 1989; Beaucaire et al., 1999; Michard et al., 1986).

A razão Cl/Br

Entre as espécies iônicas, Cl^- e Br^- são os íons mais conservativos, ou seja, não são envolvidos em processos redox e suas concentrações na água não são controladas pela baixa solubilidade dos minerais. Se Cl^- e Br^- têm uma única origem no sistema água-rocha, a razão Cl/Br deve permanecer constante, dado que Br^- não interage com matéria orgânica (Osichkina, 1978). Segundo Fontes et al. (1989), uma diminuição na razão Cl/Br em relação à água do mar pode refletir tanto interação água-rocha quanto uma salinidade de fonte alóctone, como a evaporação da água do mar. Em ambientes cristalinos a razão Cl/Br é altamente variável, podendo ficar entre 200 e 400 (Frape et al., 1984), sendo o Cl^- proveniente da dissolução de biotitas (Michard et al., 1996). Para razões mais elevadas suspeita-se de uma origem sedimentar – Gascoyne et al. (1987) encontraram Cl/Br = 1200 – enquanto valores intermediários podem significar uma mistura entre duas fontes.

Isótopos

Alguns isótopos presentes na água em combinação com sua composição iônica são parâmetros que podem ser utilizados como marcadores de sua origem (Fritz e Fontes, 1980; Louvat et al., 1999; Beaucaire et al., 1999). São utilizados atualmente ^{18}O, ^{2}H, ^{3}H, ^{36}Cl, além da razão $^{3}He/^{4}He$.

Águas subterrâneas mostram um enriquecimento em ^{2}H e ^{18}O em relação a águas meteóricas, embora ^{2}H em excesso nunca tenha sido observado em aqüíferos rasos. Se assumido que a água subterrânea é inicialmente de origem meteórica, o aumento de ^{2}H pode estar ligado a variações climáticas ao longo do tempo geológico (processos que aconteceram antes ou durante a recarga), bem como a trocas isotópicas durante processos de alteração (hidrólise de silicatos ou precipitação de argilas), levando a um fracionamento isotópico, tanto de O como de H e conseqüentemente, aumentando o valor de ^{2}H na água residual (Louvat et al., 1999).

O ^{36}Cl é formado naturalmente na atmosfera devido à ativação do Ar por radiações cósmicas e chega à superfície através das precipitações. Nas rochas, é formado *in situ* a partir da ativação por nêutrons do ^{35}Cl (estável), durante o decaimento radioativo do U e do Th; e entra na água dos aqüíferos fissurais quando a matriz da rocha cristalina é lixiviada. Testes com bombas termonucleares na década de 50 foram responsáveis não somente por picos na concentração de ^{3}H na atmosfera, mas também pelo brusco aumento de isótopos radioativos de Cl. Altos níveis de ^{36}Cl na água indicam, como no caso do trítio, que há uma componente termonuclear e portanto, que a recarga é moderna (Clark & Fritz, 1997).

O excesso de He na água se deve principalmente ao decaimento do U e do Th presentes nas rochas, produzindo ^{4}He como partículas α. Em geral, a concentração de He aumenta com o aumento do tempo de residência da água, assim como a quantidade de íons móveis aumenta com a extensão da interação água-rocha. Há portanto, possibilidade de boas correlações entre He e Cl. O estudo é feito medindo-se a concentração de He nas águas superficiais e nas águas subterrâneas (Michard et al., 1996).

Lítio x Na x Cl

O Li^{+} é liberado em solução por progressiva dissolução mineral e os minerais secundários que se formam dificilmente o acomodam em sua composição. A regra de Pauling diz que em casos de substituição iônica em rede cristalina, temperaturas elevadas favorecem a presença do íon com menor raio iônico. O raio iônico do Li^{+} é de 76 pm, enquanto K^{+} e Rb^{+}, que ele substitui nas estruturas cristalinas dos minerais potássicos, têm raios respectivamente de 138 e 151 pm. Em conseqüência, quando a biotita ou a microclina da rocha primária são substituídas durante o intemperismo por ilita ou hidrobiotita, minerais de baixa temperatura, o Li^{+},

que tem o menor raio iônico, não será fixado pela nova mineralogia e portanto será preferencialmente liberado para os aqüíferos. Principalmente o Rb^+ será retido nos argilominerais. Dessa forma, o Li^+ se comporta como um elemento móvel em ambiente secundário.

Uma forte relação entre Li^+ e Cl^- se torna uma evidência disto. Se o Na^+ tiver boa relação com o Li^+ e o Cl^-, ele também se comporta como um elemento móvel e assim também pode ser utilizado como indicador da relativa extensão da interação água-rocha (Michard et al., 1996).

Dados de Al e Si

Informações sobre Al e Si são importantes ferramentas no estudo da origem dos solutos presentes na água, através por exemplo, da construção de diagramas de Korjinsky (Aquilina et al., 1997), que pode fornecer um espectro de diferentes grupos de águas em equilíbrio com diferentes minerais.

A solubilidade de Al^{+3} para pH entre 5 e 9 é bem inferior à solubilidade de Si^{+4}. Durante o processo de intemperismo, o Al é fixado pelos argilominerais neoformados; por outro lado, várias reações químicas de transformação mineral liberam Si. Uma parte é mobilizada e outra é precipitada sob a forma de gel de silício ($SiO_2.nH_2O$), que apresenta uma solubilidade ainda maior. Sendo assim, as águas teriam seus teores de Si aumentados com o aumento do seu tempo de residência. Os teores de Si na água poderiam depender também, da qualidade mineralógica das aluviões e do tempo de residência da água nessas aluviões.

Outra forma de se utilizar esses elementos seria introduzir suas concentrações, junto com toda a análise química, no programa NETPATH (Plummer et al., 1994) para se formular um modelo de balanço geoquímico o mais próximo possível da realidade, dos minerais que são dissolvidos e precipitados a partir de duas amostras de água (inicial e final), com ou sem componente de evaporação.

As razões Ca/Sr e K/Rb

O intemperismo de plagioclásios, anfibólios, K-feldspatos e biotitas são os principais fatores que controlam as razões Ca/Sr e K/Rb na água, de modo que elas aumentam com o tempo de interação da água com as rochas e solos (Land e Ohlander, 1997) e seus valores podem ser correlacionados aos valores dos referidos

minerais das rochas da região para se estimar a relação entre a alteração desses minerais e a salinidade.

A razão K/Rb no aqüífero depende do comportamento desses elementos durante o desenvolvimento do processo de intemperismo. Os argilominerais potássicos, formados em mais baixas temperaturas que os minerais primários, concentrarão preferencialmente o Rb^{+} nas suas estruturas cristalinas (por possuir raio iônico maior) e em conseqüência, a razão K/Rb do aqüífero será aumentada.

Como não existem minerais neoformados de Ca^{++} nos solos, o Ca^{++} e Sr^{++} deveriam ser levados na mesma proporção para o aqüífero, a menos que no processo de adsorção em argilas esses dois elementos tenham fixação distinta. Como veremos mais tarde, o teor de Ca^{++} no aqüífero é controlado pela precipitação de calcita ou dolomita nas águas superficiais, dependendo da taxa de evaporação. Como a precipitação do carbonato se realiza a baixa temperatura, o Sr^{++} é preferencialmente retido na estrutura do carbonato e em conseqüência a razão Ca/Sr do aqüífero deveria aumentar.

Razões Ca/Sr em plagioclásios de rochas graníticas caem comumente no intervalo de 100 a 200 e alguns autores observaram essas mesmas razões em águas subterrânea de contexto granítico (Beaucaire e Michard, 1982). Em K-feldspatos a razão K/Rb fica próxima de 1000, enquanto em biotitas ela é da ordem de 100. Em contexto granítico, a razão K/Rb em águas subterrâneas geralmente cai entre 300 e 450, dependendo da contribuição relativa de K-feldspatos ou biotitas (Beaucaire e Michard, 1982).

2.7. A origem do cloro

O cloro é onipresente em todos os tipos de água e capaz de equilibrar qualquer aporte de cátions. Na literatura foram evocados vários processos para justificar grandes quantidades de cloro em águas subterrâneas, que é o caso, por exemplo, da região centro-norte nesse estudo (um poço forneceu água com concentração de Cl superior a 15 g/l). O cloro na natureza pode ser produzido através de processos inorgânicos, como a lixiviação de minerais que contenham cloro em sua composição, ou através de processos orgânicos ligados a reações bio-químicas. Possui elevada solubilidade em qualquer condição de Eh e pH.

2.7.1. Fontes inorgânicas

Em geral, são descritas na literatura três fontes inorgânicas possíveis para o Cl^- em águas subterrâneas no cristalino: (i) liberação a partir da hidrólise de alguns minerais, particularmente a biotita (Edmunds et al., 1984), (ii) lixiviação de inclusões fluidas (Nordstrom, 1985; Michard et al., 1996) e (iii) contribuição de águas de origem sedimentar com alto teor salino (Michard et al., 1996).

Savoye (1998) afirma que inclusões fluidas em minerais fraturados contribuem apenas para uma pequena porcentagem da salinidade total de águas subterrâneas e que a maioria do sal fica armazenado em microporosidades da rocha. Mas alguns autores mostraram que a quantidade total de Cl^- que pode ser lixiviada de um granito britado e moído pode ser alta (por exemplo, 160 g/m^3 – Michard et al., 1996; Peters, 1986; Gascoyne e Kamineni, 1994).

2.7.2. Fontes orgânicas

O cloro está naturalmente presente na água do mar e dos rios e nas plantas. Associado a certos compostos orgânicos é um elemento natural e vital no meio ambiente, da mesma forma que o carbono, o hidrogênio e o oxigênio. No seu estado natural, os pântanos e os rios contém importantes quantidades de húmus ricos em cloro (www.belgochlor.be/fr/PDF_FR/WITBOEKF.PDF). Mas os oceanos são a maior reserva de cloro natural. A fotólise do NaCl (sal marinho) produz de 2 a 50 Kg de ácido clorídrico por hectare. Outra fonte seriam as erupções vulcânicas, que se estima que emitam de 0,5 a 11 milhões de toneladas de Cl^- por ano, sobretudo na forma de ácido clorídrico (extraído de www.clorosur.com). O íon Cl? também está presente nas plantas e na madeira e a combustão desses materiais produz necessariamente compostos organo-clorados, incluindo dioxinas e furanos. Vários pesquisadores (J.J. Nestrick, L.L. Lamparski e A. Sheffield – In: www.clorosur.com) mostraram que os incêndios florestais são uma importante fonte de dioxinas e furanos no meio ambiente.

Como indica G.W. Gribble do Departamento de Química do Dartmouth College (Hannover, Alemanha), são conhecidos mais de 2600 compostos organo-halogenados produzidos pela natureza, dos quais mais de 1000 são organo-clorados. Os compostos organoclorados são produzidos por organismos marinhos, algas, plantas, sementes, árvores, fungos, líquens, bactérias, micróbios e insetos. Os compostos organoclorados produzidos pela própria natureza desempenham um

papel importante no seu próprio equilíbrio. Alguns organismos são bastante eficientes na transformação do cloro inorgânico proveniente do sal em diferentes tipos de substâncias organocloradas, sobretudo à base de metil mais também de fenóis ou compostos semelhantes. Alguns cogumelos, por exemplo, utilizam-se de reações de cloração e oxidação para quebrar a lignina da madeira e atingir a celulose de que precisam como fonte de energia. Essa reciclagem biológica da madeira produz uma série de ácidos húmicos clorados e de lignina clorada que se encontram presentes nas águas superficiais, além de húmus contendo cloro e fenóis clorados nos solos.

A quantidade média de dioxinas presente em alguns tipos de solo varia de 3,5 em solos agrícolas a 62 ng I-TEQ/Kg (equivalente internacional de toxicidade) em lamas biológicas urbanas, por exemplo (material seco). Compostos biológicos indiscriminados produzem cerca de 14 ng I-TEQ/Kg (fonte: Zober, A., 1993)

Dioxinas e furanos foram detectadas em capas de sedimentos de lagos finlandeses formados na idade média (www.clorosur.com). Análises de lamas de fundo de açude da região de Caicó (sul do estado do RN) evidenciam quantidades elevadas de matéria orgânica (em torno de 20%) oriundas da degradação vegetal e animal. A quantidade de cloro não combinado a Na liberado por esses processos orgânicos, certamente é bem maior que a quantidade de Cl^- que poderia ser liberado pelo radical hidróxido das biotitas intemperizadas, que é parcialmente recuperado nos radicais hidroxilados dos argilominerais (caulinita, ilita e hidrobiotita).

A combinação entre o sódio oriundo do processo de alteração das rochas (ver capítulo III) e o cloro proveniente da biodegradação no fundo lamoso dos açudes, produzindo NaCl, pode ser um dos mecanismos responsáveis pela progressiva salinização dos aqüíferos fissurais em regiões semi-áridas do nordeste brasileiro.

2.7.3. Discussão

O Cl^- presente na água da chuva pode ser capaz de elevar as concentrações de cloro nos solos, mas na chuva, assim como nas inclusões fluidas, a concentração molar de Cl^- é quase equivalente à soma das concentrações molares de $Na^+ + Ca^{++}$, de forma que somente o Cl^- que substitui os radicais OH^- em minerais como biotita, hornblenda e muscovita pode ser capaz de equilibrar os cátions liberados pelos processos de alteração. Como vimos, a putrefação dos vegetais, onde a razão

Cl/Na é muito elevada, poderia ser, nos açudes ou nos leitos de riachos das regiões estudadas, a fonte mais provável de Cl^- capaz de complexar o Na^+ e o Ca^{++} liberado pelos processos de intemperismo (para o assunto intemperismo e liberação de cátions veja o capitulo III). Em resumo, o entendimento da geoquímica do cloro parece ser a chave para se entender os processos de salinização dos aqüíferos.

Os processos de lixiviação em coberturas ou mantos de alteração intempérica são muito mais eficazes que em rochas frescas, uma vez que os minerais já estão desestabilizados e a cinética das reações é maior, o que faz com que a região leste, caracterizada por possuir um regime de precipitação mais regular e relevo suave, desenvolvendo uma boa espessura de solo e cobertura vegetal mais densa, seria mais susceptível à salinização dos seus aqüíferos por este processo.

O tipo de litologia e a mineralogia

Análises químicas de rochas da região sul mostram que a concentração média de Cl em micaxistos é de 71.16 ppm, enquanto em ortognaisses a média é de 34 ppm. Além disso, a concentração média de Cl em biotitas de micaxistos é de 0,07%, contra 0,018% em biotitas de ortognaisses (Luiz Silva, 2000; Legrand et al., 1992). O Cl^-, assim como o F^-, são componentes comuns em algum silicatos hidratados, particularmente em anfibólios e biotitas, onde eles substituem íons OH^-, dependendo dos teores desses anions durante a formação desses minerais. Durante transformações mineralógicas a baixas temperaturas, o íon ou o radical iônico de maior raio têm a preferência para permanecer na estrutura mineral. Durante a formação de argilominerais a partir do intemperismo de silicatos como a biotita, os íons OH^- podem ser substituídos pelo Cl^- (raio iônico de 181 pm), e em menor escala, pelo F^- (raio iônico de 133 pm), de forma que os argilominerais também podem concentrar Cl^- em sua composição. No próximo item serão vistas algumas evidências disto.

Não somente biotitas, mas também hornblendas de ortognaisses da região centro-sul contém pequenas quantidades de Cl^- em sua composição, em média 0.03% (Luiz Silva, 2000).

Mas em todas as regiões estudadas há grande variabilidade na salinidade e concentração de Cl^- na água subterrânea dentro da mesma litologia. Há um exemplo na região centro-norte, onde em terreno de micaxisto, dois poços distantes aproximadamente 20 m apresentam 1245.60 e 11769.20 mg/l de resíduo seco, de

forma que há outros fatores além da interação água-minerais que levam à salinização dos aqüíferos.

Argilominerais

Normalmente a interação água-ambiente nas áreas de recarga em terrenos cristalinos (baixos topográficos) em todas as regiões estudadas tem um importante componente de origem sedimentar relacionado aos sedimentos de fundo de açude. Baseado nesta premissa, uma amostra de fundo de açude foi coletada durante a estação seca para identificação mineralógica e cálculo da capacidade de troca catiônica (CTC). Foi escolhido um açude na região de Parelhas (distante cerca de 55 Km a SE de Caicó, região sul do estado do RN), que se encontrava totalmente dessecado na época da coleta da amostra. Toda a sua bacia de captação está encravada em micaxistos. Na fração argila (<2μ) foram identificados os seguintes argilominerais: ilita > caulinita > hidrobiotita > caulinita-montmorilonita, com proporção maior de ilita (figura 2.10).

A CTC calculada para o material tratado com acetato de amônia (em associação com uma considerável quantidade de matéria orgânica) foi de 29.29 meq/100 g. Por outro lado, uma alíquota da amostra de material de fundo de açude foi lixiviada com água deionizada, num processo que tentou imitar as condições naturais de infiltração da água da chuva. O peso inicial de amostra foi de 10 g. A lixiviação da amostra com água forneceria os sais precipitados durante o processo de evaporação da água do açude, enquanto o tratamento com acetato de amônia forneceria os íons trocáveis adsorvidos às argilas mais esses sais precipitados. A lixiviação liberou 38.65 mg/l de sais, dos quais 70% são NaCl (veja a tabela 2.6 para as análises químicas das soluções obtidas nesta experiência).

Na experiência com acetato de amônia, se fizermos a subtração entre o que é sal precipitado e o que foi adsorvido às argilas, teríamos 54.54 mg/l de cloreto que estariam adsorvidos às argilas, o que mostra que durante o processo de alteração, o Cl^- de minerais como biotita e hornblenda seria captado por alguns minerais neogênicos, especialmente a caulinita. Como o Cl^- é o último ânion da escala de ânions estabilizadores das argilas (Schofield e Samson, 1956; em Santos, 1989), mais tarde ele pode ser liberado pelo processo de lixiviação natural. A caulinita tem baixa CTC comparada com ilita e esmectita, mas por outro lado a capacidade de troca de ânions é muito maior que a da maioria dos argilominerais, devido à

presença de íons OH^- trocáveis localizados em posições externas às camadas estruturais (Deer et al, 1992).

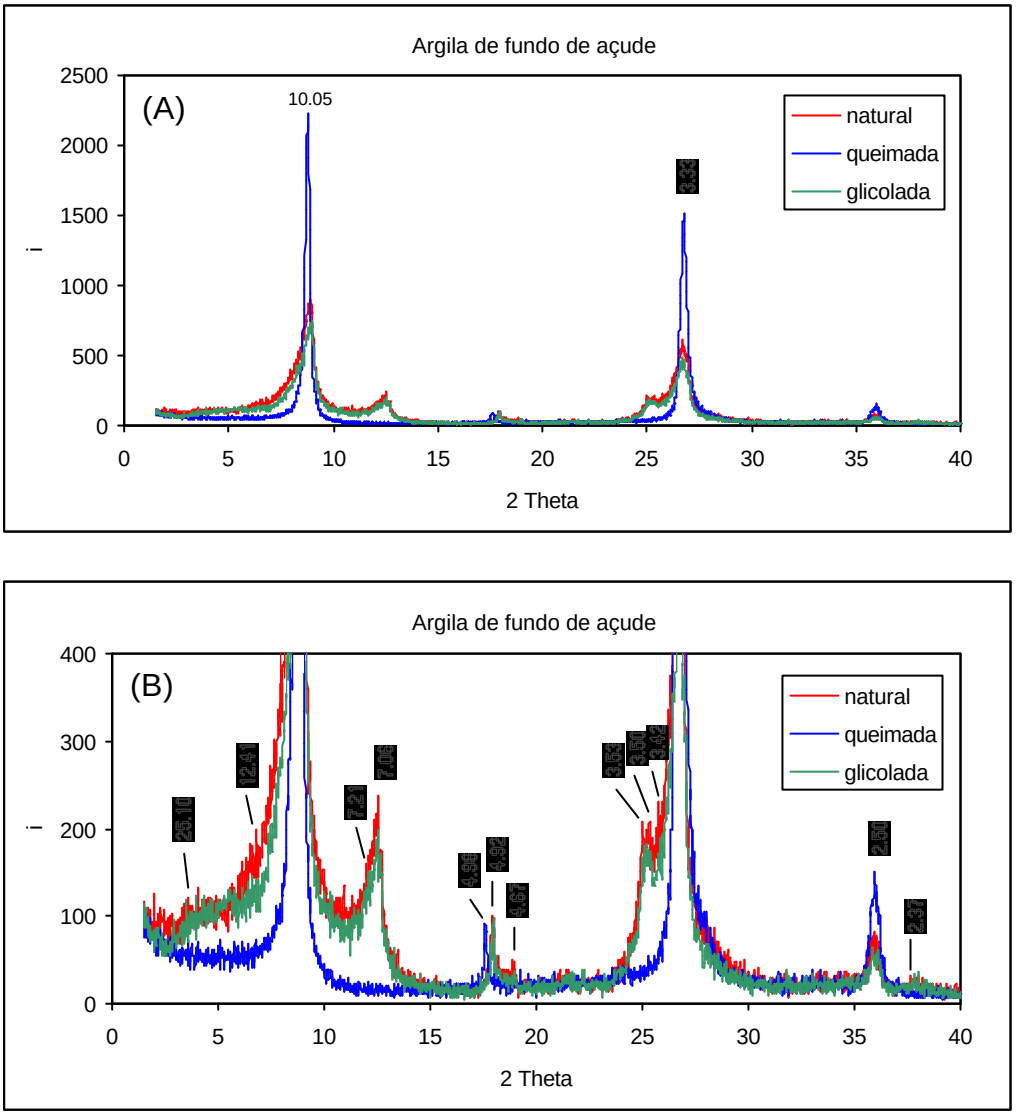


Figura 2.10. Difratogramas de R-X para as argilas dos sedimentos de fundo de açude coletados em Parelhas (sul do estado do RN). (B) é um detalhe de (A) com a escala de intensidade até 400. As condições de medição foram: constante de tempo: 0.60 seg.; sensibilidade: 0.02 dg.; λ Cu = 1.5405 Å. As curvas correspondentes às amostras natural, queimada e glicolada são apresentadas em vermelho, azul e verde, respectivamente. Os picos correspondentes às distâncias interplanares estão indicados em cada diagrama. Os argilominerais identificados foram: hidrobiotita (25.1; 12.4; 4.92; 3.42), ilita (10.05; 4.98; 2.50), caulinita (7.06; 3.33; 2.37) e caulinita-montmorilonita (7.21; 3.53).

Tabela 2.6. Análises químicas das soluções obtidas nas experiências de troca catiônica (tratamento com acetato de amônia) e de lixiviação da amostra de fundo de açude da região de Parelhas (sul do estado do RN).

Exp. c/ acetato de amônia		Exp. c/ água deionizada	
valores em mg/l			
pH solução	6,50	pH solução	6,00
Na^+	11,11	Na^+	9,63
K^+	11,74	K^+	3,33
Ca^{++}	23,25	Ca^{++}	1,00
Mg^{++}	12.00	Mg^{++}	0,60
Cl^-	68,18	Cl^-	13,64
HCO_3^-	2608,12	HCO_3^-	6,21
$SO_4^=$	6,24	$SO_4^=$	4,24

A tabela 2.6 também fornece outra observação importante: o Na^+ está presente no fundo do açude dominantemente sob a forma de sal (já que a diferença entre a quantidade liberada pelo ataque com acetato de amônia e a liberada pela lixiviação com água é pequena). Por outro lado, Ca^{++} e Mg^{++} podem estar sob duas formas: dominantemente como cátions adsorvidos às argilas, já que a liberação maciça ocorreu somente com o ataque à base de acetato de amônia, ou precipitados sob a forma de dolomita, devido ao processo de evaporação e progressiva concentração de sais. A dolomita é insolúvel em água, mas solúvel no acetato de amônia. Na solução obtida com este tipo de ataque, a proporção iônica entre os dois cátions é praticamente igual (divida-se a concentração em mg/l pelo peso atômico), assim como na molécula de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$).

Aerossóis marinhos e a água da chuva

Na região centro-norte, embora distante da costa pelo menos 50 Km, as razões médias Na/Cl (0.57 e 0.56), K/Cl (0.03 e 0.04) e SO_4/Cl (0.14) em águas de ortognaisses e micaxistos (veja tabela 2.3) são semelhantes àquelas da água do mar (Na/Cl = 0.56 e K/Cl = 0.02 e SO_4/Cl = 0.15). Provavelmente esses componentes vêm de aerossóis marinhos incorporados ao vapor d'água da atmosfera durante a evaporação da água do mar. Quando as nuvens penetram continente adentro, esses componentes entram em contato com o solo, chegando aos aqüíferos com praticamente as mesmas razões iônicas das áreas litorâneas. A precipitação seria então, mais uma fonte para os sais encontrados nos aqüíferos, apesar da baixa ocorrência de chuvas e do fato de que a concentração de Cl^-

diminui do litoral para o interior. Significante contribuição de cloreto a partir da água da chuva também foi detectada em outras regiões áridas próximas ao mar (Yechielli et al., 1996). Na região leste, as razões Na/Cl, K/Cl e SO_4/Cl na água subterrânea são 0.46, 0.04 e 0.04, respectivamente, apesar de ser uma região mais próxima da costa.

Segundo Edmunds et al. (1984), em caso de longo tempo de interação água-rocha envolvendo lixiviação de rochas graníticas, a razão Na/Cl na água tende a diminuir. Sendo assim, razões Na/Cl próximas às da água do mar corresponderiam a águas jovens e ainda bastante reativas, enquanto baixas razões Na/Cl significariam uma predominância de interação e processos de equilíbrio com aluminossilicatos secundários (Beucaire et al., 1999). Entretanto, acreditamos que razões Na/Cl muito acima de 0,56 (água do mar), indicando um aumento de Na^+, também podem significar isso (caso da região sul – veja tabela 2.3).

Água da chuva foi analisada em três pontos do estado (tabela 2.7). Aparentemente há relação entre a proximidade da costa e a concentração de Cl^-, que é maior no centro-norte e no leste do estado.

Tabela 2.7. Análises químicas de água de chuva em três das regiões estudadas

	Regiões	Sul			Centro-Norte	Leste	
	Municípios	Caicó	Jucurutu	C. Corá	P. Preta	Nova Cruz	Natal
	Distância da costa (Km)	155	110	105	55	50	0
	Data da coleta	mar/02	fev/02	abr/01	fev/02	abr/01	dez/01
mg/l	STD calculado (*)	2.50	9.10	7.50	14.70	4.10	12.50
	Na^+	0.70	1.07	1.48	2.14	1.27	0.77
	K^+	0.23	0.00	0.10	0.45	0.10	0.40
	Ca^{++}	0.04	1.58	0.99	1.96	0.40	0.79
	Mg^{++}	0.24	0.12	0.00	0.48	0.00	1.56
	Cl^-	0.34	1.98	2.82	5.11	1.73	4.43
	HCO_3^-	2.12	2.62	2.08	1.97	1.61	4.00
	$SO_4^=$	0.72	1.77	0.00	2.59	0.00	0.52

(*) STD (sólidos totais dissolvidos) calculado pelo programa Aquachem

2.8. A origem dos íons HCO_3^- e $SO_4^=$ na região

2.8.1. Bicarbonato

A origem do bicarbonato está ligada aos equilíbrios entre atmosfera, hidrosfera e sobretudo às degradações orgânicas. O HCO_3^- é formado a partir do CO_2 dissolvido na água. Por sua vez, os teores de HCO_3^- na água dependem do equilíbrio de reação do CO_2 dissolvido, que reage com água segundo a reação CO_2

+ $H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$. As temperaturas elevadas das regiões tropicais favorecem a solubilidade do CO_2 na água e portanto, a produção de HCO_3^-. Mas a maior parte do HCO_3^- é de fato, produzido pela oxidação de compostos de carbono biogênico presentes no solo, a oxidação do metano liberado por bactérias ou reservatórios de hidrocarbonetos em subsuperfície.

Segundo Stober e Bucher, 1999 os mecanismos mais importantes de formação do HCO_3^- são a desestabilização de silicatos em superfície ou em mantos de alteração intempérica, em contato com CO_2 atmosférico e/ou biológico e a degradação microbiana do C orgânico trazido do solo com a recarga. Feldspatos reagem com água meteórica diluída e formam um aluminossilicato residual insolúvel, além de uma água bicarbonatada sódica ou cálcica. A quantidade de Ca^{++} e HCO_3^- que podem ser dissolvidos na água depende largamente da disponibilidade de CO_2. Altas concentrações de CO_2(g) no embasamento cristalino certamente aceleram a interação água-rocha. Como exemplos, mostramos a produção de caolinita a partir da dissolução incongruente do plagioclásio (reações 1 e 2) e do intemperismo do feldspato potássico e da biotita (reações 3 e 4), com as fórmulas minerais simplificadas.

reação 1:

$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O$? $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4$

reação 2:

$CaAl_2Si_2O_8 + 2CO_2 + 3H_2O$? $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{++} + 2HCO_3^-$

reação 3:

$2KAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O$? $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4$

reação 4:

$2K(Mg_2Fe^{++})AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 10CO_2 + 16H_2O + O_2$? $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Fe(OH)_3 + 2K^+ + 4Mg^{++} + 10HCO_3^- + 4H4SiO_4$

Nossas observações mostram que os teores de HCO_3^- são muito mais elevados nos açudes e no aqüífero das aluviões em relação aos aqüíferos fissurais, indicando que a origem do HCO_3^- é a dissolução do CO_2 atmosférico e a degradação orgânica. O valor constante observado para qualquer quantidade de resíduo seco (assunto discutido no item 2.9) implica num controle termodinâmico à temperatura constante dos teores de HCO_3^- nos aqüíferos fissurais. O equilíbrio da

reação $Ca^{++} + Mg^{++} + 2HCO_3? \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + H^+$ provocando a precipitação de dolomita seria o fator controlador dos teores de HCO_3^- dos aqüíferos fissurais.

2.8.2. Sulfato

Em uma das regiões estudadas a concentração de $SO_4^=$ nas águas é relativamente alta — a região sul ou Seridó. Existem duas fontes prováveis, além da atividade microbiana: (i) as várias ocorrências de veios de barita de origem hidrotermal em ortognaisses e (ii) oxidação de sulfetos, já que a região possui inúmeras ocorrências de veios de quartzo auríferos associados a sulfetos, em pequenas concentrações.

2.9. Relações iônicas

Para cada região, diagramas de dispersão mostram o comportamento químico dos íons e as regras de saturação. Cl^- e HCO_3^- possuem um comportamento oposto e diretamente relacionado ao conteúdo de sal da água. Cl^- é o ânion dominante em águas com salinidade elevada, enquanto em água com baixo teor em sais predomina o HCO_3^-. Mas a concentração de HCO_3^-, ao contrário das concentrações de Cl^-, do $SO_4^=$ (menos claramente) e da maioria dos cátions nos aqüíferos fissurais do cristalino, não depende da concentração de sólidos dissolvidos (ou resíduo seco, no nosso caso), como mostram as figuras 2.11 e 2.12. Os teores de HCO_3^- são praticamente constantes, independentemente da região ou litologia. De fato, a concentração de HCO_3^- é constante, mas como o Cl^- aumenta com o aumento de RS, ocorre uma diminuição da razão HCO_3/Cl nas águas com alto teor em sais (figura 2.13).

A salinidade é essencialmente do tipo cloreto, como mostra também a tabela 2.2: a halita é o principal sal dissolvido na água em todas as regiões. Entretanto, nas regiões mais salinizadas (centro-norte e leste) há uma tendência de aumento de Ca^{++} em relação a Na^+, quanto maior a salinidade da água. Por outro lado, nas regiões menos salinizadas (sul e oeste) a tendência das águas mais salinas é de apresentarem mais Na^+ em relação a Ca^{++}. Este fato é observado na figura 2.14 (diagrama RS *versus* Na/Ca), que mostra também as funções logarítmicas para cada gráfico, evidenciando o comportamento similar para as regiões com mesmo

comportamento iônico, ou seja, o coeficiente angular da equação *y = aLn(x)+b* é negativo nas regiões centro-norte e leste e positivo nas regiões sul e oeste.

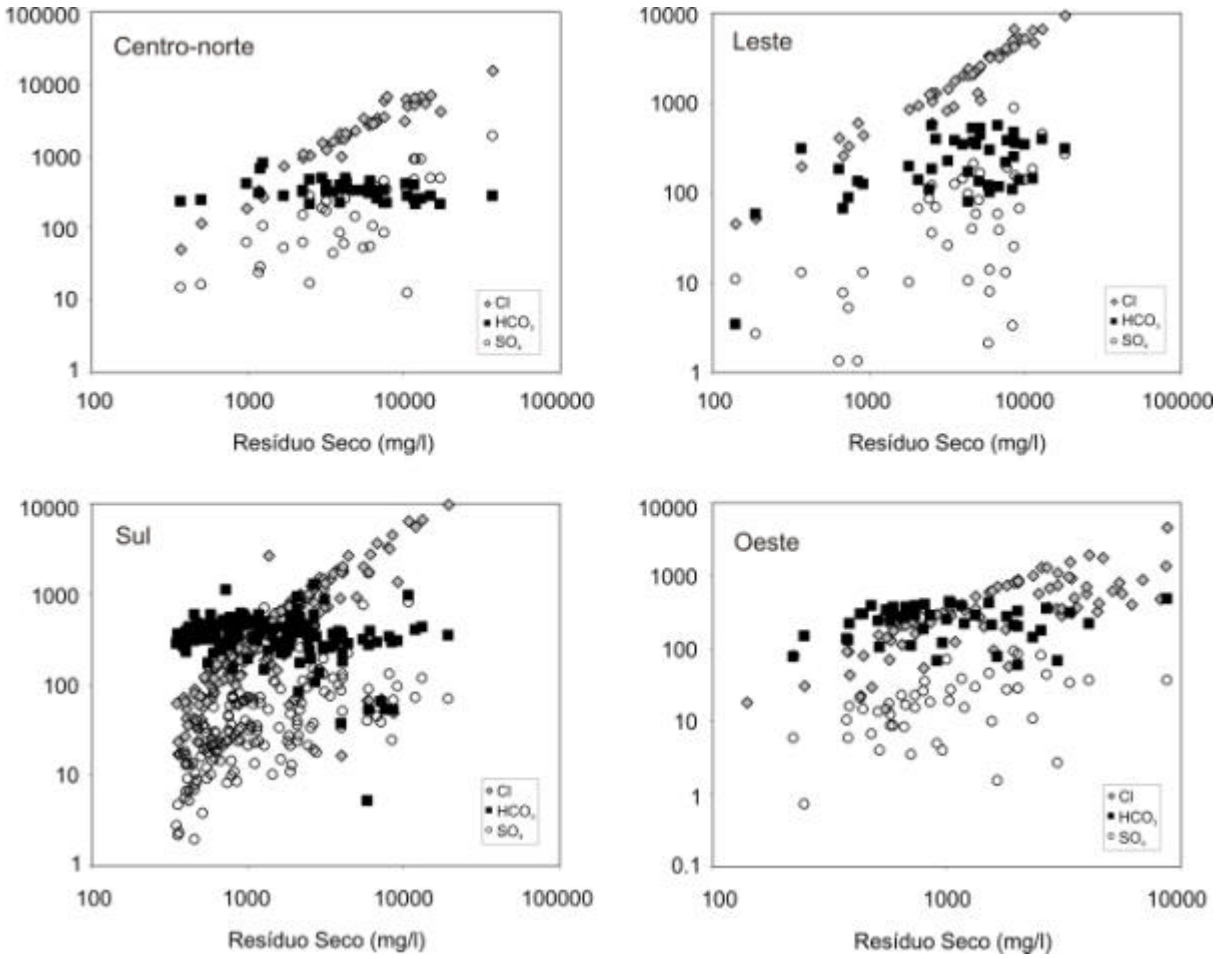


Figura 2.11. Concentração de Cl^-, HCO_3^- e $SO_4^=$ (em mg/l) nas águas dos aqüíferos em função do teor de resíduo seco nas regiões estudadas, evidenciando o comportamento constante da concentração de HCO_3^- e a mobilidade dos outros ânions. Independente do teor de sólidos dissolvidos na água (ou da sua salinidade), a concentração de HCO_3^- permanece praticamente a mesma.

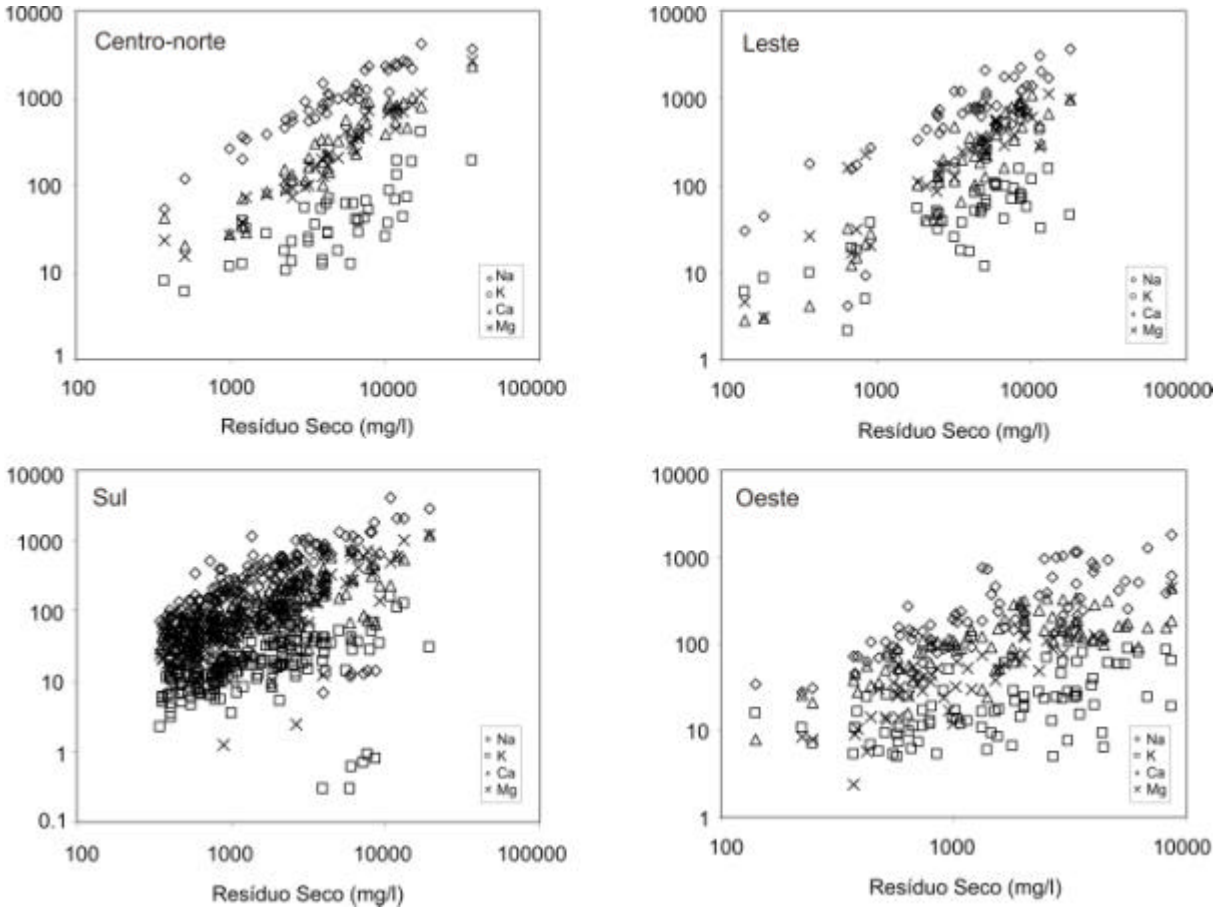


Figura 2.12. Concentração dos principais cátions (em mg/l) dissolvidos na água dos aqüíferos em função do teor de resíduo seco nas regiões estudadas. O comportamento dos cátions é o mesmo do Cl^- e do $SO_4^=$, ao contrário do HCO_3^- (veja figura anterior), cuja concentração se mantém constante independente da salinidade da água.

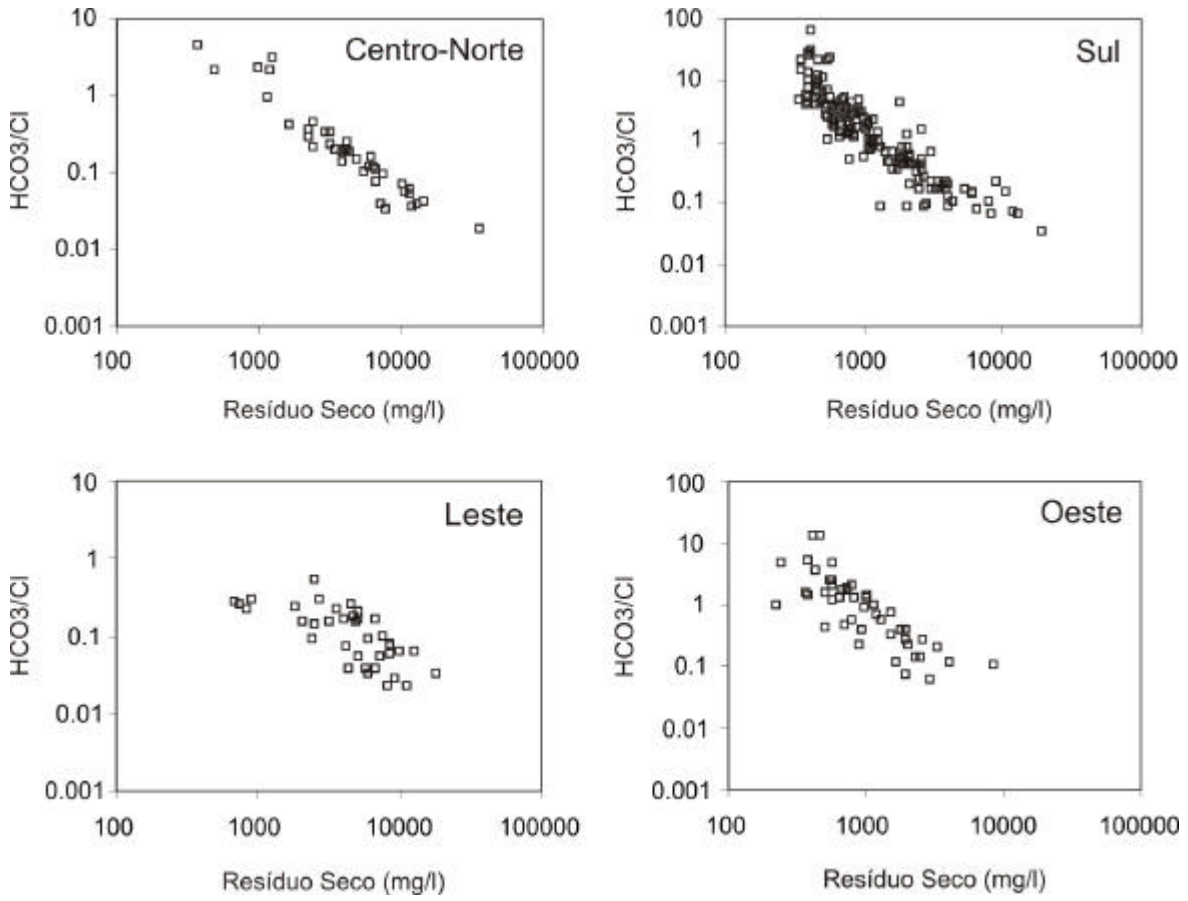


Figura 2.13. Relação entre resíduo seco (em mg/l) e a razão HCO_3/Cl em meq nas águas dos aqüíferos fissurais em cada região, mostrando que em todos os casos, elevadas concentrações de resíduo seco estão relacionadas a elevadas quantidades de Cl^- na água.

