

# Evolução química das águas subterrâneas

*Adelbani Braz da Silva\**

## ABSTRACT

The principal aspects of the changes in the chemical characteristics of groundwater and the conditional factors that cause these changes are discussed in this paper. These changes are shown to be the result of chemical alterations that occur from the time that water infiltrates until it discharges. A short discussion is also given about the influences of irrigation, environmental pollution and salt water intrusion on groundwater.

## RESUMO

Os principais aspectos da evolução química das águas subterrâneas e os fatores condicionantes dessas modificações são analisados neste trabalho. São ressaltadas as possíveis alterações das propriedades químicas da água desde que se produz a recarga no aquífero até a sua descarga. São salientadas, também, sucintamente, as influências da irrigação, poluição ambiental e das intrusões marinhas.

## INTRODUÇÃO

A maior parte das águas subterrâneas é proveniente da infiltração da chuva através do solo. É justamente no solo onde existem as maiores modificações químicas da água da chuva. Estas mudanças ocorrem principalmente quando ela atravessa a zona biologicamente ativa do solo.

Por outro lado, quando a água subterrânea percorre o aquífero, desde a área de recarga até a de descarga, ocorrem diversas modificações químicas provocadas por vários processos geoquímicos.

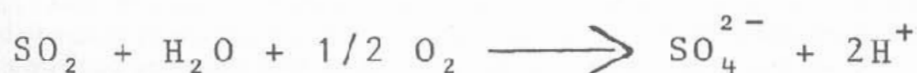
Serão analisados os principais aspectos da evolução química das águas subterrâneas, desde que se produz a recarga até o momento que afloram nas fontes ou surgências ou são extraídas por poços. Serão salientadas também, sucintamente, as influências da irrigação, poluição ambiental e das intrusões marinhas.

O objetivo do autor foi o de resumir as informações existentes na literatura sobre algumas características e fatores condicionantes das modificações das propriedades químicas das águas subterrâneas. Assim este texto poderá auxiliar aquelas pessoas que, por diferentes motivos, não têm fácil acesso à vasta literatura especializada.

## SALINIZAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA

A composição química da água da chuva é função de sua distância ao mar e de contaminações naturais e artificiais. No Quadro I, encontram-se as composições químicas de chuvas e neves em várias partes do mundo. Normalmente, os sólidos totais dissolvidos nessas águas variam de algumas miligramas por litros em áreas continentais não industrializadas à algumas dezenas de miligramas por litros em zonas costeiras.

O pH das chuvas em zonas não industrializadas varia entre 5 e 6. O pH de equilíbrio para água de chuva, sem poluição e em contato com CO<sub>2</sub> da atmosfera, é de 5,7. Em áreas industriais, o pH é inferior a 5,7, freqüentemente entre 3 e 4. Isto é devido ao enxofre expelido pelas fábricas e outros agentes poluidores. Na atmosfera ocorre a seguinte reação:



Além do  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$ , outros gases na atmosfera como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc., tornam a água da chuva mais ácida. A água da chuva, em relação à água subterrânea, é extremamente diluída, moderadamente ácida e que pode causar fracas alterações químicas nos solos ou em litologia, que ela se infiltra.

O caso mais freqüente é o que a água de chuva alcança o nível freático através do solo, mediante uma infiltração lenta. Geoquimicamente, o mais importante ácido produzido no solo é o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , derivado da reação do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  da chuva. O  $\text{CO}_2$  é gerado da decomposição da matéria orgânica e da respiração das plantas. A matéria orgânica decomposta é a principal fonte de  $\text{CO}_2$ , segundo a reação:



Outra fonte de  $\text{CO}_2$  são as reações anaeróbicas, tais como a redução de sulfato e nitrato.