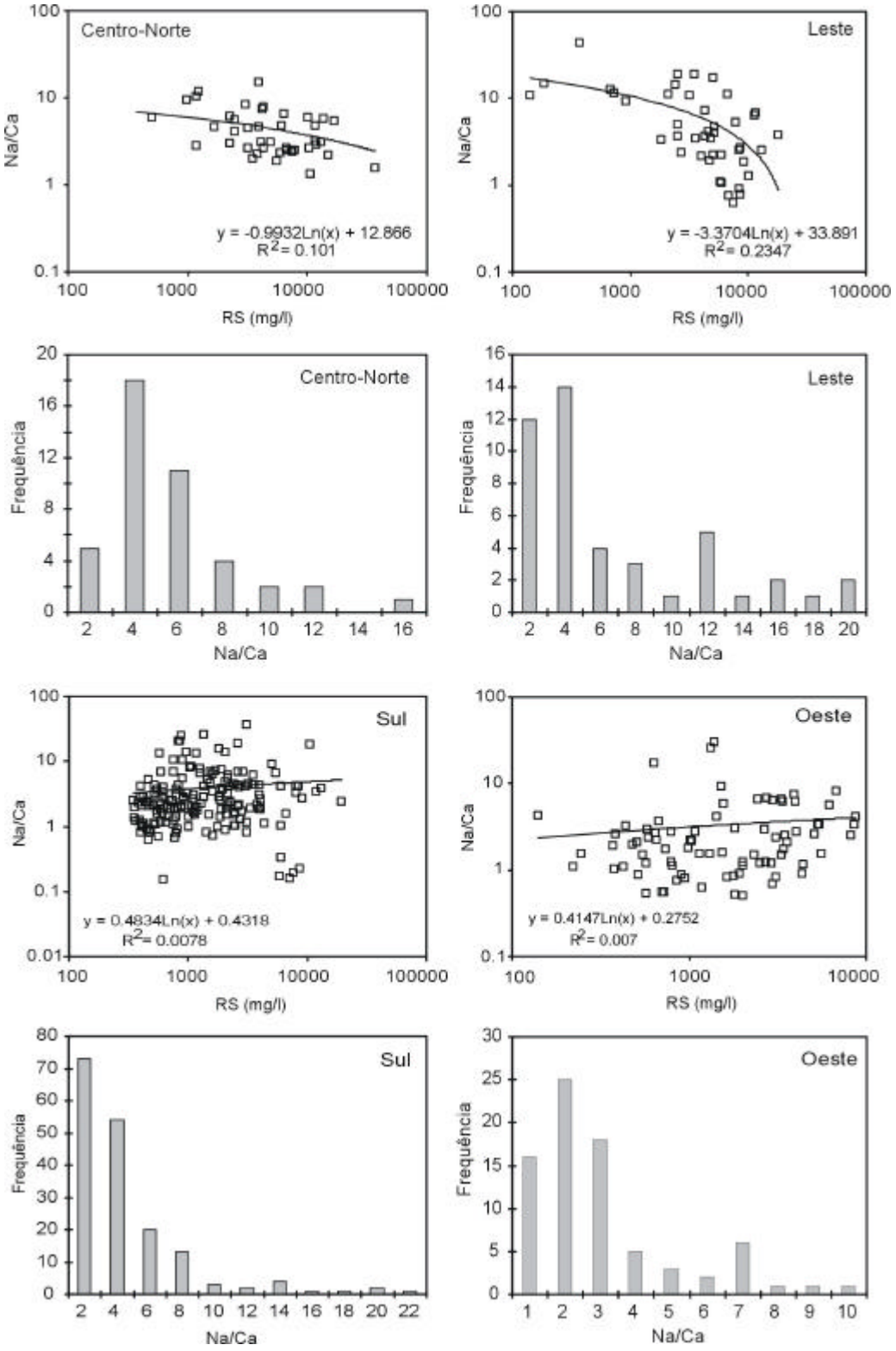


Figura 2.14. A salinidade (teor em resíduo seco em mg/l) e a razão Na/Ca em meq nas regiões estudadas. As variáveis são relacionadas a uma função logarítmica, que mostra para as regiões mais salinizadas, uma correlação negativa e para as regiões menos salinizadas, uma correlação positiva. Nas regiões mais salinizadas o Ca^{++} predomina sobre o Na^{+}.

A figura 2.15 mostra o diagrama da razão Na/Ca em função da razão Na/Cl. Em todos os casos os pontos definem uma linha de limite superior da área dos pontos. Nas regiões centro-norte e leste a maioria dos pontos não se afasta muito dessa linha, enquanto nas regiões sul e oeste há um espalhamento, em que os pontos partem de uma linha horizontal que marca uma razão Na/Ca constante em direção a um enriquecimento em Na^+ e Cl^-. Em todos os casos os pontos não ultrapassam um limite superior caracterizado por uma linha de inclinação igual a 0,4 - 0,5 que representaria o equilíbrio químico das águas subterrâneas de aqüíferos cristalinos nas regiões estudadas. Essa linha de equilíbrio poderia ser denominada de linha de máxima salinização, ou em outras palavras, uma linha de tendência até onde a composição química da água subterrânea poderia evoluir e provavelmente se estabilizar. As setas nos diagramas mostram o sentido da evolução, que partiria de águas com razão Na/Ca constante (entre 0,5 e 0,7) em direção à linha de equilíbrio químico. Tal equilíbrio estaria mais próximo de ser atingido nas regiões mais salinizadas, já que nessas regiões (centro-norte e leste) os pontos se concentram nas proximidades dessa linha. De fato, a salinidade (ou o teor de resíduo seco) reflete o grau de interação da água com o meio e esse grau de interação por sua vez, pode refletir a proximidade do equilíbrio químico. Michard (1990a) já afirmava que a concentração catiônica da água subterrânea é conseqüência do processo de evolução em direção ao equilíbrio global com a assembléia mineral da rocha em contato. O fato de os pontos não ultrapassarem a linha de equilíbrio significa que ela controla a composição química da água. Por outro lado, nas regiões sul e oeste o espalhamento dos pontos mostra uma composição química da água muito mais variável (o que pode ser visualizado nos diagramas de Piper da figura 2.5), envolvendo águas ainda com extensa capacidade de se salinizarem (possuem baixa concentração de sais). A linha de razão Na/Ca constante para as águas subterrâneas mostra-se empobrecida em Na em relação à água da chuva (Na/Ca = 0,94 em média para a região centro-sul do estado), confirmando que a composição da água foi modificada pela interação da água da chuva com o solo durante sua infiltração.

As regiões centro-norte e leste, onde os pontos não se afastam da linha de máxima salinização, são regiões onde a quantidade de sais de Ca e Mg na água é proporcionalmente bem menor em relação aos cloretos, o que indica que os aquíferos nessas regiões provavelmente já foram controlados pela precipitação de

carbonatos em ambiente superficial. A precipitação de carbonatos foi comprovada de duas maneiras: pela análise de CTC em uma solução proveniente da lixiviação de uma amostra de fundo de açude (veja item 2.7.3) e através do monitoramento da evolução química da água na região sul do estado, que mostrou uma queda acentuada na concentração de Ca^{++}, Mg^{++} e HCO_3^- com a evolução da taxa de evaporação da água superficial (veja item 4.6). Se há precipitação de carbonatos de Ca e Mg, as águas de infiltração ficam mais concentradas em NaCl, o que se caracterizaria como um mecanismo de salinização eficaz.

A figura 2.15 também mostra uma linha que representa a razão média Na/Cl na água da chuva, e particularmente na região sul, uma outra linha à esquerda da primeira, para a razão média Na/Cl em água de açude, o que confirma a hipótese de que o Cl^- tem sua concentração aumentada no contato da água da chuva com o solo.

No caso estudado há muitas amostras que exibem uma razão Na/Cl muito maior que a água da chuva (≥10 em alguns casos na região centro-sul). Nosso estudo de balanço de massa (veja o capítulo II) mostra que até 75% de todo o Na inicial presente em ortognaisses da região sul pode ser liberado durante o processo de alteração, o que seria uma fonte plausível para todo o Na presente nessas águas.

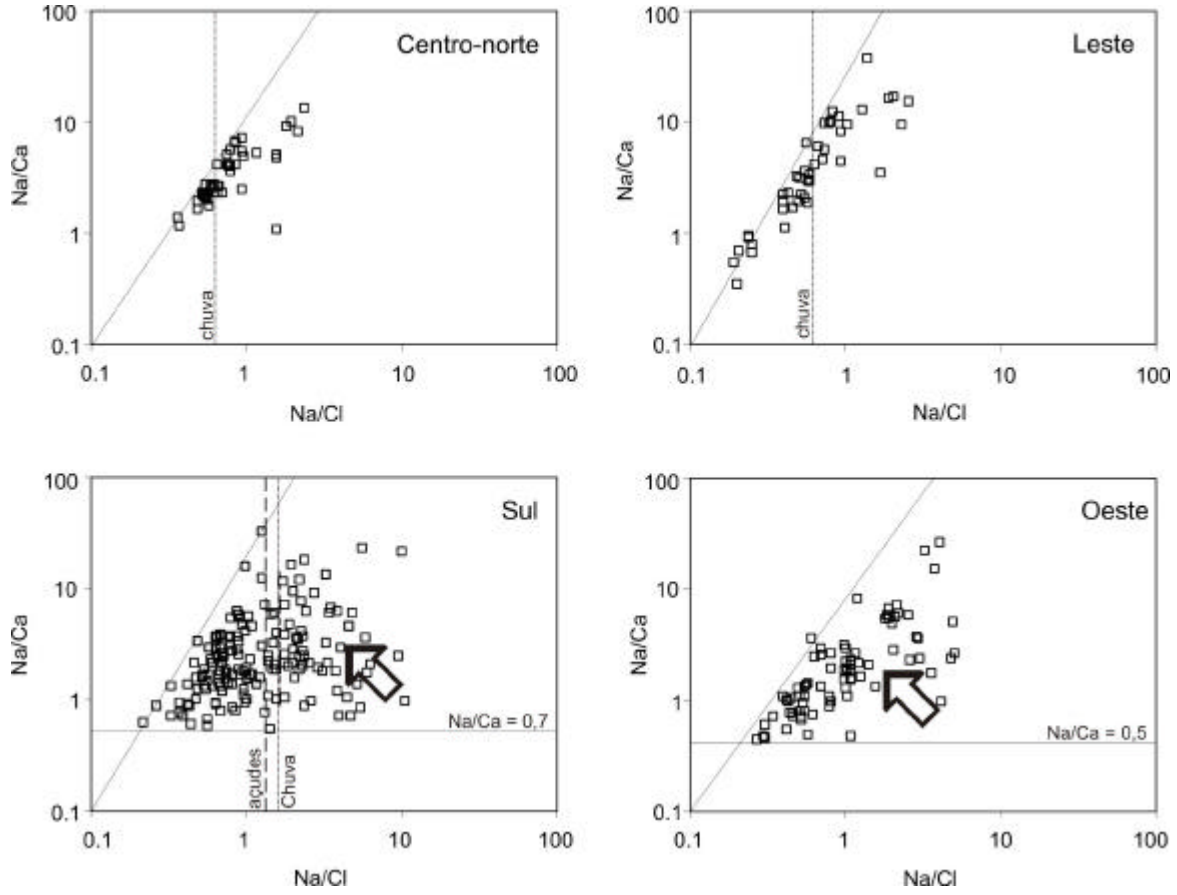


Figura 2.15. Na/Ca versus Na/Cl em mg/l nas águas dos aqüíferos fissurais em cada região. As setas mostram o sentido de evolução (particularmente para as regiões sul e oeste), partindo de águas com razão Na/Ca constante (linha horizontal) em direção a uma linha de tendência de estabilização da composição química, com concentração em NaCl maior que a inicial. A linha pontilhada representa a razão Na/Cl na água da chuva coletada nas regiões centro-norte (0.64), leste (0.71) e sul (1.61). Para a região sul a razão Na/Cl nos açudes (1.30) está representada por uma linha tracejada. Observa-se que a interação da água da chuva com a superfície provoca um aumento na concentração de Cl^-.

2.10. Conclusões

2.10.1. Mecanismos de salinização e suas escalas de atuação

Em resumo, o processo de salinização tem origem em duas escalas:

1. Através de mecanismos que atuam em escala regional, na qual os principais elementos que interferem na qualidade de água são o clima e a topografia, que determinam a quantidade de água que será evaporada e a qualidade das águas superficiais (um fator de extrema importância, já que estas águas abastecem os aqüíferos) e
2. em escala local ou até mesmo pontual, através de fatores como (a) a liberação de significativas quantidades de Na^{+} e Ca^{++} através dos processos de alteração das rochas, (b) a liberação de Cl^{-} a partir da degradação orgânica, (c) os processos de troca iônica com argilominerais e sedimentos de fundo de açude, (d) o processo de evaporação que age sobre reservatórios de água superficial, (e) padrões de fraturamentos e direções de fluxo e (f) presença e espessura de solos e aluviões.

Em outras palavras, existe um zoneamento da salinidade em escala regional, mas verifica-se a presença de anomalias em escala local, que resultam da complexidade da interação entre todas as variáveis descritas.

Regionalmente, vários processos em superfície e subsuperfície podem contribuir em maior ou menor importância, e as características inerentes a cada um deles possuem um papel importante no processo de salinização. Eles são: (i) proximidade da costa (regiões centro-norte e leste); (ii) baixa precipitação e altos índices de evaporação (com exceção da região leste); (iii) razoáveis índices de precipitação e maior volume de recarga (região leste); topografia plana, que determina uma elevada razão superfície/profundidade dos reservatórios d'água e portanto aumenta a taxa de evaporação (região centro-norte); mantos de intemperismo mais espessos (região leste); (iv) ocorrência importante de rochas micáceas, que contêm Cl^{-} em sua composição e que além disso são mais facilmente alteradas (regiões centro-norte e sul); e (v) alta densidade de açudes por área, que são concentradores de sais nos períodos secos e que são lixiviados para os aqüíferos (região sul).

2.10.2. A influência dos açudes ou barragens

Como os poços quase sempre estão situados nas proximidades de açudes ou riachos, que alimentam o lençol freático quando começa a estão seca, esses reservatórios, que por si só já são salinizados em muitos casos, se tornam também uma fonte de sais para o aqüífero. Atualmente na Região do Seridó (região sul neste trabalho), existem áreas de 500 m^2 com 2 açudes de pequeno porte. Trata-se de uma quantidade expressiva de água que, em vez de infiltrar-se no solo, permanece na superfície exposta à evaporação (em média, 2500 mm/ano), o que eleva gradualmente a concentração de sais precipitados no solo e aumenta o risco de salinização dos aqüíferos. Mas onde esse problema torna-se mais grave é na região centro-norte do estado, onde o clima mais seco, o relevo plano e a geometria dos açudes – encostas convexas, fundos aplainados e pequenas profundidades – colaboram para que a evaporação seja máxima. Já existem projetos de pesquisa que tentam alertar a sociedade para os danos ambientais e sociais causados pela construção indiscriminada desses armazenadores de água: diminuição acentuada do fluxo no baixo curso dos rios e subtração de água de represas maiores localizadas a jusante, que são responsáveis pelo abastecimento de regiões mais densamente habitadas.

2.10.3. Tempo de residência da água nos aqüíferos e fonte dos sais

O tempo de residência da água subterrânea nos aqüíferos de rochas cristalinas nas regiões estudadas é curto (assunto tratado com mais detalhe no capítulo IV), de forma que a água só reage com minerais já desestabilizados, o que caracteriza o horizonte de intemperismo como a mais importante fonte de sais. Basicamente três grupos de materiais reagem com as águas em processo de infiltração: mantos de alteração, minerais de aluvião e especialmente as camadas de sedimento ricas em argilominerais depositadas no fundo dos açudes. O intemperismo de micas e feldspatos, produzindo ilita e caulinita é o principal fornecedor de cátions no qual o K^+ é guardado na ilita e na hidrobiotita e Na^+ e Ca^{++} são liberados para os aqüíferos.

De um modo geral a origem de elevadas concentrações de NaCl nas águas subterrâneas estudadas estaria ligada principalmente à progressiva concentração de sais induzida pelo processo de evaporação das massas de água superficial em clima semi-árido e aos processos de alteração de silicatos, como será demonstrado mais

detalhadamente nos capítulos III e IV desta tese. A experiência de lixiviação do sedimento de fundo de açude rico em argilominerais em terrenos de ortognaisses na região sul do estado forneceu uma água rica em NaCl (a concentração de NaCl é igual a 70% do total de sais presentes na água), mas mostra também que essas águas podem contribuir com KCl, $CaSO_4$ e bicarbonato de Na e Mg em concentrações secundárias. Por outro lado, estuda-se a possibilidade de que o Cl^- que se combina ao Na^+ liberado nos processos de alteração (assunto abordado no capítulo III desta tese) possa ser em parte originado a partir da degradação orgânica dos vegetais nos leitos dos açudes, rios e riachos (veja item 2.7.2).

A origem do cloro a partir do intemperismo de biotitas e hornblendas, que contém de 0.02 a 0.07% de Cl^- em sua composição e que é consagrada na literatura, seria secundária, já que a taxa de alteração desses minerais em clima quente e seco é muito lenta.

2.10.4. Interação entre a água e o meio

As regiões interiores do estado (sul e oeste) possuem águas cuja química é controlada pela presença de bicarbonatos e carbonatos em solução (principalmente dolomita), sendo águas mais diluídas e com menor quantidade de cloretos dissolvidos. O contrário acontece nas águas de regiões mais próximas ao litoral (centro-norte e leste), que possuem elevados teores de NaCl e resíduo seco, e no caso de águas de ortognaisses da região centro-norte, razões Na/Cl, K/Cl e SO_4/Cl semelhantes àquelas da água do mar. Nessas últimas regiões as águas mostram uma tendência de estabilização da composição química quando a concentração em NaCl atinge uma linha de inclinação igual a 0,4-0,5 no diagrama Na/Cl versus Na/Ca.

Por que nas águas das regiões centro-norte e leste há mais cloreto, enquanto nas regiões sul e oeste a quantidade de bicarbonato é proporcionalmente bem maior que nas primeiras? — a resposta mais plausível está baseada no fato de que as regiões centro-norte e leste estão mais próximas da costa, onde comprovadamente a água da chuva possui maior concentração de Cl^- em sua composição, apesar de chover bem menos na região centro-norte em relação à região leste. A quantidade de cloro (sob a forma de NaCl) distribuída pela chuva para a região centro-norte foi menor, mas o problema da salinidade foi agravado pela alta taxa de evaporação nessa região. No leste do estado, os teores de Cl^- ainda podem ser aumentados

devido a outro fator: submetida a um clima de transição entre semi-árido e tropical, essa região possui uma taxa de degradação da matéria orgânica maior, em vista da disponibilidade de água, fato que provavelmente ocorre com menos intensidade em outras regiões.

Capítulo III

Análise da influência do intemperismo e formação de solos na salinidade dos aqüíferos fissurais em clima semi-árido (porção sul do estado do RN - Região Seridó)

3.1. Intemperismo e formação de solos em clima semi-árido

O interior do nordeste brasileiro é uma região afetada por um clima semi-árido, que combina baixa pluviosidade (300 a 500 mm/ano nas regiões mais secas), e elevados índices de evaporação (entre 2000 e 3000 mm/ano). Em várias regiões já se encontram evidências da instalação de um processo de desertificação, com o empobrecimento e salinização do solo e dos mananciais de água subterrânea. Algumas atividades antrópicas contribuem para o avanço desse processo, como desmatamentos, queimadas, uso inadequado do solo e atividades garimpeiras, principalmente a extração de argila para olarias.

Durante o intemperismo, se desenvolve um solo que se origina da transformação de uma mineralogia primária em uma mineralogia hidratada estável nas novas condições. Os minerais podem ser divididos em dois grupos: os altamente resistentes à hidrólise e que sofrerão apenas uma desagregação mecânica e aqueles que serão responsáveis pela formação de uma mineralogia secundária formada por argilas, hidróxidos e carbonatos.

Durante essas transformações, os elementos químicos podem ser: (i) parcial ou totalmente precipitados em novas fases minerais, (ii) adsorvidos ou incorporados às argilas neoformadas ou (iii) lixiviados e acumulados nas águas superficiais e nos aqüíferos.

No intemperismo, em função da composição da solução de ataque, são reconhecidas quatro tipos de reação química responsáveis pela desestabilização mineral (Chamley, 1989): (i) acidólise, que se desenvolve em ambientes ácidos e em presença de matéria orgânica, (ii) salinólise, no caso de ambientes salinos (muito Na e K) ou evaporíticos, sob condições normais de pH, (iii) alcalinólise, em condições básicas e de presença de água carregada em Ca e Mg e (iv) hidrólise, que consiste no ataque de rochas por água pouco ionizada e sob condições médias de pH. A hidrólise é de longe o mais comum e bem conhecido desses processos. Essas reações são controladas por fatores como: variáveis do clima (precipitação, umidade do ar, temperatura, radiação solar), pressão de gases e vapores (componentes

atmosféricos), hidrosfera, pressão (altitude, grau de confinamento, profundidade), pH (soluções aquosas superficiais) e Eh (agentes redox) (Carvalho, 1995).

A mobilidade de um elemento químico durante um processo de transformação mineralógica dependerá diretamente (Legrand et al., 1992; Legrand et al., 1994): (i) da espécie mineral na qual o elemento considerado se encontra; (ii) da nova fase mineral formada (capaz ou não de reter total ou parcialmente o elemento) e (iii) do coeficiente de repartição deste elemento entre o novo mineral e a fase líquida presente. E indiretamente: (i) da temperatura; (ii) da razão volumétrica entre fluido e rocha e (iii) das características físico-químicas do fluido (T, pH, íons dissolvidos, cinética do fluxo etc). Os processos de transformação mineral dependem (i) da cinética das reações, que podem acelerar ou não as transformações minerais e (ii) da permeabilidade da rocha, que é capaz de aumentar a área de contato água/rocha e desta forma, acelerar as transformações.

De acordo com Michard et al. (1996), reações com silicatos a temperaturas abaixo de 200-300ºC são tão lentas que a água só alcança o equilíbrio após 10^4 a 10^6 anos, se alcançar, de forma que se acredita que muitos aqüíferos não estão em situação de equilíbrio com aluminossilicatos. Como a cinética das reações de alteração depende entre outros fatores, da temperatura e da disponibilidade de água, ela será máxima em climas tropicais úmidos. A região de Porto Rico, por exemplo, é considerada como tendo a mais rápida velocidade de alteração de rochas granitóides já documentada, em conseqüência também do seu relevo altamente acidentado. Para esta região, calcula-se uma taxa de propagação do regolito de 58 m Ma^{-1} (a média para outras regiões tropicais é de 22 m Ma^{-1} e a média mundial é de 6 m Ma^{-1}) (White et al., 1998). Para a região semi-árida do nordeste brasileiro estima-se que esses valores devam ser ainda menores que a média mundial, já que esse cálculo envolve regiões submetidas a outros regimes climáticos com maior média de precipitação.

Na rocha fresca os elementos químicos estão distribuídos nos minerais primários. A liberação de cations para os aqüíferos dependerá da interação entre os minerais e a água. Quando um mineral é hidrolisado seus elementos químicos podem ser fixados em minerais insolúveis (por exemplo, hidróxidos, argilas, carbonatos), colóides ou então liberados para os aqüíferos. No que concerne ao papel da alteração mineral na salinização dos aqüíferos fissurais, a dissolução de minerais é a mais significativa contribuição em estágios precoces para a evolução da

composição da água subterrânea (Stober e Bücher, 1999), sendo a troca iônica, um dos processos salinizadores mais importantes. Em muitas regiões, o intemperismo dos plagioclásios é provavelmente o processo mais importante no controle da composição da água em rochas cristalinas em ambientes próximos à superfície (Stober e Bucher, 1999; Gascoyne e Kamineni, 1994).

As metodologias de balanço de massa muitas vezes assumem que o intemperismo de minerais primários é a única fonte para os cátions presentes nas águas superficiais. Entretanto também pode haver uma significante contribuição a partir de *dry deposition*, troca de cátions e ciclismo vegetativo (Likens et al., 1977; Litaor, 1987; Miller et al., 1993).

A alteração dos minerais primários em longo prazo é a fonte dos nutrientes indispensáveis ao desenvolvimento dos vegetais (Taylor e Velbel, 1991) e o mecanismo responsável pela transferência de cátions para o lençol freático (Marschner, 1995), de modo que o entendimento de como se comportam os elementos químicos em ambiente superficial e a quantificação da cinética do processo de alteração são processos importantes no estudo da evolução química da água nos aqüíferos.

3.2. A metodologia de balanço de massa

Perfis de alteração não são sistemas fechados. Transporte de massa ocorre em direção e a partir de horizontes de alteração, através da água da chuva e da água subterrânea (Panahi et al., 2000). Para se identificar quais elementos e em que quantidade eles foram mobilizados no perfil de alteração é que se utiliza a técnica de balanço de massa. Ela indicará os elementos que foram fixados no solo e quantificará a percentagem que foi liberada pelas transformações químicas e descarregada nos aqüíferos. O objetivo da utilização da técnica de balanço de massa neste trabalho é justamente analisar o processo de alteração das rochas para estabelecer a importância do intemperismo dos minerais primários no processo de salinização das águas subterrâneas.

Para isso foi escolhida uma região de trabalho, onde já se tem um grande volume de dados químicos e litológicos provenientes de trabalhos anteriores. Trata-se da Região Seridó, uma micro-região fisiográfica localizada na porção sul do estado do RN. Os trabalhos se concentraram nas proximidades dos municípios de Caicó (região onde predominam ortognaisses do embasamento) e Jardim do Seridó-

São José do Seridó (regiões onde predominam metassedimentos) (figura 3.1).

Para analisar o balanço dos elementos químicos durante o desenvolvimento do processo de alteração, com ou sem modificação volumétrica, é importante definir os elementos químicos que não foram mobilizados durante as transformações químicas. Para isso foram utilizadas as técnicas de Grant (1986) e Nesbitt & Markovics (1997).

Analisando a mobilidade de certos elementos químicos durante a cristalização metamórfica, Grant (1986), baseado nas equações propostas por Gresens (1967), elaborou uma metodologia gráfica que detecta a imobilidade de determinados elementos, funcionando da seguinte maneira: num plano cartesiano, a abscissa corresponderia às concentrações dos elementos da rocha original e a ordenada às concentrações da rocha transformada. Se houver a formação de um alinhamento de pontos, estes corresponderão aos elementos imóveis. Esta linha é denominada de "isocon" (linha de mesma concentração) e sua inclinação define a variação volumétrica durante a transformação. Para se calcular o volume de massa (?V), que entra/sai do sistema mede-se na extremidade direita do diagrama, (i) o comprimento da linha que parte de uma “isocon ideal” (reta a 45º) até a reta dos elementos ditos imóveis (Yi) e o comprimento total da aresta direita do diagrama (Y). No caso da isocon estar abaixo da reta imaginária a 45º, o que significa acréscimo de massa no sistema, a razão Yi/Y multiplicada por 100 fornece o valor percentual do ganho de massa. Caso a isocon esteja acima da reta imaginária a 45º, ?V será negativo (perda de massa) e será medido pela razão Xi/X multiplicada por 100.

Nesbitt e Markovics (1997), por outro lado, desenvolveram uma ferramenta para determinar as mudanças químicas durante o intemperismo de minerais primários, baseada na determinação da razão entre as concentrações do elemento na rocha alterada e na rocha original. Entretanto, essa razão também é função dos efeitos da diluição causada pelas perdas e ganhos de outros componentes. O problema foi resolvido definindo-se a razão dos diferentes componentes em relação a um elemento imóvel (no caso estudado foi escolhido o Fe), cujo valor absoluto considera-se que permanece imóvel durante o intemperismo do protólito. O cálculo da percentagem de variação na concentração do elemento na rocha alterada em relação à rocha original (modificado de Nesbitt e Markovics, 1997) é feito da

seguinte forma: $\left[\frac{\left(X_m^{tr} / X_m^{or}\right)}{\left(X_{im}^{tr} / X_{im}^{or}\right)} - 1\right] \times 100$; onde X_m é a concentração para cada elemento que foi mobilizado, X_{im} é a concentração do elemento imóvel de referência e os índices sobrescritos tr e or referem-se às rochas transformada e original. É necessário assumir que (i) a rocha parental representa o material do qual o perfil foi derivado e (ii) no mínimo um elemento foi completamente imóvel ou mostrou mobilidade limitada durante o processo de alteração. O erro potencial normalmente fica restrito a heterogeneidades locais na composição do protólito (Panahi et al., 2000).

3.3. Descrição dos perfis de alteração e litologias estudadas

Quatro perfis pedológicos típicos foram amostrados: dois em ortognaisses (P-01 e P-02), localizados a 7 Km a oeste da cidade de Caicó e dois em micaxistos (P-06 e P-12), localizados nos municípios de São José do Seridó e Jardim do Seridó respectivamente (figura 3.1 e fotos 3.1 e 3.2), escolhidos em locais topograficamente elevados, procurando-se evitar a contaminação por materiais alóctones. Os ortognaisses são porfiríticos e apresentam foliação N10-20W/40-50NE, marcada por biotita. Possui composição granítica e apresenta como mineralogia essencial, microclina, oligoclásio ($An_{25\%}$) e quartzo, além de magnetita como acessório e zircão, apatita e titanita como minerais-traço. A foliação dos micaxistos, comumente vertical a subvertical com direção NE e mergulhos para SE, é marcada por biotita ± clorita e muscovita, que se alterna a camadas de quartzo e andesina ($An_{40\%}$). A granada idiomórfica marca o grau metamórfico da rocha. Os minerais acessórios são ilmenita, zircões e apatita. Freqüentemente a granada é encontrada intacta nos solos. Os perfis têm cerca de 1.5 m de profundidade, onde o horizonte superficial A tem de 20 a 30cm de espessura.

O clima semi-árido nessa região, com 600 mm de precipitação média anual, é responsável pelo pequeno desenvolvimento de solos, que geralmente apresentam 0.5 a 1.0m de espessura e são tipicamente do tipo litólico (foto 3.3), que é uma classe que agrupa solos rasos (em média 50 cm até o substrato rochoso), em que o horizonte mineral superficial é pobre em carbono orgânico e muitas vezes está assentado diretamente sobre a rocha dura (Curi et al., 1993). São solos produzidos principalmente a partir do desagregamento das rochas da região.

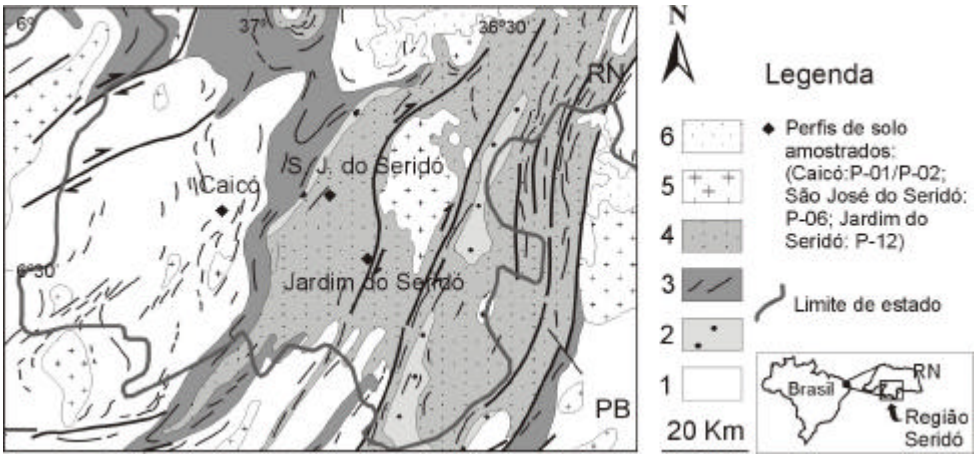


Figura 3.1. Mapa geológico de parte da Região Seridó (sul do estado do RN), mostrando a localização dos perfis escolhidos para amostragem e estudo de balanço de massa dos processos de alteração: os perfis P-01 e P-02 (ortognaisses) localizam-se na região de Caicó e os os perfis P-06 e P-12 (micaxistos) localizam-se respectivamente nos municípios de São José do Seridó e Jardim do Seridó. O mapa é um detalhe da figura 1.4.

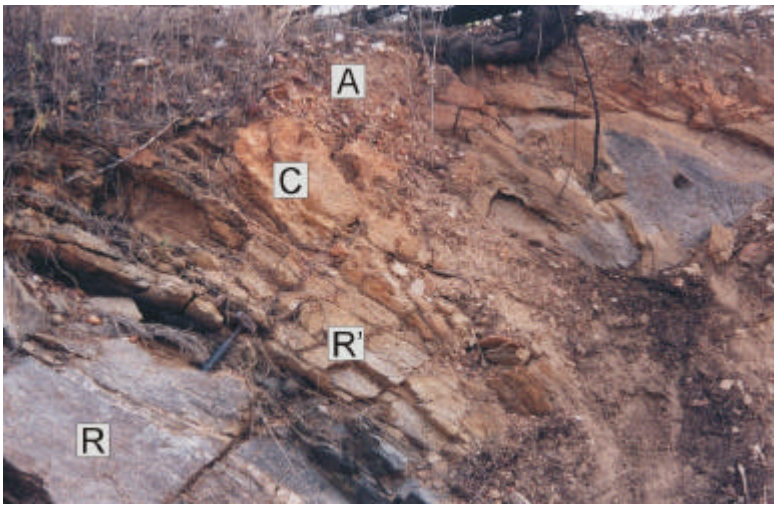


Foto 3.1. Perfil de alteração P-01 em ortognaisse granítico do embasamento, localizado na região de Caicó (sul do estado do RN). Os horizontes identificados no perfil foram R (rocha fresca), R' (saprolito onde a rocha guarda a sua estrutura original, mas já mostra formação de uma mineralogia secundária), C (um saprolito mais alterado) e A (horizonte mineral superficial com baixos teores de matéria orgânica).

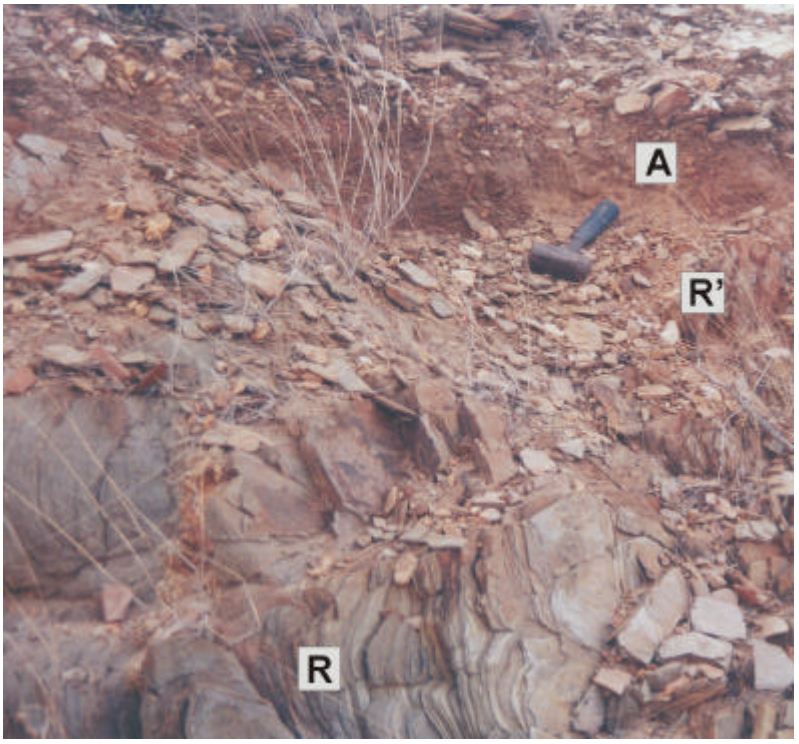


Figura 3.2. Perfil de alteração P-06 em micaxisto do Grupo Seridó, localizado na região de São José do Seridó (sul do estado do RN). Os horizontes identificados no perfil foram R (rocha fresca), R' (saprolito, onde a rocha guarda a sua estrutura original mas mostra oxidação e formação de uma mineralogia secundária) e A (horizonte mineral superficial com baixos teores de matéria orgânica).

Foto 3.3. Solo típico da Região do Seridó em terrenos gnáissicos do embasamento (região de Caicó), desenvolvido sob regime de clima semi-árido. Encaixa-se na descrição dos solos litólicos, com pequena espessura (em média, 50 cm sobre a rocha fresca) e um horizonte mineral superficial com baixos teores de matéria orgânica.

Nos perfis de alteração, foram reconhecidos e amostrados os horizontes R (rocha fresca), R' (um saprolito, onde a rocha guarda a sua estrutura original, mas já apresenta oxidação e substituição dos minerais primários por uma mineralogia de alteração exógena), C (um saprolito mais alterado, constituído de blocos do horizonte R' dentro de uma matriz grossa formada por quartzo, argilas e hidróxidos de Fe) e A (horizonte mineral superficial com baixos teores de matéria orgânica e de pequena espessura, constituído somente da matriz do horizonte C) (foto 3.4). O horizonte A comumente contém grânulos e seixos de quartzo. White et al. (1998) define o conjunto formado por horizonte mineral superficial + saprolito (ou seja, a capa de rocha que foi alterada) como regolito.

Os argilominerais identificados foram dominantemente ilita e caulinita, com pequenas quantidades de hidrobiotita, montmorilonita e da mistura caulinita-montmorilonita, sendo que a proporção de caulinita e hidrobiotita é maior nos solos oriundos dos micaxistos.

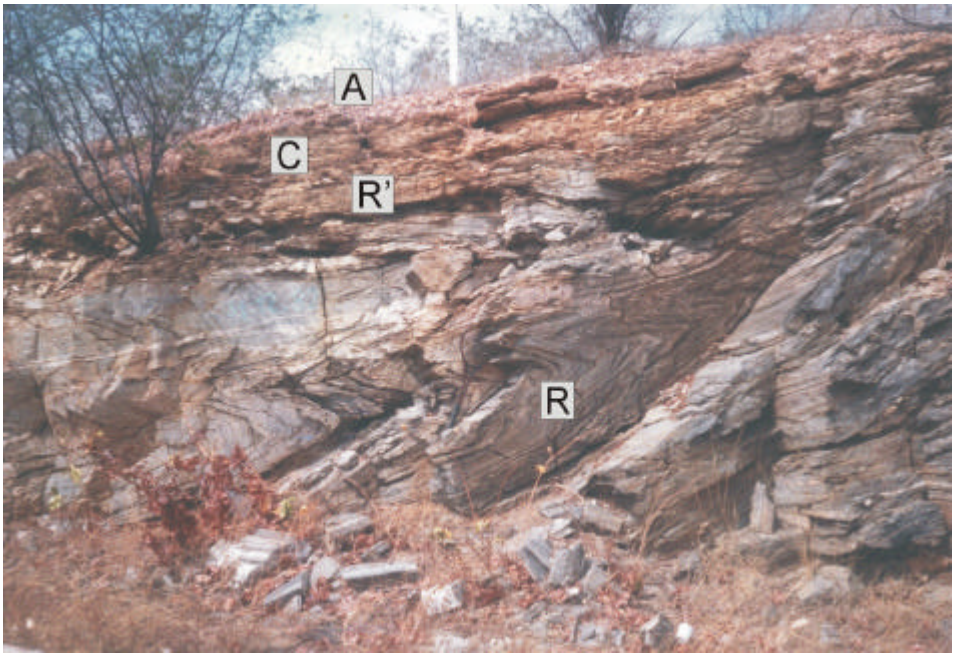


Foto 3.4. Perfil de alteração típico em solo litólico desenvolvido sobre micaxistos do Grupo Seridó, localizado na região centro-norte do estado. O regolito tem sempre uma espessura menor que 30 cm.

3.4. Amostragem e métodos

Em laboratório, seguiu-se a metodologia tradicional de preparação de amostras para análise química: britagem das rochas frescas e alteradas, quarteamento, moagem em moinho de bolas (ágata) e separação de cerca de 30g do pó para análise química.

Os métodos analíticos utilizados e os limites de detecção para cada elemento foram: fluorescência de raios-X para óxidos e elementos-traço e gravimetria para H_2O (loss of ignition - LOI). Os limites de detecção em cada caso foram de 0.01% para óxidos; 2% para LOI e 5 ppm para os elementos-traço, exceto o flúor (20 ppm) e o bário (50 ppm). Os resultados das análises são apresentados na tabela 3.1.

A identificação dos argilominerais foi feita no Laboratório de Difratometria de Raios-X do IGCE da Unesp em Rio Claro-SP.

Tabela 3.1. Análises químicas de rocha total de ortognaisses e micaxistos da região Seridó e seus produtos de intemperismo. Elementos maiores e menores (óxidos) são expressos em % e elementos-traço em ppm. R: rocha primária, R': rocha alterada, C: saprolito e A: nível superficial (solo pobre em matéria orgânica).

	ORTOGNAISSES								MICAXISTOS						
	P-01				P-02				P-06			P-12			
	R	R'	C	A	R	R'	C	A	R	R'	A	R	R'	C	A
SiO_2	72.57	74.01	73.31	76.72	74.34	72.93	72.44	73.46	61.01	59.00	67.53	62.73	65.60	57.53	67.78
TiO_2	0.26	0.34	0.28	0.27	0.29	0.30	0.32	0.36	0.83	0.91	0.99	1.02	0.89	0.96	0.78
Al_2O_3	13.50	13.27	13.56	10.64	13.25	13.66	13.89	13.09	16.20	17.75	13.17	15.72	14.32	17.78	12.82
Fe_2O_3	2.16	2.46	2.57	2.61	1.95	2.36	2.88	2.95	8.33	8.28	6.25	7.21	6.85	8.98	6.77
MnO	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.17	0.13	0.13	0.19	0.09	0.11	0.09
MgO	0.51	0.69	0.94	0.48	0.99	0.85	1.09	0.54	3.31	3.74	2.30	2.46	2.48	3.33	2.04
CaO	1.03	0.66	0.25	0.11	0.40	0.30	0.11	0.25	1.62	0.78	0.70	2.06	0.79	0.67	0.56
Na_2O	3.50	3.45	1.92	0.67	3.18	3.03	0.62	0.78	2.34	1.19	1.24	2.94	1.17	0.86	0.83
K_2O	4.59	2.68	3.76	3.14	4.11	3.32	4.08	2.98	2.61	3.18	1.72	2.67	2.70	3.58	2.21
P_2O_5	0.08	0.04	0.03	0.03	0.07	0.04	0.03	0.04	0.22	0.13	0.03	0.17	0.15	0.18	0.06
LOI	0.87	2.09	2.61	4.28	1.17	2.24	3.64	4.91	3.12	5.26	5.06	1.97	3.69	5.55	4.81
Total	99.28	99.85	99.35	99.28	99.91	99.21	99.26	99.53	99.88	100.47	99.24	99.33	98.87	99.61	98.88
Rb	183	135	165	138	164	173	187	150	107	107	89	116	117	156	118
Sr	212	150	50	63	97	97	31	60	143	85	81	263	88	54	57
Y	22	30	27	22	25	27	30	26	31	34	27	34	32	34	37
Zr	146	144	143	148	134	153	162	274	169	178	206	216	171	186	185

3.5. Resultados

3.5.1. Problemática da interpretação

Na interpretação dos resultados dos diagramas de isocon, MacLean (1990) alertou sobre a influência dos pontos afastados da origem para definir a linha dos elementos imóveis e o papel dos fatores de multiplicação utilizados sobre os elementos e automaticamente sobre o erro analítico. Por esta razão, agrupamos os elementos com teores similares e utilizamos um fator de multiplicação a fim de que o grupo apresente um mesmo valor para a amostra inicial. As concentrações dos elementos aparecem normalizadas segundo diferentes fatores, dependendo da sua concentração original: 1.0 para P_2O_5 e MnO; 4.0 para LOI (*loss of ignition*), TiO_2 e MgO; 7.0 para Na_2O, CaO, Fe_2O_3 e K_2O; 10.0 para Zr, Sr, Rb e Y e 13.0 para SiO_2 e Al_2O_3.

Ainda na tentativa de diminuir a importância dos pontos mais afastados da origem, consideramos como imóveis os elementos químicos localizados dentro da faixa que engloba a isocon.

Nos diagramas de isocon que mostram a alteração para os horizontes superficiais "A", observa-se um variável enriquecimento em elementos considerados imóveis na maioria das situações. Este fato é bem evidenciado nos solos dos micaxistos (figuras 3.4b e 3.5c), onde observamos uma grande introdução de SiO_2, TiO_2 e Zr, elementos constituintes de minerais detríticos como o quartzo, o zircão e o rutilo. Tal fato é sugestivo de uma contaminação externa, seja através do vento ou do escoamento das águas superficiais, trazendo material alóctone. Por outro lado, certos níveis de solo superficial evidenciam uma perda significativa de Al_2O_3 (caso dos solos dos ortognaisses - figuras 3.2c e 3.3c), provavelmente provocada por eliminação da fração argilosa por erosão eólica ou por lixiviamento. Em outros casos se observa uma certa mobilidade entre os horizontes, de Mg^+ e K^+, dois elementos altamente solúveis e móveis em solução aquosa, fato sugestivo de um processo de lixiviação.

A interpretação de diagramas de isocon muitas vezes torna-se difícil quando se trata de ambiente superficial, mas em todo caso, esses diagramas têm com função, essencialmente (i) o auxílio na definição dos elementos imóveis (para a escolha do elemento imóvel de referência), (ii) a observação da mobilidade de alguns elementos entre horizontes e (iii) a avaliação do tipo de alteração, se é isovolumétrica ou se há variação de volume na transformação de cada horizonte.

Para isso, o diagrama de isocon analisa cada horizonte em relação ao horizonte a partir do qual ele foi produzido (R→R', R'→C, C→A). Já os ganhos ou perdas devem ser avaliados de um modo geral no perfil de alteração e para isso os diagramas de Nesbitt (figuras 3.6 a 3.9) têm excelente aplicação, definindo no processo de alteração, que elementos entraram ou saíram do sistema e em que quantidade. Para isso, o diagrama de Nesbitt analisa cada horizonte em relação à rocha original (R' em relação a R, C em relação a R e A em relação a R). Este tipo de diagrama é muito importante também, para observar que existem dois tipos de mobilidade. Existem aqueles elementos que são móveis, mas cuja mobilidade está restrita ao regolito e por outro lado, existem elementos que são definitivamente removidos do sistema. Esses últimos são os elementos que contribuem para a modificação da química das águas subterrâneas, podendo exercer um importante papel no processo de salinização dos aqüíferos.

Na escolha do elemento imóvel de referência, pesaram os fatores físico-químicos ambientais: em clima semi-árido com baixos níveis de precipitação e temperatura elevada, o ambiente é dominantemente oxidante e durante a alteração, todo o ferro da rocha original é imediatamente oxidado. Nesta situação de pH entre 6 e 8 a solubilidade do Fe^{+3} é ainda levemente inferior à do Al^{+3} (Verdes et al., 1992; Devidal et al., 1996; Diakonov et al., 1994 e Diakonov, 1995), ou seja, é um elemento de baixa mobilidade nesse tipo de ambiente. Além disso, em clima semi-árido o ferro se precipita sob a forma de hidróxido desenvolvendo couraças e o Al^{+3} se precipita sob a forma de argilas, que são facilmente deslocadas no perfil por infiltração ou levadas do sistema pela chuva e pelo vento. De fato, se observam grandes quantidades de argila acumuladas nas áreas de menor energia das drenagens e no fundo dos açudes. Definitivamente o Fe será utilizado como elemento imóvel de referência.

3.5.2. Perfis de alteração em ortognaisses

Perfil P-01

Durante a transformação da rocha fresca (R) para o saprolito (R') a mineralogia foi modificada mas a textura da rocha e os limites entre grãos minerais primários foram conservados. Trata-se de uma transformação quase isovolumétrica (figura 3.2a). Si, Al, Zr, Fe e Na encontram-se dentro da faixa de isocon e definem uma reta y = 0,94x, confirmando o aspecto quase isovolumétrico da transformação.

Da mesma forma, embora perdendo totalmente a textura primária, a transformação para o nível C continua sendo isovolumétrica (figura 3.2b). Nos diferentes perfis somente temos variações volumétricas quando o Si mostra-se mobilizado (considerando a linha tracejada da isocon restrita). O SiO_2 representa sempre mais que 70% em peso do total da rocha, de modo que qualquer mobilização terá automaticamente um impacto sobre as variações de massa e volume do sistema.

Se a transformação é isovolumétrica, significa que a quantidade de elementos introduzidos é compensada pela saída de outros elementos. No caso da passagem da rocha R para o saprolito R', a incorporação de água pela nova mineralogia é compensada pela saída de K e Ca. Os elementos-traço Rb^+ e Sr^{++}, que apresentam a mesma valência e quase o mesmo raio iônico que K^+ e Ca^{++}, respectivamente, são também eliminados durante a transformação, evidenciando que o controle nessa fase da mobilidade é mineralógico.

Um determinado elemento será mobilizado se o mineral no qual ele é incorporado for dissolvido e se o mineral produto da reação, que precipita, não for capaz de incorporar total ou parcialmente o elemento considerado. Por exemplo, o SiO_2 no quartzo em geral não será disponível para mobilização, enquanto o SiO_2 da microclina será mobilizado porque a caulinita neoformada não é capaz de incorporar todo o SiO_2 liberado pela alteração da microclina. A menos que o Si se precipite sobre a forma de gel, mas mesmo assim, baseado no coeficiente de repartição de um elemento entre fase mineral e fluido, uma parte do SiO_2 ficará em solução.

Dentro de um perfil de alteração, com exceção da água, em geral devemos esperar a saída de certos elementos químicos e não a sua introdução. É o caso do Mg. A introdução de Mg, Ti e Y na transformação R $\rightarrow$ R' é certamente provocada pela lixiviação dos níveis superiores do perfil. A figura 3.2b confirma isso: a perda de Ti e Y no nível C, que foram se concentrar no nível R'. Globalmente, portanto, se for considerado o perfil completo, perceberemos que Ti e Y não são móveis. Já o Mg seria oriundo do nível A (observe que só há perda de Mg na transformação de C para A - figura 3.2c) e se concentraria nos níveis C e R'. Como já foi dito anteriormente, os perfis de alteração não são sistemas fechados, havendo transporte de massa entre os horizontes através da lixiviação dos mesmos pelo fluxo de água infiltrada.

Da mesma forma, K e Rb são lixiviados do nível A para o nível C. Devemos lembrar que K, Rb e Mg são elementos químicos oriundos da alteração da biotita. O

ferro proveniente deste mineral seria imediatamente precipitado sob a forma de hidróxidos de ferro totalmente imóveis. Nos três diagramas do perfil (figura 3.2a), o Fe está sempre dentro da faixa de isocon.

Ao longo do perfil, desde o nível R', verifica-se a perda de Ca^{++}, sendo que o Na^{+} só deixa o sistema a partir do nível C. Em rochas de composição granítica esses dois elementos químicos são concentrados no plagioclásio. Logo, temos no nível R', uma dissolução incongruente do plagioclásio, onde o oligoclásio inicial se transforma em albita + argilominerais, liberando o Ca^{++} para o aqüífero. No nível C, quando a albita se desestabiliza originando mais argilominerais, o Na^{+} também passa a ser liberado para o aqüífero.

Perfil P-02

Neste perfil, a transformação inicial não é isovolumétrica. Não acontece lixiviação, somente incorporação de água para formar argilominerais e saída de K^{+}, Na^{+}, Rb^{+}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, P^{+3}, Al^{+3} e Si^{+3}. Mn^{++}, Y^{+3}, Fe^{+3}, Ti^{+3} e Zr^{+4} seriam os elementos imóveis que caracterizam a isocon (figura 3.3a). Poderia se discutir porque não utilizamos Al, Si, Rb, Na e Ti para traçar a isocon, mas isto implicaria em uma entrada de Zr^{+4} e Fe^{+3} no sistema. Como vimos, os processos exógenos se caracterizam essencialmente por uma perda de elementos químicos.

A saída agrupada de Si e Al poderia se caracterizar não como uma saída elementar, mas uma saída mineral do tipo caulinita, levada por infiltração para a camada subjacente. Alguns autores mostram também, que o Al pode se tornar solúvel em determinadas condições em ambientes exógenos (Blatt, 1992; Gardner, 1980). Neste perfil não temos a dissolução incongruente do plagioclásio, já que o Na^{+} e o Ca^{++} saem juntos do sistema. A perda de Mg^{++} e K^{+} indica que logo a biotita também se desestabiliza. Como sempre, Rb^{+} e Sr^{++} acompanham respectivamente o comportamento de K^{+} e Ca^{++}.

A relação entre nível C e nível A (figura 3.3c) indica claramente a contaminação da parte superficial do solo, com um aumento bastante significativo de Zr (provavelmente sob a forma de zircão detrítico), bem como de Ca^{++} e Sr^{++}. Assim como em P-01, K^{+} e Mg^{++} são lixiviados do horizonte superficial em direção ao horizonte subjacente.

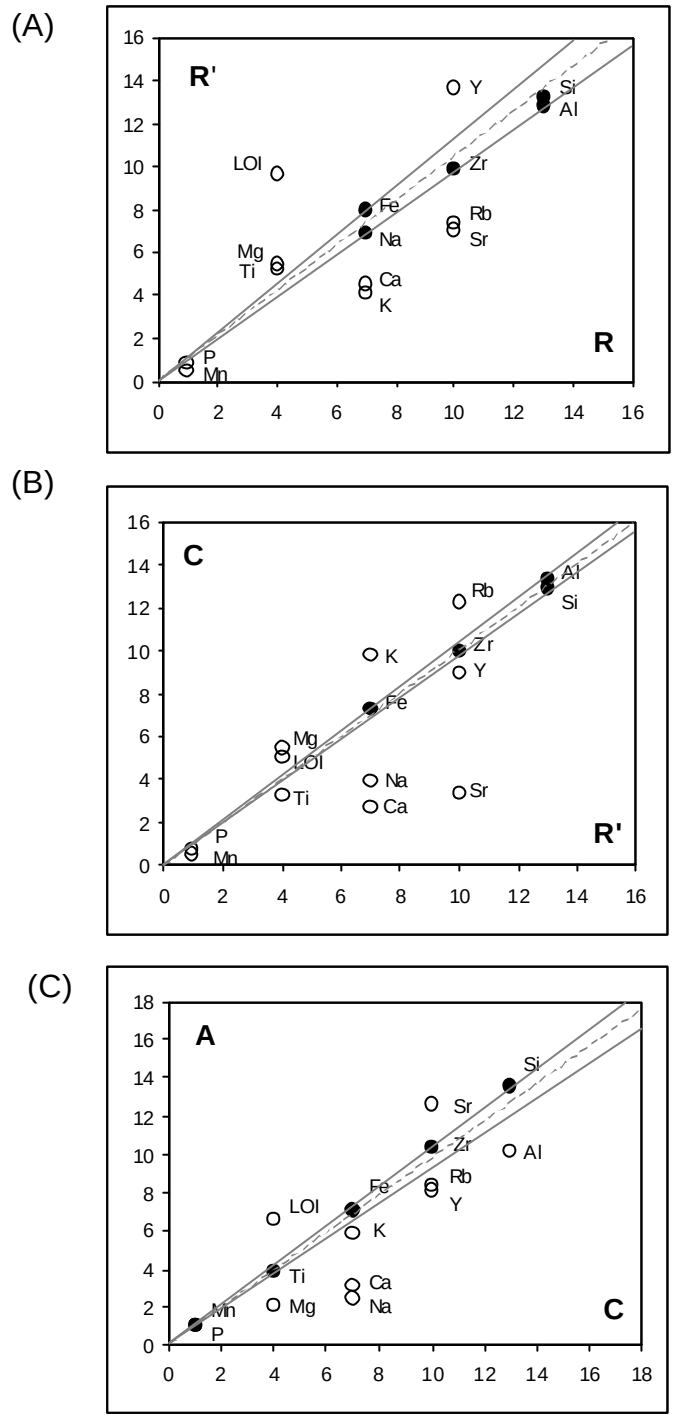


Figura 3.2. Diagramas de isocon para os ortognaisses do perfil P-01. A linha de isocon é representada por uma faixa bissectada por uma linha tracejada utilizada para o cálculo dos ganhos e perdas de volume. Na ordenada estão os produtos de alteração e na abscissa, a rocha fresca ou o nível de alteração que está sendo usado como ponto de partida no balanço químico, lembrando que a seqüência de alteração é: R $\rightarrow$ R' $\rightarrow$ C $\rightarrow$ A (consultar o texto para as definições). Círculos fechados dentro da faixa representam os elementos imóveis durante o processo de alteração, enquanto círculos em branco representam os elementos que sofreram aumento (acima da isocon) ou perda na concentração (abaixo da isocon).

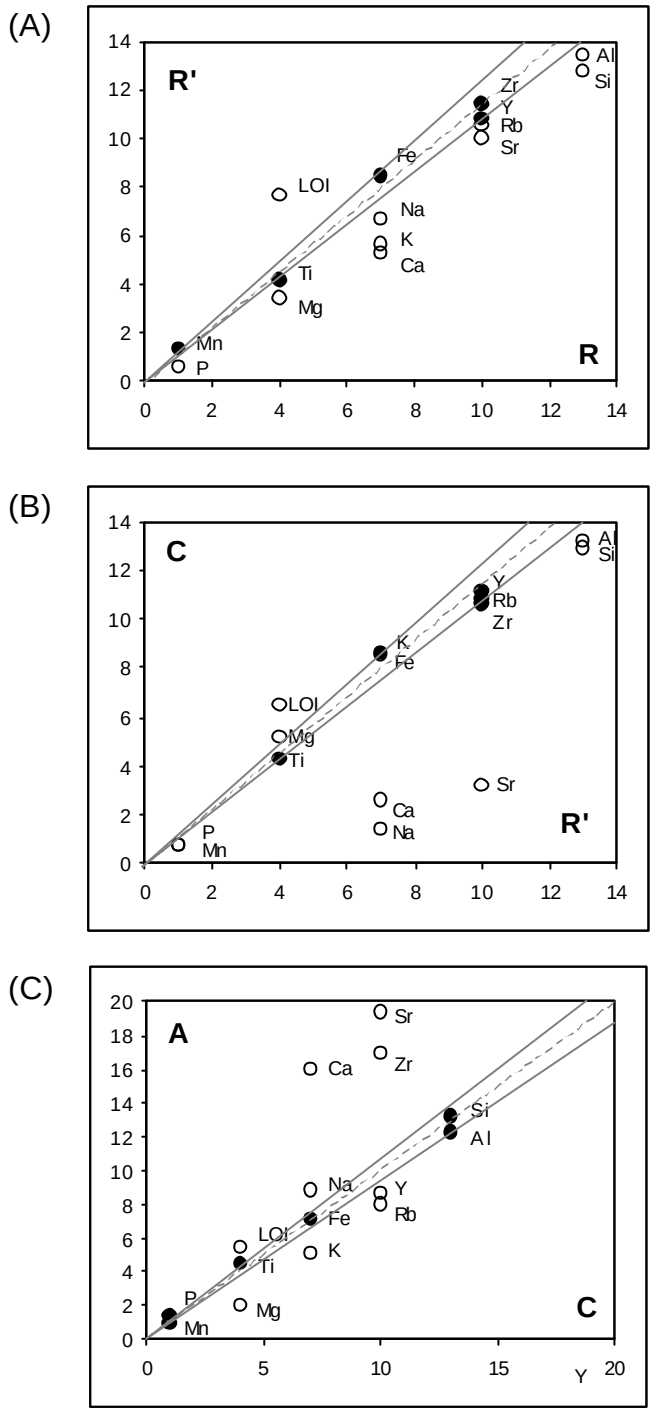


Figura 3.3. Diagramas de isocon para os ortognaisses do perfil P-02. A linha de isocon é representada por uma faixa bissectada por uma linha tracejada utilizada para o cálculo dos ganhos e perdas de volume. Na ordenada estão os produtos de alteração e na abscissa, a rocha fresca ou o nível de alteração que está sendo usado como ponto de partida no balanço químico, lembrando que a seqüência de alteração é: R $\rightarrow$ R' $\rightarrow$ C $\rightarrow$ A (consultar o texto para as definições). Círculos fechados dentro da faixa representam os elementos imóveis durante o processo de alteração, enquanto círculos em branco representam os elementos que sofreram aumento (acima da isocon) ou perda na concentração (abaixo da isocon).

3.5.3. Perfis de alteração em micaxistos

Perfil P-06

A rocha primária é composta de biotita, plagioclásio, quartzo e muscovita em pequena quantidade. A biotita tem uma razão Fe/Mg próxima de 1 e o plagioclásio tem um teor de anortita próximo de 40%. Em comparação com os ortognaisses, as micas são muito mais abundantes, significando cerca de 50% da rocha. A razão Fe/Mg é similar, mas o teor de anortita do plagioclásio é mais elevado. Por outro lado, nesses micaxistos, a única fonte de K são as micas.

A comparação entre os níveis R e R' produz um diagrama de isocon isovolumétrico (figura 3.4a) com fixação de Fe^{+3}, Al^{+3}, Ti^{+4}, Si^{+4}, Y^{+3}, Rb^{+}, Mg^{++} e Zr^{+4}. O único componente incorporado significativamente é a água, compensada pela perda significativa de Ca^{++}, Na^{+} e Sr^{++}, os cátions localizados na andesina da rocha original.

Deve-se evidenciar a perda significativa de P^{+4}, o que demonstra a grande solubilidade das apatitas nos processos de alteração exógena. A entrada de Ti^{+4}, Zr^{+4} e Si^{+4} no nível A (figura 3.4b) evidencia a contaminação por elementos detríticos pesados como o zircão, o rutilo e o quartzo, provocando um aumento de volume significativo traduzido pela inclinação mais suave da isocon. Mais adiante, veremos nos diagramas de Nesbitt que, fazendo o balanço final, Na e Ca são na verdade, subtraídos do sistema.

Perfil P-12

A rocha primária é constituída de quartzo, biotita (com razão Fe/Mg próxima de 1), granada tipo almandina, plagioclásio tipo andesina (40% An) e aleatoriamente cordierita, andaluzita e estaurolita. O teor de mica é alto, superior a 50%, e a única fonte de K^{+} para a formação de ilita será a biotita. Em geral a granada resiste à alteração química e se encontra intacta no solo, euedral ou comumente acumulada nos aluviões dos riachos.

A passagem de R para R' (figura 3.5a) evidencia um processo praticamente isovolumétrico, onde a entrada de H_2O é compensada pela saída maciça de Na^{+}, Ca^{++} e Sr^{++}. Os outros elementos podem ser considerados como imóveis e se alinham sobre a isocon.

Na transformação do nível R' para o nível C (figura 3.5b) a saída de Ca^{++}, Na^{+} e Sr^{++} ligada à dissolução do plagioclásio continua e não parece compensada pela

entrada de H_2O. O ponto que representa a água (LOI) se localiza levemente acima da faixa da isocon. Esta diminuição de volume, de fato, pode ser atribuído também à saída de Si^{+4}, liberado pela caolinização do plagioclásio. A figura 3.5c mostra um processo, já evidenciado no micaxisto do perfil P-06, em que o nível A é enriquecido significativamente em SiO_2, Y e Zr, elementos químicos que caracterizam a presença de minerais detríticos como quartzo, zircão e monazita.

Os diagramas que analisam a química da formação do horizonte superficial nos dois micaxistos (figuras 3.4b e 3.5c) são praticamente idênticos, mostrando tanto a contaminação por minerais detríticos, como também, um comportamento atípico de aumento de Na^+, Ca^{++} e Sr^{++}, além de uma leve perda de K^+ e Mg^{++}. O comportamento de K^+ e Mg^{++} mostra-se bastante coerente com o comportamento nos ortognaisses, sendo sistematicamente lixiviados do horizonte A para o horizonte C. Em relação a Na e Ca, assim como no caso do perfil P-02, provavelmente o horizonte superficial sofreu contaminação externa.

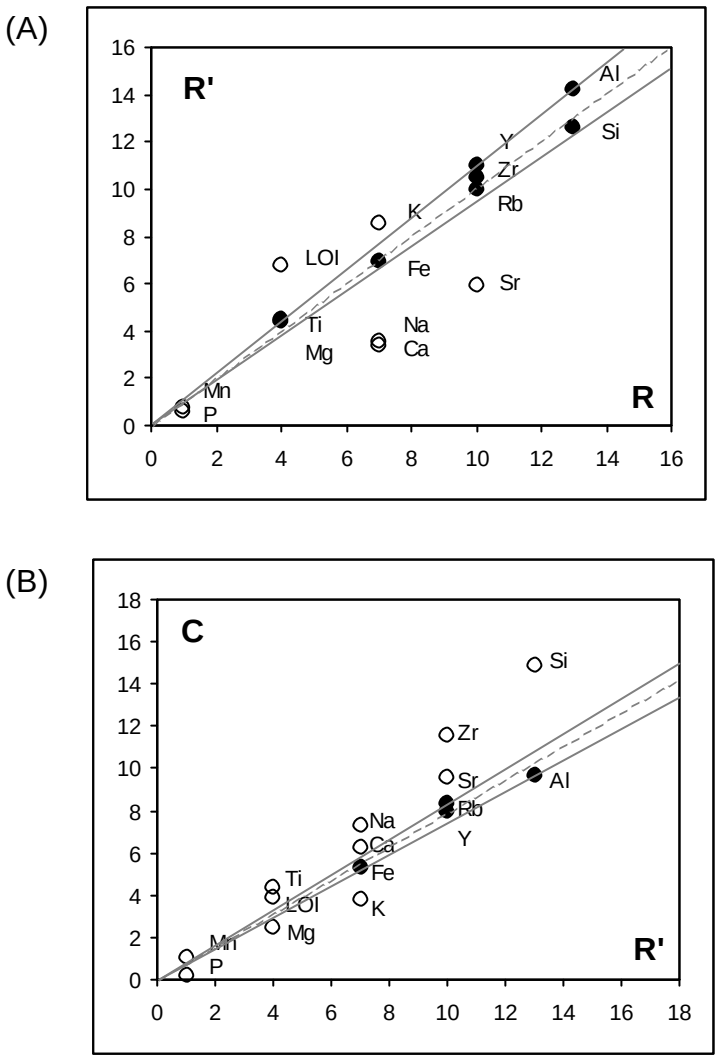


Figura 3.4. Diagramas de isocon para os micaxistos do perfil P-06. A linha de isocon é representada por uma faixa bissectada por uma linha tracejada utilizada para o cálculo dos ganhos e perdas de volume. Na ordenada estão os produtos de alteração e na abscissa, a rocha fresca ou o nível de alteração que está sendo usado como ponto de partida no balanço químico, lembrando que a seqüência de alteração é: R $\rightarrow$ R' $\rightarrow$ C (consultar o texto para as definições). Círculos fechados dentro da faixa representam os elementos imóveis durante o processo de alteração, enquanto círculos em branco representam os elementos que sofreram aumento (acima da isocon) ou perda na concentração (abaixo da isocon).

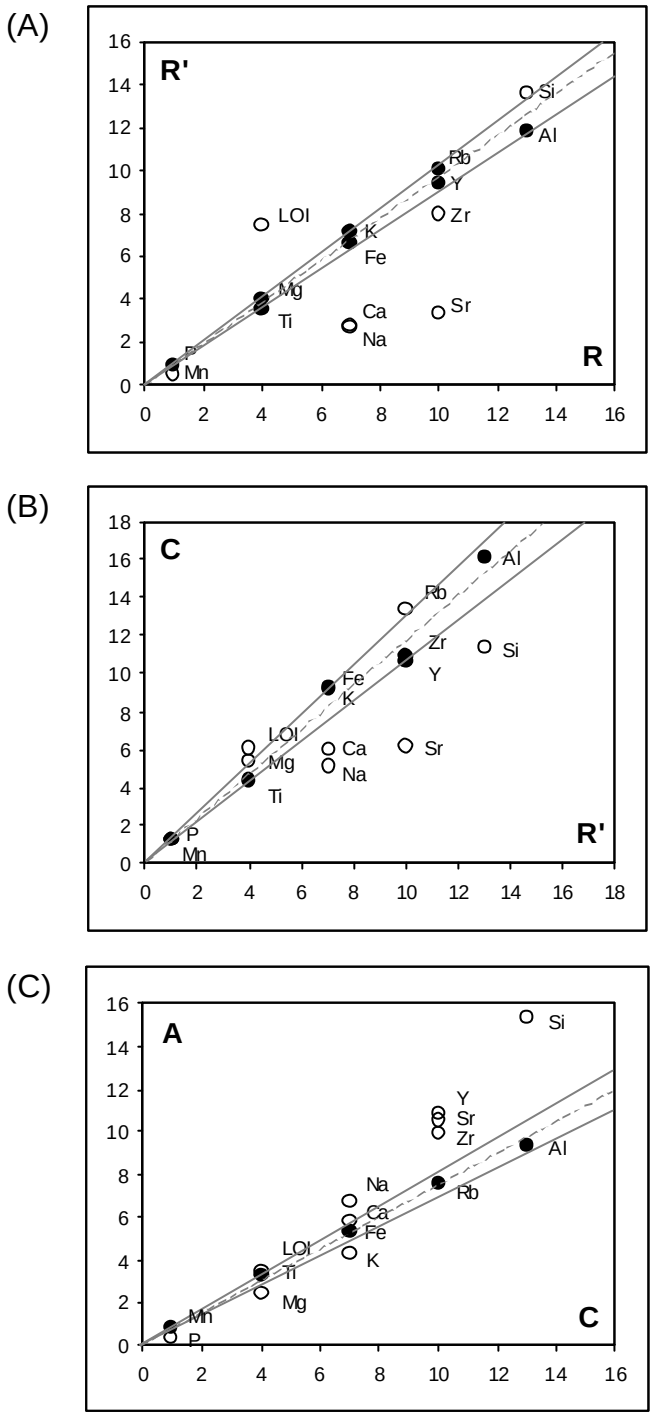


Figura 3.5. Diagramas de isocon para os micaxistos do perfil P-12. A linha de isocon é representada por uma faixa bissectada por uma linha tracejada utilizada para o cálculo dos ganhos e perdas de volume. Na ordenada estão os produtos de alteração e na abscissa, a rocha fresca ou o nível de alteração que está sendo usado como ponto de partida no balanço químico, lembrando que a seqüência de alteração é: R $\rightarrow$ R' $\rightarrow$ C (consultar o texto para as definições). Círculos fechados dentro da faixa representam os elementos imóveis durante o processo de alteração, enquanto círculos em branco representam os elementos que sofreram aumento (acima da isocon) ou perda na concentração (abaixo da isocon).

3.6. Discussão

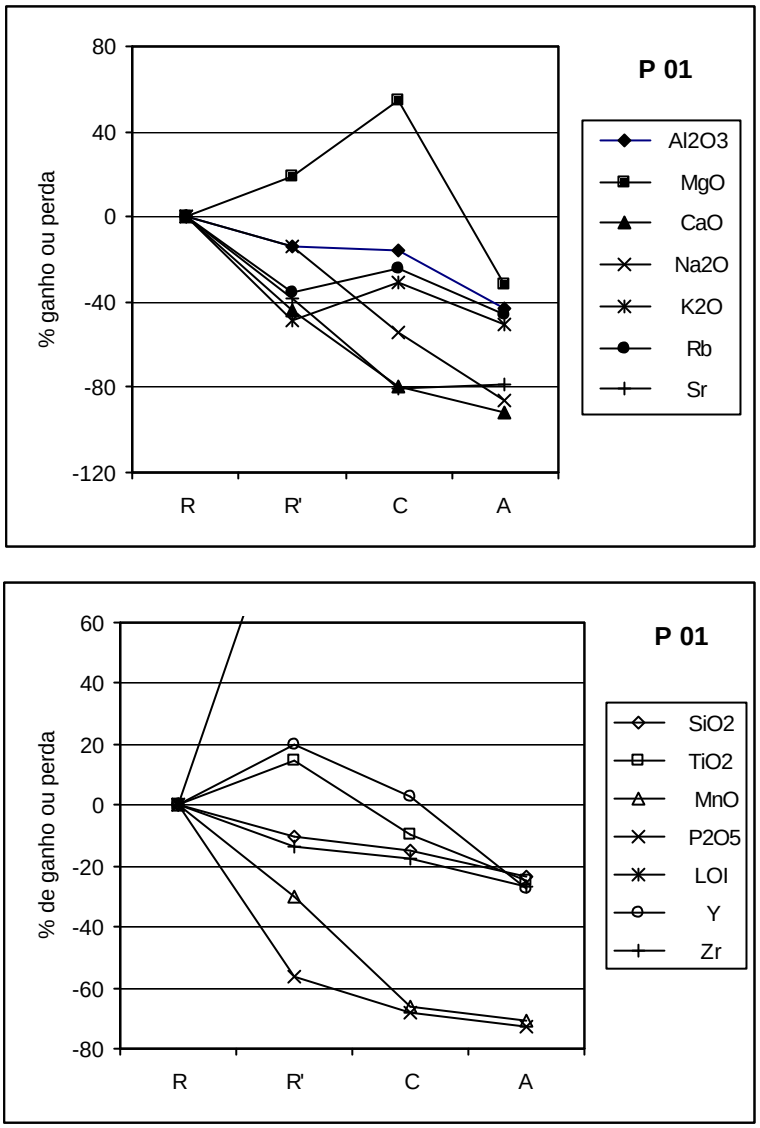
Pela metodologia de isocons analisa-se o comportamento dos elementos químicos entre os diferentes horizontes do manto de alteração, definindo dessa forma, os elementos químicos imóveis durante o desenvolvimento desse processo. Definido o elemento imóvel de referência – em nosso caso, o Fe^{+3} – a equação de Nesbitt (item 3.2 deste capítulo) permitirá analisar o comportamento dos diferentes elementos em cada horizonte (horizontes de acumulação e de lixiviação) em relação aos teores na rocha original e portanto, quantificar as perdas e ganhos globais relacionadas ao intemperismo.

3.6.1. Análise dos diagramas de Nesbitt

No perfil P-01 constata-se uma perda progressiva importante de quase todos os elementos, especialmente no caso de CaO, Sr, Na_2O, MnO e P_2O_5, cujas perdas podem chegar a até 80% (casos de CaO e Sr - figura 3.6). A associação entre remoção da maioria dos elementos, inclusive de Al_2O_3 e SiO_2, fixação do Fe e incorporação de H_2O corresponde a uma ferralitização do solo desenvolvido. A partir do horizonte R' já se observa a introdução de mais de 100% de H_2O na sua química global. MgO, K_2O e Rb parecem serem lixiviados do horizonte A para o horizonte C (comportamento de mobilidade entre os horizontes), mas nos casos de de K_2O e Rb o comportamento global é de perda.

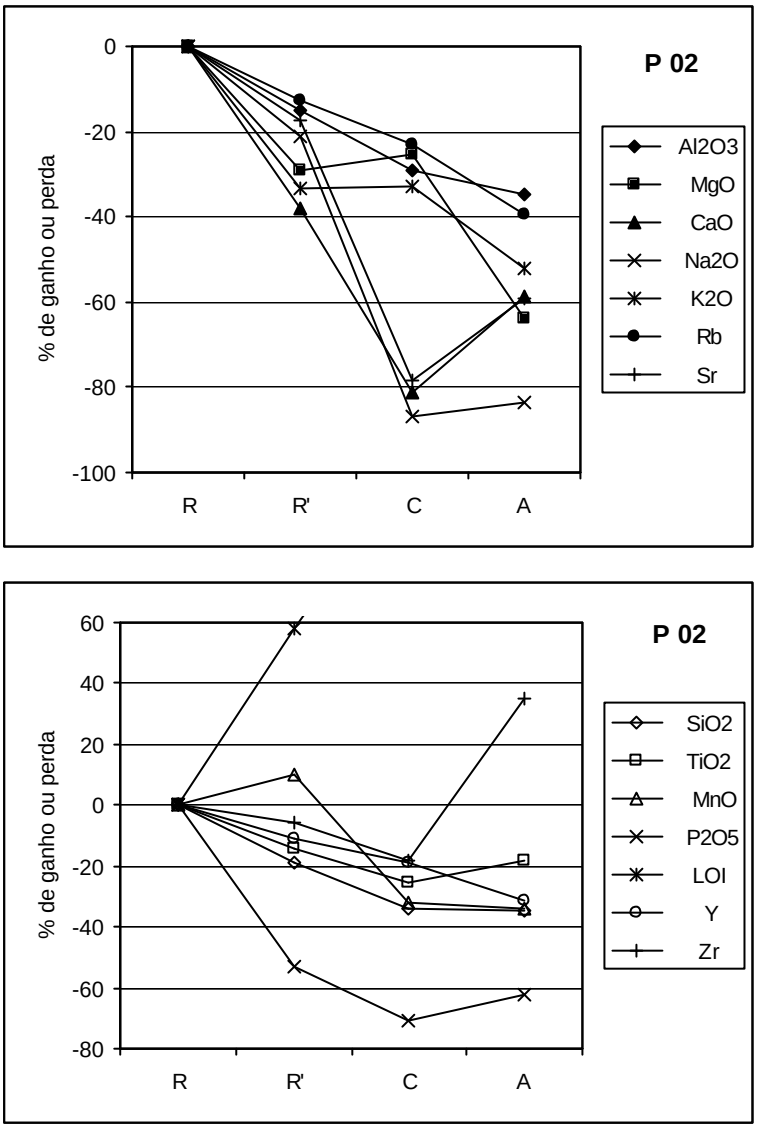
O comportamento dos elementos químicos nos diferentes horizontes do perfil P-02 é bastante similar ao do perfil P-01: grande introdução de água de maneira progressiva, compensada principalmente pela saída também de quase todos os elementos, sobretudo de Na_2O, CaO, Sr e P_2O_5, (figura 3.7). MgO tem um comportamento similar a K_2O e Rb e da mesma forma que no perfil P-01, parecem ter sido lixiviados do horizonte superficial. P_2O_5 e MnO também deixam o sistema desde o início da alteração (com exceção do MnO em P-02).

O que se destaca nos perfis de alteração em gnaisses é o caráter móvel do Al e do Si, especialmente no perfil P-02, onde se verifica uma perda de quase 30% de Al_2O_3 e de 34% de SiO_2. Pesquisas em sistemas hidrotermais evidenciam a possibilidade em certas condições termodinâmicas, de formação de um complexo com Al e K ($KAlO_2$) apresentando uma certa solubilidade (Pokrovskii & Helgeson, 1997.



$$\% \text{ de ganho ou perda} = \left[\frac{X^{tr}_{comp.} / X^{or}_{comp.}}{X^{tr}_{Fe_2O_3} / X^{or}_{Fe_2O_3}} - 1 \right] \times 100$$

Figura 3.6. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-01 (ortognaisse da região de Caicó), tomando como elemento imóvel de referência o Fe. Os ganhos e perdas de massa são expressos em porcentagem. Os índices R, R', C e A na abscissa correspondem aos diferentes níveis de alteração identificados no campo. Para os cálculos de perda e ganho global, não foi considerado o horizonte superficial (considerar somente de R até C). Os elementos com variações negativas foram subtraídos do sistema ou lixiviados para o lençol freático, enquanto os elementos com variações positivas foram incorporados. Observa-se já no horizonte R' uma introdução de mais de 100% de H_2O na química global deste horizonte.



$$\text{\% de ganho ou perda} = \left[\frac{X^{tr}_{comp.} / X^{or}_{comp.}}{X^{tr}_{Fe_2O_3} / X^{or}_{Fe_2O_3}} - 1\right] \times 100$$

Figura 3.7. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-02 (ortognaisse da região de Caicó), tomando como elemento imóvel de referência o Fe. Os ganhos e perdas de massa são expressos em porcentagem. Os índices R, R', C e A na abscissa correspondem aos diferentes níveis de alteração identificados no campo. Para os cálculos de perda e ganho global, não foi considerado o horizonte superficial (considerar somente de R até C). Os elementos com variações negativas foram subtraídos do sistema ou lixiviados para o lençol freático, enquanto os elementos com variações positivas foram incorporados. Observa-se que já no horizonte R' há uma introdução de quase 60% de H_2O na química global deste horizonte. A elevada concentração de Zr no horizonte A é provavelmente fruto de contaminação externa.

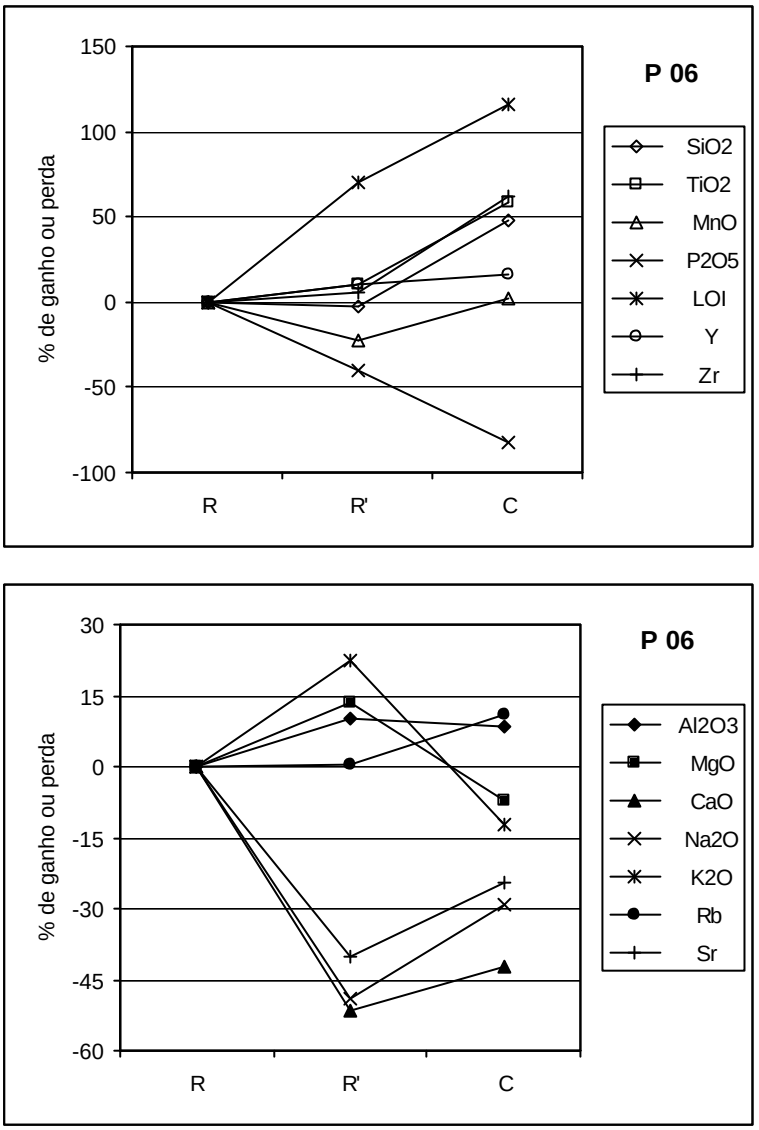
Talvez o comportamento do Al em ambientes hidrotermais possa ser extrapolado para o desenvolvimento de processos exógenos, em condições de pressão atmosférica e temperatura de 25ºC. Por outro lado, existem pesquisas que mostram a possibilidade do Al ser complexado por ácido orgânicos formando quelatos solúveis na água (Blatt, 1992). Outros autores observaram que o Al pode ser móvel em certas condições ambientais, de modo que o uso do Al como componente imóvel de referência não é sempre garantido (Gardner, 1980).

De maneira geral, os perfis de alteração em ortognaisses mostram que todos os elementos foram empobrecidos em relação à sua concentração na rocha original, e que o único elemento que entra no sistema é a água, cuja entrada em grande volume consegue compensar as perdas e tornar o processo global de alteração isovolumétrico.

O estudo do perfil de alteração P-06 em micaxisto, utilizando também o Fe como elemento imóvel de referência, indica que os elementos Al, Rb e Y permanecem praticamente imóveis. Por outro lado, K e Mg são lixiviados do nível C para o nível R' (figura 3.8). Assim como no caso dos gnaisses, CaO, Na_2O, Sr e P_2O_5 são eliminados do sistema durante as transformações minerais, sendo sempre compensados pela entrada de água na composição dos minerais neogênicos. Este perfil mostra claramente que o nível superficial (que nesse caso foi definido como C) não atua em sistema fechado, recebendo uma contaminação detrítica externa, expressa pelo enriquecimento em SiO_2, Zr e Ti, além de Na, Ca, Sr, Rb e Mn.

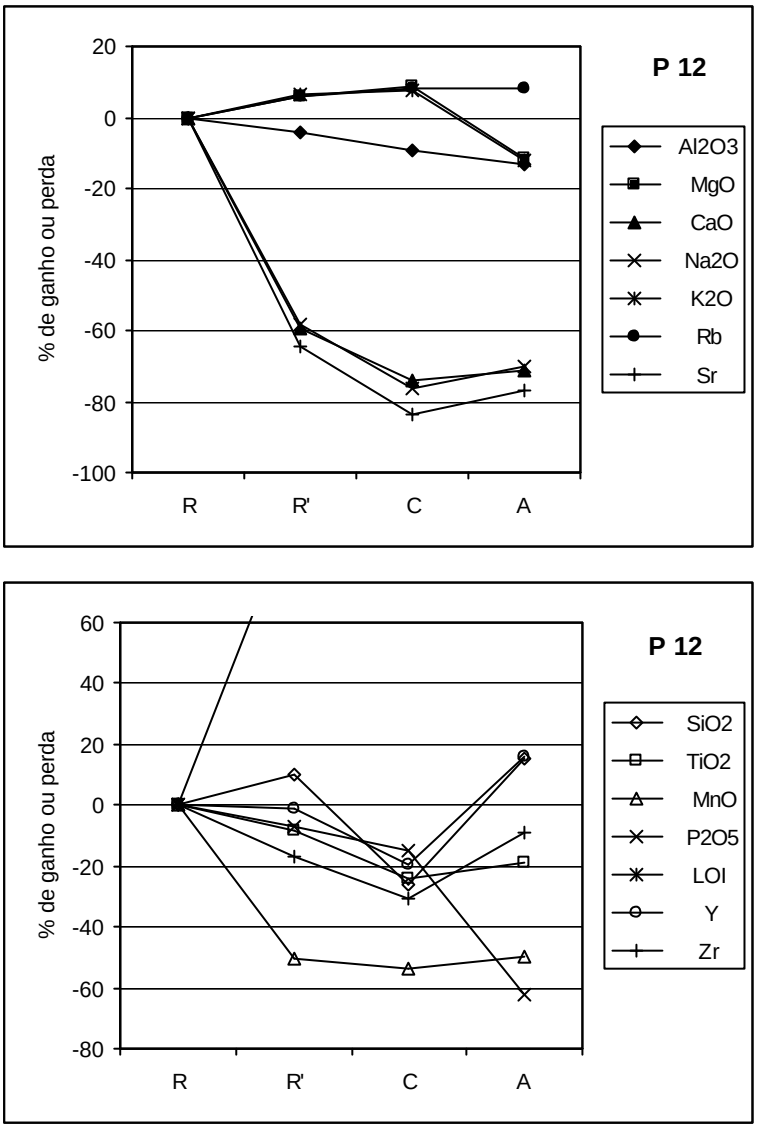
No outro perfil em micaxisto, P-12, os elementos químicos apresentam comportamento semelhante ao dos elementos do perfil P-06, com perda significativa de Na_2O, CaO, Sr e MnO (figura 3.9), compensada pela introdução superior a 100% de H_2O já a partir do nível R'. K e Mg são lixiviados do horizonte superficial em direção ao horizonte subjacente. Também como visto no perfil P-06, o horizonte superficial "A" recebe contaminação externa.

Tanto nos micaxistos quanto nos gnaisses, K_2O e MgO são mobilizados entre os horizontes dos perfis. Também nos dois tipos de alteração, o nível A do solo superficial é contaminado por minerais pesados, possivelmente quartzo, rutilo e zircão, através provavelmente da lixiviação de outros setores. Por esta razão a quantificação dos cátions liberados para os aqüíferos foi realizada a partir do horizonte "C" (R' no caso do perfil P-06) e não do horizonte "A".



$$\% \text{ de ganho ou perda} = \left[\frac{X^{tr}_{comp.} / X^{or}_{comp.}}{X^{tr}_{Fe_2O_3} / X^{or}_{Fe_2O_3}} - 1 \right] \times 100$$

Figura 3.8. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-06 (micaxisto da região de São José do Seridó), tomando como elemento imóvel de referência o Fe. Os ganhos e perdas de massa são expressos em porcentagem. Os índices R, R', C e A na abscissa correspondem aos diferentes níveis de alteração identificados no campo. Para os cálculos de perda e ganho global, não foi considerado o horizonte superficial (considerar somente de R até C). Os elementos com variações negativas foram subtraídos do sistema ou lixiviados para o lençol freático, enquanto os elementos com variações positivas foram incorporados. Há uma perda quase total de P e um ganho superior a 100% de água no solo.



$$\% \text{ de ganho ou perda} = \left[\frac{X^{tr}_{comp.} / X^{or}_{comp.}}{X^{tr}_{Fe_2O_3} / X^{or}_{Fe_2O_3}} - 1 \right] \times 100$$

Figura 3.9. Análise da variação de massa para cada elemento nos diferentes horizontes do perfil de alteração P-12 (micaxisto da região de Jardim do Seridó), tomando como elemento imóvel de referência o Fe. Os ganhos e perdas de massa são expressos em porcentagem. Os índices R, R', C e A na abscissa correspondem aos diferentes níveis de alteração identificados no campo. Para os cálculos de perda e ganho global, não foi considerado o horizonte superficial (considerar somente de R até C). Os elementos com variações negativas foram subtraídos do sistema ou lixiviados para o lençol freático, enquanto os elementos com variações positivas foram incorporados. Há uma perda acentuada de quase 80% nas concentrações de Na, Ca e Sr e já em R' ocorre uma introdução de mais de 120% de H_2O na química global deste horizonte. Novamente o aumento nas concentrações de Si, Y e Ti no horizonte superficial A provavelmente é fruto de contaminação externa.

Comparando o processo de alteração exógena entre micaxistos e gnaisses em ambiente semi-árido, podemos constatar que nos dois casos, os elementos CaO, Na_2O e Sr são bastante subtraídos do sistema, além de P_2O_5 e MnO. Observou-se que esta liberação já é bastante significativa no nível R', em que a rocha ainda apresenta a trama petrográfica da rocha original. Segundo os cálculos realizados a partir da fórmula de Nesbitt, utilizando o Fe_2O_3 como componente imóvel de referência, a perda de CaO, Sr e Na_2O para o nível C pode chegar a até 80% do teor da rocha original (tabela 3.2 e figuras 3.6 a 3.9).

A partir dos níveis C dos ortognaisses, em média, 80% do CaO inicial e 70% do Na_2O inicial foram removidos do sistema no processo de alteração dos ortognaisses. No caso dos micaxistos, em média 60% do CaO e 62% do Na_2O iniciais podem ter sido levados para os aqüíferos (tabela 3.2). Considerando os teores iniciais das rochas e transformando os óxidos em cátions, a razão molar Na^+/Ca^{++} liberada para os aqüíferos e oriunda do intemperismo dos ortognaisses da região de Caicó é de 2,39 e 8,81 respectivamente (perfis P-01 e P-02). O intemperismo dos micaxistos, por outro lado, liberou para os aqüíferos uma razão molar Na^+/Ca^{++} de 1,42 e 1,53, respectivamente para os perfis P-06 e P-12. As razões são maiores nos micaxistos em conseqüência dos teores de anortita mais elevados nos plagioclásios da rocha original, de $An_{40\%}$ contra $An_{25\%}$ nos plagioclásios dos ortognaisses.