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{SiO}_2$	0,0	0,1	-	0,29	0,6	-	0,9
Ca	0,0	0,9	1,20	0,77	0,53	1,42	0,42
Mg	0,2	0,0	0,50	0,43	0,15	0,39	0,09
Na	0,6	0,4	2,46	2,24	0,35	2,05	0,26
K	0,6	0,2	0,37	0,35	0,14	0,35	0,13
$\text{NH}_4$	0,0	-	-	-	0,6	0,41	0,48
$\text{HCO}_3$	3	2,0	-	1,95	-	-	-
$\text{SO}_4$	1,6	2,0	-	1,76	0,45	2,19	3,74
Cl	0,2	0,2	4,43	3,75	0,22	3,47	0,38
$\text{NO}_3$	0,1	-	-	0,15	0,41	0,27	1,96
STD	4,8	5,1	-	12,4	-	-	-
pH	5,6	-	-	5,9	5,3	5,5	4,1

(1) Neve, Nevada-USA; (2) Chuva, Carolina do Norte-USA; (3) Chuva, Austrália; (4) Chuva, Califórnia-USA; (5) Chuva, Ontário-Canadá; (6) Chuva e neve, Europa; (7) Chuva e neve, Baltimore. Maryland-USA.

## QUADRO 1 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA E DE NEVE (FREEZE e CHERRY, 1979)

A água infiltrada encontra alguns minerais que são solúveis pelo  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Este é consumido na reação entre os minerais e a água. No entanto, mais  $\text{CO}_2$  é gerado pela matéria orgânica e dissolvido pela água de infiltração. Neste processo, o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dissolverá todo material insolúvel do solo e grande quantidade desse ácido poderá atingir a zona de saturação do aquífero.

Assim, quando a água de chuva passa através do solo, os processos bioquímicos e hidroquímicos são capazes de fornecer ácido suficiente para promover as reações mineral-água e contribuir para o aquífero (sais e ácido).

A reação do oxigênio livre na zona do solo com o ferro reduzido, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), por exemplo, é outra fonte de ácido. Além desses ácidos inorgânicos, existem alguns ácidos orgânicos produzidos na zona do solo por processos bioquímicos. Estas substâncias, como ácido húmico, cítrico, e outros, em alguns locais podem ser importantes na formação dos solos e no transporte de sais dissolvidos para o nível freático.

Se a pluviometria é maior que a evapotranspiração, haverá uma lixiviação contínua do solo e todos os sais existentes passam para o aquífero, em um grau de concentração tanto maior quanto menor for esta diferença, que depende do tipo de terreno.

Quando a evapotranspiração real é maior que a pluviometria, a água de chuva não alcança os aquíferos subjacentes e os sais trazidos pela chuva se acumulam no terreno, podendo formar potentes crostas. Em alguns casos, com chuvas intensas, a água pode chegar ao aquífero mas com uma concentração de sais muito elevada, uma vez que leva os sais acumulados por outras chuvas anteriores. Assim, existem variações nas salinidades das águas infiltradas de um ano a outro, segundo seja a variação pluviométrica anual.

Naqueles aquíferos onde o nível freático é profundo (grande espessura do solo para reter sais) e a permeabilidade é moderada, a água de chuva pode demorar alguns meses para atingir o aquífero. Neste caso, existe um efeito regulador que diminui as variações estacionais de concentração. Se o nível freático é raso, não há tempo para este efeito regulador. Finalmente, se for muiroso, a água freática vai ser evaporada diretamente e produzir acumulação de sais no aquífero, uma vez que a água se evapora e os sais ficam no aquífero ou são retidos pelas plantas na superfície e depois devolvidos ao aquífero, quando estas morrem.

Nos meios fissurados sem cobertura de solo, a água de chuva penetra com facilidade até grandes profundidades, evitando às vezes evaporação posterior.

Quando ocorre concentração por evaporação da água de chuva, verifica-se que o aporte de cloreto e sulfato permanece constante ou muda ligeiramente. O nitrato aumenta no solo, quando existem plantas com muito nitrogênio (legumes), mas só parte desse nitrato chega ao aquífero porque o resto é consumido por outras plantas. Se o meio é redutor, o nitrato pode transformar-se em  $N_2$  e  $NH_4^+$ . O ion  $HCO_3^-$  pode ter um forte incremento. Em terrenos carbonáticos, há um aumento do cálcio enquanto o magnésio e sódio têm pouco incremento. Em terrenos alcalinos, o sódio pode ter um pequeno aumento e o potássio tende a se fixar irreversivelmente no terreno. Se o meio é redutor, o  $SO_4^{2-}$  pode desaparecer por efeitos bacterianos, solubilizar o ferro e o  $NO_3^-$  transformar-se em  $NH_4^+$ .