Al_2O_3, SiO_2 e K_2O somente são removidos na alteração dos ortognaisses. Devemos lembrar que esses elementos são componentes da microclina no caso dos gnaisses e da biotita no caso dos micaxistos. O potássio é fixado no solo pela ilita e pela hidrobiotita. Como vimos, uma parte desses elementos químicos podem formar complexos solúveis e deixar o sistema.

Tabela 3.2. Teores de CaO e Na_2O iniciais presentes na rocha não alterada e os teores liberados durante o processo de alteração dessas rochas nos perfis escolhidos para amostragem. P-01 e P-02: ortognaisses; P-06 e P-12: micaxistos. Na fórmula modificada de Nesbitt, X = concentração; C = horizonte de alteração no qual foram baseados os cálculos de ganho ou perda; R = rocha original. O Fe foi o elemento imóvel de referência nos cálculos de balanço de massa.

		ortognaisses		micaxistos	
		P-01	P-02	P-06	P-12
A	teor inicial				
	CaO	1,03%	0,40%	1,62%	2,06%
	Na_2O	3,50%	3,18%	2,34%	2,94%
B	% de perda = teor liberado a partir do horizonte C (*)	$\left[\frac{X^C_{comp}/X^R_{comp}}{X^C_{Fe_2O_3}/X^R_{Fe_2O_3}}-1\right]\times 100$			
	CaO	80%	81%	52%	74%
	Na_2O	54%	87%	49%	76%
C	perda de massa (em relação a 100g)	$\frac{A\times B}{100}$			
	CaO	0,82	0,32	0,83	1,52
	Na_2O	1,89	2,76	1,14	2,25
D	perda em milimoles	$\frac{C}{peso\,molecular}\times 1000$			
	Ca^{++}	14,64	5,81	14,92	27,18
	Na^{+}	30,43	44,52	18,43	36,28
E	perda em milimoles em relação ao número de átomos na molécula	para o Na^{+} (Na_2O) = D x 2 para o Ca^{++} (CaO) = D			
	Ca^{++}	14,64	5,81	14,92	27,18
	Na^{+}	60,86	89,04	36,86	72,56
F	perda iônica em gramas	$E\times peso\,atômico$			
	Ca^{++}	585,65	232,52	596,64	1087,19
	Na^{+}	1399,70	2047,91	847,90	1668,99
G	razão Na^{+}/Ca^{++} liberada	2,39	8,81	1,42	1,53
razão Na^{+}/Ca^{++} média liberada		ortognaisses		micaxistos	
		5,60		1,47	
razão Na^{+}/Ca^{++} nas águas subterrâneas (**)		4,67		7,47	

(*) cálculo realizado a partir da fórmula de Nesbitt (modificada de Panahi et al., 2000). O horizonte C foi escolhido para os cálculos de variação de massa porque o horizonte A mostra problemas de contaminação em todos os perfis; (**) razão média calculada para os aquíferos da região sul do estado, sem valores anômalos.

3.6.2. Diagramas ternários

Estudos experimentais têm mostrado que os elementos Ca, Na e K liberados durante a dissolução de feldspatos tendem a formar uma distribuição linear de pontos em diagramas ternários A-CN-K, paralela ao lado A-CN do diagrama (Panahi et al., 2000; Wollast & Chou, 1992). Leia-se por A-CN-K: Al_2O_3-(CaO+Na_2O)-K_2O. A figura 3.10 mostra esse comportamento num diagrama construído a partir das proporções molares das seqüências de amostras dos perfis de alteração estudados. Segundo estes autores, estágios precoces de intemperismo são caracterizados por depleção em CaO, Na_2O e parte do K_2O, enquanto em estágios avançados pode ocorrer a total remoção do K_2O, resultando na formação de caulinita ou gibbsita. Com a progressão do intemperismo os pontos atingem o lado A-K do diagrama, indicando que todo o Ca e o Na foram removidos do sistema. No nosso caso, no perfil de alteração onde houve maior perda de cátions – P-02 – foi removido 87% de Na_2O e 81% de CaO, portanto os pontos não chegam a atingir o lado A-K do diagrama. E finalmente, segundo os autores anteriormente citados, em casos de intemperismo mais acentuado haveria o seguinte comportamento: depois de atingir o lado A-K do diagrama a linha dos pontos seguiria em direção ao vértice do Al, o que seria um avançado estágio de hidrólise (se o clima fosse propício), com total lixiviação de cátions e de sílica e conseqüente formação de um solo bauxítico ou laterítico.

Outros estudos em regiões envolvendo intemperismo precoce mostraram características parecidas em termos de tipo de solo e de mineralogia (Gardner & Walsh, 1996), mesmo submetidas a um clima subtropical. Nesses estudos em clima subtropical, o intemperismo sob a forma de hidrólise parece evoluir inicialmente da mesma maneira, com perda de Ca e Na e grande retenção de K e Mg, com formação de um solo residual com 2 a 3 m de espessura. Enquanto K e Mg são retidos em argilominerais, entre eles, ilita e hidrobiotita, Na e Ca são facilmente lixiviados para as correntes de água superficial.

Nos casos estudados, numa região em que as reações de hidrólise tendem a ser incipientes em decorrência do clima seco e quente, não foi observada uma perda significante maciça de K_2O em nenhum dos perfis. Estamos de fato, no campo de estabilidade da ilita. Além disso, a fixação de K, Fe, Mg, Al e Si (elementos que estão tipicamente na estrutura das biotitas) nos horizontes de alteração,

principalmente dos micaxistos, é traduzida pela presença de hidrobiotita e ilita no solo.

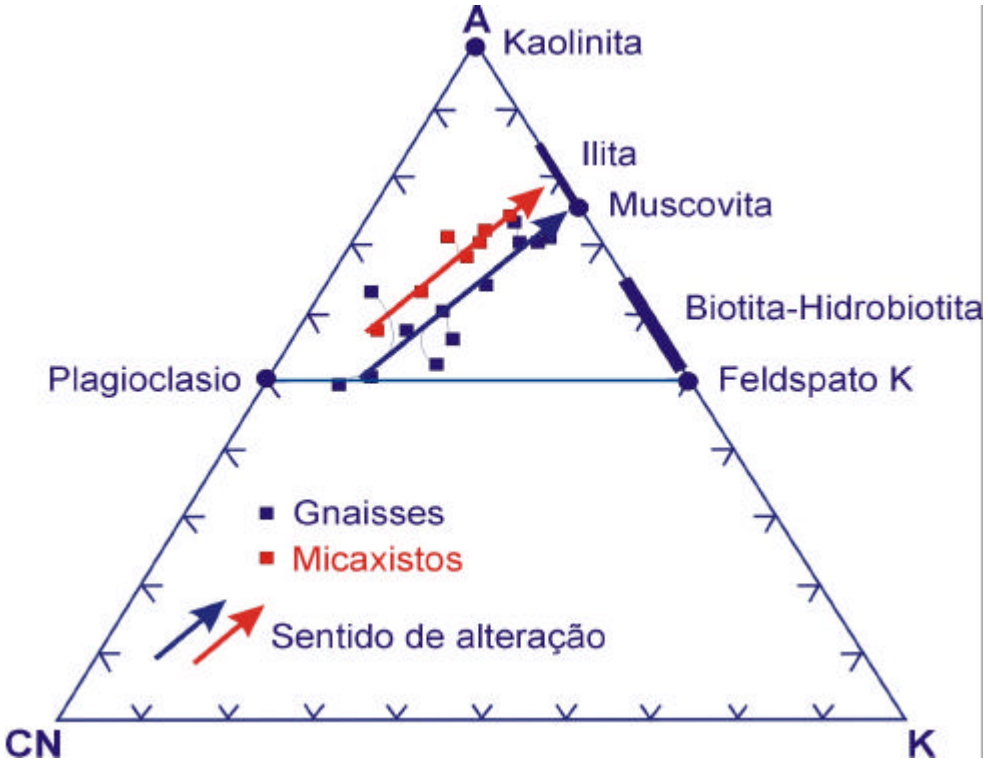


Figura 3.10. Diagrama A-CN-K construído a partir das amostras dos perfis de alteração estudados, mostrando o sentido de progressão do processo de intemperismo na região. Cada ponto representa um horizonte de alteração e a progressão em direção ao lado A-K do diagrama é a mesma no perfil de alteração no campo, partindo da rocha fresca (presença de feldspatos não alterados) até o horizonte superficial (presença de argilominerais). Os pontos representam as proporções relativas em percentagem peso dos óxidos.

Os diagramas da figura 3.11 (a – e) ilustram: (i) a evolução do processo de alteração e o intemperismo dos plagioclásios traduzido pela perda acentuada de Ca e Na e enriquecimento em Al e K, o que resultou na formação de ilita e caulinita (diagrama A-CN-K, figura 3.11a); (ii) a perda de Ca e Na e o enriquecimento em Fe, Mg, Al e K nos solos, elementos típicos de biotitas e que foram fixados pela hidrobiotita (diagramas das figuras 3.11b, c e d) e (iii) a dissolução incongruente do plagioclásio no perfil P-01, mostrada pela dissolução inicialmente da molécula anortítica e só depois acompanhada pela perda de Na (diagramas das figuras 3.11 c e e).

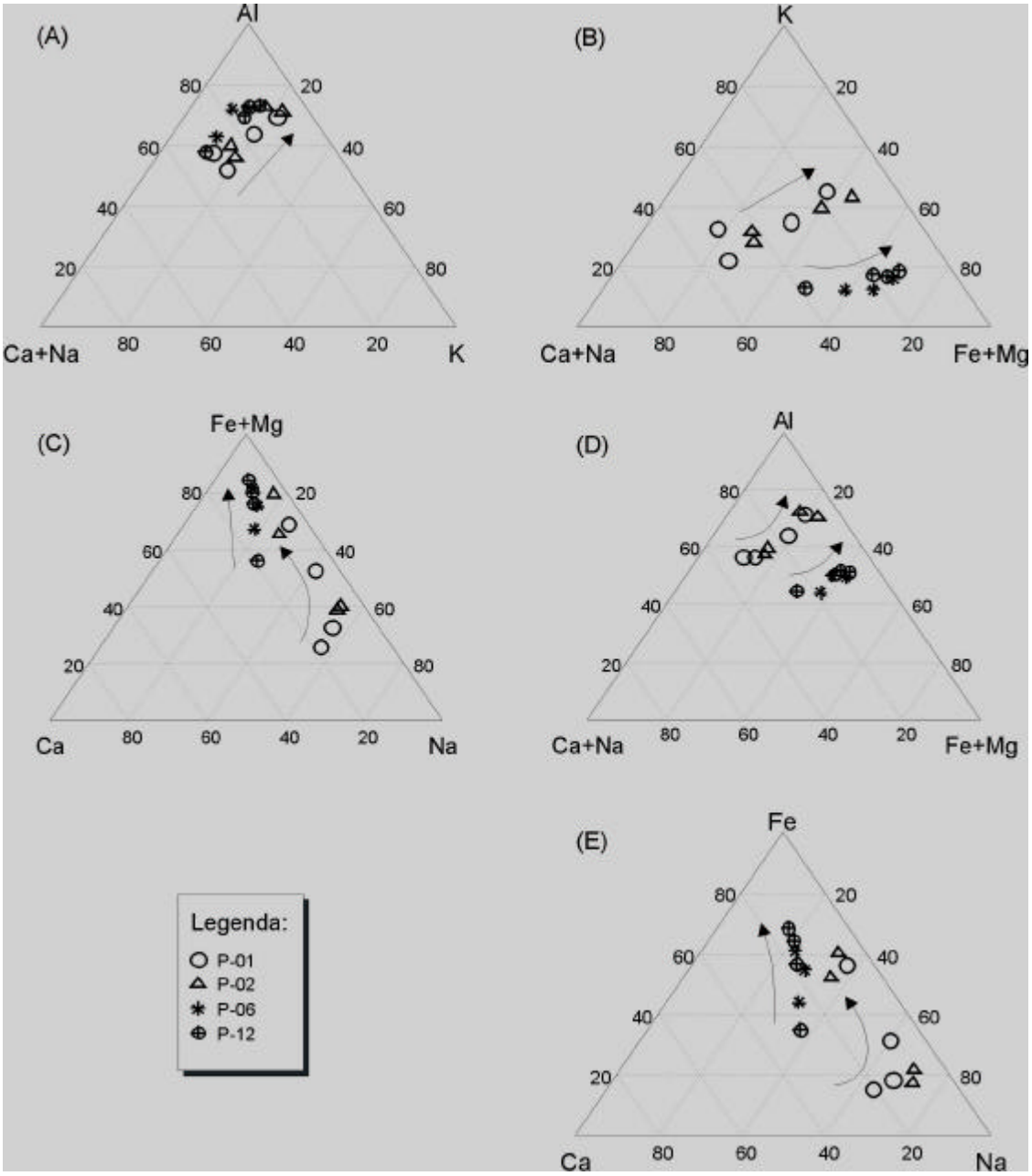


Figura 3.11. Diagramas ternários para as amostras dos perfis de alteração estudados. (A) diagrama A-CN-K mostrando a evolução do processo de alteração, intemperismo de plagioclásios, com perda acentuada de Ca e Na; (B), (C) e (D) enriquecimento em Fe, Mg, Al e K em detrimento de Ca e Na, fixados no solo pela hidrobiotita em todos os perfis (produto da hidrólise de biotitas) e (E) dissolução incongruente do plagioclásio no perfil P-01, com a dissolução inicialmente da molécula anortítica.

3.7. Transformações minerais

A análise de difratogramas das frações argilosas (inferiores a 2μ) dos solos desenvolvidos sobre micaxistos e gnaisses evidencia a presença dominante de ilita e caulinita e quantidades bem menores de hidrobiotita e montmorilonita (figura 3.12). Nos solos temos também a presença de quartzo, goethita e/ou lepidocrocita e hidrobiotita. Embora pouco evidenciada nos difratogramas de RX a hidrobiotita é bem presente. Substituindo a biotita ela guarda quase totalmente a morfologia e o tamanho do mineral primário, se concentrando na fração mais grossa da amostra de solo. Por esta razão, somente pequenas quantidades são detectadas na fração < 2μm.

O quartzo se apresenta sob duas formas: o quartzo desagregado da rocha original, pouco sensível à desestabilização e o gel de silício, oriundo das reações de hidrólise de feldspatos e micas.

A ilita é um mineral de composição complexa e variável, e a princípio, pode ser considerada como uma muscovita com déficit de K. Segundo Ramson e Helgeson (1993), ela pode ser representada termodinamicamente como sendo composta por muscovita: $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$, celadonita: $KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$ e pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, mas neste trabalho, optamos para o modelamento da ilita a seguinte composição: 80% de muscovita e 20% de pirofilita (que ainda cai dentro do campo proposto pelos autores acima), por considerar que todo o Mg é incorporado na hidrobiotita (outro argilomineral que está presente no solo). Esta composição será adotada nas equações químicas de transformações dos minerais das rochas para os minerais dos solos. No caso da ilita produzida por alteração dos gnaisses, ela seria composta provavelmente de muscovita e pirofilita, em conseqüência do baixo teor em Mg da rocha-mãe. Quanto à composição da hidrobiotita, adotamos uma combinação de 50% de flogopita e 50% e vermiculita, baseada em dados da literatura. A composição da biotita encontrada em ortognaisses e micaxistos da região é proveniente de análises em microssonda de trabalhos anteriores (Wanilson, 2000; Legrand e Martins Sá, 1986; Souza, 1996), sendo próxima a $K(Mg_{0.5}Fe_{0.5})AlSi_3O_{10}(OH)_2$.

Como visto no balanço de massa logo no início da alteração, o Ca^{++} e o Na^{+} são liberados, traduzindo a desestabilização do plagioclásio para ilita e caulinita. Entretanto o K necessário para transformar o plagioclásio em ilita só pode ser oriundo da ilitização da microclina e da transformação da biotita em hidrobiotita.

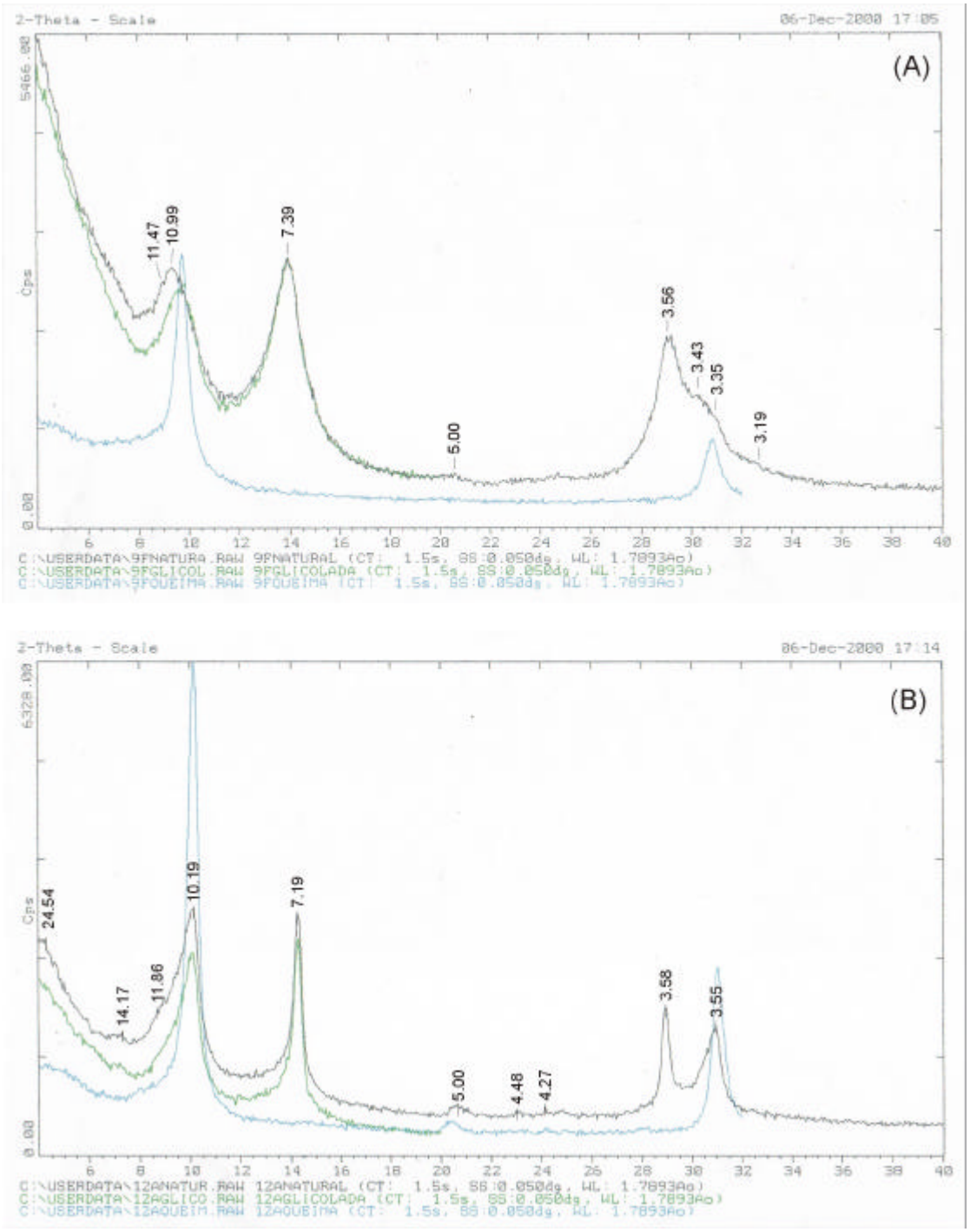


Figura 3.12. Difratogramas de R-X para as argilas encontradas (A) no solo do ortognaisse P-01 e (B) no solo do micaxisto P-12. As condições de medição estão especificadas abaixo dos diagramas. As curvas correspondentes às amostras natural, glicolada e queimada são apresentadas em preto, verde e azul, respectivamente. Os picos correspondentes às distâncias interplanares estão indicados em cada diagrama. No solo do ortognaisse foram identificadas hidrobiotita (11.47; 3.43), ilita (10.99; 5.00; 3.35) e caulinita-montmorilonita (7.39; 3.56-3.19). No solo do micaxisto foram identificadas hidrobiotita (24.54; 11.86), montmorilonita (14.17; 5.00), ilita (10.19; 4.48; 3.35) e caulinita (7.19; 4.27; 3.58).

A maioria dos autores considera sempre o plagioclásio como o primeiro mineral a se desestabilizar. Neste caso, seria produzido inicialmente caulinita e somente após a desestabilização da microclina haveria K^+ no meio para a produção de ilita (figura 3.13 e reações abaixo).

As seguintes reações foram desencadeadas nos perfis de alteração dos ortognaisses e micaxistos:

Caulinização do plagioclásio por hidrólise:

1. $CaAl_2Si_2O_8 + 3H_2O \leftrightarrows Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Ca^{++}\nearrow + 2OH^-$
   anortita — caulinita

2. $2NaAlSi_3O_8 + 3H_2O \leftrightarrows Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 2Na^+\nearrow + 2OH^-$
   albita — caulinita

Ilitização da microclina e do plagioclásio:

3. $14KAlSi_3O_8 + 10H_2O \leftrightarrows 5\{ [KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2]_{0,8} + [Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]_{0,2} \} + 26SiO_2 + 10K^+\nearrow + 10OH^-$
   microclina — ilita — quartzo

4. $7CaAl_2Si_2O_8 + 4K^+ + 10H^+ \leftrightarrows 5\{[KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2]_{0,8} + [Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]_{0,2}\} + 7Ca^{++}\nearrow$
   anortita — ilita

5. $14NaAlSi_3O_8 + 4K^+ + 10H^+ \leftrightarrows 5\{[KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2]_{0,8} + [Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]_{0,2}\} + 26SiO_2 + 14Na^+\nearrow$
   albita — ilita

Hidrólise da biotita e formação de hidrobiotita e hidróxidos de ferro nos micaxistos:

6. $8K(Mg_{0,5}Fe_{0,5})3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 3O_2 + 5nH_2O + 6H^+ \leftrightarrows 2KMg_6AlSi_7O_{20}(OH)_4.nH_2O +$
   biotita — hidrobiotita

$3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 12FeO(OH) + 6K^+\nearrow$
Caulinita — quartzo — goethita

Hidrólise da biotita e formação de hidrobiotita e hidróxidos de ferro nos ortognaisses:

7. $56K(Mg_{0,5}Fe_{0,5})3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 21O_2 + 14nH_2O + 30H^+ \leftrightarrows$
   biotita

$14KMg_6AlSi_7O_{20}(OH)_4.nH_2O + 15\{[KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2]_{0,8} + [Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]_{0,2}\} + 22SiO_2$
Hidrobiotita — ilita — quartzo

$+ 84FeO(OH) + 30K^+\nearrow$
goethita

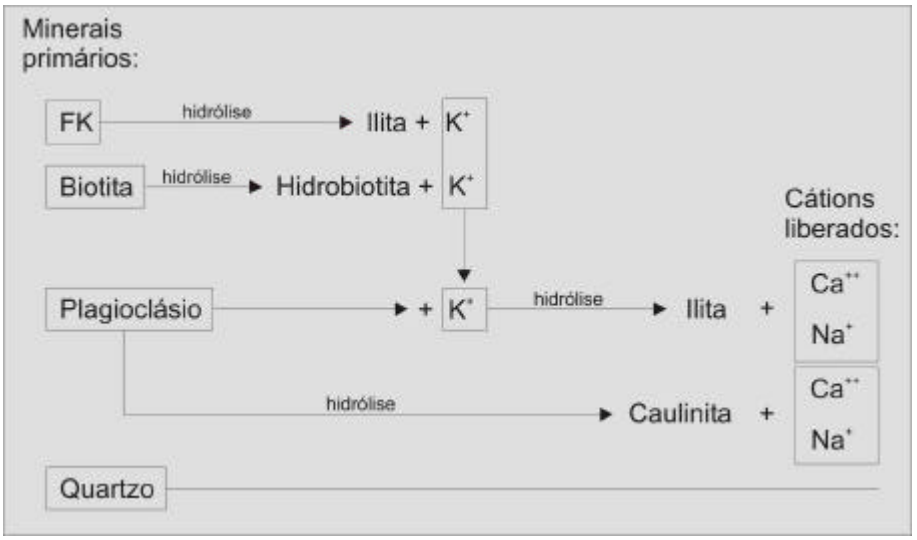


Figura 3.13. Principais reações químicas do processo de alteração em ortognaisses e micaxistos da Região Seridó e formação de argilominerais. O quartzo não sofre alteração até o final do processo intempérico. A liberação de Ca^{++} e Na^{+} a partir dessas reações de alteração é talvez a mais importante fonte de sais para os aqüíferos da região.

Nos micaxistos o teor de anortita do plagioclásio é mais elevado, tornando-o ainda mais instável e susceptível à hidrólise. Novamente, a ilitização do FK ou a desestabilização da biotita liberaria o K necessário para a ilitização do plagioclásio.

A estabilidade mineral em ambiente secundário depende, entre outros fatores, da composição da fase aquosa em contato com a mineralogia primária. Se ela não estiver em equilíbrio com esses minerais, acontecerá uma reação química de transformação mineral que tenderá a uma situação de equilíbrio. Sob essas condições de Eh e pH e química das fases aquosa e mineral, a hidrólise foi a maneira de se atingir o equilíbrio, originando basicamente argilominerais e hidróxidos de ferro. O diagrama de Korjinsky (figura 3.14) analisa a estabilidade mineral em função da atividade iônica na fase aquosa (para o caso de ilitização e caulinização de feldspatos, analisou-se o comportamento de Na^{+} e K^{+} no fluido) para valores fixos de pressão e temperatura, no caso pressão atmosférica e temperatura ambiente de 25 ºC (298,15 ºK). O diagrama mostra que microclina e albita transformaram-se em caulinita e ilita devido à baixa atividade de Na^{+} e atividade intermediária de K^{+} no fluido, ocorrendo como resultado dessa transformação, a liberação de Na^{+} no meio e a recuperação de K^{+} para a ilitização do plagioclásio.

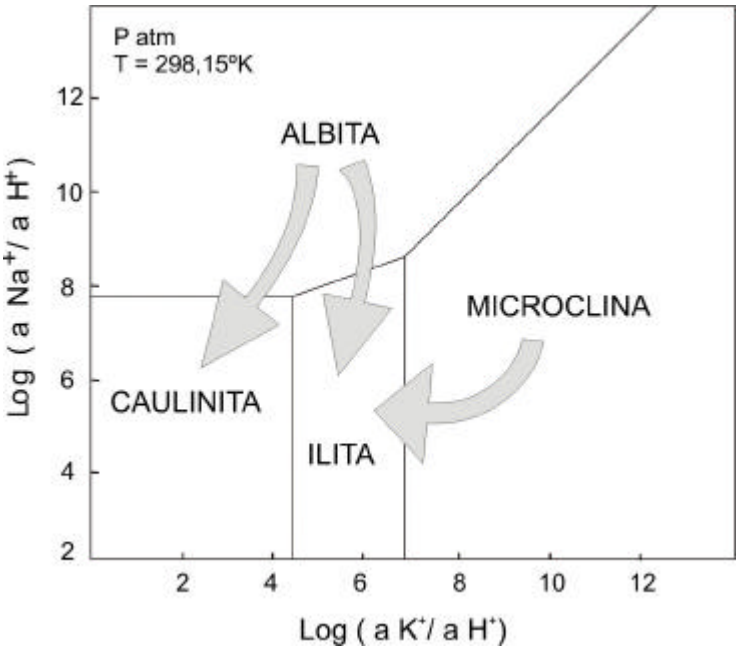


Figura 3.14. Diagrama de estabilidade mineral de Korjinsky, analisando o comportamento mineral no quadro da dissolução-precipitação, em função da composição da fase aquosa presente. Neste caso é analisada a estabilidade da albita e da microclina em função da atividade de Na+ e do K+ no fluido para condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente de 25 ºC (298,15 ºK). As curvas foram calculadas a partir dos dados termodinâmicos do programa SUPCRT92 (Johnson et al., 1992).

3.8. Conclusões

As águas de precipitação carregam durante o escoamento e a infiltração, os elementos químicos liberados pelas reações químicas do intemperismo, portanto, os processos intempéricos exercem grande impacto na qualidade da água nos aqüíferos superficiais e fissurais.

Na Região Seridó, caracterizada por um clima semi-árido com elevada taxa de evaporação (em média 2500 mm/ano), precipitação média anual entre 550 e 750 mm e déficit hídrico constante, a cinética dos processos exógenos é muito lenta. Em função dos dados da literatura podemos avaliar a taxa de propagação do regolito na região como sendo < 6 m Ma^{-1} (veja comentário no item 3.1).

A geoquímica realizada sobre perfis pedológicos em ortognaisses do embasamento e em micaxistos supracrustais evidencia:

- Grande mobilidade química já se realiza no estágio “saprolito”, quando a rocha apresenta ainda a estrutura primária do protólito, mas os minerais primários já se mostram parcialmente substituídos por uma mineralogia secundária formada por argilominerais e hidróxidos de ferro;
- Ao longo do perfil pudemos concluir que as transformações são quase isovolumétricas;
- Todas as transformações de uma mineralogia básica formada por microclina, plagioclásio, quartzo e biotita em proporções diferentes dependendo do litotipo, conduzem à formação de ilita, caulinita, hidrobiotita, goethita e quartzo;
- Os argilominerais se apresentam em proporções variáveis dependendo da composição modal da rocha original. Nos ortognaisses, ricos em K-feldspato, o K^+ liberado pela alteração é utilizado para produzir ilita, portanto nessas rochas há mais ilita que caulinita. Nos micaxistos também há considerável quantidade de K (proveniente das biotitas, que constituem 50% da rocha), mas devido à presença de Fe e Mg, o K^+ produzido pela alteração de biotitas é parcialmente retido nas hidrobiotitas e em conseqüência, forma-se mais caulinita que ilita nessas rochas. Evidentemente os teores de hidrobiotita oriundos do intemperismo dos micaxistos são mais elevados que nos solos derivados de ortognaisses;

Vários trabalhos definem o tipo de argila a ser formado dependendo das condições climáticas. Para esses autores os fatores mais significativos são a importância da precipitação e a temperatura. Em regiões de alta temperatura e média anual elevada de precipitação (climas tropicais úmidos ou equatoriais), a cinética das reações exógenas é acelerada. A precipitação lixivia e empobrece o solo em cátions, que são levados para os mananciais de superfície e os aqüíferos. Quando a mobilização e a remoção de cátions é parcial formam-se argilominerais 2:1, como a ilita ($K_{1.5\text{-}1.0}Al_4[Si_{6.5\text{-}7.0}Al_{1.5\text{-}1.0}O_{20}](OH)_4$), no processo denominado de bissialitização, mas se a eliminação for total, formam-se argilominerais sem cátions ou argilas 1:1, como a caulinita ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$) e o processo é denominado de monossialitização. Em regiões de clima equatorial onde o fluxo de água é intenso e associado a temperaturas elevadas, ocorre também a remoção da sílica (alitização) e nesse caso, Al^{+3} e Fe^{+3} serão precipitados sob a forma de gibbsita, diásporo ou

goethita, desenvolvendo solos bauxíticos, lateríticos e crostas ferruginosas. Na região Seridó (alta temperatura e pouca precipitação) os cátions não são removidos totalmente e podem entrar na composição dos argilominerais. É o caso do K^+ liberado a partir da alteração de microclinas e que forma a ilita, um mineral tipicamente estável nas condições climáticas do semi-árido brasileiro. Argilominerais de Na^+ e Ca^{++} (grupo da esmectita) não são comuns nessa região por razões termodinâmicas (a formação desses minerais necessita de um clima com temperaturas mais amenas e maior quantidade de precipitação).

A presença de caulinita nos solos é conseqüência da falta de K^+ em relação aos teores de Al no sistema. Essa falta é função de dois fatores: a razão K/Al da rocha original e a precipitação de um outro argilomineral que retém o K. No caso dos solos do Seridó esse mineral é a hidrobiotita.

A figura 3.15 mostra as proporções relativas dos componentes minerais no nível C dos quatro perfis analisados. Trata-se de uma composição normativa calculada a partir da química global da amostra de solo. No caso dos micaxistos, fica evidenciada a maior proporção de hidróxido de ferro junto com rutilo e hidrobiotita, em conseqüência da proporção elevada de biotita na rocha pretérita. Por outro lado, no caso dos ortognaisses a maior quantidade de ilita é uma conseqüência da disponibilidade de K oriundo da alteração dos feldspatos potássicos.

Durante o desenvolvimento dos processos de intemperismo, quer seja no caso dos micaxistos ou no caso dos ortognaisses, os diferentes níveis pedológicos apresentam um comportamento geoquímico coerente, com exceção do nível superficial A, que se apresenta muitas vezes contaminado (provavelmente uma contaminação eólica ou por escoamento), conduzindo a um enriquecimento anormal, seja de elementos químicos concentrados em minerais pesados (Zr – zircão, Ti – rutilo, Si – quartzo), seja de Na e Ca ou ainda, apresentando um empobrecimento em elementos como o Al, o que pode ser conseqüência do lixiviamento de níveis contendo caulinita, por exemplo, ou da solubilização desse elemento sob a forma de complexos orgânicos. Sem considerar os níveis superficiais, podemos definir quatro tipos de comportamento dos elementos químicos, descritos a seguir.

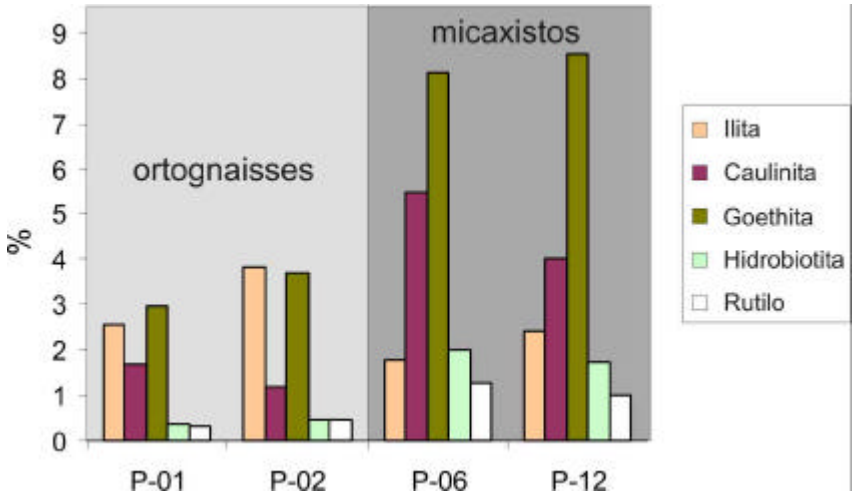


Figura 3.15. Composição normativa do horizonte C (sem o quartzo) em cada perfil de alteração estudado, calculada a partir da análise química. No saprolito dos micaxistos há muito mais caulinita em relação a ilita, enquanto nos ortognaisses ocorre o contrário. Além disso, a quantidade de minerais de ferro é maior nos micaxistos (hidrobiotita e óxidos de ferro), reflexo da mineralogia primária, que continha grande quantidade de biotita.

Elementos imóveis:

Nos perfis P-01 e P-02, o único elemento que se pode considerar imóvel é o Fe, já que observa-se uma perda sistemática de quase de todos os elementos, inclusive de Al_2O_3, SiO_2 e de K_2O na transformação de R para R', o que indicaria uma ferralitisação do solo desenvolvido sobre os gnaisses. Em se tratando dos micaxistos, os elementos imóveis seriam Al_2O_3, TlO_2 e Y. De uma maneira geral, as isocons nos diagramas das figuras 3.2 a 3.5, indicam que quase não ocorreu variações de volume durante o desenvolvimento dos processos de intemperismo. Essa conclusão não leva em consideração os horizontes superficiais A, que como vimos, estão contaminados e por isso mostram por vezes um aumento irreal de massa e volume no sistema.

Os cálculos termodinâmicos do ΔV das reações químicas de transformação mineral do intemperismo da Região Seridó indicam variação máxima de 7 a 8% durante a transformação (Legrand, *com. verbal*). De fato, há uma considerável incorporação de H_2O nas estruturas dos argilominerais provocando um aumento de volume molar nesses produtos de alteração, mas que seria compensado pela

remoção maciça, sobretudo de Ca^{++} e Na^{++}, que podem atingir até 87% de N_2O e 81% de CaO em relação ao teor inicial (caso do perfil P-02).

Elementos que globalmente são imóveis, mas que foram lixiviados e reconcentrados em outro horizonte pedológico

É o caso de K^{+}, Rb^{+} e Mg^{++}, que apresentam um comportamento comum a todos os perfis de alteração. Considerando que a associação entre K, Mg e Rb é encontrada principalmente em biotitas, pode-se deduzir a partir disso, que é a alteração deste mineral que controla a mobilidade destes elementos. Eles são sistematicamente lixiviados a partir do horizonte superficial, se concentrando no horizonte C subjacente em todos os perfis de alteração analisados. Por serem constituintes da hidrobiotita, um dos argilominerais formados no solo, eles são retidos no sistema. No caso dos gnaisses, a maioria dos elementos são deplecionados, mas o Mg, globalmente é imóvel. No caso dos micaxistos o SiO_2 é praticamente imóvel globalmente.

Elementos introduzidos no sistema

No intemperismo, os únicos componentes que podem ser introduzidos e fixados são H_2O, proveniente da água da chuva e CO_2, originado a partir de degradação orgânica. Por esta razão acreditamos que os níveis superficiais, que apresentam um enriquecimento de Zr, Ti e Si, sofreram contaminação externa. Associado a esses elementos, podemos considerar a presença do Cl, que como vimos no capítulo II, tem no processo de degradação orgânica uma de suas principais fontes.

Elementos móveis que deixaram o sistema

Os elementos móveis nessas condições ambientais podem ser solubilizados e lixiviados pela água da chuva, viajar sob a forma de sais dissolvidos na água e serem carreados até os rios e açudes, podendo além disso, se infiltrar no solo e nas redes de fraturas das rochas cristalinas e passar a fazer parte da água subterrânea. No caso estudado, se encaixam nessa categoria o Ca^{++}, o Sr^{++}, o Na^{++} e o P^{+5}, que foram altamente mobilizados logo no primeiro horizonte do saprolito (R'). A mobilidade do P traduz a grande solubilidade da apatita, o único mineral das rochas pretéritas a conter fósforo na sua composição. Por outro lado, a grande mobilidade

de Ca, Sr e Na é explicada pelo processo de dissolução, por vezes, incongruente do plagioclásio, o único mineral que possui esses elementos como constituintes principais. De fato, existe hornblenda nos ortognaisses da Suíte Magmática de Caicó em âmbito regional, mas nos perfis estudados o único mineral ferromagnesiano presente na rocha primária é a biotita.

A dissolução do plagioclásio conduz à formação de ilita ou de caulinita, neste último caso, se faltar K no sistema. Somente a biotita ou o FK pode fornecer este elemento, de forma que a dissolução destes minerais deve preceder ou ser concomitante à dissolução do plagioclásio (figura 3.13).

Em média, 80% do CaO inicial e 70% do Na_2O inicial foram removidos do sistema no processo de alteração dos ortognaisses. No caso dos micaxistos, em média 60% do CaO e 62% do Na_2O iniciais podem ter sido levados para os aqüíferos (tabela 3.2). A razão molar Na^+/Ca^{++} liberada para os aqüíferos e oriunda do intemperismo dos ortognaisses da região de Caicó foi de 2,39 e 8,81 respectivamente (perfis P-01 e P-02), enquanto no intemperismo dos micaxistos, foi liberada para os aqüíferos uma razão molar Na^+/Ca^{++} de 1,42 e 1,53, respectivamente para os perfis P-06 e P-12.

Capítulo IV

Monitoramento das variações geoquímicas sazonais e respostas para a questão da origem da salinidade nas águas subterrâneas de aqüíferos fissurais na Região do Seridó (sul do estado do RN)

4.1. Introdução

O tratamento estatístico mostrado no capítulo II revelou que apenas 27.9% dos poços perfurados em rochas cristalinas no estado do RN com vazão acima de 200 l/h fornecem água potável (<1000 mg/l de resíduo seco). Aproximadamente 44% das águas tem Cl^- como íon principal, que tem uma concentração média de 1841.48 mg/l e complexa todos os cátions existentes. Os processos que determinam a salinização dos aqüíferos fissurais do interior do nordeste ainda não estão totalmente esclarecidos, apesar de vários autores terem tratado do problema (Costa, 1986; Oliveira, 1997).

Neste trabalho, resolvemos analisar o problema de várias maneiras, mas utilizando basicamente ferramentas geoquímicas. Primeiramente analisamos a salinidade de um ponto de vista regional, através do tratamento de dados químicos de 931 amostras de água subterrânea em todo o cristalino do estado do RN (capítulo II), relacionando a salinidade com fatores como clima e proximidade do litoral. Por outro lado, tratamos de um mecanismo de salinização em escala localizada, realizando um estudo da importância do processo de alteração das rochas na liberação de elementos químicos para os aqüíferos através de metodologias de balanço de massa (capítulo III). Entretanto, durante visitas de campo, constatamos que a qualidade da água em poços tubulares e amazonas (poços em aluvião, com profundidade máxima de 10 m) se modifica conforme a época do ano. Visando a confirmação dessa hipótese, partiu-se para um trabalho de monitoramento geoquímico mensal numa região restrita, localizada na região sul do estado do RN, onde foi analisada durante um ano, a água em seus diversos ambientes: açude, poço amazonas, poço tubular e água da chuva, quando possível. Neste capítulo, discutiremos o papel das variações sazonais na geoquímica da água em seus diversos ambientes e conseqüentemente, no processo de salinização dos aqüíferos fissurais da região em estudo. O objetivo da utilização desta metodologia é dar suporte para a análise das causas dessa salinidade.

4.2. Hidrogeologia e aspectos físicos da área de amostragem

A área escolhida para este estudo está localizada na bacia do Rio Seridó, num pequeno riacho intermitente, afluente do Rio Barbosa, com cerca de 2 km de comprimento. Situa-se a cerca de 4.5 km a sul da cidade de Caicó (região sul do estado do RN), na localidade de Sítio Barbosa, uma região caracterizada litologicamente por augen gnaisses localmente milonitizados pertencentes ao embasamento cristalino (figuras 4.1 e 4.2). Na região do Seridó o estudo aponta um índice de 56.3% dos poços perfurados que fornecem água com concentrações de resíduo seco acima de 1000 mg/l. São basicamente dois tipos de águas, a exemplo de todo o estado do RN: um grupo formado por águas Na-Cl, com Na^{+}, Ca^{++} e Mg^{++} em proporções variáveis e um outro de composição Na-Ca-Mg-HCO_3-Cl, com proporções iônicas variáveis e $SO_4^{=}$ subordinado. O primeiro grupo é responsável pelas maiores salinidades e está presente em cerca de 23% dos poços da região, com uma média de 4600.55 mg/l de resíduo seco e 2179.01 de Cl?, enquanto o segundo possui média de 1145.63 mg/l de resíduo seco e 271 mg/l de Cl?, correspondendo à maioria dos casos.

O clima da região é semi-árido, caracterizado por uma precipitação reduzida e irregular, preferencialmente de fevereiro a maio (verão) e elevados índices de insolação (entre 2800 e 3500 horas de sol/ano) e evaporação (entre 2000 e 3000 mm/ano) (MME-Projeto RadamBrasil, 1981), responsáveis por uma perda anual de cerca de 2500 mm de lâmina d'água acumulada na superfície (CPRM, 2000) e um déficit hídrico anual de 650 a 1050 mm. No município de Caicó, onde está localizada a área em estudo, a precipitação média anual fica entre 650 e 700 mm/ano, com umidade do ar entre 50 e 70% (dados da EMPARN, em comunicação pessoal). Como o clima é marcado pela irregularidade, o ano de 2001 teve uma precipitação anual de apenas 297.9 mm, enquanto em 2002, somente no período de janeiro a maio choveu 868.5 mm na região.

Na área em questão, que abrange cerca de 38 Km^2 (figura 4.2), foi construído um açude de pequeno porte, com capacidade para cerca de 49.300 m^3 de água. No leito do sangradouro, junto da parede do açude, há um poço amazonas com profundidade de 6 m e a 140 m deste, a jusante do açude, foi perfurado um poço tubular com cerca de 50 m de profundidade (figuras 4.3 e 4.4 e foto 4.1). Trata-se de uma região de baixa densidade populacional, relativamente não influenciada por contaminações advindas de atividades antropogênicas.