Segundo SCHOELLER (1963), é no solo que a água subterrânea freática adquire sua configuração química quase definitiva, mesmo que os fenômenos ali sejam complexos e dependam do tipo de permeabilidade, tipo de solo, clima, etc.

Quando a água se infiltra através de condutos de circulação rápida, não existem muitas reações, tal como sucede em regiões cársticas. Nestes casos, em geral, a água subterrânea tem uma mineralização um pouco superior a da água de chuva. É um pouco mais bicarbonatada, mais dura ou mais sólida se o terreno for granítico ou arcoseano.

#### COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA E LITOLOGIA

Existe uma relação entre a litologia e a composição química das águas subterrâneas, no entanto é difícil se estabelecer padrões para todas as condições dos aquíferos. As melhores relações são obtidas quando a água subterrânea se infiltra através do solo bem desenvolvido sobre o mesmo material que forma o aquífero. Nesta relação influem também muitos fatores externos como a composição iônica da água de chuva e a evaporação e precipitação no solo. Assim, as relações conhecidas são válidas apenas para as zonas em que foram estabelecidas.

Quando a água circula por diferentes terrenos, sua composição química em um ponto determinado não só está influenciada pela litologia local, mas também pelas litologias atravessadas anteriormente.

A seguir, descrevem-se algumas características das águas que atravessam diversas litologias.

#### ROCHAS CRISTALINAS

As rochas cristalinas (ígneas e metamórficas) contêm grande quantidade de quartzo e silicatos de alumínio, tais como feldspato e micas. Estes minerais foram formados em temperaturas e pressões muito mais elevadas que os da superfície da terra. Assim, estes minerais são instáveis nas pequenas profundidades, na presença da água. As dissoluções desses minerais pela água provoca o enriquecimento iônico da água. A dissolução dos feldspatos, micas e outros silicatos é fortemente influenciada pela agressividade natural da água devido ao  $CO_2$ . Quando o  $CO_2$  da água dissolve os minerais silicatados com alto conteúdo em cations, e silício, os cations e o silício são lixiviados e os silicatos de alumínio são precipitados, formando um resíduo. Estes resíduos são usualmente os minerais de argila, tais como: caolinita, illita ou mont-morillonita. Os cations lixiviados pela água normalmente são:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Outra consequência desse processo é o aumento do pH e da concentração de  $HCO_3^-$ .

Normalmente, as águas de terrenos graníticos são bicarbonatadas sódicas e cálcica. No Quadro 2, encontram-se as análises de água em rochas cristalinas em diversas parte do mundo. Verifica-se que o  $HCO_3^-$ , na maioria dos casos, é o ion dominante e que o  $SiO_2$  está presente em maior concentração relativa que os cations. Os anions  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$  ocorrem em pequenas quantidades ou como traços. O  $K^+$  é o menos abundante dos cations. O flúor pode estar presente em algumas rochas ígneas, principalmente aquelas que contêm apatita. O ion cloro pode substituir o ion flúor neste mineral, apesar da sua baixa permeabilidade. O flúor pode também ser encontrado em algumas rochas ígneas e metamórficas que contêm anfibólios, como a hornblenda e micas.

A evolução química da água subterrânea que flue em fraturas a grandes profundidades é influenciada pelo aumento da temperatura e pressão, podendo ocorrer valores anômalos de concentração e pH.

#### ROCHAS CARBONÁTICAS

Quando na zona não saturada não existem minerais carbonáticos, a água da infiltração com  $CO_2$  pode atingir a zona saturada. Nestas condições, podem ocorrer dissolução de rocha no aquífero. Nos terrenos carbonáticos, o pH da água subterrânea normalmente varia entre 7 e 8.

Vários outros fatores influem na qualidade da água subterrânea nos carstes, além da pressão parcial do  $CO_2$ . Esses fatores são adsorção, troca de cations, difusão de gás, dispersão mecânica,

etc. Em alguns casos, a infiltração da água subterrânea ocorre através de sistema aberto com pressão parcial de  $\text{CO}_2$  diferente da pressão parcial da zona saturada.

Águas de calcários e dolomitos normalmente contêm bicarbonato em maior proporção que os outros ânions. A presença de outros ânions nestas águas são provenientes de impurezas ou outros tipos de rochas associadas aos calcários. A sílica é normalmente constituinte minoritária nos calcários.

Em geral, as águas de terrenos cársticos são bicarbonatadas cálcicas ou cálcicas magnesianas.

LOCAL	Nº	pH	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
Vesges, França	51	6,1	15,9	3,4	10,9	11,5	3,3	1,2	5,8	2,4
Brittany, França	7	6,5	13,4	16,3	3,9	15,0	13,3	1,3	4,4	2,6
Maciço Central, França	10	7,7	12,2	2,6	3,7	15,1	4,2	1,2	4,6	1,3
Fonte Alrance, França	77	5,9	6,9	3	1,15	5,9	2,3	0,6	1,0	0,4
Fonte Alrance, França	47	6,0	8,1	3	1,1	11,5	2,6	0,6	0,7	0,3
Corcega	25	6,7	40,3	22,0	8,6	13,2	16,5	1,4	8,1	4,0
Senegal	7	7,1	43,9	4,2	0,8	46,2	8,4	2,2	8,3	3,7
Chade	2	7,9	54,4	3	1,4	85	15,7	3,4	8,0	2,5
Costa Ivory (est.seca)	54	5,5	6,1	3	0,4	10,8	0,8	1,0	1,0	0,10
Costa Ivory (est.úmida)	59	5,5	6,1	3	0,5	8,0	0,2	0,6	1	0,1
Malagasy	2	5,7	6,1	1	0,7	10,6	0,95	0,62	0,40	0,12
Serra Nevada (fonte ephe.)		6,2	2,0	0,5	1,0	16,4	3,03	1,09	3,11	0,70
Serra Nevada (fonte pere.)		6,8	54,6	1,06	2,38	24,6	5,95	1,57	10,2	1,70
Kenora, NW Ontário (aq.livre)	12	6,3	24,0	0,6	1,1	18,7	2,07	0,59	4,8	1,54
Kenora, NW Ontário (ar.conf.)	6	6,9	59,2	0,7	0,8	22,1	3,04	1,05	11,9	4,94

## QUADRO 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS EM ROCHAS CRISTALINAS (FREEZE e CHERRY, 1979)

### ROCHAS SEDIMENTARES

A maioria das rochas sedimentares ou depósitos inconsolidados consistem numa mistura de minerais derivados de rochas ígneas, metamórficas ou outras rochas sedimentares, e podem variar de camada para camada de uma sequência sedimentar. Estas variações podem causar grandes diferenças na química da água subterrânea de uma camada para outra ou de uma região para outra.

No Quadro 3, está ilustrada, segundo FREEZE e CHERRY (1979), a evolução química hipotética da água subterrânea, através de uma sequência sedimentar de quatro camadas: calcário, gipsita, arenito e folhelho.

Nos terrenos com gipsita, as águas são sulfatadas cálcicas; em terrenos sedimentares de origem marinha com argila, as águas são cloretadas sódicas com pouco cálcio e magnésio e podem conter flúor; em terrenos de origem continental com argilas, são bicarbonatadas cálcicas; em depósitos glaciais, variam muito porque esses depósitos possuem associação mineralógica muito variada, proveniente da erosão das camadas pré-existentes.

As rochas vulcânicas mostram uma aceitável relação entre o tipo de água e o tipo de rocha (CUSTÓDIO e LLAMAS, 1976).

O flúor pode ocorrer em quantidades anômalas em rochas vulcânicas básicas. Por outro lado, a alteração de minerais de cinzas vulcânicas pode ser também uma grande fonte de flúor.

### EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E A CIRCULAÇÃO DA ÁGUA

Quando a água subterrânea circula através do aquífero (zona saturada), há um aumento dos sólidos totais dissolvidos até à saturação dos diferentes íons. Esta afirmação foi verificada em diversas partes do mundo (FREEZE e CHERRY, 1979) e que as águas subterrâneas rasas, nas áreas de recarga, têm os STD menores que as águas profundas do mesmo aquífero e do que nas zonas de descarga.