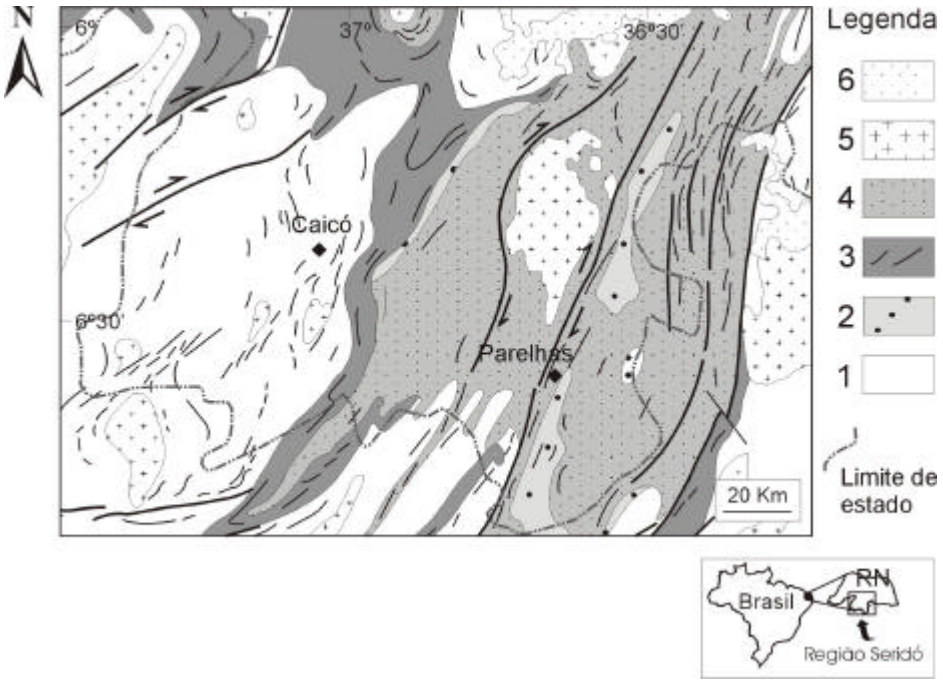


Figura 4.1. Mapa geológico de parte da região do Seridó (na região sul do estado do RN), mostrando o município de Caicó, distante 285 Km de Natal (capital do estado), onde está localizado o Sítio Barbosa, localidade onde foi feito o monitoramento da variação composicional da água em seus diversos ambientes por um período de um ano. Mais ao sul está localizado o município de Parelhas, onde foi feita a coleta de uma amostra de sedimento de fundo de açude para análise granulométrica e de raio-X.

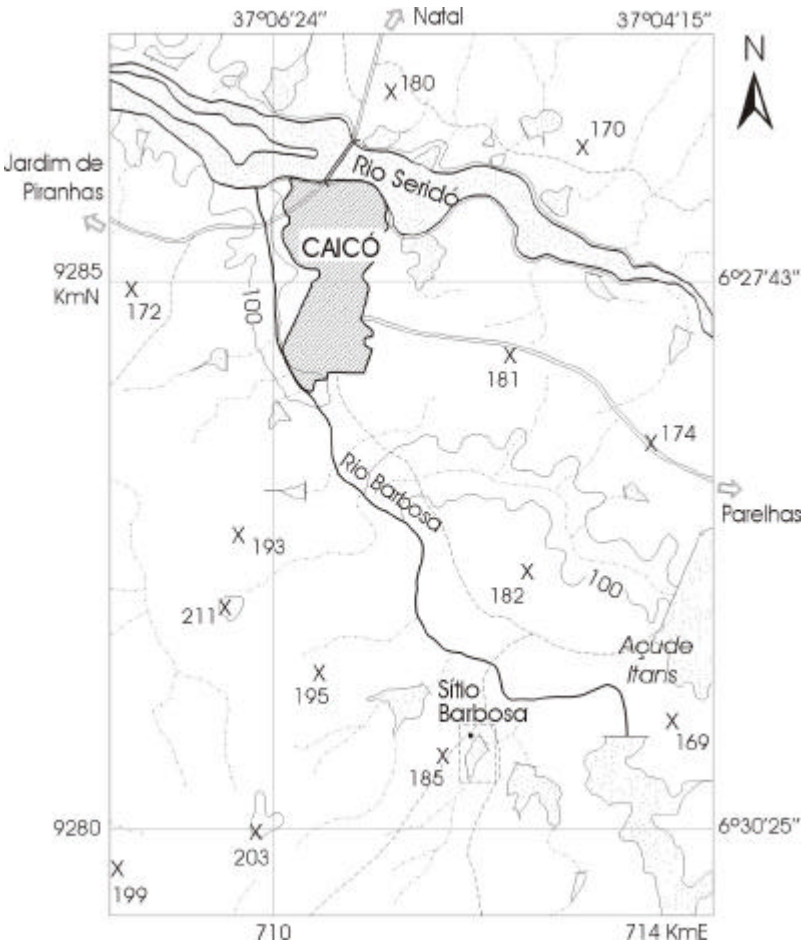


Figura 4.2. Mapa topográfico da região de Caicó, mostrando a localização na porção sul do mapa, da localidade de Sítio Barbosa, onde foram realizadas as atividades do monitoramento. A área tem cerca de 38 Km^2, englobando um açude de pequeno porte com capacidade aproximada de 49.300 m^3.

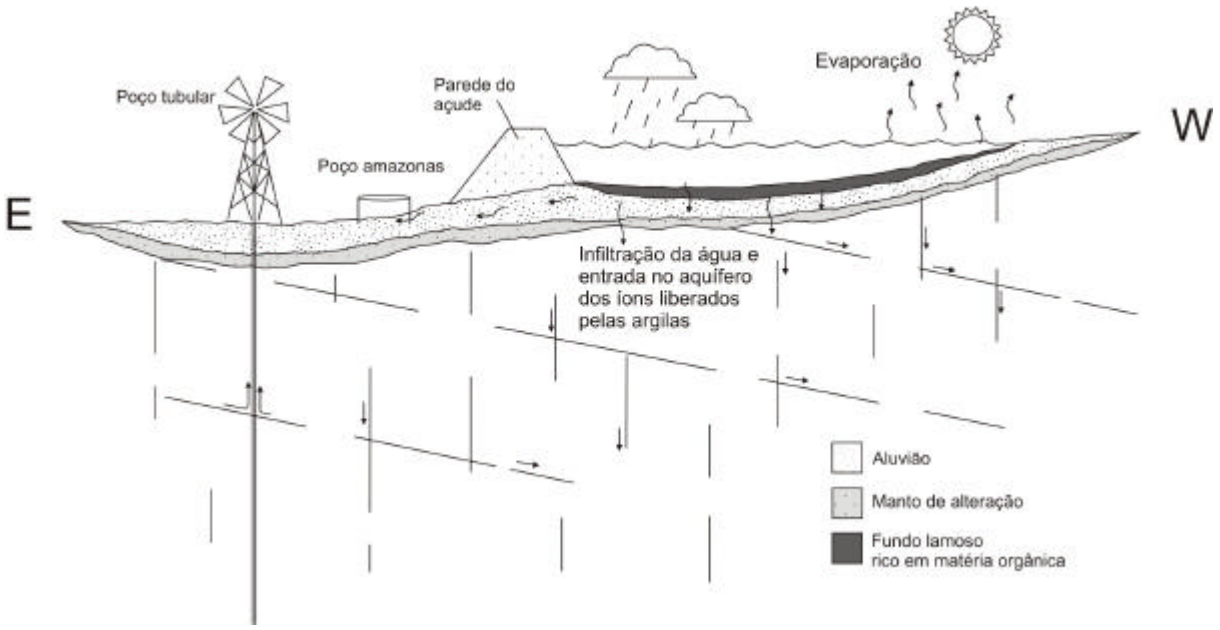


Figura 4.3. Esquema da situação monitorada no Sítio Barbosa. A água foi amostrada em quatro pontos do seu ciclo natural: na chuva (foram feitas 2 coletas), no açude, no poço amazonas e no poço tubular, sendo que nos três últimos, foi realizada uma coleta mensal para análise da influência das variações sazonais na composição química. São esquematizadas também, as camadas de sedimento que a água atravessa antes de chegar ao aqüífero fissural, onde o jogo de fraturas tem o comportamento visto em campo (N60W/subverticais e N30-40E/60NW).

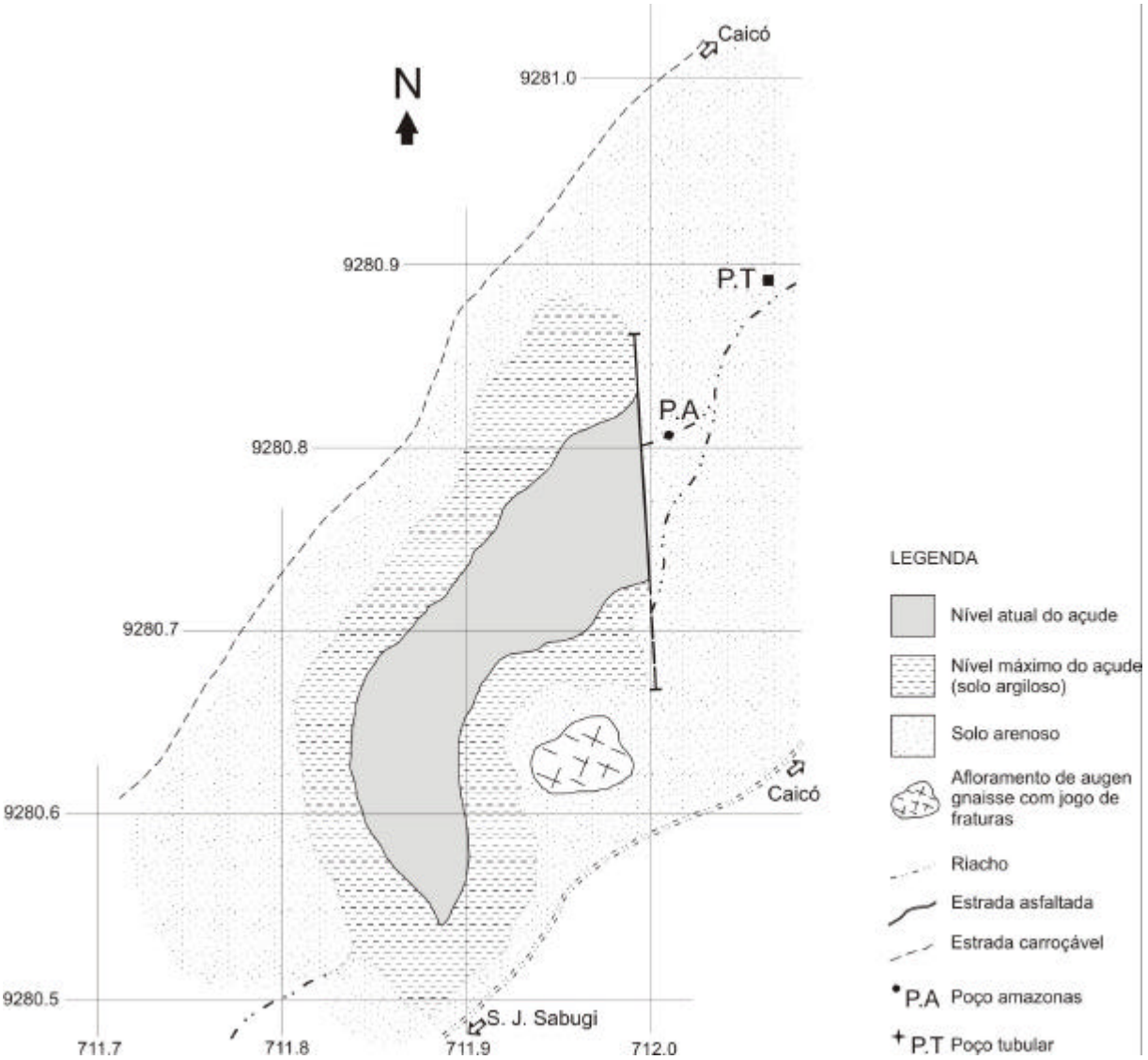


Figura 4.4. Mapa simplificado do Sítio Barbosa (área aproximada de 38 Km^2) mostrando a situação monitorada. A área tracejada corresponde à área que é alagada quando o açude atinge sua capacidade máxima (49.300 m^3). A área cinza corresponde ao nível do açude em fevereiro/2003, o equivalente à cerca de 8% do volume total, atingido após 9 meses de estiagem.

Foto 4.1. Situação geral da área monitorada, no Sítio Barbosa (Caicó-RN). Na parte direita da foto está o açude, no leito do sangradouro, o poço amazonas (PA) e na extremidade esquerda, o poço tubular (PT). A parede do açude mede 140 m de comprimento na direção N-S.

Na estação seca de 2002, após um período de 9 meses praticamente sem chuvas, o volume de água no açude era de cerca de 3.900 m^3 (com profundidade máxima de 1,25 m), o que equivalia a 8% de sua capacidade máxima. A perda de água calculada a partir disso é de cerca de 4000 mm/ano, considerando uma diminuição de 3,2 m de lâmina d'água em 9 meses. Considerando que a taxa de evaporação geralmente medida em regiões semi-áridas é de 2500 a 3000 mm/ano (CPRM, 2000), estima-se que uma parcela de pelo menos 1000 mm foi infiltrada nos aqüíferos aluvionar e fissural.

Os elementos estruturais responsáveis pela drenagem da água superficial para o aqüífero no Riacho Barbosa são jogos de fraturas verticais a subverticais de direção N60-65W e N20-30E, apresentando por vezes, mergulhos para SW e NW e bissectadas por fraturas de direção NNW (fotos 4.2 e 4.3). A foliação é de baixo ângulo (N25W/14SW). Em geral os ortognaisses da região são menos favoráveis à infiltração de águas superficiais que os micaxistos dos terrenos supracrustais vizinhos, mais facilmente intemperizáveis e com foliação geralmente verticalizada. Segundo Silva & Jardim de Sá (2000) em estudos no extremo sul do estado, juntas de extensão E-W (±20º) têm um potencial hidrológico mais alto que fraturas de direção de N-S, que tendem a ser preenchidas. De modo geral, os poços locados segundo estruturas E-W (±20º), NE e NW ainda apresentam bons rendimentos mesmo após cerca de 20 anos de exploração; por outro lado, poços secos ou de baixa vazão foram locados segundo direções N-S (±20º) ou em áreas menos fraturadas. A princípio, as fontes potenciais de recarga desses aqüíferos seriam a infiltração a partir de águas de riachos e açudes através de fraturas e de planos de foliação (estes últimos, muito mais no caso de micaxistos), mas por causa do clima semi-árido, pouca recarga é esperada como resultado de precipitação direta.

Os poços em aqüíferos cristalinos na região têm profundidade média de 50 m, vazão média entre 1 e 3 m^3/h e são preferencialmente locados em regiões de recarga, como margens de riachos e açudes ou vales, baseados na relação entre drenagens e padrões de fraturamento teoricamente favoráveis à infiltração de água superficial, identificados em fotografias aéreas.

Foto 4.2. Jogo de fraturas no augen gnaisse do Sítio Barbosa evidenciando a importância na área, dos fraturamentos verticais na percolação da água superficial.

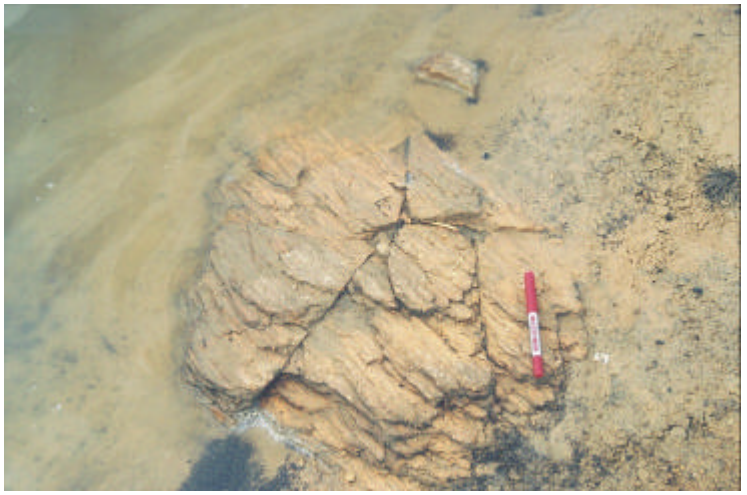


Foto 4.3. Afloramento de augen gnaisse na beira do açude mostrando o jogo de fraturas anterior, mas com o sistema N20-30W apresentando mergulho vertical. As fraturas são bissectadas por uma outra de direção N15W.

4.3. Métodos

A água dos poços e do açude foi amostrada uma vez a cada início de mês, de fevereiro/2001 a março/2002. A cada amostragem um primeiro volume colhido era descartado antes da amostragem definitiva. A água do açude só pôde ser amostrada a partir de junho/2001, já que o início do ano foi marcado por forte estiagem e o açude se encontrava seco. Seguindo o mesmo procedimento foram coletadas em março/2002, duas amostras de água de chuva no local.

O pH e a condutividade foram determinados em laboratório. Cl^-, NO_3^- e $SO_4^=$ foram analisados por cromatografia e HCO_3^- por titulação potenciométrica. A concentração dos cátions foi medida por fotometria de chama para Na^+ e K^+ e por volumetria para Ca^{++} e Mg^{++}. O resíduo seco foi obtido através do aquecimento da amostra a 105ºC. As amostras foram analisadas no laboratório da EMPARN, órgão do governo responsável pelo desenvolvimento de pesquisas agropecuárias no estado. Essa mesma empresa forneceu os dados pluviométricos do período 2001-2002 na região, provenientes de uma estação de medidas localizada a 2.5 km do Sítio Barbosa (Açude Itans) (tabela 4.1/figura 4.5).

4.4. Resultados

A amostragem da água no Sítio Barbosa foi realizada sistematicamente no início de cada mês, portanto, na água coletada em janeiro não estão impressas as modificações químicas impostas pelas chuvas que aconteceram neste mês, representando sim, um comportamento relacionado ao clima do mês de dezembro. Conseqüentemente, janeiro de 2002 representa o mês onde a evaporação atingiu o seu máximo e somente a partir de fevereiro de 2002 é que serão vistas as variações químicas relacionadas às chuvas que caíram em janeiro.

Em alguns gráficos que mostram as variações químicas sazonais, observaremos que muitas vezes a resposta química da água em relação a um evento de precipitação pode ser percebida no gráfico após um mês. Entretanto, como a amostragem foi realizada com intervalos de trinta dias, não se pode dizer exatamente de quanto tempo é essa resposta, que pode ser menos de um mês.

Tabela 4.1. Dados pluviométricos da região de Caicó (Centro-sul do estado do RN) (EMPARN)

2001	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	*TOTAL*
Caicó	0.0	0.0	151.8	104.9	31.0	19.8	8.2	10.5	1.3	0.0	0.0	44.3	371.8
Itans	12.3	0.0	105.6	90.4	17.2	12.6	9.6	0.0	0.0	2.2			249.9
Média	6.2	0.0	128.7	97.7	24.1	16.2	8.9	5.3	0.7	1.1	0.0	44.3	310.9

2002	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	*PARCIAL*
Caicó	235.2	129.5	277.5	204.0	135.5	981.7
Itans	227.3	71.9	231.6	194.7		725.5
Média	231.3	100.7	254.6	199.4	135.5	853.6

	2001 JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Médias	6.2	0.0	128.7	97.7	24.1	16.2	8.9	5.3	0.7	1.1	0.0	44.3

2002 JAN	FEV	MAR	ABR	MAI
231.3	100.7	254.6	199.4	135.5

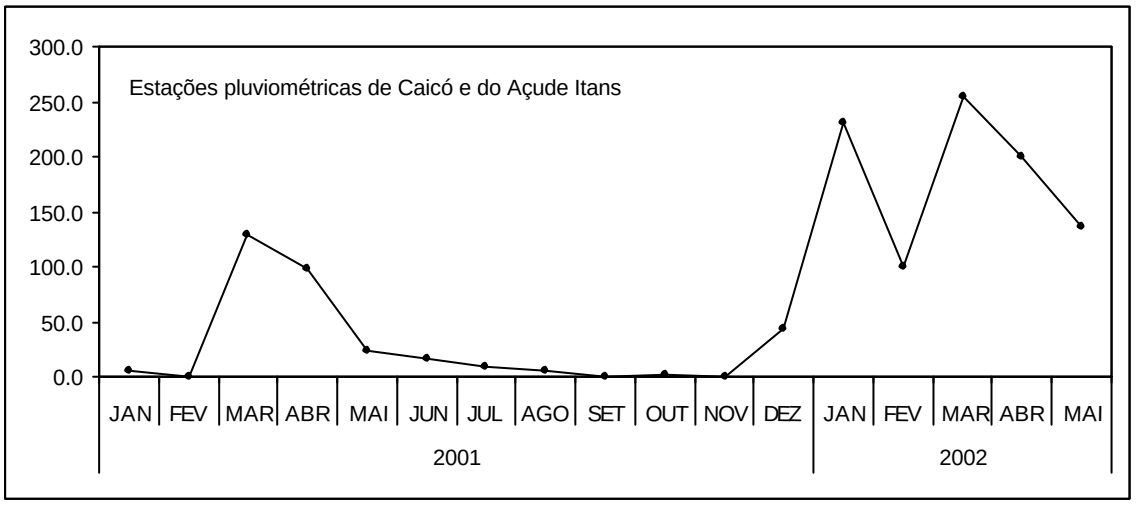


Figura 4.5. Média mensal (em mm) das chuvas na região de Caicó no período de janeiro/2001 a maio/2002 (EMPARN)

As análises químicas das águas da chuva, do açude e dos poços amazonas e tubular estão presentes nas tabelas 4.2 e 4.3. As figuras 4.6 a 4.10 mostram as concentrações de cátions e ânions, o teor de sólidos totais dissolvidos e a razão HCO_3/Cl nas águas do açude e dos poços amazonas e tubular ao longo do período de monitoramento, em relação à curva de precipitação. Em geral Na^+, Cl^- e HCO_3^- mostram um comportamento definido em relação às variações sazonais, enquanto

os outros elementos são de difícil interpretação e possivelmente tem comportamento ligado ou a erros analíticos ou a uma contaminação, principalmente no açude e no poço amazonas, sujeitos à influência antrópica e dos animais.

A observação da tabela 4.3 revela que existem evidências de uma rápida recarga dos aqüíferos na região. A diferença entre a concentração de resíduo seco nos poços tubular e amazonas diminuiu após as primeiras chuvas, particularmente em fevereiro e março de 2003, o que mostra que no período inferior a um mês a composição química da água do aqüífero foi modificada. O fato é confirmado pelos moradores da região, que constatam essas mudanças na água do aqüífero após cerca de duas semanas após as primeiras chuvas.

Tabela 4.2. Análise química de água da chuva (mg/l) coletada no Sítio Barbosa (Caicó/RN)

Data de coleta	mar/02	mar/02
STD calculado (*)	2.50	3.7
Na^+	0.70	0.72
K^+	0.23	0.1
Ca^{++}	0.04	0.08
Mg^{++}	0.24	0.48
Cl^-	0.34	0.68
HCO_3^-	2.12	2.25
$SO_4^=$	0.72	0.91
Erro (%) (*)	-1.1	1.7

(*) dados calculados pelo programa Aquachem (Calmbach, 1998).

4.4.1. Açude

A progressiva concentração dos sais dissolvidos na água ligada ao processo de evaporação é observada no açude no período de junho/2001 até janeiro/2002, durante a estiagem (figura 4.6).

No gráfico da figura 4.6, no mês de fevereiro, que mostra a influência do início do período chuvoso, a concentração dos sais dissolvidos na água diminuiu face à diluição. O HCO_3^- se manteve praticamente estável no período seco, diminuindo de concentração, à exemplo do NaCl, durante o período chuvoso. $SO_4^=$, Mg^{++} e Ca^{++} ao contrário, mostram uma tendência de aumento de concentração a partir do mês de dezembro. O K^+ mostra valores elevados de outubro/2001 a janeiro/2002, o que pode ser um enriquecimento relativo em função da precipitação de sais de outros cátions durante o período de seca ou problemas relacionados a contaminação.

Tabela 4.3. Análises químicas das águas (mg/l) monitoradas no Sítio Barbosa (Caicó/RN) no período de fev/2001 a mar/2002.

AÇUDE				JUN	JUL	AGO	SET	OUT	DEZ	JAN	FEV	MAR
pH				7.1	7.4	6.8	7.3	6.8	6.9	7.1	6.8	(***)
Resíduo Seco				263.20	309.60	329.20	872.40	1385.00	3700.00	3045.60	284.80	292.80
STD calculado (*)				66.60	81.30	73.50	95.90	76.80	87.20	93.40	55.70	62.40
Na^+				11.03	13.33	16.30	19.25	30.67	30.66	33.75	9.29	10.77
K^+				7.00	9.00	6.54	7.69	12.90	17.72	13.04	5.38	5.38
Ca^{++}				6.29	7.48	6.05	10.08	1.85	0.25	1.04	5.71	6.69
Mg^{++}		(**)		5.02	4.30	4.16	4.89	0.33	1.92	2.30	3.10	4.54
Cl^-				13.83	24.21	18.83	25.10	26.42	31.09	34.09	15.55	12.44
HCO_3^-				54.86	55.83	54.54	59.12	49.97	65.94	45.60	39.38	45.32
NO_3^-				0.99	1.00	0.55	1.39	1.02	0.45	1.96	0.00	0.58
$SO_4^=$				1.70	0.51	4.61	0.78	0.53	0.00	0.00	1.31	2.13
Erro (%) (*)				1.1	-3.3	-0.1	5.5	5.2	-0.4	7.1	-1.8	6.3

POÇO AMAZONAS	FEV	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	DEZ	JAN	FEV	MAR
pH	8.6	7.9	8.2	7.9	8.3	7.9	8.1	8.3	7.8	8.8	7.9	8.6
Resíduo Seco	512.00	626.40	943.60	725.20	626.40	578.40	597.60	559.20	511.20	499.60	1427.20	1258.40
STD calculado (*)	390.50	438.00	734.80	540.30	441.70	449.80	416.10	385.00	347.70	329.70	600.10	659.00
Na^+	87.50	92.31	168.75	114.29	115.00	114.28	100.00	96.67	83.33	84.38	217.39	226.09
K^+	6.00	5.38	7.00	4.17	5.50	2.69	2.69	2.50	2.08	2.27	7.31	8.08
Ca^{++}	28.22	50.40	73.40	55.11	41.34	54.03	49.19	48.03	35.43	25.98	31.89	33.71
Mg^{++}	40.11	40.36	56.56	48.96	44.18	41.58	39.13	34.87	38.21	37.50	36.37	34.69
Cl^-	76.20	59.64	110.68	83.01	55.34	40.79	43.93	37.65	34.21	40.48	115.07	111.96
HCO_3^-	361.88	428.12	519.62	516.70	536.30	543.92	547.70	494.63	444.90	362.00	532.50	468.24
NO_3^-	3.39		33.05	13.19	0.37	2.92	1.84	0.91	0.64	0.80	17.35	44.56
$SO_4^=$	20.80	39.56	95.57	48.49	24.19	26.64	24.33	17.02	17.11	18.10	99.19	169.93
Erro (%) (*)	0.3	2.4	3.7	-1.6	-0.1	2.0	-3.3	-0.1	-0.3	4.1	-1.3	-4.0

POÇO TUBULAR	FEV	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	DEZ	JAN	FEV	MAR
pH	8.4	7.8	7.9	7.5	8.0	7.8	7.9	7.9	8.1	8.0	8.1	8.7
Resíduo Seco	2083.20	2048.80	2099.80	2122.00	2120.00	2074.80	2166.40	2085.60	2264.80	2201.20	2205.60	2032.80
STD calculado (*)	2135.10	2080.20	2269.50	2386.90	1986.40	2232.60	2277.70	2055.00	2271.00	2207.10	2147.40	1911.10
Na^+	587.50	613.64	562.50	619.05	600.00	564.70	595.24	500.00	568.18	600.00	584.62	533.33
K^+	36.00	26.00	15.60	25.00	20.42	19.90	19.23	26.11	21.15	19.56	20.00	21.11
Ca^{++}	64.51	40.32	105.15	94.48	88.58	122.98	112.89	125.98	70.86	102.36	84.64	72.83
Mg^{++}	64.82	58.70	73.41	69.26	51.34	59.92	68.48	62.09	93.14	68.66	76.42	64.48
Cl^-	934.29	947.54	913.12	968.46	933.90	840.87	894.21	925.59	932.98	864.56	883.22	858.34
HCO_3^-	357.58	312.45	515.48	527.28	520.80	542.43	532.80	341.44	503.98	464.53	416.68	281.94
NO_3^-	24.16	(***)	4.24	3.93	1.19	4.98	5.76	4.71	3.96	5.16	4.35	4.84
$SO_4^=$	66.31	81.61	80.05	79.55	84.24	76.90	49.11	69.11	76.79	82.34	77.50	74.26
Erro (%) (*)	0.9	1.0	0.2	0.3	-2.0	2.5	3.4	0.8	0.2	4.9	4.2	3.4

(*) dados calculados pelo programa Aquachem (Calmbach, 1998); (**) não foram realizadas análises químicas neste período (açude seco); (***) valores não disponíveis.

A exemplo do NaCl, a variação no teor em sólidos totais dissolvidos na água do açude reflete os processos de evaporação e diluição relacionados aos períodos de estiagem e de chuva (figura 4.9). O comportamento da razão HCO_3/Cl é coerente com o que se espera do processo de evaporação nos meses secos, ou seja, o aumento na concentração em NaCl leva a uma diminuição na razão HCO_3/Cl (figura 4.10).

4.4.2. Poço amazonas

Nesse nível, Na^+, Cl^- e HCO_3^- têm um comportamento inverso em relação ao açude, ou seja, aumentam de concentração quando ocorre precipitação. Ca^{++}, Mg^{++}, K^+ e $SO_4^=$ se comportam da mesma forma que NaCl, apesar de que, a partir de fevereiro/2002 o $SO_4^=$ possivelmente tenha sido afetado por uma contaminação. O Mg^{++} não mostra um comportamento coerente no período chuvoso de 2002. O K^+ devido às pequenas concentrações parece praticamente invariável, mas mostra um leve aumento na sua concentração quando tem início o período chuvoso de 2002.

Em relação ao teor de sólidos totais dissolvidos, ocorre um aumento posterior às precipitações, enquanto ao longo do período de seca ocorre uma queda suave mas progressiva (figura 4.9). Novamente, um comportamento inverso ao do açude, cujas concentrações aumentam com a evaporação. O fato é que o açude está submetido aos processos de evaporação, que concentra sais nos meses secos e de diluição, que acontece nos meses de chuva. O poço amazonas, por sua vez, está submetido à lixiviação dos sais pelas primeiras chuvas, processo que leva a um aumento dos sais quando chove, ao contrário do açude. Nos gráficos citados (4.7, 4.9 e 4.10), observa-se que quando chove, no mês seguinte as concentrações aumentam, já que as primeiras chuvas lixiviam os sais que foram precipitados no período seco e levam esses sais a serem infiltrados no lençol freático, que alimenta o poço amazonas.

Uma outra forma de perceber isso é através do gráfico da figura 4.10, em que nos meses secos a razão HCO_3/Cl é alta e sofre uma queda brusca após o início do período chuvoso em 2002.

4.4.3. Poço tubular

Ao nível do poço tubular há algumas dificuldades de interpretação, relacionadas ao curto período de monitoramento. Novamente os íons que melhor

caracterizam as variações sazonais são Na^+, Cl^- e HCO_3^-, além da concentração de resíduo seco (figuras 4.8 e 4.9). Há duas hipóteses para o comportamento dos íons no poço tubular ao longo do período monitorado:

a. *Nesse nível de profundidade a água não sofre efeitos das variações sazonais*. Apesar do comportamento aparentemente sem coerência da maioria dos elementos, que mostram oscilações o ano inteiro, não parece uma alternativa plausível pelo fato de que a água está em constante renovação (nessas regiões secas, o volume de água retirado do aqüífero, para uso humano e animal é muito maior que o volume da recarga). Se a água é renovada constantemente e ela traz uma mistura entre água da chuva, água infiltrada através do açude e dos riachos e água que vem de outras regiões através do lençol freático, então é provável que ela traga modificações relacionadas às variações climáticas sazonais.
b. *Ocorreu um erro analítico ou uma contaminação por bicarbonato de sódio no mês de outubro*. Essa é uma alternativa mais plausível, já que ocorre queda nas concentrações de Na^+, Cl^- e HCO_3^- até um mês após as chuvas do início de 2001 e 2002. O valor anômalo de HCO_3^- foi retirado do diagrama da figura 4.10, de modo que o comportamento fica semelhante ao do poço amazonas, em que há um aumento na concentração de Cl^- quando chove, devido à lixiviação dos sais que foram depositados no período seco. No mês de abril a mudança na razão HCO_3/Cl parece ser concomitante à precipitação. A concentração de resíduo seco permanece praticamente constante durante todo o período (figura 4.9), mas com um suave aumento durante o período seco e uma pequena diminuição durante o período chuvoso de 2002, quando o volume de chuvas foi maior.

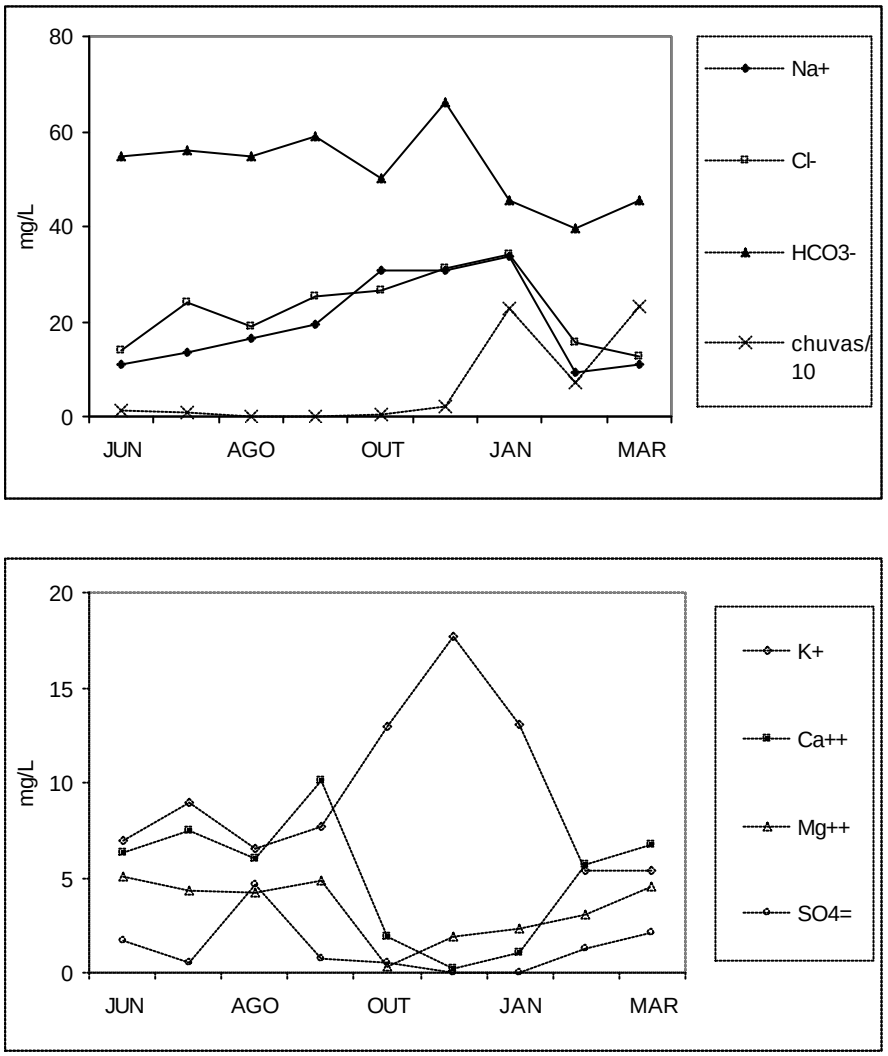


Figura 4.6. Variação nas concentrações iônicas na água do açude ao longo do período de monitoramento (junho/2001 a março/2002), em relação às variações sazonais. Na^+ e Cl^- mostram uma progressiva concentração no período seco, ligada ao processo de evaporação da água. Os outros íons mostram um comportamento mais variado, ligado à precipitação de sais durante o período seco.

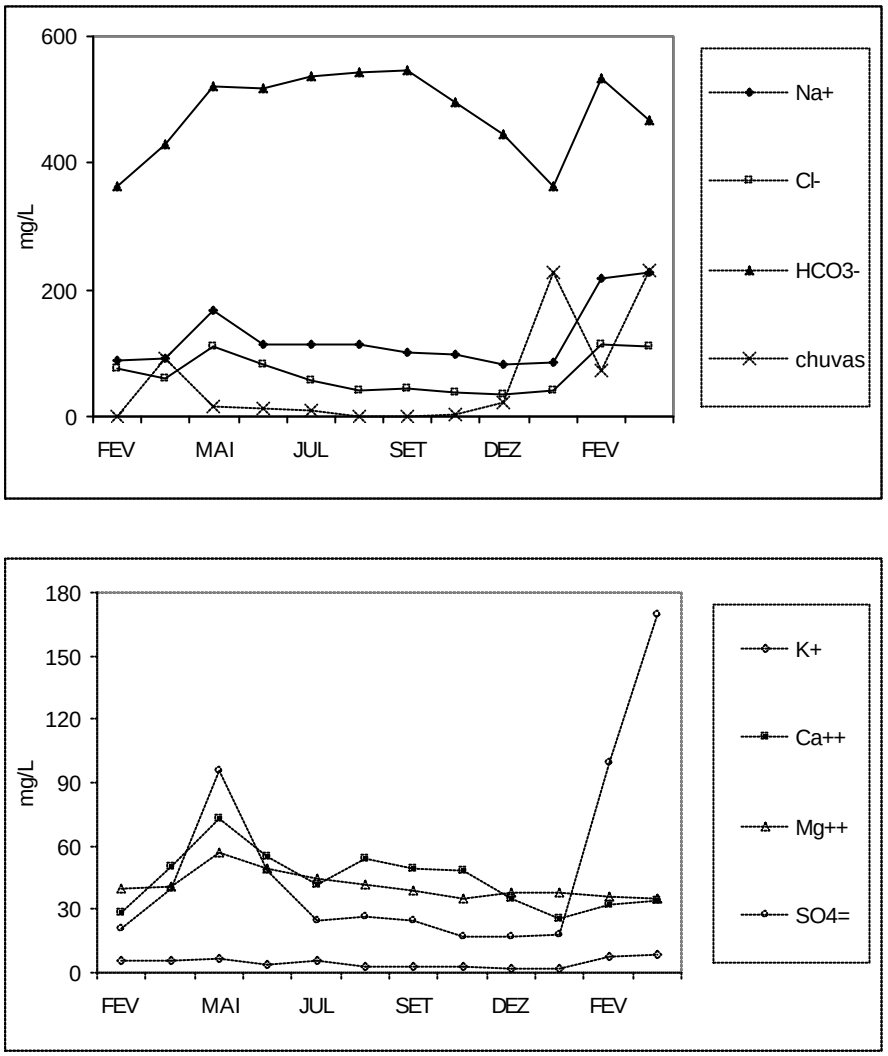


Figura 4.7. Variação nas concentrações iônicas na água do poço amazonas ao longo do período de monitoramento (fevereiro/2001 a março/2002), em relação às variações sazonais. Todos os constituintes da água mostram um aumento na concentração após as primeiras chuvas, fato relacionado ao processo de lixiviação dos sais que foram depositados durante o período seco. O $SO_4^{=}$ parece apresentar um aumento exagerado em fevereiro/2002, enquanto o Mg não mostra aumento nesse período, fatos que podem estar relacionados a problemas analíticos.

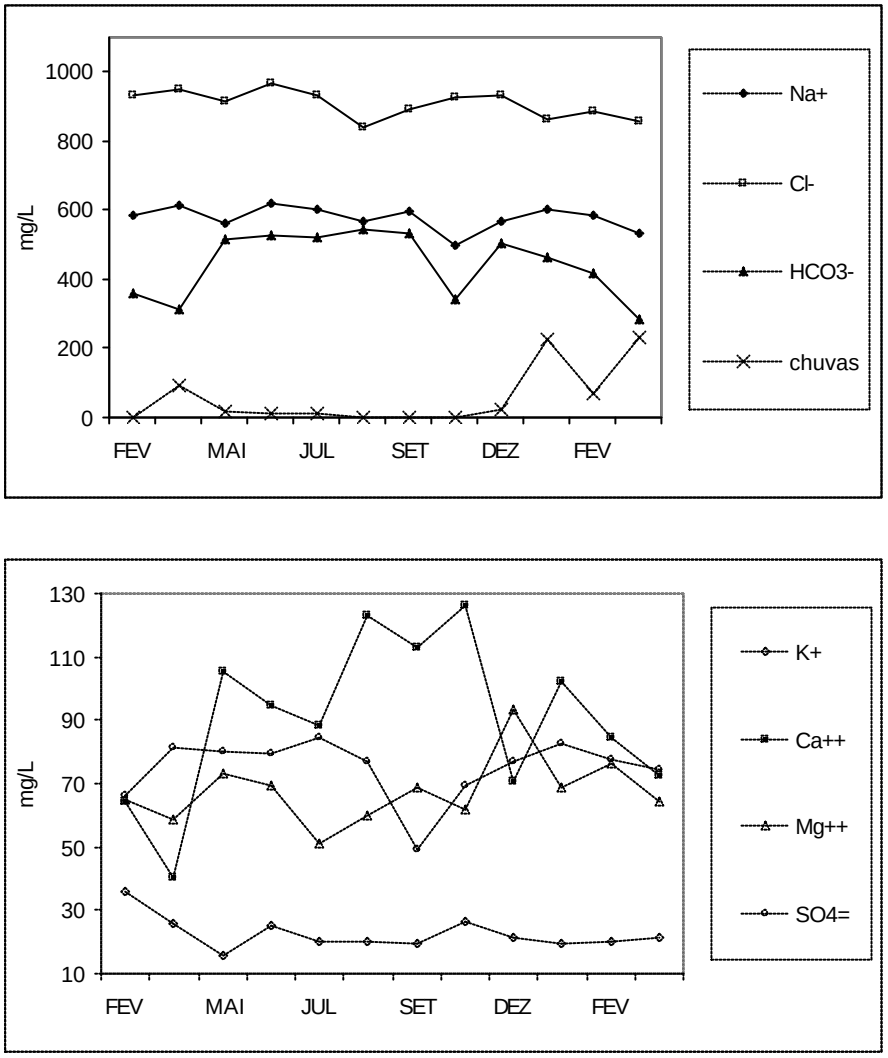


Figura 4.8. Variação nas concentrações iônicas na água do poço tubular ao longo do período de monitoramento (fevereiro/2001 a março/2002), em relação às variações sazonais. Na^{+}, Cl^{-} e HCO_3^{-} mostram comportamento semelhante ao da água do poço amazonas, aumentando de concentração quando chove, sendo que o HCO_3^{-} mostra uma tendência de sofrer variação imediata em relação à precipitação.

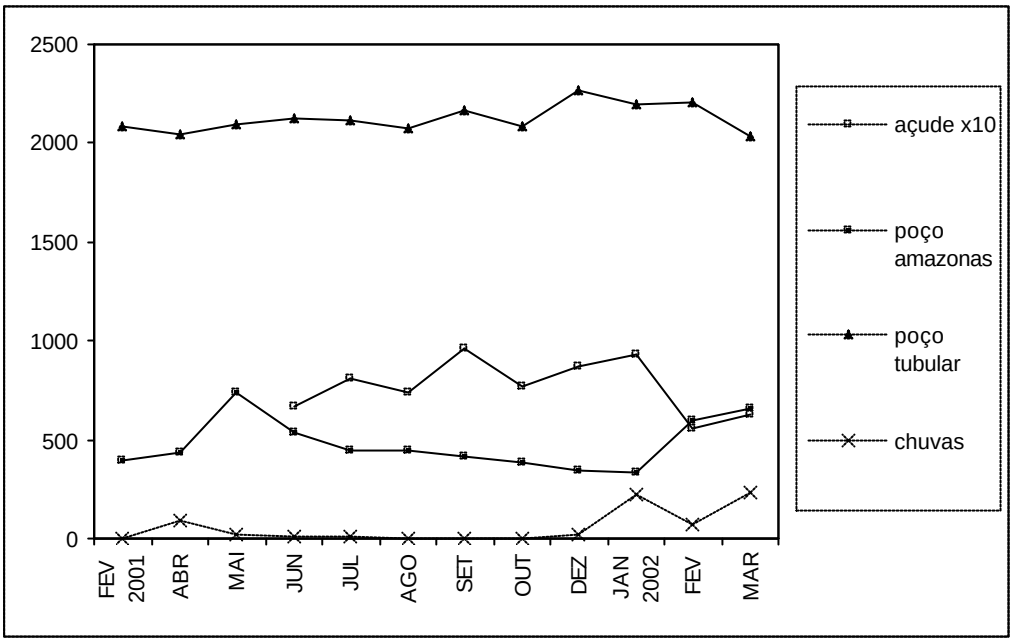


Figura 4.9. Concentração de resíduo seco (em mg/l) face às variações sazonais no período de fevereiro/2001 a março/2002. Enquanto no açude a concentração aumenta na época seca devido à evaporação da água e precipitação de sais, no lençol freático (poço amazonas) ela diminui, aumentando somente no período chuvoso devido à lixiviação dos sais pelas primeiras chuvas. No aqüífero fissural (poço tubular) a concentração mostra uma pequena diminuição no período chuvoso de 2002, quando o volume de chuvas foi maior.