Em primeira aproximação, entre os ânions, primeiro satura-se o íon  $\text{HCO}_3^-$ , inclusive desde a infiltração e depois o íon  $\text{SO}_4^{2-}$ . O íon cloreto não chega a saturar normalmente. Entre os cations, primeiro satura o íon cálcio e depois o magnésio e o sódio, que dificilmente fica totalmente saturado. Por este processo, a água pode ter uma composição muito diferente da rocha por onde circula, tanto maior quanto mais distante da área de infiltração.

Assim, a sequência aniônica normal seria:  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$  e a catiônica  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$



—  $\text{Na}^+$ . Esta sequência admite exceções. Muitas vezes os íons dominantes da água infiltrada não são o  $\text{HCO}_3^-$  e o  $\text{Ca}^{2+}$  e esta sequência pode começar num ponto mais avançado ou sofrer um retrocesso e depois seguir normalmente. Se o meio for fortemente redutor, pode ocorrer uma redução bacteriana do  $\text{SO}_4^{2-}$  muito mais rápida que sua dissolução. Se no aquífero aparece  $\text{CO}_2$ , seja pela redução dos sulfatos ou outra origem qualquer, o conteúdo em  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  pode aumentar de forma inesperada, mesmo sempre de forma limitada.

Quando aumenta a concentração dos sais, aumenta a força iônica e, portanto, as solubilidades aumentam ligeiramente e os íons, que antes estavam saturados, podem aumentar ligeiramente a sua concentração. Por outro lado, as trocas de bases podem alterar a evolução dos alcalinos e alcalinos terrosos.

A evolução iônica não pode ser usada para determinar a distância de área de recarga até a de descarga ou o tempo de circulação da água no aquífero, apesar da salinidade aumentar com a distância, desde a área de infiltração, e com a percolação das zonas superiores para as inferiores no aquífero, em função do tempo.

Normalmente, quando não existem quantidades anormais de sais de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , a evolução química  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$  ocorre gradualmente através de diferentes estágios, mesmo em pequenas distâncias, conforme pode ser esperado considerando-se as solubilidades dos íons isoladamente.

A evolução iônica e a tendência do aumento dos STD ao longo do caminho do fluxo da água subterrânea são informações que, quando usadas num contexto geoquímico rigoroso, podem fornecer importantes observações sobre a história do fluxo da água.

As modificações do caráter químico da água, além dos fatores já analisados, estão relacionadas aos fenômenos químicos que ocorrem quando ela entra em contato com os materiais sólidos do aquífero e a fatores biológicos. Os fenômenos principais são: precipitação, adsorção, redução do sulfato e outros.

### PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

O caráter químico das águas naturais pode ser modificado através da perda de alguns dos seus constituintes devido à precipitação de materiais, que se tornam insolúveis. Esta precipitação pode ocorrer, por exemplo, pela reação química de minerais dissolvidos e em solução com um íon que é dissolvido da rocha do aquífero, formando um novo componente insolúvel. Um exemplo é a precipitação do  $\text{CaF}_2$ , devido à reação do fluoreto da água com o cálcio derivado da rocha do aquífero.

A deposição de substâncias pode ser devido também a mudanças de temperatura ou pressão que afetam a solubilidade de certos constituintes da água. A precipitação do carbonato de cálcio da água pela diminuição do  $\text{CO}_2$  é um exemplo muito comum. A diminuição do  $\text{CO}_2$  pode ser resultado da redução da pressão, aumento da temperatura ou ambos. A deposição de sílica em fonte de água quente é também comum e está relacionada a mudanças de temperaturas e outros fatores.

O oxigênio livre causa a oxidação de certas substâncias dissolvidas na água. Um resultado comum dessa oxidação é a deposição do ferro, como óxido de ferro III hidratado, em águas que contêm o íon ferro em solução.

### ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção ocorre na superfície dos sólidos, através de forças físicas ou químicas. A quantidade de material que pode ser adsorvido é função da superfície de área do sólido mas é diferente para os diversos adsorventes e adsolutos.

As águas subterrâneas atravessam vários tipos de sólidos finos no aquífero que podem ter capacidade de adsorção. Convém salientar que a adsorção física tem pouca importância para a maioria dos componentes dissolvidos na água. Moléculas de água e substância dissolvidas, como gases e compostos orgânicos, não na forma iônica, provavelmente são os principais materiais adsorvidos por processos físicos.

Outro tipo de adsorção é o que ocorre por forças químicas entre íons. A capacidade da adsorção química é resultado da insaturação da carga elétrica dos minerais da rocha. A mais importante troca de material ocorre num meio com excesso de carga negativa, de certas áreas de um cristal, que atrai os íons positivos da solução. Os cations divalentes são normalmente, mas nem sempre, adsorvidos mais firmemente que os monovalentes.

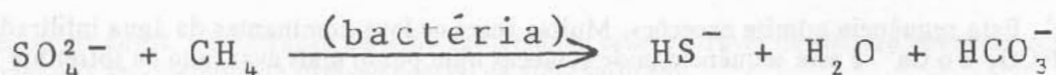
A maioria das adsorções iônicas ocorre com os cations, mas existem adsorções aniônicas, desde que exista um grande excesso de carga positiva no solo para reter os anions.

Os cations em solução na água e os íons adsorvidos por troca iônica, formam um sistema químico em equilíbrio, se o contato entre eles é bastante longo. Segundo HEM (1959), normalmente cálcio e magnésio da solução substituem o sódio adsorvido.

O processo de adsorção geralmente é uma reação rápida e sua velocidade depende do tipo de material do aquífero, qualidade da água e outros fatores. Quando a velocidade da reação não é muito grande (devido aos fatores citados), o aquífero tem granulação uniforme e a água tem movimento lento, pode ocorrer um bom equilíbrio químico.

### REDUÇÃO DO SULFATO

A redução do sulfato ocorre na presença de certos tipos de bactérias e pode ser escrita da seguinte maneira:



O pH e o poder de redução do ambiente determina a forma dos anions produzidos.

As águas com redução de sulfato podem conter algum  $\text{H}_2\text{S}$  a não ser que as condições ambientais existentes permitam a fuga do gás ou a reação com metais, formando sulfato. Algumas dessas águas têm alto conteúdo de bicarbonato e às vezes  $\text{CO}_2$ , proveniente da redução do sulfato.

#### ÁREAS COSTEIRAS

Quando a água doce circula por sedimentos que anteriormente estavam em contato com água salgada, encontra os materiais argilosos com composição iônica em equilíbrio com os íons da água salgada. Neste caso, a água doce aumenta notavelmente o seu conteúdo em cloreto e em sódio e troca os seus alcalinos terrosos pelos alcalinos do terreno, ou seja, se abrandará. A água doce terá menos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  que o esperado para este tipo de água.

No caso em que a água salgada circula no aquífero, que anteriormente continha água doce, ocorrerá a cessão de íons alcalinos ao terreno. A água salgada aumentará a dureza e o índice de troca de bases. Neste caso, o que mais indica o estabelecimento do estado de intrusão, no entanto, é a rápida elevação do conteúdo do íon cloreto.

Por outro lado, o magnésio está presente na água do mar em maior quantidade que o cálcio. O alto valor ( $\approx 5$ ) da relação  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ , em alguns casos, pode ser considerado como indicador de intrusão marinha. Para água doce esta relação varia normalmente entre 0,2 e 1.

A determinação de elementos traços pode ser importante no controle da intrusão marinha. Os mais importantes são o iodo, boro e bromo. Estes elementos servem para distinguir se a salinização de água é por intrusão marinha ou por águas salgadas continentais.

A água do mar tem como característica interessante o seu baixo conteúdo em bicarbonato. A relação  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3^-$  é empregada também como um índice, cuja rápida elevação pode ser um sinal de intrusão marinha, uma vez que, as águas cloretadas provenientes da poluição humana e por irrigação são também muito carbonatadas.