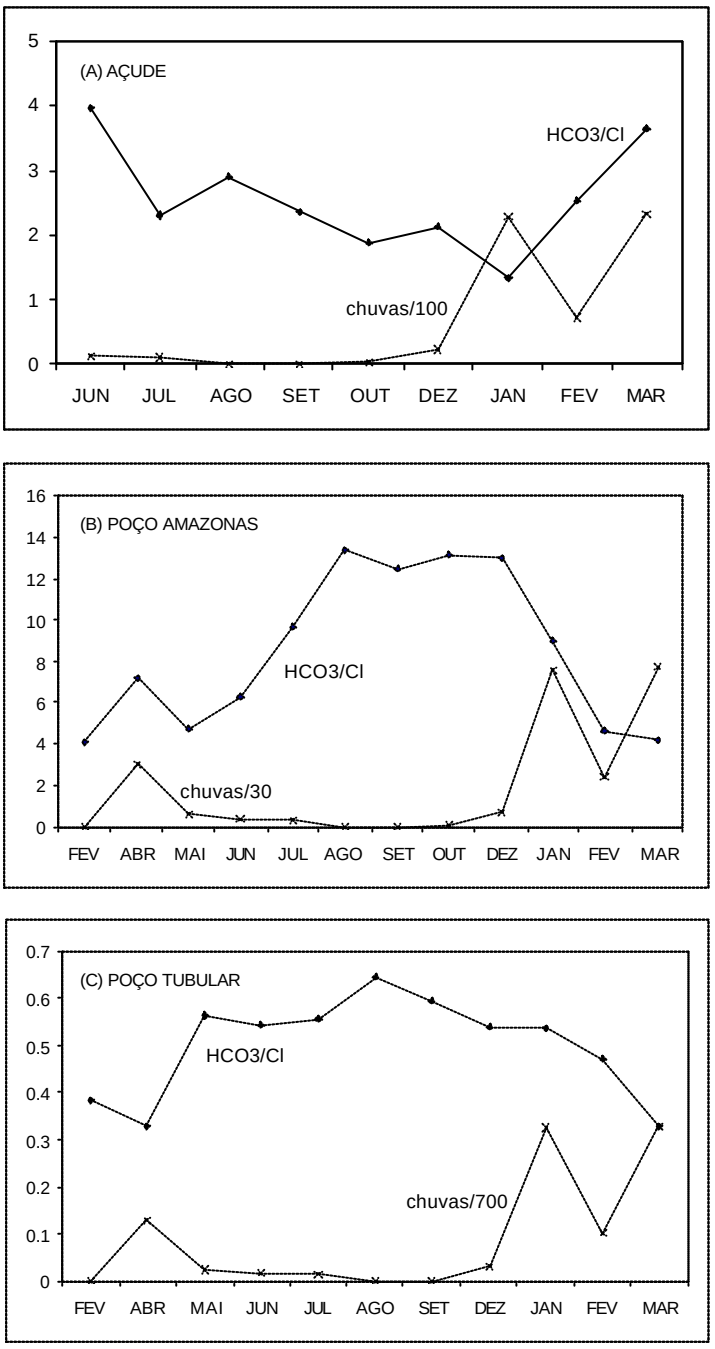


Figura 4.10. Variação na razão HCO_3/Cl durante o período de fevereiro/2001 a março/2002, face às variações climáticas sazonais. Novamente, vê-se o comportamento diferente na água superficial em relação à água subterrânea, submetidas à processos geoquímicos distintos. A água superficial, submetida aos processos de evaporação e concentração, tem a concentração de Cl^- aumentada no período seco, ao contrário da água subterrânea, que têm a concentração de Cl^- aumentada no período chuvoso, quando ocorre a lixiviação dos sais que foram precipitados durante o período seco.

4.5. Hidroquímica

Todas as amostras de água superficial e de profundidade rasa (açude e poço amazonas) têm elevada concentração de HCO_3^- em comparação com outros íons, devido ao equilíbrio com CO_2 atmosférico e biológico, além de possível interação com carbonatos. São águas bicarbonatadas sódicas ou cálcicas, com Mg^{++} em quantidades secundárias. Por outro lado, a água do poço tubular é caracterizada pela dominância de Na-Cl, com HCO_3^- subordinado. Em todos os casos o Na^+ é o cátion dominante, mas nas águas superficiais e subsuperficiais os cátions divalentes ocorrem em concentração importante. Em resumo, têm-se águas bicarbonatadas em superfície e em profundidade rasa e águas cloretadas a profundidades maiores. Esse fato pode ser visualizado no diagrama da figura 4.11, que mostra o aumento nas concentrações de HCO_3^-, Na^+ e Cl^- com a profundidade (partindo-se de uma água em superfície até uma profundidade de cerca de 50m, correspondente ao poço tubular). Nota-se que a concentração em HCO_3^- é equivalente nos poços amazonas e tubular, mas Na^+ e Cl^- estão numa escala de grandeza maior.

O enriquecimento em Cl^- da superfície ao poço tubular nessa região é da ordem de 40 vezes, o que significa um aumento no teor de NaCl dissolvido na água em torno de 62 vezes (veja a tabela 4.4 para os fatores de enriquecimento). Nas regiões mais salinizadas, por exemplo, no embasamento da região norte e leste do estado, o enriquecimento em cloro da superfície ao aqüífero fissural chega a ser de aproximadamente 137 vezes (utilizando a média daquelas regiões). A concentração em $SO_4^=$ também apresentou um aumento expressivo no caminho entre a superfície e o aqüífero fissural, da ordem de 58 vezes (veja a presença de sulfato na água subterrânea dessa região também nos diagramas de Piper para a região sul - figura 2.4). Em zonas de cisalhamento, onde houve intensa atividade hidrotermal, há concentrações relativamente elevadas de sulfetos. Essas zonas têm os maiores índices de alteração, tornando-se mais permeáveis à infiltração. Além disso, os sulfetos são altamente reativos em relação à água, produzindo através dessa reação, H_2SO_4 e hidróxido de ferro. Por esta razão, as águas das regiões com maiores índices de cisalhamento podem apresentar teores mais elevados de $SO_4^=$.

A tabela 4.4 é de grande importância pelo fato de que ela mostra onde a água é enriquecida em relação aos diferentes constituintes. Observa-se que o grande enriquecimento dos íons $SO_4^=$, NO_3^-, HCO_3^- e Mg^{++} acontece entre o açude e o nível do lençol freático (aqüífero aluvionar, cuja água é coletada pelo poço

amazonas). No caso dos três primeiros, isto é uma evidência de que a fonte desses íons na água está essencialmente ligada aos processos de degradação orgânica, além do intemperismo de sulfetos e sulfatos. Por outro lado, o aumento maciço de Cl^- e portanto, de NaCl na água subterrânea acontece somente entre o lençol freático (poço amazonas) e o aqüífero fissural (poço tubular), apesar de termos demonstrado que as degradações orgânicas e a lixiviação de sedimentos contendo sais precipitados no fundo dos açudes são fontes prováveis de cloro nas regiões estudadas (capítulo II). Uma experiência de lixiviação de uma amostra de sedimento de fundo de açude (descrita no capítulo II), liberou uma quantidade de 38.65 mg/l de sais, dos quais 13.64 mg/l são de Cl^-.

Tabela 4.4. Média das concentrações iônicas (mg/l), de STD (mg/l) e de NaCl (mmol/l) nas águas do açude, poço amazonas e tubular e cálculo dos fatores de enriquecimento da superfície ao aqüífero

	AÇUDE	POÇO AMAZONAS	POÇO TUBULAR	FE1	FE2	FE3
STD (*)	76,98	477,73	2163,33	6,21	4,53	28,10
Na^+	19,45	125,00	577,40	6,43	4,62	29,69
K^+	9,41	4,64	22,51	0,49	4,85	2,39
Ca^{++}	5,05	43,89	90,47	8,69	2,06	17,92
Mg^{++}	3,40	41,04	67,56	12,07	1,65	19,90
Cl^-	22,40	67,41	908,09	3,01	13,47	40,54
HCO_3^-	52,28	479,71	443,12	9,18	0,92	8,47
NO_3^-	0,88	10,82	6,12	12,30	0,56	6,93
$SO_4^=$	1,29	50,08	74,81	38,82	1,49	58,00
NaCl (*)	0,39	1,78	24,53	4,56	13,78	62,90

(*) STD e NaCl em mmol/l foram calculados pelo Aquachem; FE = fatores de enriquecimento: FE1 = entre o açude e o poço amazonas (ao nível do lençol freático); FE2 = do poço amazonas (lençol freático) ao aqüífero fissural e FE3 = enriquecimento total (da superfície ao aqüífero fissural)

A distinção entre a química das águas de superfície e do poço tubular também pode ser visualizada nos diagramas triangulares da figura 4.12. As águas superficiais e subsuperficiais (açude e poço amazonas) têm HCO_3^- como ânion principal, enquanto a água do poço tubular é do tipo Na-Cl. Esses diagramas também mostram a evolução da química da água em cada ambiente devido às variações sazonais. Os poços amazonas e tubular têm comportamento similar, apresentando enriquecimento em NaCl nos meses de chuva, enquanto que o açude, sob os efeitos do processo de evaporação e diluição, mostra o inverso.

Mas a observação mais importante a ser tirada desses gráficos é que aparentemente a água do aqüífero fissural (poço tubular) não é fruto de uma mistura

entre as águas superficiais e a do poço amazonas, ao contrário, os pontos relativos à água do açude se interpõem entre os pontos relativos aos poços tubular e amazonas. Em outras palavras, não há um processo de mistura no caso estudado. Ao que parece, a água superficial é a origem, junto com a água da chuva, para os outros tipos de água – poços amazonas e tubular. Provavelmente também há contribuição de águas provenientes de outras regiões, através do fluxo da água pelas fraturas.

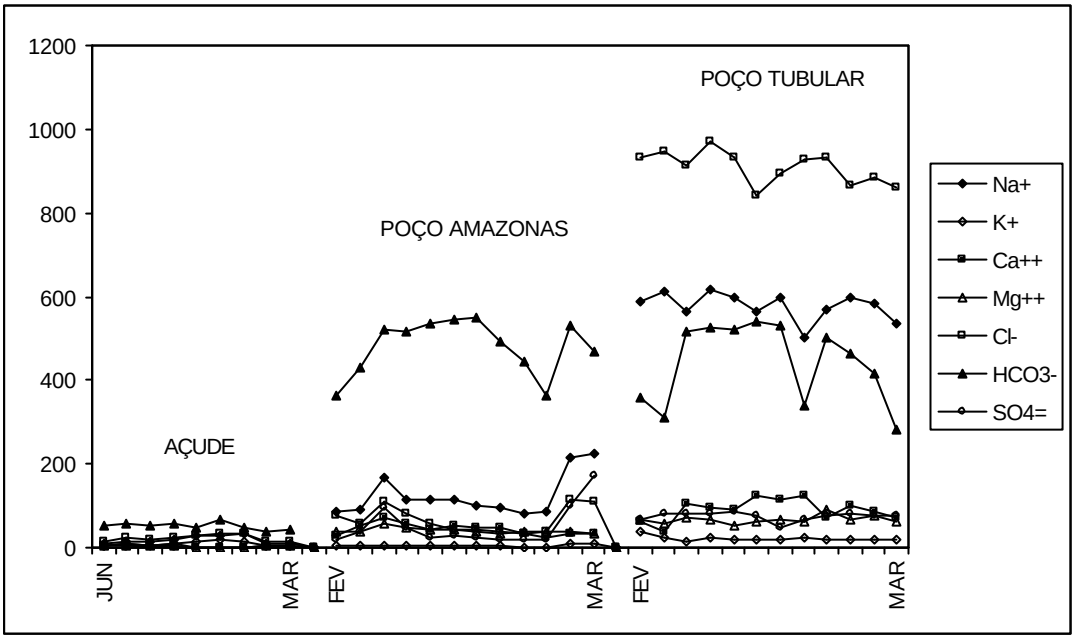


Figura 4.11. Variações nas concentrações iônicas (em mg/l) na água superficial e nos aqüíferos aluvionar (poço amazonas) e fissural (poço tubular) ao longo do período de monitoramento. Temos águas bicarbonatadas em superfície e águas cloretadas em profundidade. O enriquecimento em Cl^- da superfície ao aqüífero fissural é da ordem de 40 vezes, o que significa um aumento no teor de NaCl dissolvido na água em torno de 62 vezes, entretanto o enriquecimento maciço se dá entre o nível do lençol freático (poço amazonas) e o aqüífero fissural (poço tubular).

4.6. Estudo teórico sobre a evaporação e a precipitação de sais no açude do Sítio Barbosa

O açude construído no Sítio Barbosa, localidade onde foi realizado o monitoramento da variação da composição química das águas em relação às variações sazonais, é um açude de pequeno porte utilizado somente para abastecimento e consumo animal. Estima-se que a infiltração seja lenta, já que o assoalho do açude é capeado por um sedimento lamoso rico em matéria orgânica

que oferece pouca permeabilidade. Portanto, o volume de água evaporado é superior ao utilizado. Com a progressiva concentração e aumento na salinidade da água, fases minerais começam a se precipitar no fundo do açude, até a época em que ele fica seco. As primeiras chuvas lixiviam esse assoalho rico em sais, que são em parte infiltrados no aqüífero.

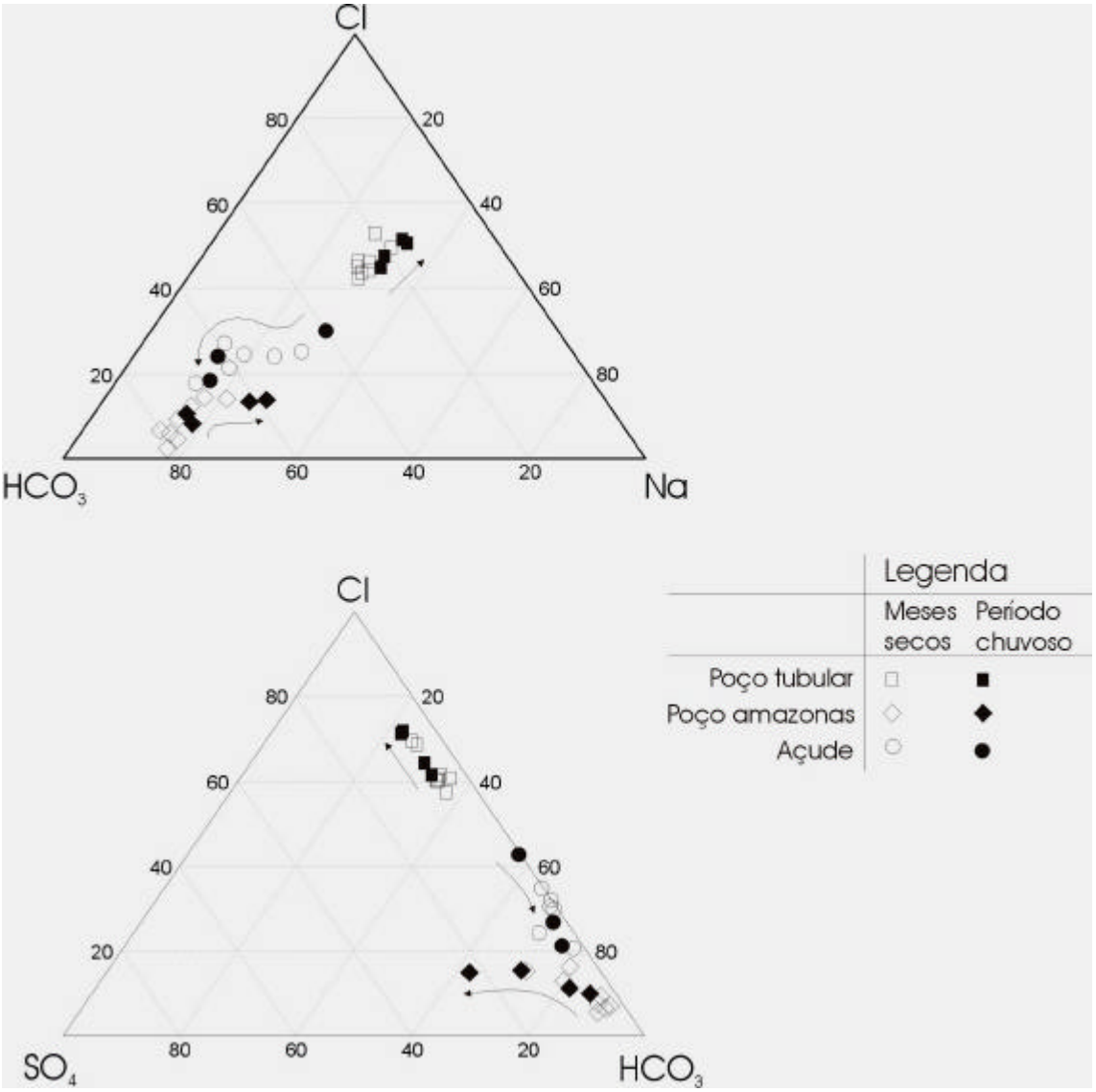


Figura 4.12. Diagramas triangulares Cl-HCO_3-Na e Cl-HCO_3-SO_4, mostrando que a água do açude, ou seja, as águas superficiais junto com a água da chuva, são a origem para os outros tipos de água, que podem ter contribuição de águas de outras regiões. O Cl^- é o principal ânion na água do aqüífero fissural, enquanto o HCO_3^- predomina nas águas superficiais e do poço amazonas. As setas mostram a evolução da química da água em relação aos meses secos e com chuva: os poços amazonas e tubular mostram enriquecimento em NaCl nos meses de chuva, enquanto no açude ocorre o inverso.

Segundo alguns autores (Gibbs, 1970; Williams, 1996 e Barjaktarovic, 2002), além da precipitação atmosférica e dos processos de evaporação-precipitação, o intemperismo de rochas também contribui para o aumento da salinidade de lagos. Lagos com altos teores salinos recebem os sais que são o resultado da alteração de rochas e solos através de processos de solução, oxidação-redução, acidificação e formação de complexos orgânicos. Os minerais dissolvidos são então, transportados para os lagos pela superfície ou através do fluxo de águas subterrâneas quando há queda nos níveis de precipitação e subida do lençol freático.

A grande variabilidade na composição química da água em mananciais de superfície é o fator responsável pela grande diversidade de paragêneses salinas originadas pelo processo de evaporação, segundo Al Droubi (1976). Quando uma solução é submetida à evaporação e ocorre a precipitação de um sal, os elementos que entram na composição desse sal são subtraídos da solução em proporções que não são obrigatoriamente as mesmas da solução inicial e as relações entre as concentrações dos elementos mudam (Al Droubi, 1976). Entretanto a ordem de precipitação dos sais não é somente função da composição química da solução. Outros fatores irão desempenhar um importante papel no que esse mesmo autor denomina de "concorrência entre os sais", como a temperatura, a atividade da água (aH_2O) e a pressão parcial de gás carbônico (pCO_2).

No sistema Ca-Na-CO_2-H_2O, por exemplo, para valores pequenos de pCO_2 (e considerando uma solução diluída com aH_2O igual a 1.0) será necessário uma atividade de Ca^{++} mais elevada para que ocorra precipitação de calcita. Quanto mais evolui o processo de evaporação, mais concentrada a solução vai se tornando e o coeficiente de atividade da água diminui, modificando a estabilidade dos minerais dissolvidos. No caso do sistema Na-Ca-SO_4-H_2O, por exemplo, a gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) e a mirabilita ($Na_2SO_4.10H_2O$) são os minerais mais estáveis para aH_2O próximas a 1.0, ao passo que anidrita ($CaSO_4$) e tenardita (Na_2SO_4) só poderiam se precipitar a partir de soluções extremamente concentradas (baixa aH_2O). A temperatura também tem um papel na estabilidade dos sais. No sistema Na-Ca-SO_4-H_2O, por exemplo, para temperaturas acima de 29ºC a anidrita passa a ser o sulfato de cálcio mais provável de se precipitar. Para temperaturas menores e razão Na/Ca = 1, a precipitação de um ou outro vai depender da disponibilidade de água. Em ambos os casos, quanto mais elevada a temperatura, menor será a

atividade de Ca^{++} necessária em solução para que haja a formação desses minerais (Al Droubi, 1976).

Durante todo o período de monitoramento Na^{+}, HCO_3? e Cl? são os íons dominantes, sendo que a água evoluiu de bicarbonatada cálcica (junho a setembro/2001), para bicarbonatada sódica (outubro a dezembro/2001) e finalmente cloretada quando o açude já estava em avançado processo de dessecação (janeiro/2002). Quando voltou a chover (fevereiro a março/2002) a água voltou à sua composição inicial. A solução residual do processo de evaporação (meses de outubro/2001 a janeiro/2002) tem baixíssima concentração de Ca^{++} e Mg^{++}, além de mostrar total consumição de $SO_4^{=}$ (figura 4.13).

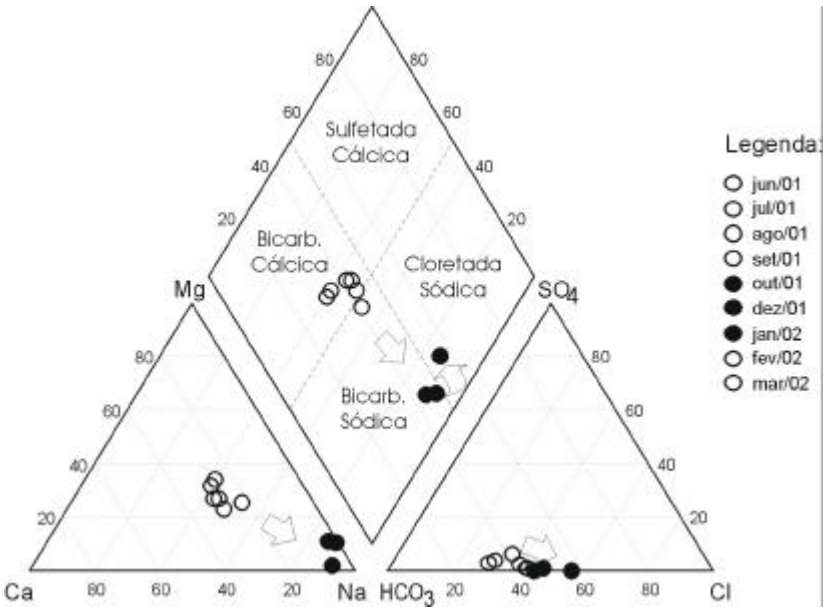


Figura 4.13. Diagrama de Piper para as águas superficiais. As setas mostram que na solução residual do processo de evaporação houve total consumição de $SO_4^{=}$, precipitado sob a forma de sulfatos de Mg^{++} e de Ca^{++}, e esses cátions têm sua concentração reduzida a níveis baixíssimos na água. No início do processo a água é do tipo bicarbonatada cálcica, passa a ser bicarbonatada sódica e no final do período seco torna-se cloretada sódica, quando o açude já estava com menos da metade de seu volume d'água inicial.

Baseando-se nas variações na molalidade dos elementos na água do açude durante a estação seca (período de junho a janeiro de 2001, incluindo o início do mês de fevereiro/2002), elaboramos um gráfico com a evolução da composição da

água ao longo do período, o que nos fornece teoricamente a seqüência de precipitação dos sais dissolvidos (figura 4.14, acompanhada da tabela 4.5). Com base no diagrama, construído a partir das concentrações dos componentes dissolvidos na água em mmol/l, podemos sugerir uma seqüência de precipitação provável, embasada em dados termodinâmicos de constantes de dissolução e dissociação encontrados na literatura (para uma água com temperatura de 25ºC) e nas concentrações dos componentes dissolvidos na solução. A análise da água no mês de agosto/2001 foi desconsiderada por apresentar possibilidade de erros analíticos. Erro analítico também em relação ao K^+ no mês de setembro/2001 pode ser a causa da queda na concentração sem explicação aparente. No mês de novembro/2001 não houve coleta de amostra de água.

Os minerais com possibilidade de se precipitar a partir da água do açude estudado são descritos a seguir (veja a tabela 4.6 para as constantes de dissolução).

1. As curvas para Na^+ e Cl^- mostram um enriquecimento regular levemente exponencial que traduz bem uma variação de concentração ligada a um processo de evaporação. Realizando um modelamento da evaporação a partir dos dados químicos do mês de junho de 2001 (figura 4.15), as curvas para Na^+ e Cl^- são parecidas com aquelas do monitoramento vistas na figura 4.14, mas com valores mais elevados. Para 80% de evaporação – valor mínimo estimado para o mês de janeiro/2002, quando o açude já estava em processo avançado de dessecação – o modelamento aponta um teor de Na^+ igual a 2,4 mmol/l, enquanto no mês de janeiro do gráfico da figura 4.14 temos 1,47 mmol/l. Como a observação é idêntica para o Cl^-, poderia ser afirmado que uma parte do NaCl dissolvido na água foi precipitado. Nas regiões semi-áridas do estado é comum que pequenos açudes sequem completamente com alguns meses de estiagem, e nesse caso, todo o NaCl presente na água seria precipitado. Mas nesse caso, em que não houve total evaporação da água, é pouco provável que tenha havido precipitação de NaCl, de forma que a queda nas concentrações de Na^+ e Cl^- no mês de fevereiro/2002 (relacionada às chuvas que se iniciaram em janeiro, com pluviometria total de 250 mm) estaria relacionada à recarga do açude e conseqüente diluição dos sais na água, bem como a uma infiltração de parte

da água superficial (vimos no item 4.2 que parte da água superficial é evaporada e parte é infiltrada).

2. As curvas para HCO_3^-, Ca^{++} e Mg^{++}, embora tenham valores diferentes mostram comportamento paralelo. Até setembro/2001 se observa um crescimento suave para os teores, até que entre setembro e outubro as concentrações desses íons apresentam uma queda brusca (figura 4.14). Devido à elevada atividade desses íons na solução, foi atingido o valor crítico do produto de solubilidade da dolomita e tivemos precipitação desse mineral no fundo do açude.
3. A curva para $SO_4^=$ mostra teores muito baixos ao longo do período, embora que no início do monitoramento (junho), que correspondeu a um final de período chuvoso (veja gráfico da pluviosidade na região de Caicó – figura 4.5), os teores são 3 vezes maiores que o *background* do ano. Percebe-se que em geral, os valores mais elevados correspondem a meses posteriores a uma chuva (março, abril e maio / 2001 e janeiro / 2002). A partir disso, podemos concluir que o $SO_4^=$ é trazido pela drenagem durante a recarga do açude. Os teores em $SO_4^=$ na água da chuva são extremamente baixos, sendo enriquecidos no açude quando a água da chuva interage com o solo e as aluviões. A queda na concentração nos meses seguintes poderia ser provocada pela precipitação de gipsita. Parâmetros como a razão Na/Ca (influenciada pela temperatura e aH_2O), determinam qual desses cátions se combinará ao $SO_4^=$. No caso das águas estudadas, a concentração de sódio no início do monitoramento é três vezes superior à do cálcio, chegando a ser 30 vezes maior no ponto de saturação da gipsita, em outubro/2001. Entretanto, houve precipitação de gipsita ($CaSO_4$. $2H_2O$) ao invés de mirabilita ($Na_2SO_4.10H_2O$), o que pode ter sido determinado pela constante de dissolução (o log K para gipsita está em torno de –4, enquanto para a mirabilita está em torno de –1: tabela 4.6).
4. O K^+ tem um comportamento semelhante à Na^+ e Cl^-, ou seja, teria a evolução de sua concentração ligada ao processo de evaporação, mas entre dezembro e janeiro, antes do início do período chuvoso, já apresenta uma diminuição da concentração. Junto com o K^+, somente o HCO_3^- vem diminuindo de concentração nesse período, o que leva a crer que seria precipitado um composto do tipo K_2CO_3, hipótese que não tem apoio do ponto

de vista termodinâmico, visto que a tendência à dissolução do K_2CO_3 é relativamente alta, maior até que a do NaCl e KCl (tabela 4.6), embora a diminuição na molalidade seja de fácil visualização no gráfico da figura 4.13. Concomitantemente à queda na concentração do K^+, temos um aumento nas concentrações de Ca^{++} e Mg^{++} no final do período. Esse comportamento oposto, especialmente no mês de fevereiro, poderia ser explicado por um processo de troca iônica com as argilas em suspensão ou do fundo do açude. A capacidade de troca iônica depende das concentrações dos cátions, mas os cátions podem ser classificados segundo a facilidade de substituição nos argilominerais. Para a maioria das argilas o K^+ tem uma facilidade maior de fixação em relação a Ca^{++} e Mg^{++}.

4.6.1. Conseqüências práticas da precipitação de sais no fundo do açude

Os sais teoricamente depositados no fundo do açude foram $CaMg(CO_3)_2$, $CaSO_4.2H_2O$ e K_2CO_3(?), sendo que NaCl provavelmente não chegou a ser precipitado. Dolomita, gipsita e halita são minerais de precipitação comuns, reportados por outros autores em regiões áridas (Al Droubi, 1976). Além disso, no capítulo II (item 7, subitem *argilominerais*) vimos uma evidência da presença de dolomita em sedimentos de fundo de açude no município de Parelhas, também na Região Seridó e sob condições semelhantes.

Segundo a tabela 4.6 observa-se que de uma maneira geral os carbonatos (com exceção do K_2CO_3) são menos solúveis que os sulfatos e cloretos, havendo uma progressão em termos de solubilidade nesse sentido. Como já foi dito, é comum a dessecação total de açudes de pequeno porte, e nesse caso, a halita pode ser precipitada. Sendo os cloretos altamente solúveis em água, nas primeiras chuvas eles são solubilizados e carreados para os aqüíferos. Por outro lado, carbonatos e sulfatos irão impor resistência à solubilização pela água, de modo que a tendência é de se depositarem no solo. São sais de Ca e Mg, enquanto que os cloretos são sais de Na e K. Talvez essa seja a causa do grande enriquecimento em NaCl do açude ao aqüífero (veja a figura 4.11, discutida no item 5). Se pudermos extrapolar essa situação para a região semi-árida estudada como um todo, essa talvez seja uma das razões para os elevados teores de NaCl dissolvidos nesses aqüíferos, em comparação com sais de Ca e Mg.

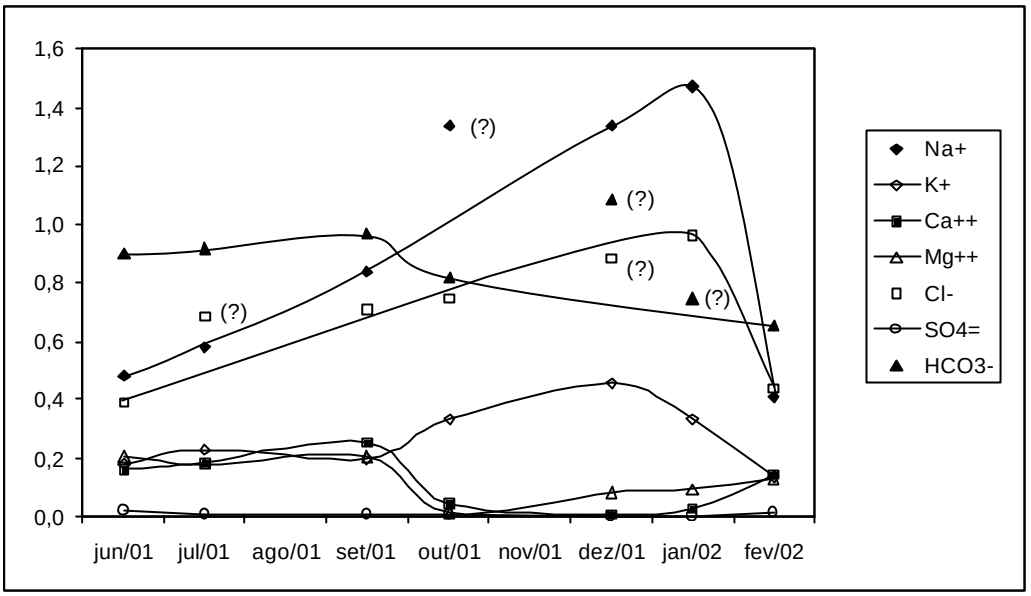


Figura 4.14. Evolução da composição química da água do açude no período de junho/2001 a fevereiro/2002 (concentrações em mmol/l).

Tabela 4.5 - Variação na molalidade (mmol/l) das diferentes espécies dissolvidas na água do açude ao longo do período de seca e de progressiva concentração de sais.

	jun/01	jul/01	ago/01	set/01	out/01	dez/01	jan/02	fev/02
Na^+	0,480	0,580	0,709	0,837	1,334	1,334	1,468	0,404
K^+	0,179	0,230	0,167	0,197	0,330	0,453	0,334	0,138
Ca^{++}	0,157	0,187	0,151	0,251	0,046	0,006	0,026	0,142
Mg^{++}	0,206	0,177	0,171	0,201	0,014	0,079	0,095	0,128
Cl^-	0,390	0,683	0,531	0,708	0,745	0,877	0,962	0,439
$SO4^=$	0,018	0,005	0,048	0,008	0,006	0,000	0,000	0,014
$HCO3^-$	0,899	0,915	0,894	0,969	0,819	1,081	0,747	0,655

Fator de concentração mensal(*):

jun-jul	jul-ago	ago-set	set-out	out-dez	dez-jan	balanço do período:
1,28	0,95	1,11	1,14	1,01	1,13	4,72

(*) calculado com base nos valores mensais de NaCl (meq%) no período de estiagem (junho/2001 a início de janeiro/2002)

Tabela 4.6. Constantes termodinâmicas de dissolução de algumas espécies químicas (extraído de Al Droubi, 1976)

mineral	composição química	Log K (298,15ºK)	
		mínimo (*)	máximo (*)
dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	-19,71	-15,45
K_2CO_3	K_2CO_3	4,13	5,03
gipsita	$CaSO_4.2H_2O$	-4,85	-4,37
mirabilita	$Na_2SO_4.10H_2O$	-1,52	-1,11
silvita	KCl	0,78	0,90
halita	NaCl	1,54	1,58

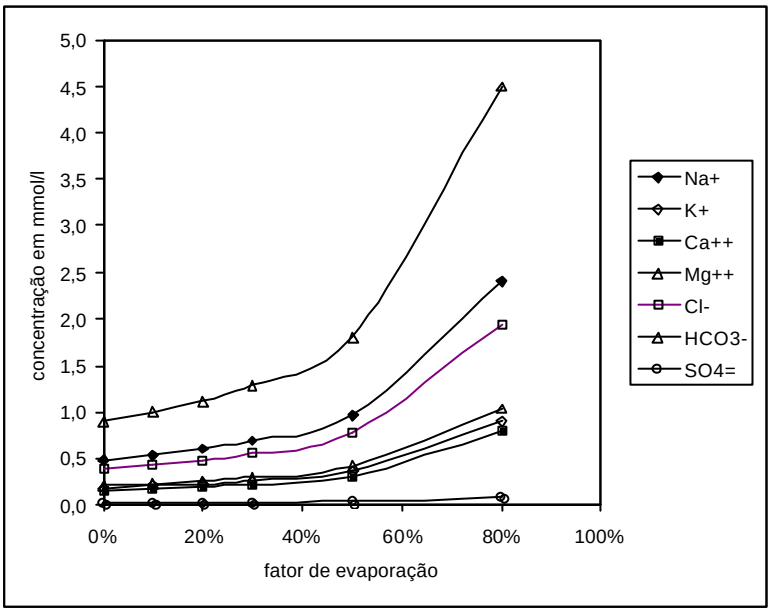


Figura 4.15. Modelamento do processo de evaporação a partir da composição química da água do açude no início do período de estiagem (junho/2001). Observa-se que com o aumento progressivo da evaporação, a composição química da água evolui segundo curvas exponenciais.

Segundo a tabela 4.6, utilizando a concentração de NaCl em meq% na água mês a mês, no final do período de estiagem, a água do açude teria sido concentrada de um fator de 4,7. Se levarmos esse valor para o gráfico do modelamento do processo de evaporação (figura 4.15), observaremos que esse valor corresponderia a uma evaporação de cerca de 80% do volume inicial de água presente no açude. Se considerarmos o fator de concentração em relação ao teor de resíduo seco, do início ao final do período de estiagem, a água foi concentrada de um fator de 14 vezes.

A composição isotópica da água em regiões semi-áridas pode ser consideravelmente modificada com a evaporação, através de um processo de fracionamento que deixa a água enriquecida em isótopos pesados. Enquanto ^{3}H é perdido por evapotranspiração, ^{36}Cl e Cl^- são acumulados (Clark & Fritz, 1997). De acordo com este autor, variações temporais na geoquímica de isótopos estáveis são uma evidência de que as águas fazem parte de um ciclo hidrológico ativo, sendo portanto, águas subterrâneas modernas. Já que as águas subterrâneas estudadas fazem parte de um ciclo hidrológico em que as águas superficiais são submetidas periodicamente a processos de evaporação e recarga, elas podem portanto, ser consideradas como modernas.

4.7. Conclusões

A salinidade primária da água da chuva é enriquecida principalmente pelos cátions liberados pelo processo de intemperismo. Os principais cátions são Na^+ e Ca^{++}, que se combinam ao Cl^- e ao HCO_3^-, este último, liberado principalmente a partir da degradação orgânica em águas paradas. A principal fonte liberadora de Cl^- para produzir NaCl permanece uma questão difícil de ser solucionada. Os sais são levados através do fluxo das drenagens e vão parar nos reservatórios de água superficial (açudes) ou infiltrados nas aluviões. Como conseqüência da evaporação de grande parte da água acumulada em superfície, os sais antes dissolvidos na água são concentrados e precipitados, seguindo provavelmente a seqüência descrita anteriormente. Certos cátions são absorvidos pelas argilas presentes nos sedimentos de fundo de açude, podendo posteriormente ser trocados quando aparecerem as primeiras chuvas. Dentre esses sais, os carbonatos insolúveis retém o Ca e o Mg nos sedimentos, ao contrário dos haletos, que se forem precipitados, serão solubilizados pela água da chuva e infiltrados nas fraturas em direção aos

aqüíferos fissurais. Desta forma, as águas subterrâneas são progressivamente enriquecidas em NaCl em detrimento de outros sais e a razão Na^{+}/Ca^{++} aumentará significativamente.

Observamos que para uma interpretação mais segura sobre as variações químicas sazonais da água em seus diversos ambientes, seria mais adequado realizar um monitoramento sobre um período de no mínimo, dois anos. As variações na composição química da água no poço amazonas são inversas àquelas observadas na água do açude. Enquanto a concentração dos elementos na água superficial reflete os processos de evaporação e diluição relacionados aos períodos de estiagem e de chuva, aumentando de concentração na época seca, os elementos na água a 6 m de profundidade aumentam de concentração quando chove, pois as primeiras chuvas têm o papel de lixiviar os sais que foram depositados no período seco, infiltrando-os no lençol freático, que por sua vez, alimenta o poço amazonas (aqüífero aluvionar). O comportamento iônico da água no aqüífero fissural (poço tubular) parece semelhante ao do poço amazonas, já que, além da água do lençol freático, o aqüífero também recebe contribuição de águas superficiais, que por sua vez estão atreladas às mudanças climáticas.

A construção de açudes com pequena profundidade, contribuindo para que a evaporação seja mais acentuada, pode aumentar a possibilidade de precipitação de mais NaCl no solo, o que seria um importante mecanismo de salinização de aqüíferos fissurais. A taxa de evaporação sobre uma lâmina d'água depende, entre muitos fatores (temperatura da água, temperatura e umidade do ar, vento, salinidade da água, correntes de convecção etc), da razão superfície/volume do corpo d'água. Esse fator por sua vez, é função da morfologia do relevo da região. Em regiões de relevo aplainado, os açudes são extensos mas muito rasos, o que implica numa razão superfície/volume elevada, contribuindo para que a temperatura da água seja mais alta. A região centro-norte do estado possui relevo muito aplainado e a maioria dos açudes, de pequena profundidade, ficam secos após poucos meses de estiagem. É, de fato, uma região com os maiores índices de salinidade das águas subterrâneas de aqüíferos fissurais em rochas cristalinas (nesta região foi perfurado um poço que forneceu água com 36.695,20 mg/l).

Capítulo V

Integração dos resultados e conclusões

O processo de salinização dos aqüíferos fissurais tem origem em duas escalas: (i) através de mecanismos que atuam em escala regional, na qual os principais elementos que interferem na qualidade de água são o clima e a morfologia do relevo, que determinam a quantidade de água a ser evaporada e a qualidade das águas superficiais (fatores de extrema importância, já que estas águas abastecem os aqüíferos) e (ii) através de fatores que atuam em escala local ou até mesmo pontual, como (a) a liberação de significativas quantidades de Na e Ca através dos processos de alteração das rochas, (b) a possível liberação de Cl a partir da degradação orgânica, (c) os processos de troca iônica com argilominerais e sedimentos de fundo de açude, (d) o processo de evaporação que age sobre reservatórios de água superficial, (e) padrões de fraturamentos e direções de fluxo e (f) presença e espessura de solos e aluviões. Existe um zoneamento da salinidade em escala regional, mas verifica-se a presença de anomalias em escala local, que resultam da complexidade da interação entre todas as variáveis descritas.

A concentração de cloro nas águas das regiões centro-norte e leste é bem maior que nas regiões sul e oeste, provavelmente pelo fato de que a concentração de cloro na chuva diminui de regiões próximas à costa em direção ao interior do estado. A quantidade de cloro (sob a forma de NaCl) distribuída pela chuva para a região centro-norte foi menor, já que chove em média, apenas 400 mm/ano contra cerca de 1000 mm/ano na região leste, mas o problema da salinidade foi agravado naquela região pelas altas taxas de evaporação.

Mas o clima é um fator independente: as regiões centro-norte e leste, que possuem os aqüíferos mais salinizados, estão submetidas a regimes climáticos diferentes, onde o leste possui maior quantidade e regularidade de chuvas. Por outro lado, as regiões centro-norte e sul estão submetidas a um clima semi-árido, mas possuem aqüíferos fissurais bem diferentes em termos de salinidade. A litologia também não é um fator determinante, já que regiões com mesmo tipo litológico podem possuir salinidades contrastantes.

O problema da evaporação é mais grave na região centro-norte do estado, onde o clima mais seco, o relevo plano e a geometria dos açudes – encostas convexas, fundos aplainados e pequenas profundidades – colaboram para que a

evaporação seja máxima (em torno de 3000 mm/ano), elevando gradualmente a concentração de sais precipitados no solo e aumentando o risco de salinização de solos e aqüíferos.

O tempo de residência da água subterrânea nos aqüíferos de rochas cristalinas nas regiões estudadas é curto, de forma que a água só reage com minerais já desestabilizados, o que caracteriza o horizonte de intemperismo como a mais importante fonte de sais. O processo de alteração de micas e feldspatos, produzindo ilita e caulinita é o principal fornecedor de cátions, no qual o K é guardado na ilita e na hidrobiotita e Na e Ca são liberados para os aqüíferos. De um modo geral a origem de elevadas concentrações de NaCl nas águas subterrâneas estudadas se deve principalmente a dois processos: (i) a progressiva concentração de sais induzida pelo processo de evaporação das massas de água superficial em clima semi-árido, que libera haletos (especialmente NaCl) e retém sais de Ca e Mg e (ii) a liberação de cátions no processo de alteração de silicatos.

A liberação de Cl^- a partir de processos de degradação orgânica é possível, embora não comprovada neste trabalho.

Em termos práticos, a salinidade elevada dos aqüíferos fissurais no estado do RN pode ser modelada segundo a seguinte equação:

[NaCl proveniente da água da chuva em regiões próximas à costa]

+

[NaCl precipitado devido a elevadas taxas de evaporação e posteriormente lixiviado]

+

[NaCl produzido pela combinação do Na proveniente dos processos de alteração e do Cl originado da degradação orgânica]

⇩

SALINIDADE ELEVADA

Na região centro-norte a segunda parcela tem peso máximo pelo fato do clima ser mais quente e seco e o processo de evaporação ser agravado pela topografia plana da região. Na região leste a pluviosidade média anual é bem maior que na região centro-norte e justamente por isso a primeira e a terceira parcelas da equação tendem a ter uma importância maior, agravando o problema da salinização.

Onde há mais água, a cinética dos processos de alteração é maior, o que intensifica e acelera a interação entre a água e os minerais secundários. A liberação de mais Na significa a produção de mais NaCl. Por outro lado, nas regiões interioranas do estado (sul e oeste) a primeira parcela da equação acima tem peso muito pequeno, além de o clima não favorecer os processos de alteração das rochas, o que leva a uma redução da salinidade das águas e um aumento relativo dos teores de bicarbonato nas águas.

O estudo dos processos de alteração das rochas em clima semi-árido revelaram importantes fatos sobre a mobilidade dos elementos em ambiente secundário e a contribuição para o aumento no teor de sais nos aqüíferos. Existem basicamente quatro tipos de comportamento químico, inerentes aos elementos durante o intemperismo: (i) elementos que não foram mobilizados (Fe^{+3}, Al^{+3}, Y^{+3} e Ti^{+4}), (ii) elementos que globalmente são imóveis, mas que foram lixiviados e reconcentrados em outro horizonte pedológico (K^{+}, Rb^{+} e Mg^{++}), retidos pelo fato de serem constituintes da hidrobiotita, um dos argilominerais formados no solo; (iii) elementos introduzidos no sistema (H_2O e CO_2) e (iv) elementos móveis que deixaram o sistema (Ca^{++}, Na^{++}, Sr^{++} e P^{+5}). Ca e Na são os mais importantes no que diz respeito ao estudo da salinização dos aqüíferos. Esses elementos podem ser solubilizados e lixiviados pela água da chuva, viajar sob a forma de sais dissolvidos na água e serem carreados até os rios e açudes, podendo além disso, se infiltrar no solo e nas redes de fraturas das rochas cristalinas e passar a fazer parte da água subterrânea.

Todas as transformações de uma mineralogia básica formada por microclina, plagioclásio, quartzo e biotita em proporções diferentes dependendo do litotipo, conduzem essencialmente à formação de ilita, caulinita, hidrobiotita, goethita e quartzo. Nos ortognaisses, ricos em K-feldspato, o K^{+} liberado pela alteração é utilizado para produzir ilita, portanto nessas rochas há mais ilita que caulinita. Nos micaxistos também há considerável quantidade de K (proveniente das biotitas, que constituem 50% da rocha), mas devido à presença de Fe e Mg, o K^{+} produzido pela alteração de biotitas é parcialmente retido nas hidrobiotitas e em conseqüência, forma-se mais caulinita que ilita nessas rochas. A grande mobilidade de Ca, Sr e Na é explicada pelo processo de dissolução do plagioclásio, o único mineral que possui esses elementos como constituintes principais.

Em média, 80% do CaO inicial da rocha e 70% do Na_2O inicial foram removidos do sistema no processo de alteração dos ortognaisses. No caso dos micaxistos, em média 60% do CaO e 62% do Na_2O iniciais podem ter sido levados para os aqüíferos. A razão molar Na^+/Ca^{++} média liberada para os aqüíferos e oriunda do intemperismo dos ortognaisses da região de Caicó foi de 5.6, enquanto no intemperismo dos micaxistos, foi liberada para os aqüíferos uma razão molar Na^+/Ca^{++} média de 1.47. Nas águas dos aqüíferos fissurais da região sul do estado, onde foi realizada a amostragem dos perfis de alteração, a razão molar Na^+/Ca^{++} média é de 4.67 para as águas de ortognaisses e de 7.47 para as águas de micaxistos. Apesar de os micaxistos estarem liberando mais Ca^{++} que os ortognaisses, devido ao fato de que os plagioclásios nos micaxistos possuem um teor de anortita bem maior, a razão molar Na^+/Ca^{++} nos aqüíferos dos micaxistos mostra uma concentração maior de Na^+. Isso se deve ao fato de haver um controle da química da água subterrânea em certas regiões pela precipitação de carbonatos (provavelmente a dolomita) nas águas superficiais. Se a dolomita for precipitada, Ca, Mg e CO_3 serão subtraídos da solução residual e conseqüentemente a razão molar Na^+/Ca^{++} aumentará. Isso explica a disparidade entre a razão molar Na^+/Ca^{++} média liberada pela alteração dos micaxistos e a mesma razão nos aqüíferos correspondentes.

O estudo das relações entre as águas superficiais e os aqüíferos aluvionar e fissural mostrou que a composição da água em todo esse ciclo se modifica sazonalmente, em função da quantidade de precipitação, sendo que a água subterrânea é um produto da mistura entre a água da chuva e as águas superficiais que reagem com o solo e as aluviões. Em todos os casos o Na^+ é o cátion dominante, mas nas águas superficiais e subsuperficiais os cátions divalentes ocorrem em concentração importante. Em resumo, têm-se águas bicarbonatadas em superfície e em profundidade rasa e águas cloretadas a profundidades maiores.

A partir desse estudo também foi concluído que o tempo de residência da água nos aqüíferos fissurais é pequeno. Enquanto a concentração dos elementos na água superficial reflete os processos de evaporação e diluição relacionados aos períodos de estiagem e de chuva, aumentando de concentração na época seca, os elementos na água dos aqüíferos aluvionares (a 6 m de profundidade) aumentam de concentração quando chove, pois as primeiras chuvas têm o papel de lixiviar os sais que foram depositados no período seco, infiltrando-os no lençol freático, que por sua

vez, alimenta esse aqüífero. O comportamento iônico da água nos aqüíferos fissurais a 50 m de profundidade parece semelhante ao do aqüífero aluvionar, já que, além da água do lençol freático, o aqüífero fissural recebe também a contribuição de águas superficiais, que por sua vez estão atreladas às variações climáticas.

A evaporação das águas superficiais, bem como a interação da água infiltrada com mantos de alteração e argilominerais, são mecanismos de extrema importância na salinização dos aqüíferos. Durante o processo de evaporação o progressivo aumento na concentração dos sais na água leva à precipitação de alguns sais, como dolomita, gipsita e halita, este último quando a água se torna muito concentrada. O primeiro mineral a se depositar é a dolomita, fixando o cálcio nos sedimentos do fundo do açude, o que explicaria a diferença entre a razão Na/Ca liberada pelo intemperismo (assunto abordado no capítulo III) e a razão Na/Ca encontrada nos aqüíferos fissurais. Devido ao grau de solubilidade elevado, os cloretos são predominantemente lixiviados para o aqüífero nas primeiras chuvas, enquanto os carbonatos de Ca e Mg ficam presos aos sedimentos do fundo dos açudes. Dessa forma, a água subterrânea é progressivamente enriquecida em NaCl em detrimento carbonatos e sulfatos.

Finalmente, a partir dos resultados produzidos, sugerimos pelo menos dois pontos ressaltados nesta pesquisa que devem ser levados em consideração durante a locação de um poço tubular em regiões semi-áridas: (i) devem ser escolhidas sempre drenagens de 3ª e 4ª ordem, já que o comprimento da drenagem (ou seja, o caminho percorrido pelas águas superficiais) exerce influência sobre a salinidade e (ii) os poços devem ser perfurados à montante dos açudes, já que o açude é um importante produtor de sais nos períodos de estiagem. Trata-se de dois fatores que podem ser controlados ou evitados. Por outro lado, observou-se que as águas das regiões mais próximas ao mar (centro-norte e leste) são salinizadas em relação às águas das regiões interioranas do estado e ambas possuem um relevo mais aplainado em relação às outras. O que se poderia fazer na tentativa de melhorar a qualidade das águas subterrâneas, especialmente na região centro-norte, seria construir açudes mais profundos, já que o relevo da região é muito plano e os açudes muito rasos, contribuindo para que haja taxas de evaporação mais elevadas e maior produção de sais, que por sua vez, serão transportados aos aqüíferos nos períodos de chuva.

REFERÊNCIAS

AL DROUBI, A., 1976. Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. Mémoire, nº 46. Ed. : Institut de Géologie, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France. 177p.

ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y., BRITO NEVES, B.B., FUCK, R., 1977. Províncias estruturais brasileiras. Simp. Geol. NE, Campina Grande, SBG. 8, 363-391.

ANEEL-SRH/MMA-IBAMA, 1999. Atlas Hidrológico do Brasil. Versão 1.0 - consultado em: www.hidroweb.aneel.gov.br/doc/atlas/htm

AQUILINA, L., SUREAU, J. F., STEINBERG, M., The Géologie Profonde de la France Geochemistry Team, 1997. Comparison of surface-, aquifer- and pore-waters from a Mesozoic basin and its underlying Palaeozoic basement, southeast France : chemical evolution of waters and relationships between aquifers. Chem. Geol. 138, 185-209.

BARJAKTABOVIC, L., BENDELL-YOUNG, L. I., 2002. Factors contributing to the salinity of lakes, Riske Creek region, south-central British Columbia, Canada. Appl. Geochem. 17, 605-619.

BEAUCAIRE, C., GASSAMA, N., TRESONNE, N., LOUVAT, D., 1999. Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. Appl. Geochem. 14, 67-84.

BEAUCAIRE, C., MICHARD, G., 1982. Origin of dissolved mior elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. Geoch. J. 16, 247-258.

BEZERRA, F. H. R., AMARO, V. E., VITA-FINZI, C., SAADI, A., 2001. Pliocene-Quaternary fault control of sedimentation and coastal plain morphology in NE Brazil. J. South Am. Earth Sci.

BLATT, H., 1992. Sedimentary petrology. W. H. Freeman & Co. New York, 524p.

BLUM, A.E., STILLINGS, L.L., 1995. Feldspar dissolution kinetics. In White, A.F., Brantley, S.L (Eds.) Chemical weathering rates of silicate minerals. Rev. Mineral. 31, 291-351.

BRO, M., HUBERT, C., MOULLARD, P., 1981. Recherche des aquifers de fracture dans des séries schisto-gréseuses au Mali à l'aide de techniques géophysiques. Bull. du BRGM (deuxième série), séc. III, nº 4, 311-324.

BROWN, G., 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Jarrold and Sons Ltd. London, 544p.

CABY, R., 1989. Precambrian terranes of Benin-Nigeria and Northeast Brazil and the late Proterozoic south Atlantic fit. In: Dallmeyer, R. d. ed. Terranes in the circum–Atlantic Paleozoic orogens. Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 230, 145-158.

CABY, R., ARTHAUD, M. H., ARCHANJO, C. J., 1995. Lithoestratigraphy and petrostructural characterization of supracrustal units in the Brasiliano Belt of Northeast Brazil: geodynamic implications. J. South Am. Earth Sci. 8, 235-246.

CALMBACH, L. and WATERLOO HYDROGEOLOGIC, INC., 1998-1999. AquaChem v.3.7 for Windows 95/98/NT – Aqueous geochemical analysis, plotting and modeling. Waterloo Hydrogeologic, Inc.

CARVALHO, I.G., 1995. Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos. Ed. Burem Gráfica e

Editora, Ltda., Salvador, Bahia.

CETESB, 1990. Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. Compilação de padrões ambientais. São Paulo.

CHAMLEY, H., 1989. Clay sedimentology. Springer-Verlag, Germany. 623p.

CLARK, I.D., FRITZ, P., 1997. Environmental isotopes in hydrogeology. New York: Lewis Publishers (CRC Press), 328p.

CORIOLANO, A. C. F., 2002. Reavaliações de critérios estruturais na hidrogeologia de terrenos cristalinos, com ênfase na neotectônica e sensoriamento remoto. Tese de doutorado. Pós-Grad. em Geodinâmica e Geofísica, UFRN. Natal.

CORSINI, M., VAUCHEZ, A., ARCHANJO, C. J., JARDIM DE SÁ, E. F., 1991. Strain transfer at continental scale from a transcurrent shear zone to a transpressional fold belt: the Patos-Seridó system, Northeastern Brazil. Geology. 19, 586-589.

COSTA, W. D., 1986. Análise dos fatores que atuam no aqüífero fissural – área piloto no estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado. IG-USP, São Paulo.

COSTA, W. D., 1997. Hidrogeologia de meios anisotrópicos, In: Hidrogeologia – Conceitos e aplicações. CPRM, p. 133-184.

CPRM, LABHID-UFPE, 2000. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 2ª ed. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Fortaleza.

CRUZ, W. B., 1974. Estudo geoquímico preliminar das águas subterrâneas do nordeste do Brasil. Hidrogeologia, 8. SUDENE, Recife.

CURI, N., LARACH, J. O. I., KÄMPF, N., MONIZ, A. C., FONTES, L. E. F., 1993. Vocabulário de Ciencias do Solo. Soc. Bras. de Ciências do Solo. Campinas-SP. 89pp.

DANTAS, E. L. et al., 1991. Datações Rb-Sr nas ortoderivadas dos Grupos São Vicente e Caicó, Província Borborema. XIV Simp. Geol. NE. Recife, Brasil. 12, 248-252.

DANTAS, E. L., HACKSPACHER, P.C., VAN SCHMUS, W. R., BRITO NEVES, B.B., 1997. Arcabouço cronoestratigráfico do Maciço Caldas Brandão, RN, Província Borborema, NE do Brasil. Simp. Geol. NE, Fortaleza, SBG. 15, 20-23.

DANTAS, E. L., VAN SCHMUS, W. R., HACKSPACHER, P.C., BRITO NEVES, B.B., 1996. Crustal Nd isotopic evolution and differentiation during Archaean and Paloeproterozoic of the Caldas Brandão Massif, NE Brazil. Congr. Bras. Geol., 39, Salvador, SBG. 6, 495-498.

DEER, W.A. ; HOWIE, R.A. ; ZUSSMAN, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals. 2nd. Ed., Longman Group Ltd., England, 696p.

DEVIDAL, J. L., DANDURAND, J. L., GOUT, R., 1996. Gibbs free energy of formation of kaolinite from solubility measurement in basic solution between 60 and 170ºC. Geoch. Cosmoch. Acta. 4, 553-564.

DIAKONOV, I., 1995. Étude expérimentale de la complexation de l'aluminium avec l'ion sodium et de la spéciation du galium et du fer(III) dans les solutions naturelles. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 166p.

DIAKONOV, I., KHODAKOVSKY, I., SCHOTT, J., SERGEEVA, E., 1994. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides, I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite

(αFeOOH) up to 500 K. Eur. J. Mineral. 6, 967-983.

DNPM, CPRM, 1981. Mapa hidrogeológico do Brasil, escala 1:250.000. Relatório Final, Recife, v.1 e 2.

DNPM, UFRN, PETROBRÁS, CRM-RN, 1998. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte. Geosphera, Ltda., Natal.

EDMUNDS, W.M., ANDREWS, J.N., BURGESS, W.G., KAY, R.L.F., LEE, D., 1984. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. Mineral. Mag. 48, 407-424.

FERREIRA, J. M., OLIVEIRA, R. T., TAKEYA, J. K., ASSUMPÇÃO, M., 1998. Superposition of local and regional stresses in northeast Brazil: evidence from focal mechanisms around the Potiguar marginal basin. Geoph. J. Inter. 134, 341-355.

FIGUEIREDO, L. L., 1992. Étude pétrostructurale et géochronologique $^{40}Ar/^{39}Ar$ de systèmes décrochants ductiles: l'exemple de la Province Borborema (NE Brésil). Mem. DEA, Univ. Nice-Sophia Antipolis: 23p. (inéd.)

FONTES, J.-Ch., LOUVAT, D., MICHELOT, J.-L, 1989. Some constraints on geochemistry and environmental isotopes for the study of low fracture flows in crystalline rocks – the Stripa case. In: Isotopes Techniques in the Study of the Hydrology of Fractured and Fissured Rocks. International Atomic Energy Agency, Vienna, 29-67.

FRAPE, S. K., FRITZ, P., McNUTT, R. H., 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwater from the Canadian Shield. Geoch. Cosmoch. Acta. 48, 1617-1627.

FRITZ, P., FONTES, J.-Ch. (Eds.) 1980. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Vol. 1: The terrestrial environment, Elsevier, Amsterdam.

FRITZ, P., FRAPE, S.K. (Eds.), 1987. Saline Waters and Gases in Crystalline Rocks. Geological Association of Canada, Special Paper. 33, 259p.

GARDNER, L. R., 1990. Mobilization of Al and Ti during weathering – Isovolumetric geochemical evidence. Chem. Geol. 30, 151-165.

GARDNER, R., WALSH, N., 1996. Chemical weathering of metamorfphic rocks from low elevations in the southern Himalaya. Chem. Geol. 127, 161-176.

GASCOYNE, M., DAVISON, C. C., ROSS, J. D., PEARSON, R., 1987. In : Fritz, P. and Frape, S. K. (Eds.). Saline Waters and Gases in Crystalline Rocks. Geological Association of Canada. Special Paper. 33, 53-69.

GASCOYNE, M., KAMINENI, D.C., 1994. The hydrogeochemistry of fractured plutonic rocks in the Canadian Shield. Appl. Hydrogeol. 2/94, 43-49.

GIBBS, R. J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. Science 170, 1088-1090.

GIGGENBACH, W., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na K Mg Ca geoindicators. Geoch. Cosmoch. Acta. 52, 2749-2765.

GOV. DO ESTADO DO RN, CODEN, IICA, 2002. Plano de desenvolvimento sustentável da Zona Homogênea do Litoral Norte. Natal. Vol. 1. 301pp.

GRANT, J.A., 1986. The isocon diagram: a simple solution to Gresens' Equation for metassomatic alteration. Econ. Geol. 81, 1976-1982.

GRESENS, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metassomatism. Chem. Geol. 2, 47-55.

GRIMAUD, D., BEAUCAIRE, C., MICHARD, G., 1990. Modelling of the evolution of groundwater in a granite system at low temperature: the Stripa groud waters, Sweden. Appl. Geochem. 5, 515-525.

JARDIM DE SÁ, E. F. J., 1994. A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na cadeia Brasiliana/Pan-Africana. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. Tese de Doutorado, 803 p.

JOHNSON, J. W., OELKERS, E. H., HELGESON, H. C., 1992. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 ºC. Computers & Geosciences. 18 (7), 899-947.

LAND, M., OHLANDER, B., 1997. Seasonal variations in the geochemistry of shallow groundswater hosted in granitic till. Chem. Geol. 143, 205-216.

LASAGA, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. J. Geophys. Res. B89, 4009-4025.

LEGRAND, J. M., ALMEIDA, H.L., SOUZA, L. C., 1992. Metamorfismo aloquímico: caso dos canais térmicos dos micaxistos Seridó-RN. Congr. Bras. Geol., 37, São Paulo, SBG. Anais, 429-430.

LEGRAND, J. M., DANTAS, E. L., LIEGEOIS, J. P., 1997. Definição e caracterização do embasamento da porção oeste da Faixa Seridó (Província Borborema, NE Brasil). Simp. Geol. NE, 17, Fortaleza, SBG. 15, 50-55.

LEGRAND, J. M., DUARTE, K. D., 1988. Le zircon, témoin qualitatif et quantitatif des mélanges de magma: cas du polydiapir Brasiliano de Acari (NE Brésil). Congr. Bras. Geol., 35, Belém, SBG. 3, 1009-1015.

LEGRAND, J . M., DEUTSCH, S., SOUZA, L. C., 1991. Datação U/Pb e granitogênese do Maciço de Acari (RN). Simp. Geol. NE, 14, Recife, SBG. 12, 276-279.

LEGRAND, J. M., LIEGEOIS, J. P., DEUTSCH, S., 1991b. Datação U/Pb e Rb/Sr das rochas pré-cambrianas da região de Caicó: reavaliação da definição de um embasamento arqueano. Simp. Geol. NE, 14, Recife, SBG. 12, 276-279.

LEGRAND, J. M., MARTINS SÁ, J., 1986. Geotermometria, geobarometria e a zonação metamórfica do Sinforme de Cruzeta (RN, Brasil). Congr. Bras. Geol., 34, Goiânia, SBG. Anais, v. 4, p. 1407-1423.

LEGRAND, J. M., SILVA, W. L., SOUZA NETO, J. A., SILVA, S. G. 2001. Origem das concentrações auríferas da região Seridó: um modelo envolvendo células de convecção em cisalhamentos transcorrentes e cianeto como agente de dissolução e transporte In: Boletim de Resumos do XIX Simp. de Geol. do NE. Natal. SBG - Núcleo Nordeste, v.17. p.243 – 244.

LIKENS, G. E., BORMANN, F. H., PIERCE, R. S., EATON, J. S., JOHNSON, N. M., 1977. Biogeochemistry of a forested ecosystem Springer-Verlag.

LITAOR, M. I., 1987. The influence of eolian dust on the genesis of alpine soils in the Front Range, Colorado. Soil Sci. Soc. Amer. J. 51, 142-147.

LOUVAT, D., MICHELOT, J.L., ARANYOSSY, J.F., 1999. Origin and residence time of salinity in the Äspö groundwater system. Appl. Geochem. 14, 917-925.

LUIZ SILVA, W., 2000. Mineralizações auríferas em veios de quartzo na Faixa Seridó, NE do Brasil: Exemplos de depósitos de ouro de fácies anfibolito em faixa móvel proterozóica. IGCE-UNESP, Rio Claro. Tese de doutorado. 2v.

MACLEAN, W. H., 1990. Mass change calculations in altered rock series. Miner. Deposita. 25, 44-49.

MARSCHNER, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London.

MEDEIROS, W. E., 1987. Eletro-resistividade aplicada à hidrogeologia do cristalino: um problema de modelamento bidimensional. Dissertação de Mestrado. UFBA. Salvador, 149p.

MEDEIROS, W. E., LIMA, O. A. L., 1990. A geoelectrical investigation for groundwater in crystalline terrains of Central Bahia, Brazil. Groundwater. 28, 518-523.

MESTRINHO, S.S.P., 1998. Geoquímica e Contaminação de Águas Subterrâneas (Curso de treinamento). UFRN/CCET/PPGG. Natal-RN. 102p.

MICHARD, G., 1982. Rôle des anions mobiles dans le transport des éléments par les solutions hydrothermales. C.R. Acad. Sci. Paris, Series No. II, 451-454.

MICHARD, G., 1987. Controls of the chemical composition of geothermal waters. In: H.C. Helgeson (Editor), Chemical Transport in Metasomatic Processes. Reidel, Dordrecht, pp. 323-353.

MICHARD, G., 1990a. La composition chimique des eaux thermominerales et géothermales. Hydrogéologie. 4, 253-266.

MICHARD, G., GRIMAUD, D., D'AMORE, F., FANCELLI, R., 1989. Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters in granitic areas. Example of hot springs in Piemonte (Italy). Geothermics. 18 (5/6), 729-741.

MICHARD, G., PEARSON Jr., F.J., GAUTSCHI, A., 1996. Chemical evolution of waters during long-term interaction with granitic rocks in northern Switzerland. Appl. Geochem. 11, 757-774.

MILLER, E. K., BLUM, J. D., FRIEDLAND, A. J., 1993. Determination of soil exchangeable cation loss and weathering rates using strontium isotopes. Nature. 362, 438-441.

MME – República Federativa do Brasil, 1981. Projeto RadamBrasil – Folhas SB-24/25, Jaguaribe/Natal. Rio de Janeiro.

MME, CPRM, Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial, 2000. Programa de água subterrânea para o semi-árido brasileiro. Diretrizes Programáticas. 36p.

MOLLE, F., CADIER, E., 1994. Manual do pequeno açude. SUDENE, Recife, 521p.

NASCIMENTO, R. S. C., 2002. Quimioestratigrafia de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ e $^{87}Sr/^{86}Sr$ aplicada a mármores da Faixa Seridó (NE do Brasil): Implicações paleoambientais e geotectônicas. Progr. de Pós-Grad. em Geociências. UFPE. Tese de Doutorado. 121p.

NESBITT, H.W., MARKOVICS, G., 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastics sediments. Geoch. Cosmoch Acta. 48, 1523-1534.

NEVES, S. P., VAUCHEZ, A., ARCHANJO, C. J., 1996. Shear zone-controlled magma emplacement or magma-assisted nucleation of shear zones? Insights from northeast Brazil. Tectonophysics. 262, 349-364.

NORDSTROM, D.K., 1985. Groundwater chemistry and water-rock interactions. In: Nordstrom, D.K. (Ed.), Hydrogeological and hydrochemical investigations in boreholes. Final report of phase 1. Geochemical investigations of the Stripa groundwaters. Stripa Project T.R. 85-06, SKB, Stockholm, 4:1-4:32 and 5:1-5:33.

OLIVEIRA, S.P.B., 1997. Estudo dos processos de salinização das águas subterrâneas dos poços do

cristalino do nordeste. Tese de Doutorado. IGCE – Unesp, Rio Claro/SP.

OSICHKINA, R. G., 1978. Characteristics of bromine geochemistry in the Upper Jurassic halide association of South-Central Asia. Geochem. Int. 15 (5), 157-162.

PANAHI, A., YOUNG, G.M., RAINBIRD, R.H., 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Québec, Canada. Geoch. Cosmoch. Acta. 64(13), 2199-2220.

PETERS, T., 1986. Structurally incorporated and water extractable chlorine in the Boettstein granite (N. Switzerland). Contribs. to Mineral. Petrol. 94, 272-273.

PLUMMER, L.N., PRESTEMON, E.C., PARKHURST, D.L., 1994. An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH – version 2.0: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 94-4169, 130p.

POKROVSKII, V. A., HELGESON, H. C., 1997. Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at hjgh pressures and temperatures: the system Al2O3 – H2O – KOH. Chem. Geol. 137, 221-242.

RAMSON, B., HELGESON, H. C., 1993. Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions. Clays and Clay Minerals. 41 (5), 537-550.

SANCHEZ MARTOS, F., BOSCH, A. P., CALAFORRA, J. M., 1999. Hydrogeochemical processes in an arid region of Europe (Almeria, SE Spain). Appl. Geochem. 14, 735-745.

SANTOS, P. S., 1989. Ciência e tecnologia de argilas. vol.1, 2ª ed. Ed. Edgard Blücher, 499p.

SAVAGE, D., 1986. Granite-Water interactions at 100ºC, 50Mpa: an experimental study. Chem. Geol. 54, 81-95.

SAVOYE, S., 1988. Origine de la salinité des eaux souterraines en milieu granitique: identification et caractérisation des sources de chlorure. Th. Doct. En Sci., Univ. Paris-Sud, Orsay.

SCHOFIELD, R. K., SAMSON, H. R., 1956. The deffloculation of kaolinite suspensions and the accompaning change – over from positive to negative chloride absorption. Clay Minerals Bull. 2, 45.

SCOELLER, H., 1962. Les eux souterraines. Paris: Mason et Cie, cap. 7.

SILVA, C.C.N., JARDIM DE SÁ, E.F.J., 2000. Fracture chronology and neotectonic control of water wells location in crystalline terrains: an example from the Equador region, northeastern Brazil. Rev. Bras. Geociências. 30(2), 346-349.

SILVA, J. A., 2000. Estruturas de acumulação de água subterrânea em rochas cristalinas : estudo geofísico e geológico de casos no estado do Rio Grande do Norte. Dissertação de Mestrado. Pós-Grad. em Geodinâmica e Geofísica, UFRN. Natal, 92p.

SIQUEIRA, L., 1963. Contribuição da geologia à pesquisa de água subterrânea no cristalino – SUDENE, Recife, 51p.

SOUZA NETO, J. A., LEGRAND, J. M., 1993. Progressive deformation in the Patos lineament zone and its correlation with Seridó fold belt tectonic, NE Brazil. IV Simp. Nac. Est. Tect. Belo Horizonte. Abstracts, 203-206.

SOUZA, L. C., 1996. Zoneographie métamorphique, chimie dês minéraux, petrochimie,

geochronologie $^{40}Ar/^{39}Ar$ et histoire P-T-t des micaschistes englobant le massif gabbro-granitique d'Acari, Ceinture Mobile du Seridó (NE du Brésil). Thèse de Doctorat. Lab. de Géologie et Minéralogie – UCL – Belgique.

SOUZA, Z. S., MARTIN, H., MACEDO, M. H. F., PEUCAT, J. J., JARDIM DE SÁ, E. F., 1993. Un segment de croûte continentale juvénile d'âge protérozoic inférieur: le Complexe de Caicó (Rio Grande do Norte, NE Brésil). C. R. Acad. Sci Paris III. 316, 201-208.

STOBER, I., BÜCHER, K., 1999. Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. Appl. Geochem. 14, 237-254.

SZIKSZAY, M., 1985. Geoquímica das águas. Boletim IG-USP. Série Didática, n.5. Edusp. São Paulo, 166p.

TAYLOR, A. B., VELBEL, M. A., 1991. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge II. Effects of botanical uptake terms. Geoderma. 51, 29-50.

VAN SCHMUS, W. R., BRITO NEVES, B. B., HACKSPACHER, P. C., WILLIAMS, I. S., FETTER, A. H., 2000. The Seridó Group, NE Brazil : a Late Neoproterozoic (650 Ma) pre-collisional, Brasiliano flysch basin ? 31st IGC, Rio de Janeiro, Brazil (CD-ROM).

VERDES, G., GOUT, R., CASTET, S., 1992. Thermodynamicproperties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diaspore and gibbsite. Eur. J. Mineral. 4, 767-792.

WHITE, A. F., BLUM, A. E., SCHULZ, M. S., VIVIT, D. V., STONESTROM, F. A., LARSEN, M., MURPHY, S. F., EBERL, D., 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. Geoch. Cosmoch. Acta. 62 (2), 209-226.

WILLIAMS, D., 1996. What future for saline lakes ? Environment. 38, 13-39.

WOLLAST, R., CHOU, L., 1992. Surface reactions during the early stages of weatheing of albite. Geoch. Cosmoch. Acta. 56, 3113-3123.

YECHIELI, Y., RONEN, D., KAUFMAN, A., 1996. The source and age of groundwater brines in the Dead Sea area, as deduced from ^{36}Cl and ^{14}C. Geoch. Chosmoch. Acta. 60 (11), 1909-1916.

ZOBER, A., 1993. Dioxin : Neuere Erkenntnisse zur toxikologie und epidemiologie (extraído de www.ping.be/~ping 5859/Fr/ChloreDiSrc.html).

ZUDDAS, P., SEIMBILE, F., MICHARD, G., 1995. Granite-fluid interaction at near-equilibrium conditions: experimental and theoretical constraints from Sr contents and isotopic ratios. Chem. Geol. 121, 145-154.

APÊNDICE I - Análises químicas dos poços tubulares perfurados pela Secretaria de Recursos Hídricos do estado do RN no período de 1997 a 2001.

INFORMAÇÕES GERAIS					FÍSICO-QUÍMICA		ANÁLISES QUÍMICAS (dados em mg/L)									
Poço	Município	COORD. UTM		Ano	pH	CE (µS/cm)	RS (105ºC)	Dureza ($CaCO_3$)	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{--}
		Longitude	Latitude													
PC-1913	Caicó	726,20	9274,80	01	7,8	1,7073	1280,47	264,34	338,46	21,66	50,45	23,48	358,96	491,93	3,98	20,84
PC-1912	Caicó	726,50	9275,10	01	7,1	1,4361	1077,07	183,78	263,25	16,50	32,09	20,12	226,45	453,07	0,68	33,35
PC-1911	Caicó	721,70	9281,10	01	7,4	3,8163	2862,22	1097,63	545,45	27,50	324,57	69,77	1488,64	136,79	0,00	146,38
PC-1909	Caicó	719,70	9283,80	01	7,5	2,8722	2154,15	704,90	490,12	17,00	226,79	35,24	840,23	174,50	0,63	492,12
PC-1907	Caicó	724,10	9294,70	01	7,3	3,6154	2711,55	946,58	590,91	21,33	278,20	61,14	1234,89	103,84	0,00	444,16
PC-1906	Caicó			01	7,2	4,6699	3829,31	1721,97	650,12	35,11	309,15	227,45	1867,25	387,28	15,67	98,12
PC-1900	Caicó	702,36	9278,60	00	8,1	4,7704	4040,40	533,71	565,12	41,30	314,49	183,43	1820,23	229,72	20,22	50,00
PC-1899	Macaíba	891,06	9315,71	00	8,1	3,6657	3201,60	1762,25	186,14	153,25	470,22	125,12	1425,12	221,60	30,44	25,91
PC-1897	Umarizal			00	8,2	4,6198	4045,60	1268,82	776,25	19,64	278,25	124,18	1887,26	211,16	4,35	36,54
PC-1876	Currais Novos	793,13	9321,58	00	8,6	0,7231	588,80	147,02	168,18	10,95	24,19	21,03	76,20	392,23	0,10	14,48
PC-1875	Umarizal	628,41	9332,83	00	8,0	1,8077	1322,80	604,20	187,50	16,66	120,96	73,37	510,21	278,22	0,00	28,45
PC-1874	Umarizal			00	7,4	2,7517	2334,80	805,60	359,37	27,38	241,92	48,92	1000,55	139,11	0,00	10,77
PC-1873	Umarizal			00	8,3	0,5323	386,00	112,78	72,72	16,66	28,22	10,27	43,07	216,84	1,52	15,98
PC-1872	Cruzeta	729,00	9296,20	00	8,1	1,1851	950,80	438,04	172,73	18,10	90,72	51,36	248,48	437,28	0,24	68,01
PC-1871	Caicó	711,30	9277,00	00	8,2	1,2052	957,60	75,52	272,72	16,36	20,16	9,78	188,84	545,65	0,00	40,13
PC-1869	Caicó	716,40	9293,10	00	8,0	4,9210	5524,20	1460,15	1156,25	14,00	177,41	247,03	1987,85	314,19	70,36	758,26
PC-1868	Caicó	716,45	9293,15	00	7,6	2,2697	2187,60	835,81	412,50	36,80	129,02	124,74	728,88	459,33	6,60	249,56
PC-1867	São João do Sabugi	695,98	9260,15	00	8,0	1,0846	459,60	340,37	136,36	17,50	59,67	46,47	89,45	589,39	0,00	1,96
PC-1865	Caicó			00	7,6	5,1219	6029,60	2910,23	739,13	41,30	725,76	266,59	1765,90	273,98	8,88	1684,15
PC-1862	Caicó	717,80	9280,40	00	7,8	4,4189	3629,20	1158,05	879,63	42,13	207,25	136,15	1706,48	269,40	32,00	293,25

PC-1860	Umarizal			00	8,0	2,9727	2967,60	1172,19	215,22	62,14	318,25	77,24	1085,95	66,13	87,74	2,66
PC-1855	Umarizal			00	8,0	0,7030	478,04	219,53	69,56	5,71	35,28	30,31	29,35	381,02	0,70	6,45
PC-1854	Caicó	710,00	9284,20	00	7,3	3,0129	9198,60	1158,10	630,43	34,78	233,86	139,41	1369,60	300,15	8,03	95,38
PC-1853	Caicó	717,30	9281,40	00	7,8	2,3500	1762,50	1067,42	185,14	39,25	187,25	140,12	656,17	225,66	0,00	345,18
PC-1852	Caicó	701,60	9273,60	00	7,5	0,9742	813,20	374,60	141,18	13,47	74,19	45,98	199,81	378,46	9,10	73,05
PC-1851	Caicó	701,70	9273,50	00	7,8	1,4462	1288,00	397,76	278,26	16,52	124,99	21,89	148,24	145,61	2,65	710,41
PC-1850	Serra Negra do Norte			00	8,4	0,5544	408,20	175,22	84,38	3,00	41,13	17,61	41,89	300,73	1,51	12,75
PC-1849	Serra Negra do Norte	696,10	9270,25	00	8,3	0,8837	600,91	221,54	111,25	11,73	61,20	10,05	82,70	309,78	0,83	55,28
PC-1848	Serra Negra do Norte	696,15	9269,40	00	8,4	1,1248	919,00	327,28	200,00	14,35	70,56	36,69	128,91	602,19	22,75	33,08
PC-1847	Caicó	717,60	9282,20	00	7,5	1,3658	1023,40	473,29	188,23	36,36	86,69	62,37	283,60	488,92	10,00	71,75
PC-1843	Pedro Avelino			00	8,2	5,5236	5997,00	2255,68	958,33	12,50	411,26	298,39	2642,60	299,68	2,73	400,00
PC-1842	Afonso Bezerra	780,68	9391,00	00	8,1	3,6155	3191,60	815,67	729,16	25,00	161,28	100,28	1401,86	319,76	30,30	171,50
PC-1839	Afonso Bezerra	779,66	9385,88	00	8,2	1,2453	983,60	181,26	263,63	11,66	28,22	26,90	186,92	408,28	8,02	62,26
PC-1835	Caicó			00	8,0	2,7718	2249,80	910,68	410,15	82,22	169,33	102,72	903,99	367,95	104,53	108,45
PC-1834	Caicó	711,30	9283,10	00	7,9	2,0086	1506,45	689,80	219,50	12,18	143,21	74,22	559,75	261,05	2,24	106,50
PC-1831	Afonso Bezerra	774,43	9387,37	00	7,9	17,4748	17011,20	7148,70	4265,00	413,20	788,20	1110,25	11150,25	214,61	37,35	495,20
PC-1828	Pedro Avelino	793,50	9388,90	00	8,3	1,5767	1182,52	347,42	199,59	12,63	71,56	36,68	324,12	307,45	23,83	24,02
PC-1826	Pedro Avelino			00	8,0	9,0387	7411,73	4732,90	2117,65	42,39	870,91	621,24	5994,18	222,99	13,62	86,71
PC-1825	Pedro Avelino	792,92	9383,65	00	8,5	2,5108	2268,40	584,06	567,70	10,43	92,73	85,60	934,57	336,60	13,94	148,84
PC-1823	Pedro Avelino			00	7,8	9,5408	7823,46	5357,24	2312,50	51,09	927,36	714,17	6785,50	221,40	6,18	348,50
PC-1822	Caicó	713,15	9284,85	00	7,7	3,5150	2636,25	1067,42	515,25	71,08	120,18	173,25	1231,08	534,51	4,80	18,68
PC-1818	Pedro Avelino	796,82	9376,96	00	8,3	3,9168	3920,00	993,00	863,64	12,50	189,50	129,63	1724,13	227,08	2,14	382,25
PC-1817	Pedro Avelino	797,11	9376,00	00	7,3	2,6112	2496,40	589,10	636,36	13,48	114,91	73,37	1005,47	211,60	30,00	282,57
PC-1816	Pedro Avelino	796,14	9382,21	00	7,8	6,4275	6762,80	2567,85	1204,54	38,88	463,68	342,41	3351,58	252,23	31,43	249,78
PC-1814	São João do Sabugi	700,00	9256,70	00	8,2	0,6025	448,20	163,13	92,50	12,72	38,30	15,16	42,03	340,73	4,72	13,24
PC-1813	São João do Sabugi			00	7,6	1,1649	820,20	447,10	103,34	15,45	114,91	36,68	234,61	360,54	3,06	10,67

PC-1804	Patu	648,54	9333,06	00	7,4	0,3615	222,00	99,30	28,12	10,90	26,21	8,56	80,57	76,80	1,19	5,71
PC-1799	Pedro Avelino			00	8,0	5,8249	6666,80	2467,15	1000,00	28,95	403,20	354,64	2871,69	304,46	0,00	370,82
PC-1798	Pedro Avelino			00	7,4	9,0387	10396,00	4667,10	2090,90	36,90	798,33	665,26	6160,84	414,53	53,05	368,00
PC-1794	Pedro Avelino			00	7,7	0,7030	504,40	115,58	117,90	6,07	20,16	15,16	114,90	243,10	10,67	16,44
PC-1793	Pedro Avelino	800,00	9392,50	00	7,2	22,0946	36695,20	16716,20	3636,36	193,75	2338,56	2641,48	15404,40	275,66	1,40	1872,31
PC-1792	Pedro Avelino	803,00	9386,90	00	8,2	3,5652	3203,80	1226,35	547,62	22,32	209,66	174,87	1208,50	390,26	79,28	233,48
PC-1790	Pedro Avelino	791,50	9393,00	00	7,8	14,4619	15015,60	5982,82	2190,00	186,66	1008,00	862,14	6896,53	278,17	28,08	490,43
PC-1789	Pedro Avelino	788,80	9391,90	00	7,4	7,0301	7548,60	3061,28	1250,00	67,10	516,10	430,40	3544,95	327,19	2,81	454,77
PC-1787	Ipueira	698,90	9246,34	00	7,7	1,3256	837,60	377,62	154,54	15,23	82,65	39,74	288,43	239,83	47,18	38,76
PC-1785	O. D. dos Borges	645,67	9336,16	00	7,8	3,4146	2525,60	1299,03	390,62	68,75	332,64	110,06	1313,24	176,87	87,32	78,44
PC-1783	Umarizal	630,75	9339,53	00	7,5	2,6513	2019,20	1278,89	156,25	19,50	310,46	122,29	883,01	201,47	27,72	81,91
PC-1781	Pedro Avelino	796,35	9379,52	00	7,5	5,3227	4284,80	1772,32	875,00	28,57	338,68	225,01	2078,63	415,03	5,58	473,99
PC-1778	Pedro Avelino	794,53	9382,17	00	7,6	14,0602	12963,20	5075,28	2727,27	43,20	887,04	687,27	6700,00	249,47	16,42	902,88
PC-1776	Pedro Avelino	790,01	9384,50	00	8,3	0,5523	374,80	201,40	52,72	7,85	42,74	22,99	51,56	232,64	19,22	14,68
PC-1775	Pedro Avelino			00	8,2	2,3500	1690,60	533,71	390,90	28,00	84,67	78,26	708,98	280,73	11,02	52,28
PC-1773	Pedro Avelino	791,31	9392,77	00	7,7	10,0430	11968,80	4783,25	2363,63	193,75	826,56	660,36	5961,95	213,16	30,23	902,15
PC-1772	Angicos	760,68	9371,23	00	7,5	4,1678	3027,60	709,94	931,81	56,25	112,89	97,83	1514,66	489,07	22,96	186,23
PC-1766	Angicos	759,61	9383,03	00	8,0	1,7876	1196,00	249,23	354,54	38,66	34,27	38,52	303,32	652,96	2,08	28,38
PC-1765	Fernando Pedrosa	791,12	9367,36	00	8,1	5,0215	4359,20	1299,03	1088,23	71,25	141,12	229,90	1949,72	366,33	0,93	475,07
PC-1764	Angicos			00	7,9	4,6699	3878,80	1701,83	750,00	53,75	334,65	198,11	2062,51	385,40	11,80	86,61
PC-1762	Umarizal			00	8,0	0,6227	442,60	141,85	106,67	6,92	32,80	14,56	80,57	290,65	0,96	14,56
PC-1761	Riacho da Cruz	615,09	9348,48	00	8,2	0,5624	426,00	163,83	61,33	24,00	56,00	5,82	22,56	294,70	0,28	20,37
PC-1760	Riacho da Cruz	620,64	9345,80	00	7,7	1,4060	1024,60	374,62	216,67	17,14	98,00	31,54	322,27	424,08	0,00	18,99
PC-1759	Riacho da Cruz	612,20	9343,20	00	7,5	2,0286	1815,00	999,00	146,66	29,00	280,00	72,79	728,32	267,68	19,34	27,13
PC-1758	Serra Negra do Norte	675,15	9261,50	00	7,7	0,7030	538,20	293,71	72,38	17,00	68,00	30,09	112,79	309,70	1,86	33,72
PC-1757	Angicos	766,61	9321,20	00	8,0	3,0631	2485,00	719,28	541,67	22,50	132,00	94,63	1044,15	470,74	52,00	16,98