O Quadro 4 tem as análises da água de um poço antes e depois de uma contaminação marinha em Los Angeles, U.S.A.

#### VARIAÇÕES TEMPORAIS

Normalmente, a composição química da água em um determinado ponto é praticamente constante. Isto é consequência da existência de um estado quase estacionário de evolução química, da lentidão de movimento da água e a mistura produzida por dispersão e difusão em um grande volume de água.

Algumas exceções podem existir decorrentes de várias causas. Em aquíferos cársticos, com rápida circulação, por exemplo, não existe tempo de homogeneizar a água de recarga e portanto, pode ocorrer variações na composição da mesma. Em poços próximos a zonas de recarga, pode existir modificação na composição química devido a variações estacionais da qualidade da chuva infiltrada.

Esta variação pode ocorrer depois de dias ou vários anos.

Em poços situados em zonas de intrusão marinha, pode existir importantes variações da qualidade química da água.

Convém salientar que os poços alteram o regime de fluxo do aquífero e pode induzir a recargas de água superficial ou de outros aquíferos. À medida que se produz alteração do fluxo no aquífero, vai ocorrendo uma evolução na composição química. Se o poço funciona em regime intermitente (alguns meses do ano) a sua influência no fluxo será variável e, portanto, pode introduzir flutuações na composição.

Vários outros casos podem produzir flutuações na composição química, tais como: poço captando diferentes aquíferos, poços malcimentados, variação no regime de bombeamento, etc...

Quanto às variações laterais, elas são geralmente devidas a mudanças nas condições de recarga, a exploração, descontinuidade geológica, misturas de águas de diferentes origens.

As variações verticais podem ter as mesmas origens das laterais mas as causas mais frequentes são as variações verticais de permeabilidade (estratificação geológica, diminuição de permeabilidade com a profundidade, passagem de uma formação a outra, etc.). Por outro lado, o tempo de permanência da água no terreno ao aumentar a profundidade, que vai acompanhando um aumento na pressão e temperatura do ambiente, o que favorece uma maior mineralização.

É frequente que em aquíferos potentes e homogêneos a salinidade aumentar com a profundidade.

#### MODIFICAÇÕES ANTRÓPICAS

As principais fontes antrópicas que causam modificações na água subterrânea são: a poluição do ar, rios, lagoas, etc... e a irrigação.

Do ponto de vista de quantidades envolvidas, a irrigação é, provavelmente, o principal agente modificador da composição química da água subterrânea. A salinidade da água infiltrada depende da salinidade inicial da água da irrigação, do método de irrigação, do clima, etc... A criação de um

	JANEIRO		ABRIL	
	ppm	epm	ppm	epm
Sílica			20	
Ferro dissolvido			0,97	
Cálcio	27	1,35	438	21,86
Magnésio	11	0,90	418	34,38
Sódio	82	3,57	1,855	81,10
Potássio	-	-	56	1,43
Bicarbonato	235	3,85	193	3,16
Sulfato	40	0,83	565	11,76
Cloreto	40	1,13	4,410	124,38
Nitrato	-	-	1,8	0,03
Sólidos dissolvidos	318		8,200	
Dureza CaCO <sub>3</sub>	113		2,810	

QUADRO 4 - ANÁLISES MOSTRANDO OS EFEITOS DE CONTAMINAÇÃO DE UMA INTRUSÃO MARINHA. (HEM, 1959)

manto vegetal no solo pode aumentar a pressão parcial do CO<sub>2</sub> no terreno com o conseqüente aumento da agressividade da água. Os fertilizantes e corretivos de solos usados na irrigação também tendem a provocar mudanças na qualidade da água subterrânea. A concentração de nitrato é consideravelmente aumentada em algumas áreas, devido a atividades agrícolas.

Se na zona de irrigação utiliza-se a água freática subjacente, ocorre em ciclo; extração — evaporação — concentração — infiltração — extração e a água vai concentrando em sais. Assim, podem-se formar zonas com águas de elevada salinidade, com altas durezas e elevados conteúdos de cloretos e sulfatos.