PC-1756	Angicos	759,57	9370,04	00	7,9	5,9254	6165,60	2077,92	1235,29	61,90	264,00	344,55	2905,10	450,26	25,22	55,70
PC-1755	Angicos	759,78	9368,18	00	7,4	8,5365	10605,50	5154,84	1176,47	85,71	880,00	718,21	4841,82	273,04	141,87	12,32
PC-1754	Serra Negra do Norte			00	8,1	0,5624	479,40	201,80	80,00	5,00	39,20	25,21	32,82	337,07	12,04	39,77
PC-1753	Serra Negra do Norte	671,99	9268,15	00	7,9	1,3658	1156,20	524,48	153,33	16,67	100,00	66,73	341,39	338,38	37,04	30,70
PC-1752	Serra Negra do Norte	673,85	9269,70	00	7,6	0,9239	592,80	369,63	78,12	15,71	67,00	47,92	119,81	405,27	7,69	21,76
PC-1751	Francisco Dantas	601,23	9324,23	00	8,0	2,1893	1520,00	279,72	463,16	16,50	50,00	37,61	590,87	421,82	3,56	43,92
PC-1749	Francisco Dantas	600,50	9328,75	00	7,8	1,0043	645,00	241,76	146,66	9,58	55,20	25,23	206,80	265,90	1,44	22,60
PC-1747	Angicos	748,61	9380,68	00	7,7	9,3399	11659,20	3176,82	2533,33	67,50	536,00	446,45	5153,67	255,78	5,96	907,12
PC-1746	Angicos	766,77	9371,74	00	7,8	4,3687	4130,20	1428,57	666,66	61,25	220,00	213,52	1723,36	343,02	93,06	60,99
PC-1743	Angicos	757,13	9370,12	00	7,8	6,2266	6420,40	1558,44	1458,33	40,47	228,00	240,21	2855,85	337,31	27,61	106,50
PC-1740	Angicos	789,89	9364,74	00	7,5	5,1219	4218,00	1088,91	1147,05	27,38	156,00	169,84	2084,45	494,42	20,99	259,44
PC-1739	Serra Negra do Norte	682,19	9272,69	00	8,3	3,5150	3400,00	1288,71	500,00	36,54	268,00	150,44	1457,00	248,88	53,81	74,34
PC-1738	Serra Negra do Norte	681,25	9261,21	00	8,7	1,5064	1186,40	314,68	290,90	18,50	22,00	63,09	255,96	589,63	11,17	23,71
PC-1737	Serra Negra do Norte	685,45	9276,70	00	8,6	0,6930	520,40	175,82	93,33	12,00	28,80	25,23	72,19	338,67	9,80	3,73
PC-1736	Serra Negra do Norte	693,00	9272,20	00	7,8	1,0244	778,20	435,56	69,44	9,61	105,60	41,73	190,39	270,42	24,51	58,25
PC-1733	Serra Negra do Norte	676,60	9270,30	00	8,3	1,0846	761,20	361,64	83,33	12,50	66,40	47,56	133,08	263,87	60,30	44,63
PC-1732	Serra Negra do Norte	674,70	9272,30	00	8,0	0,8436	577,40	297,20	106,52	11,43	45,00	43,02	26,26	578,45	3,82	0,72
PC-1731	Serra Negra do Norte	671,80	9268,10	00	8,6	0,9541	679,60	73,33	73,33	24,00	52,00	47,31	203,52	238,75	2,65	22,27
PC-1727	Serra Negra do Norte	684,20	9267,00	00	7,9	1,3658	938,60	352,15	208,69	20,53	71,00	42,46	180,54	578,93	2,33	65,32
PC-1726	Serra Negra do Norte	684,50	9267,10	00	8,2	0,6025	457,00	275,72	44,00	13,50	48,80	37,37	78,76	304,70	0,00	6,84
PC-1725	Serra Negra do Norte	688,60	9265,60	00	7,7	0,6930	402,40	232,76	76,52	11,43	64,00	17,47	65,65	331,47	5,44	16,25
PC-1724	Serra Negra do Norte	691,60	9275,10	00	8,3	0,7030	564,60	289,71	44,00	19,00	64,80	31,06	154,23	170,08	7,30	17,36
PC-1723	Apodi	638,01	9362,96	00	7,3	2,7316	1986,00	919,08	351,56	16,07	198,00	103,12	879,74	356,83	30,54	114,97
PC-1722	Umarizal	631,78	9338,62	00	7,0	1,3859	997,20	319,68	193,75	13,81	108,00	12,13	275,74	241,62	141,55	70,09
PC-1721	Umarizal	638,05	9341,05	00	8,5	0,5222	377,60	151,85	46,00	10,95	45,60	9,22	88,63	125,05	9,68	5,74
PC-1720	Umarizal	631,30	9337,69	00	7,3	2,6111	1938,40	999,00	265,62	14,28	298,00	61,87	794,39	202,34	251,41	91,92

PC-1717	Fernando Pedrosa	779,19	9364,10	00	7,4	6,5280	5548,80	3116,88	1052,63	62,50	568,00	412,49	3348,24	332,07	39,50	53,31
PC-1716	Fernando Pedrosa	778,49	9363,27	00	7,4	5,0215	4914,80	1658,34	976,19	17,50	320,00	208,67	2248,58	328,74	22,02	141,80
PC-1715	Fernando Pedrosa	777,60	9380,83	00	7,3	3,8665	3532,40	1418,58	590,48	35,42	300,00	162,57	1575,64	317,20	8,31	45,40
PC-1713	Japi	844,60	9293,30	00	7,8	7,4318	7788,80	2417,58	1761,90	92,50	336,00	383,37	3725,74	371,11	121,72	184,40
PC-1712	Japi	847,40	9285,70	00	7,6	10,0430	8536,55	6533,46	2210,53	70,00	888,00	1048,20	6515,95	463,12	26,26	875,00
PC-1708	Umarizal	633,51	9341,00	00	7,3	0,8636	516,80	260,00	70,83	26,32	82,00	13,35	244,55	101,76	6,16	3,83
PC-1705	Umarizal	634,71	9344,90	00	7,8	1,5064	1193,40	524,48	90,27	122,60	146,00	30,33	326,62	214,12	187,45	15,31
PC-1703	Umarizal	635,98	9336,98	00	8,1	0,9540	578,60	199,80	156,52	7,30	53,00	14,55	203,52	234,36	17,49	12,16
PC-1702	Umarizal	629,15	9333,66	00	7,8	1,4863	1036,80	462,04	180,55	13,80	84,00	61,26	282,30	406,23	99,12	26,40
PC-1700	Jardim do Seridó	733,10	9270,30	00	8,3	1,3457	853,60	77,42	304,34	5,38	15,00	9,70	196,96	526,29	0,00	8,36
PC-1699	Japi	836,00	9286,40	00	8,0	4,9210	4035,22	1948,05	761,90	17,50	352,00	259,62	2035,21	339,50	160,00	143,44
PC-1695	Carnaúba dos Dantas	765,30	9274,00	00	8,2	13,0559	10705,84	2617,38	4000,00	160,71	224,00	499,83	6302,58	946,34	3,69	800,60
PC-1693	Currais Novos	772,25	9315,50	00	8,3	1,1248	843,60	269,73	182,60	9,61	43,00	39,43	121,45	497,51	24,45	61,24
PC-1691	Currais Novos	787,76	9317,04	00	8,5	2,6514	1988,55	734,26	433,33	15,50	120,00	105,55	840,34	406,02	1,90	66,25
PC-1690	Pedra Preta	824,60	9383,20	00	7,1	15,9300	13793,00	5000,00	2620,00	74,00	452,00		5354,00		17,40	
PC-1689	Lages	808,33	9375,09	00	7,6	9,2500	10050,00	4000,00	2340,00	26,00	392,00		3050,00		16,50	
PC-1688	Barcelona	840,16	9342,52	00	7,2	15,0300	11600,00	4400,00	2020,00	32,00	295,00		4610,00		1,00	
PC-1686	Sen. Elói de Souza	878,09	9326,92	00	7,2	2,3000	2540,00	1000,00	750,00	48,00	40,00		602,00		16,50	
PC-1684	Lages	899,06	9354,53	00	7,6	3,4500	3965,00	1100,00	1500,00	14,00	100,00		975,00		2,00	
PC-1683	Riachuelo	840,95	9360,35	00	7,2	6,5000	5030,00	1200,00	2120,00	12,00	124,00		1276,00		16,00	
PC-1682	Riachuelo	844,12	9352,60	00	7,9	3,3500	3505,00	1000,00	1220,00	18,00	64,00		904,00		17,00	
PC-1676	São F. do Oeste	588,90	9333,80	00	7,6	0,7300	794,00	274,00	165,00	13,00	60,00		53,00		0,60	
PC-1675	Paraná	579,20	9287,90	00	7,3	1,5600	1447,00	460,00	377,00	9,40	92,00		198,00		17,80	
PC-1670	Umarizal	628,35	9332,38	00	8,3	1,6269	1152,60	514,48	181,25	12,86	120,00	52,16	400,48	376,80	0,00	38,00
PC-1667	Umarizal	624,03	9336,14	00	8,0	2,4304	2015,00	839,16	230,00	18,18	208,00	77,64	814,08	57,37	5,39	28,27
PC-1666	Umarizal	627,26	9344,00	00	8,2	1,1643	955,20	354,64	91,66	50,00	114,00	16,98	302,00	119,50	47,22	3,85

PC-1665	Caraúbas	642,84	9350,37	00	7,5	1,1248	904,60	349,65	87,50	28,42	100,00	24,26	288,87	65,48	92,96	4,78
PC-1664	Umarizal	639,64	9344,74	00	8,2	0,5222	371,80	105,89	71,88	5,45	38,40	2,42	88,63	134,66	20,46	10,00
PC-1662	Umarizal	636,35	9340,86	00	7,9	0,7834	506,80	185,81	105,88	9,37	50,40	14,55	151,00	235,60	7,61	13,00
PC-1661	Umarizal	635,11	9341,03	00	7,2	2,1090	1646,40	719,28	156,25	59,62	192,00	58,23	695,90	76,35	72,69	1,49
PC-1660	Umarizal	626,23	9334,46	00	8,2	0,8335	576,20	279,72	84,71	9,06	70,00	25,48	126,37	302,56	36,19	8,62
PC-1657	Caicó	705,50	9281,30	00	8,1	1,4462	1084,65	439,56	183,33	6,92	70,00	64,29	265,89	477,00	6,48	68,21
PC-1656	Caicó	710,85	9283,70	00	7,9	2,9526	2214,45	574,43	479,17	48,07	116,00	71,57	935,53	390,03	2,15	61,53
PC-1655	Caicó	712,40	9281,20	00	7,6	5,4232	4447,02	2777,72	630,43	34,52	582,00	321,49	2626,07	278,96	38,30	216,49
PC-1654	Caicó	715,80	9274,80	00	8,0	1,3658	878,80	417,08	147,82	19,52	76,00	55,20	282,30	342,58	20,58	30,51
PC-1652	Caicó	727,30	9295,40	00	7,9	4,4189	3531,20	914,09	869,57	42,30	140,00	132,24	1674,12	359,14	52,73	117,51
PC-1649	Caicó	716,70	9294,10	00	8,2	1,1850	784,60	339,66	138,09	9,37	72,00	38,82	229,78	347,40	13,32	14,36
PC-1646	Patu	644,61	9320,33	00	7,7	3,5652	2673,90	869,13	586,96	12,85	202,00	88,56	1288,41	347,65	72,55	42,05
PC-1645	Patu	643,40	9322,30	00	8,2	0,9440	589,60	264,74	123,91	10,95	53,00	32,15	173,98	363,34	0,74	8,67
PC-1644	Patu	652,44	9327,61	00	7,9	1,9483	1550,80	579,42	236,43	8,46	148,00	50,95	626,98	204,96	9,07	9,69
PC-1623	São Fernando	699,90	9294,50	00	7,7	1,4500	1705,00	480,00	540,00	32,00	76,80		216,00		4,80	
PC-1622	Caicó	713,90	9274,50	00	7,9		8011,00	2800,00	1340,00	28,00	416,00		3226,00		8,30	
PC-1621	Jardim do Seridó	753,90	9274,20	00	7,9	3,4000	3227,00	1200,00	735,00	56,00	162,00		713,00		14,40	
PC-1620	Jardim do Seridó	740,30	9265,30	00	8,6	1,4000	1379,00	186,00	627,00	17,00	24,20		174,00		0,00	
PC-1619	Tangará	851,30	9388,30	00	7,8	2,7500	3186,00	546,00	1217,00	25,00	112,00		798,00		16,40	
PC-1615	Barcelona	849,20	9341,10	00	5,7	5,4232	5114,20	1978,02	795,45	206,25	364,00	259,62	2429,12	133,67	76,41	80,56
PC-1613	Caicó	717,50	9280,00	00	6,6	4,6197	4092,80	1678,32	636,36	33,75	328,00	208,67	1756,19	340,36	158,90	131,80
PC-1611	Caicó	722,30	9300,90	00	6,7	1,1850	776,40	359,64	152,94	7,92	72,00	43,67	157,56	551,00	1,19	29,60
PC-1610	Caicó	723,10	9270,40	00	7,5	4,3000	3950,00	1650,00	722,00	19,00	400,00		907,00		16,60	
PC-1609	Caicó	701,20	9277,10	00	8,1	2,2750	2670,00	1010,00	602,00	26,00	152,00		425,00		17,00	
PC-1608	Caicó	727,00	9272,00	00	8,3	1,2000	1281,00	346,00	423,00	25,00	56,00		184,00		0,60	
PC-1607	Ouro Branco	734,20	9263,10	00	8,4	0,7000	874,00	120,00	393,00	15,00	16,00		60,00		9,40	

PC-1606	Ouro Branco	727,10	9258,20	00	7,7	3,7800	5034,00	800,00	1341,00	52,00	152,00		921,00		17,00	
PC-1605	Ouro Branco	724,30	9261,30	00	7,7	2,8100	2267,00	804,00	488,00	20,00	208,00		489,00		9,40	
PC-1604	Ouro Branco	726,20	9261,90	00	7,9	0,8300	900,00	330,00	189,00	11,00	60,00		124,00		1,90	
PC-1603	São João do Sabugi	711,40	9255,50	00	7,7	3,8000	3040,00	994,00	936,00	34,00	228,00		692,00		17,30	
PC-1602	São João do Sabugi	701,30	9268,00	00	8,5	2,8000	2893,00	750,00	1005,00	18,00	144,00		638,00		9,00	
PC-1601	São João do Sabugi	700,50	9267,60	00	8,3	1,2500	1558,00	524,00	375,00	18,00	80,00		255,00		11,00	
PC-1600	São João do Sabugi	696,80	9257,60	00	8,2	0,7300	982,00	340,00	186,00	22,00	56,00		71,00		6,00	
PC-1599	São João do Sabugi	701,10	9259,40	00	8,8	1,2700	1555,00	440,00	458,00	20,00	66,00		145,00		2,20	
PC-1588	Caicó	716,70	9263,70	00	7,1	2,2295	1625,60	384,62	416,67	19,44	66,00	53,38	623,44	431,29	19,20	87,55
PC-1587	Caicó	715,50	9262,50	00	6,8	3,2137	3096,80	1248,75	347,22	41,66	304,00	118,89	1130,40	257,72	118,92	129,47
PC-1584	Barcelona	843,23	9338,25	00	6,8	12,4533	13070,80	6193,80	1673,91	152,94	664,00	1101,58	6508,35	393,73	2,27	440,91
PC-1583	Caicó	701,70	9273,70	00	7,1	1,3859	1100,20	479,52	138,88	13,63	93,00	60,05	308,29	323,56	21,92	59,23
PC-1582	Caicó	705,90	9288,20	00	6,7	2,6112	2424,00	979,02	305,56	37,50	200,00	116,46	883,77	354,94	9,75	91,85
PC-1579	Barcelona	175,02	9335,20	00	6,9	16,4705	17977,80	6468,52	3619,04	45,00	960,00	988,76	9351,53	305,64	2,85	264,20
PC-1576	Caicó	701,80	9273,90	00	6,3	3,0129	2455,20	1375,30	250,00	63,09	243,93	190,77	904,32	282,54	5,05	351,11
PC-1575	Barcelona	843,05	9338,97	00	6,8	5,2223	4733,00	2262,73	619,04	48,80	328,00	350,61	2055,28	368,65	69,96	209,73
PC-1571	Caicó	716,10	9295,90	00	6,3	1,8479	1149,80	568,90	173,91	21,90	91,72	84,38	397,35	298,36	87,96	34,57
PC-1569	São Fernando	701,10	9259,00	00	6,5	0,6929	420,20	273,07	46,95	10,45	42,33	41,57	6,85	421,20	3,85	5,12
PC-1565	São Fernando	709,50	9298,10	00	7,0	2,9125	2507,20	863,91	423,53	28,42	262,08	53,81	974,15	237,94	2,77	244,64
PC-1563	Santa Maria	865,08	9355,83	00	6,9	5,8249	4884,60	1946,28	891,30	54,34	258,04	322,84	2325,89	344,07	295,89	56,52
PC-1562	Caicó	727,70	9289,80	00	6,9	0,7331	493,20	268,11	64,34	9,44	74,59	18,34	75,36	310,83	19,45	22,89
PC-1561	Santa Maria	866,37	9353,78	00	7,3	8,7334	8672,40	3912,42	1260,86	75,00	475,77	675,04	4521,61	348,27	88,81	151,67
PC-1559	Caicó	706,08	9276,50	00	7,5	3,1133	2178,20	516,36	565,21	22,22	104,83	63,59	924,88	533,34	4,59	52,17
PC-1548	São Fernando	711,50	9306,50	00	6,8	1,5265	1121,40	451,82	188,89	13,64	114,91	41,58	377,73	302,68	1,91	22,93
PC-1546	Timb. dos Batistas	694,80	9283,50	99	6,8	1,3256	800,00	230,87	176,47	14,58	61,48	19,57	304,84	151,96	1,41	69,21
PC-1543	Monte Alegre	894,17	9323,27	99	6,7	1,0043	687,20	96,82	152,17	19,09	12,09	16,51	253,47	66,59	38,28	7,48

PC-1539	Caicó	695,50	9288,50	99	6,8	0,6026	400,00	122,14	100,00	19,23	24,59	15,16	26,51	357,04	1,77	5,59
PC-1538	Caicó	704,20	9284,00	99	7,6	1,0846	754,20	99,30	209,09	11,50	20,16	12,23	115,97	386,35	35,83	45,31
PC-1537	Caicó	702,70	9280,90	99	7,2	0,7432	600,00	207,53	94,00	13,07	43,95	24,45	92,78	319,97	4,08	20,52
PC-1536	Caicó	705,10	9283,90	99	7,4	1,9684	1200,00	717,44	235,71	18,75	136,08	94,16	490,38	447,23	83,20	71,32
PC-1533	Taipu	872,53	9371,96	99	5,2	0,2269	140,40	25,82	30,00	6,11	2,82	4,64	44,73	3,34	27,15	10,78
PC-1530	Monte Alegre	903,15	9322,28	99	6,5	0,2631	187,20	17,87	43,63	8,50	3,02	3,06	51,35	57,81	3,21	2,70
PC-1529	Lagoa de Pedra	895,93	9316,67	99	7,6	7,5322	6726,80	1568,94	1782,60	41,66	161,28	288,66	3495,67	559,28	3,93	56,94
PC-1528	Jardim do Seridó	732,00	9278,20	99	7,8	2,5107	1938,80	844,05	272,72	17,50	149,18	114,95	798,54	333,94	6,22	13,11
PC-1527	Lagoa de Pedra	893,16	9307,52	99	6,4	1,0947	737,00	168,81	173,91	18,18	15,12	31,18	331,34	85,74	16,43	5,17
PC-1526	Lagoa de Pedra	891,63	9319,09	99	6,6	2,7518	2091,20	496,50	444,44	38,64	40,32	97,83	924,44	135,77	12,67	66,16
PC-1522	Caicó	712,70	9298,20	99	8,0	1,0646	700,40	305,44	150,00	12,00	60,48	36,68	114,31	510,98	8,21	21,28
PC-1518	Campo Grande	675,73	9342,84	99	6,9	1,0043	660,00	283,00	112,50	6,15	50,40	39,13	212,06	259,81	1,64	8,29
PC-1513	Campo Grande	673,90	9351,83	99	6,8	4,1176	3348,00	1459,71	484,37	27,88	330,62	158,98	1507,61	305,27	5,05	32,79
PC-1512	Campo Grande	676,44	9350,80	99	7,2	1,2051	736,80	362,44	137,50	16,92	78,62	41,58	212,06	381,25	3,19	15,21
PC-1508	Lucrécia	629,37	9322,91	99	6,8	0,8536	705,00	332,18	44,00	7,30	80,93	35,42	227,16	108,35	6,45	3,38
PC-1507	Lucrécia	630,82	9324,80	99	6,9	0,8135	570,60	320,45	48,00	5,00	89,33	27,34	68,33	332,70	19,87	17,46
PC-1506	Lucrécia	631,32	9325,67	99	6,9	9,0397	8688,80	2784,45	1812,50	19,23	440,53	441,24	4577,56	481,82	0,00	36,41
PC-1504	Lucrécia	632,14	9321,08	99	6,8	1,0043	730,50	371,26	60,00	11,20	108,59	28,58	158,32	275,25	18,89	22,06
PC-1503	Lucrécia	633,85	9326,96	99	7,3	1,3056	792,00	371,26	114,51	12,10	94,25	37,29	345,22	183,96	0,63	25,20
PC-1502	Lucrécia	632,02	9328,40	99	7,9	1,1348	670,80	302,87	133,26	11,05	36,88	54,69	207,55	357,53	10,25	16,50
PC-1495	Santana dos Matos	761,40	9344,30	99	8,0	3,0129	2242,00	856,48	460,68	17,50	152,88	115,30	1082,80	309,97	15,80	62,24
PC-1447	Tenente Ananias	585,10	9288,80	99	7,0	0,1750	140,00	40,00	34,00	16,00	8,00		18,00		2,20	
PC-1445	Major Sales	575,10	9289,10	99	8,4	1,1610	1390,00	160,00	714,00	6,00	24,00		269,00		1,10	
PC-1444	Riacho de Santana	580,60	9305,50	99	8,3	0,8950	640,00	150,00	273,00	25,00	16,00		112,00		4,20	
PC-1443	Marcelino Vieira	588,00	9301,30	99	7,6	2,6500	2450,00	580,00	942,00	23,00	144,00		568,00		9,00	
PC-1442	Pilões	609,70	9305,90	99	7,5	3,0300	3390,00	780,00	1140,00	25,00	184,00		922,00		8,60	

PC-1441	O. D. dos Borges	642,80	9341,00	99	7,7	1,6950	1330,00	168,00	756,00	11,00	30,00		355,00		0,40	
PC-1439	Pilões	610,40	9304,40	99	7,4	3,6000	3320,00	760,00	1149,00	24,00	176,00		958,00		9,00	
PC-1438	José da Penha	579,80	9331,90	99	7,7	2,7850	2750,00	600,00	978,00	24,00	144,00		674,00		8,40	
PC-1437	Itaú	607,50	9356,20	99	7,7	3,9250	4620,00	1392,00	930,00	60,00	312,00		1773,00		4,10	
PC-1436	Marcelino Vieira	591,80	9304,40	99	7,3	2,6400	2970,00	640,00	1028,00	23,00	160,00		745,00		3,30	
PC-1435	Encanto	578,00	9321,00	99	7,1	0,9450	1080,00	370,00	240,00	12,00	88,00		121,00		2,40	
PC-1407	Pedra Preta	825,70	9385,59	99	8,2	1,9583	1245,60	376,64	337,01	31,87	28,92	73,94	262,62	803,30	4,57	107,37
PC-1406	Pedra Preta	825,58	9384,78	99	7,2	13,6584	11769,20	5030,51	2300,00	130,00	733,43	777,00	6470,54	393,98	198,87	466,52
PC-1405	Bento Fernandes	854,85	9373,68	99	7,4	4,6197	3592,40	1485,94	657,01	36,87	194,20	243,13	1750,51	380,53	33,66	122,10
PC-1404	Bento Fernandes	852,49	9371,72	99	7,7	3,7159	2703,60	1181,52	458,33	38,75	196,27	167,93	1287,22	385,47	2,35	67,82
PC-1390	Santa Maria	865,45	9353,35	99	7,1	9,2395	9308,60	4587,30	1362,07	56,82	744,96	662,37	5215,02	139,02	40,00	66,93
PC-1386	Ielmo Marinho	885,40	9349,00	99	6,5	6,8292	5867,20	3440,48	500,00	106,66	459,22	557,13	3241,41	119,23	23,53	2,11
PC-1385	Ielmo Marinho	885,38	9348,64	99	6,7	6,8292	5969,20	3491,44	500,00	98,07	479,63	557,13	3241,41	100,46	27,07	7,72
PC-1384	Ielmo Marinho	884,58	9353,45	99	6,7	3,4146	2535,20	953,14	397,05	125,00	108,17	165,90	1266,18	179,61	14,07	35,00
PC-1383	Ielmo Marinho	884,55	9352,96	99	6,9	5,0215	4341,60	1381,28	740,00	51,66	102,05	273,61	2025,88	77,50	40,00	97,98
PC-1380	Paraná	581,20	9286,60	98	7,9	0,8660	1832,00	1170,00	188,00	21,80	62,10		56,70		6,30	
PC-1379	Água Nova	577,20	9313,40	98	7,8	1,4720	3100,00	2070,00	264,00	27,80	111,00		283,60		1,40	
PC-1378	Francisco Dantas	595,50	9339,20	98	8,0	0,8660	1580,00	810,00	294,00	17,90	51,60		92,10		0,20	
PC-1376	Francisco Dantas	605,40	9328,00	98	7,9	2,4370	3970,00	2250,00	683,00	40,20	109,60		574,40		14,30	
PC-1374	Riacho da Cruz	619,00	9342,80	98	7,6	3,7860	6850,00	4050,00	1253,00	23,80	154,80		886,00		14,50	
PC-1373	São Miguel	553,60	9306,30	98	7,5	2,5570	3962,00	2034,00	851,00	32,80	113,60		691,00		7,50	
PC-1363	Patu	654,50	9337,00	98	8,5	1,4720	2932,00	1800,00	176,90	44,90	146,30		343,90		2,30	
PC-1362	Patu	655,90	9327,90	98	8,1	2,6900	5100,00	3150,00	407,80	59,00	159,80		617,00		16,00	
PC-1361	Patu	644,00	9324,40	98	8,6	1,0400	1783,00	1080,00	72,80	6,60	87,10		180,80		9,60	
PC-1360	Lucrécia	632,80	9320,20	98	8,4	2,0800	3488,00	1980,00	333,00	15,60	133,20		503,50		0,30	
PC-1359	Frutuoso Gomes	628,40	9322,70	98	8,5	1,5750	3428,00	2070,00	216,00	63,00	125,00		301,40		11,90	

PC-1358	Frutuoso Gomes	625,80	9321,00	98	8,2	1,7330	3606,00	2160,00	243,00	79,30	118,00		361,70		14,20	
PC-1357	Almino Afonso	635,20	9325,00	98	7,7	3,2580	5451,00	3204,00	531,00	59,00	160,60		797,80		0,10	
PC-1356	Almino Afonso	636,60	9326,70	98	8,6	1,8350	2706,00	1494,00	132,00	5,00	106,00		368,80		15,20	
PC-1350	São Pedro do Potengi	871,20	9340,23	98	6,6	13,8593	11340,00	2344,62	3040,23	431,82	479,63	278,56	6407,73	142,57	37,43	183,19
PC-1349	Serra Caiada	863,74	9319,76	98	6,9	9,9425	8362,00	5249,91	801,73	155,26	887,83	736,65	4904,36	107,94	92,86	3,33
PC-1348	Serra Caiada	859,44	9323,26	98	7,2	6,5279	5158,40	1875,69	1039,51	66,67	224,51	319,42	2535,75	509,02	47,78	161,76
PC-1347	Antônio Martins	612,10	9313,20	98	7,9	4,5340	8675,00	5400,00	612,00	64,10	183,10		1347,00		0,16	
PC-1346	Antônio Martins	607,80	9311,30	98	8,4	1,8350	3107,00	1926,00	116,00	7,60	141,00		343,90		0,71	
PC-1345	Antônio Martins	629,50	9313,00	98	8,3	1,5750	4389,00	1620,00	115,00	9,50	127,40		323,00		0,11	
PC-1344	Antônio Martins	618,20	9316,20	98	8,1	1,6250	4430,00	1638,00	111,00	6,40	97,20		411,00		0,28	
PC-1342	Pau dos Ferros	587,00	9321,20	98	9,0	2,3280	6195,00	1638,00	513,00	79,70	90,80		397,00		5,30	
PC-1341	Pau dos Ferros	585,40	9328,50	98	8,1	2,5570	5620,00	3816,00	255,00	88,70	169,50		563,80		5,20	
PC-1340	Pau dos Ferros	587,50	9331,20	98	8,1	2,7080	8225,00	3330,00	387,00	86,80	156,50		482,00		14,90	
PC-1339	São Miguel	563,10	9319,10	98	8,0	1,1449	804,00	430,69	108,00	18,68	96,94	44,57	202,59	398,03	1,43	34,38
PC-1338	São Miguel	564,00	9314,10	98	7,2	0,2872	247,04	84,61	31,42	7,08	20,81	7,92	30,39	145,87	0,51	0,70
PC-1329	Boa Saúde	880,35	9320,54	98	6,9	5,8249	4304,40	1651,43	783,33	81,58	216,35	269,90	2363,53	167,81	19,59	10,18
PC-1327	Lagoa Salgada	885,61	9322,10	98	6,5	1,5867	917,00	154,95	266,67	37,37	28,57	20,30	438,94	124,94	16,76	12,81
PC-1326	Lagoa Salgada	888,20	9323,80	98	7,2	2,7919	1828,00	703,39	328,12	53,57	100,01	110,19	850,87	192,55	15,37	10,16
PC-1325	Poço Branco	868,69	9380,16	98	7,0	7,9339	6003,20	3109,17	825,00	102,38	377,58	526,18	3207,65	295,42	68,39	13,68
PC-1324	Venha Ver	552,40	9303,90	98	7,7	1,1850	850,20	476,57	78,57	5,42	104,09	52,62	229,60	281,72	62,61	18,29
PC-1323	Venha Ver	548,80	9302,80	98	7,8	0,8737	551,20	303,27	91,42	5,43	62,25	35,90	138,44	331,44	3,50	14,38
PC-1322	Venha Ver	554,50	9298,70	98	7,6	2,6513	2010,80	973,52	222,22	23,95	181,64	126,28	844,12	312,42	7,69	27,19
PC-1314	Bento Fernandes	853,09	9369,83	98	6,5	3,7159	2519,80	856,30	630,43	30,95	126,54	131,24	1039,95	553,68	107,76	118,75
PC-1313	Poço Branco	861,35	9377,67	98	6,5	8,7374	7506,40	4913,51	500,00	69,05	800,07	708,18	4018,00	214,35	73,39	12,69
PC-1312	Ielmo Marinho	877,16	9366,39	98	6,5	3,5150	2429,60	463,82	664,67	50,45	46,94	84,18	1215,52	107,94	24,12	83,59
PC-1311	Bento Fernandes	850,50	9376,82	98	6,6	11,8507	10098,80	5198,94	1375,00	115,00	1081,73	606,65	5199,77	334,12	65,10	139,10

PC-1310	Ielmo Marinho	881,11	9353,16	98	7,5	5,5236	4635,20	1722,78	750,83	88,16	181,64	308,27	2093,41	515,11	0,27	38,75
PC-1309	São Paulo do Potengi	855,82	9345,45	98	7,4	6,7288	5167,60	1631,04	1166,67	60,53	295,94	216,66	2701,18	437,74	40,03	131,51
PC-1308	São Paulo do Potengi	852,95	9340,22	98	6,7	8,9382	8600,80	4913,51	562,50	78,57	718,43	756,70	4186,83	248,57	63,67	24,35
PC-1307	São Paulo do Potengi	859,94	9384,15	98	6,3	7,3313	6792,00	3440,47	515,13	96,59	683,73	420,94	3173,82	116,06	96,69	37,19
PC-1303	Lagoa de Pedra	885,30	9312,80	98	7,0	0,7900	369,00	30,72	175,25	9,79	4,09	26,63	192,08	307,99	12,91	12,83
PC-1302	Lagoa de Pedra	891,87	9311,43	98	7,5	1,4030	651,00	192,00	4,21	2,12	32,40	159,60	397,80	178,14	1,87	1,34
PC-1301	Lagoa de Pedra	894,50	9311,99	98	6,6	1,7810	847,00	250,00	9,31	5,01	21,60	228,40	594,30	133,47	16,03	1,34
PC-1153	São José do Seridó	753,60	9287,40	98	7,5	1,8549	1111,60	404,28	239,50	43,00	77,86	50,96	457,46	339,25	3,67	13,27
PC-1151	São José do Seridó	730,80	9285,80	98	7,2	1,3200	716,60	340,31	152,94	39,45	84,00	31,69	233,63	440,33	0,61	0,94
PC-1137	Parelhas	766,30	9251,70	98	8,5	1,5500	726,00	40,78	515,76	6,32	0,00	40,78	216,61	1114,64	5,10	23,13
PC-1126	Caicó	698,90	9272,50	98	7,2	3,2137	2087,60	570,86	545,45	16,25	114,30	69,33	856,10	671,70	0,00	23,60
PC-1124	Caicó	707,60	9275,90	98	7,0	5,2223	4008,20	1274,25	863,64	25,00	204,10	185,71	1944,20	308,33	2,62	32,92
PC-1037	Parelhas	762,32	9247,00	98	7,1	8,0798	8149,40	2813,54	1305,55	52,78	319,18	489,80	3160,65	333,87	0,00	131,20
PC-1034	Parelhas	762,20	9266,70	98	6,9	0,7852	469,80	127,42	107,14	10,91	20,41	18,69	35,94	419,16	3,86	7,83
PC-1033	Parelhas	761,30	9247,50	98	7,0	2,0711	1356,20	479,12	290,91	35,42	69,39	74,28	509,74	399,20	0,00	52,00
PC-1006	Caicó	700,20	9286,90	98	7,1	1,3427	803,60	208,98	223,05	9,23	60,20	14,23	232,00	324,20	0,24	71,52
PC-1004	Caicó	707,90	9273,80	98	7,2	0,8335	553,20	234,46	84,62	4,54	48,98	27,24	127,43	324,82	5,65	9,03
PC-1003	Caicó	706,90	9274,90	98	7,6	0,5523	350,20	169,22	70,91	2,27	28,57	23,77	62,08	279,81	1,35	2,78
PC-0994	São José do Seridó	729,30	9289,50	98	7,5	6,8280	1361,60	1647,84	1129,62	22,38	397,50	159,09	2679,40	233,70	0,46	193,88
PC-0993	São José do Seridó	736,90	9282,00	98	6,9	2,8222	2113,60	1197,49	198,15	42,00	133,18	192,03	924,72	81,49	190,35	27,27
PC-0988	Acari	753,35	9296,45	98	7,8	2,8925	1897,80	665,27	434,21	32,00	59,42	121,80	846,30	466,32	12,82	21,22
PC-0983	Acari	766,02	9294,37	98	7,2	9,9006	8398,00	2650,86	1789,47	67,25	440,53	362,93	4492,90	291,01	48,40	23,98
PC-0981	Currais Novos	768,80	9318,80	98	7,9	0,8876	514,30	245,64	79,41	36,36	36,88	37,28	55,55	351,58	36,14	35,45
PC-0904	Acari	760,50	9280,70	98	6,9	1,3150	617,00	182,46	10,28	6,73	68,70	113,76	239,30	396,50	14,24	18,58
PC-0881	Parelhas	756,50	9256,90	98	6,8	10,9248	12001,20	3991,65	2058,82	113,88	614,70	596,60	5489,50	393,17	6,41	71,15
PC-0879	Parelhas	756,50	9256,80	98	6,7	12,9732	13165,60	5526,90	2058,82	125,00	532,74	1019,19	6469,77	428,35	48,80	115,38

PC-0878	Parelhas	754,44	9256,05	98	6,8	1,8208	1435,60	383,81	130,00	80,25	159,82	89,49	516,27	333,93	29,06	10,19
PC-0866	Parelhas	757,60	9258,90	98	8,0	3,5278	2645,85	680,62	642,85	36,65	92,20	109,38	1143,64	579,36	22,38	36,82
PC-0835	Serra Negra do Norte	686,60	9264,60	98	7,9	0,8535	613,00	316,01	80,00	21,67	51,02	45,81	150,31	335,38	1,60	15,16
PC-0831	Caicó	722,60	9311,60	98	8,2	0,8535	627,20	163,10	146,67	7,50	36,74	17,33	104,56	380,24	9,18	28,75
PC-0830	Caicó	729,10	9309,10	98	6,9	1,5249	795,40	402,66	135,71	5,36	95,93	39,99	215,66	419,78	0,00	9,66
PC-0829	Caicó	723,40	9307,70	98	7,9	0,7510	409,90	244,65	55,55	11,82	55,11	26,23	35,94	366,97	2,07	9,16
PC-0714	Timb. dos Batistas	695,70	9283,70	98	7,7	2,2304	1596,80	496,40	290,91	53,85	87,08	67,44	648,23	293,89	0,00	33,45
PC-0713	Timb. dos Batistas	691,30	9286,10	98	8,1	1,1835	750,40	276,34	152,94	10,77	22,54	53,44	153,42	456,26	15,53	23,45
PC-0635	Caicó	698,20	9264,60	98	7,8	0,5974	469,40	317,28	37,50	12,14	60,65	40,27	40,51	376,64	4,59	10,34
PC-0633	Caicó	696,50	9271,00	98	8,2	0,6828	509,20	286,58	69,09	16,43	62,29	31,82	40,51	424,53	0,98	16,03
PC-0629	Caicó	705,20	9271,80	98	7,7	0,5121	404,80	235,40	41,82	6,67	51,64	25,85	13,50	347,55	1,07	6,67
PC-0616	Parelhas	752,80	9262,90	98	6,8	4,9503	3952,20	1340,51	780,00	41,07	259,41	169,65	1715,47	371,80	121,68	84,67
PC-0547	Acari	758,20	9274,50	98	7,9	2,8222	2748,80	1402,19	308,56	60,00	235,64	197,62	1275,88	334,54	28,93	17,38
PC-0531	Serra Negra do Norte	681,10	9273,20	98	7,3	0,6714	385,60	164,78	85,00	11,20	37,12	17,50	70,90	266,59	7,00	17,27
PC-0530	Serra Negra do Norte	669,40	9267,60	98	7,3	0,7966	482,00	212,38	102,17	8,50	42,00	26,10	60,77	372,02	9,93	31,63
PC-0529	Serra Negra do Norte	678,80	9288,20	98	7,5	1,0583	624,00	263,55	141,17	13,20	50,20	33,56	155,30	380,24	0,65	30,10
PC-0528	Serra Negra do Norte	681,00	9267,30	98	7,5	1,2518	871,20	345,43	158,82	12,80	76,83	37,29	253,21	335,38	38,06	23,06
PC-0527	Cruzeta	749,70	9294,80	98	7,6	3,1181	2165,60	578,28	583,38	23,85	94,25	83,28	974,47	556,03	22,84	0,48
PC-0526	Cruzeta	746,30	9301,20	98	7,5	2,6401	1890,80	649,92	433,82	19,20	114,74	88,24	742,76	569,81	51,56	47,86
PC-0458	Caicó	705,50	9270,60	98	7,5	2,0484	1888,80	701,75	233,33	35,00	168,20	67,12	736,00	308,54	25,78	10,87
PC-0457	Caicó	712,80	9272,60	98	7,4	2,2304	2077,40	902,80	200,00	35,00	231,54	77,06	827,16	368,39	1,32	40,00
PC-0456	Caicó	706,10	9278,00	98	8,4	3,4709	2650,00	144,48	1000,00	13,39	53,27	2,48	790,30	1249,64	0,00	150,00
PC-0374	Caicó	713,50	9275,30	98	7,6	1,2518	892,00	118,67	242,00	21,15	45,07	1,24	195,82	438,99	0,99	80,00
PC-0365	Caicó	717,00	9256,50	98	7,7	0,2987	1808,40	552,11	350,00	32,00	122,94	58,42	739,38	388,09	55,28	23,50
PC-0345	Timb. dos Batistas	694,00	9290,00	98	7,6	0,5690	424,60	109,39	84,38	14,78	30,52	7,95	13,50	391,96	0,00	5,24
PC-0321	Caicó	699,60	9273,90	98	7,3	3,0726	2631,60	995,86	486,11	11,54	239,66	96,50	1102,15	365,52	158,60	121,65

PC-0313	Serra Negra do Norte	685,40	9284,50	98	7,6	0,7852	547,80	247,67	68,00	7,69	42,97	34,08	20,16	414,57	3,08	11,82
PC-0311	Serra Negra do Norte	684,90	9283,00	98	7,3	0,8762	647,20	313,72	105,55	6,54	90,90	21,05	104,16	455,80	7,97	18,18
PC-0310	Serra Negra do Norte	688,30	9280,00	98	7,4	0,5576	358,00	194,01	60,00	5,77	44,63	20,05	23,52	341,55	5,23	4,62
PC-0305	Serra Negra do Norte	682,70	9265,70	98	7,3	0,6828	476,60	301,34	61,11	6,54	74,38	28,07	23,52	472,36	3,48	8,92
PC-0303	Serra Negra do Norte	676,50	9270,50	98	7,1	0,9900	787,20	435,49	76,00	6,54	99,17	45,62	204,97	268,16	57,76	35,00
PC-0274	Currais Novos	784,50	9311,00	98	7,1	2,7312	2533,20	1496,37	209,38	17,04	206,61	235,62	1209,68	193,33	2,26	33,64
PC-0245	Timb. dos Batistas	691,30	9287,00	98	7,4	2,2760	1470,60	438,59	423,50	10,87	80,57	55,15	600,47	407,43	0,96	110,47
PC-0238	Caicó	712,60	9281,30	98	7,3	3,4140	3095,40	1805,97	312,50	19,23	380,16	208,05	1458,76	240,28	57,95	188,37
PC-0235	Caicó	711,80	9276,60	98	7,3	1,0242	676,80	268,31	124,50	7,69	60,95	28,20	200,16	287,36	16,22	14,24
PC-0227	Caicó	706,20	9275,10	98	7,4	0,5690	407,20	236,32	48,07	4,23	49,17	27,57	13,57	382,90	0,86	0,00
PC-0220	Caicó	708,00	9278,50	98	8,0	17,0700	19300,00	7997,85	2900,00	30,75	1198,33	1184,36	9702,54	343,62	3,35	69,23
PC-0195	Caicó	714,50	9297,40	98	8,0	0,9559	549,60	172,86	136,80	5,77	37,18	19,43	64,46	446,34	0,00	28,42
PC-0187	Serra Negra do Norte	672,70	9270,10	98	8,1	0,5690	359,40	173,37	65,62	6,00	32,64	22,31	16,96	354,65	0,74	2,15
PC-0185	Serra Negra do Norte	675,90	9274,00	98	7,7	0,6088	363,20	229,90	49,09	5,00	41,51	30,66	16,96	357,62	9,01	2,31
PC-0183	Caicó	716,70	9307,40	98	7,3	2,0711	1624,80	841,06	92,00	84,48	129,13	125,96	644,57	219,08	9,03	15,09
PC-0181	Serra Negra do Norte	673,00	9276,20	98	8,1	1,1835	756,20	417,95	95,83	12,61	89,25	47,37	234,08	287,73	25,28	30,53
PC-0177	Serra Negra do Norte	669,60	9271,80	98	7,3	0,6202	406,40	121,11	78,18	3,46	28,36	12,21	54,28	226,76	16,67	13,23
PC-0175	Caicó	699,60	9278,50	98	7,8	4,8934	4095,40	1444,77	772,62	13,48	295,45	171,70	2010,05	176,95	2,60	116,67
PC-0165	Parelhas	761,60	9262,00	98	8,0	2,4580	1864,80	753,35	281,80	14,78	113,63	114,05	719,21	371,25	34,77	27,02
PC-0160	Parelhas	753,30	9263,10	98	8,0	1,1607	625,60	245,09	137,50	11,74	40,28	35,09	166,23	347,83	35,07	21,75
PC-0157	Parelhas	769,50	9256,80	98	8,5	4,8934	3145,40	345,71	1062,50	14,42	28,95	66,42	1306,11	874,97	13,90	83,08
PC-0156	Parelhas	756,10	9260,90	98	7,4	1,1712	1010,80	410,52	152,90	3,46	110,96	32,40	335,86	192,19	80,04	20,73
PC-0154	Parelhas	762,20	9264,80	98	8,6	1,5249	889,40	221,87	240,63	12,61	22,72	40,10	186,58	536,31	27,46	25,38
PC-0152	Parelhas	753,80	9261,20	98	7,4	0,9274	603,80	252,48	87,50	8,00	56,30	27,17	115,34	220,20	42,58	80,00
PC-0145	São Fernando	696,40	9290,00	98	7,6	0,7488	528,00	199,10	140,00	7,08	32,05	28,92	122,12	457,62	0,76	19,08
PC-0144	Caicó	705,70	9280,60	98	7,2	1,3248	1204,40	523,43	175,00	8,08	88,36	73,54	359,60	376,82	9,34	62,88

PC-0141	Caicó	706,90	9280,30	98	7,6	1,0560	742,20	410,53	150,00	6,15	59,59	63,57	166,23	453,40	2,43	8,06
PC-0139	Parelhas	755,40	9254,30	98	7,7	5,2800	6077,20	1837,13	1157,89	27,38	281,51	275,46	2754,71	381,29	0,00	52,23
PC-0118	Parelhas	764,50	9256,80	97	7,8	3,4140	2448,20	872,38	445,31	31,52	100,68	148,33	1000,78	435,93	26,32	20,77
PC-0050	Jardim do Seridó	751,40	9260,20	97	8,2	2,8224	2070,80	518,28	600,00	5,21	43,14	99,70	739,56	926,76	1,92	36,15
PC-0048	São Fernando	710,20	9296,80	97	7,6	1,5360	1041,20	264,27	291,66	18,42	35,95	42,37	335,86	495,06	0,81	35,00
PC-0040	Caicó	722,30	9308,20	97	7,8	0,6048	394,80	268,33	58,18	6,36	47,86	36,14	64,45	357,23	0,00	18,15
PC-0037	Cruzeta	744,10	9296,80	97	7,2	7,4880	6697,20	3230,61	988,64	36,84	629,74	402,65	3655,42	291,37	5,09	43,96
PC-0034	Serra Negra do Norte	685,00	9286,00	97	7,1	2,3232	2131,00	903,29	327,27	17,37	170,20	116,15	760,37	473,61	1,10	71,57
PC-0033	Serra Negra do Norte	674,10	9277,20	97	8,0	1,1904	1026,60	637,62	112,50	11,11	114,89	85,18	212,03	508,91	125,76	31,19
PC-0031	Parelhas	767,90	9268,10	97	7,8	0,5472	1847,02	791,89	129,55	9,00	8,51	10,32	61,06	263,93	8,58	26,90
	ÁGUA DO MAR						35000,00		10561,00	380,00	400,00	1272,00	18980,00	140,00		2850,00