A poluição é outro agente modificador de qualidade da água. Aterros com lixo, poluição industrial dos rios, poluição atmosférica com gases de enxofre, CO<sub>2</sub>, nitrogênio e outros são alguns exemplos de fontes de elementos químicos que podem modificar a qualidade da água de infiltração, que vai alimentar o aquífero.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. BOUWER, H. — 1978 — *Groundwater hydrology*. McGraw Hill Book Co., New York, 1ª ed. 480 p.
02. CASTANY, G. — 1975 — *Prospección y explotación de las aguas subterráneas*. Tradução em espanhol. Ediciones Omega S.A., Barcelona, 1ª ed. p. 236-289.
03. CRUZ, W. B. & MELO, F. A. F. — 1968 — *Estudo geoquímico preliminar das águas subterráneas no nordeste do Brasil*. SUDENE, Recife, série: Brasil. SUDENE, hidrogeologia, 19.
04. CRUZ, W. V.; SILVA, A. B.; JARDIM, F. G.; PEIXOTO, C. A. M. — 1978 — Idade das águas subterráneas no aquífero Beberibe na região costeira de Olinda-Goiana. *Revista Brasileira de Geociências*, 8(29):103-112, junho.
05. CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M. R. — 1976 — *Hidrologia subterrânea*. Ediciones Omega S/A, Barcelona, vol. II, 1ª ed. p. 1019-1095.
06. CUSTÓDIO, E.; CRUZ, W. B.; SILVA, A. B.; JARDIM, F. G.; PEIXOTO, C. A. M. — 1977 — Estudos sobre as possibilidades de intrusão marinha no aquífero Beberibe, região costeira de Olinda-Goiana, Pernambuco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7(3):239-255, setembro.
07. CUSTÓDIO, E.; CRUZ, W. B.; SILVA, A. B.; JARDIM, F. G.; PEIXOTO, C. A. M. — 1981 — Caracterização química do fluxo de água subterrânea na região costeira de Olinda-Goiana, Pernambuco. *Revista Águas Subterráneas*, 3:45-68, dezembro.

08. DAVIS, S. N. & DE Wiest, R. J. M. — 1966 — *Hydrology*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1ª ed.: 463 p.
09. ERNST, W. — 1970 — *Geochemical facies analysis*. Elsevier Pub. Co., Amesterdan, 1ª ed. 152 p.
10. FETTER Jr., C. W. — 1980 — *Applied hydrology*. Merriell Pub. Co., Columbus, USA, 1ª ed. p. 306-370.
11. FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. — 1979 — *Groundwater*. Prentice-Hall Inc. New Jersey, 1ª ed. p. 237-302.
12. FRIED, J. J. — 1975 — *Groundwater pollution*. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1ª ed. 330 p.
13. HEM, J. D. — 1959 — Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *Geological survey water*, Washington, USA [Supply paper, 1473]
14. KITANO, Y. — 1975 — *Geochemistry of water*. Pennsylvania Halsted Press, 1ª ed. 455 p.
15. LOGAN J. — 1965 — *Interpretação de análises químicas da água*. U. S. Agency for international development. Recife. Tradução de Araknea Martins de Lemos (brochura) 67 p.
16. SCHOELLER, H. — 1962 — *Les eaux souterraines*. Ed. Manson, Paris.
17. SCHOELLER, H. — 1963 — *Recherchés sur l'acquisition de la composition chimique de eaux souterraines*. Imp. E. Dranillard, Bordeaux, France. 231 p.
18. SILVA, A. B.; CUSTÓDIO E.; CRUZ, W. B. — 1962 — Hidrogeoquímica de um aquífero cárstico em Minas Gerais. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE GEOLOGIA, 5º, Buenos Aires. *Anais*, vol. I, p. 585-600.
19. STUMM, W. & MORGAN, J. J. — 1970 — *Aquatic chemistry*. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley Sons., New York, 1ª ed. 583 p.
20. UNESCO-WHO — 1978 — *Water quality survey*. A guide for the collection and interpretation of water quality data. UNESCO, Paris. 350 p.
21. WALTON, W. C. — 1970 — *Groundwater resource evaluation*. Mc.Graw Hill Book Co., New York, 1ª ed. p. 439-485.