



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS

ROSAHELENA REIS MORAIS SILVA

**PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS QUE CONTROLAM AS
CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DOS RESERVATÓRIOS POXIM,
JACARECICA II E RIBEIRA, SITUADOS NO ESTADO DE SERGIPE**

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2021

ROSAHELENA REIS MORAIS SILVA

**PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS QUE CONTROLAM AS
CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DOS RESERVATÓRIOS POXIM,
JACARECICA II E RIBEIRA, SITUADOS NO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Adnivia Santos Costa Monteiro

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2021

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586P Silva, Rosahelena Reis Morais.
Processos hidrogeoquímicos que controlam as características das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira, situados no Estado de Sergipe / Rosahelena Reis Morais Silva; orientador José do Patrocínio Hora Alves. – São Cristóvão, SE, 2021.
84 f.; il.

Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Água - Composição - Sergipe. 2. Reservatório. 3. Geologia. I. Alves, José do Patrocínio Hora, orient. II. Título.

CDU 556.114.7(813.7)

ROSAHELENA REIS MORAIS SILVA

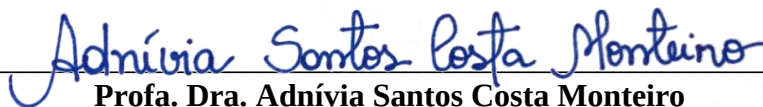
**PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS QUE CONTROLAM AS
CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DOS RESERVATÓRIOS POXIM, JACARECICA
II E RIBEIRA, SITUADOS NO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Recursos
Hídricos da Universidade Federal de Sergipe
como um dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Recursos Hídricos.



Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves

Orientador - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – UFS



Profa. Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro

Coorientadora - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – UFS



Prof. Dra. Maria Nogueira Marques

Programa de Pós-graduação em Saúde e Ambiente – UNIT



Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia

Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – UFS

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida;

A toda minha família pelo suporte e amor, especialmente a minha mãe Andréia pelo empenho, dedicação e incentivo durante minha existência, minha inspiração, palavras não são suficientes para expressar minha gratidão;

Ao professor Dr. José do Patrocínio Hora Alves pela orientação, oportunidade, ensinamentos, paciência, inspiração, confiança e cuidado;

A professora Dra. Adnivia Santos Costa Monteiro pela orientação, aprendizados, confiança, cuidado e atenção;

Aos professores membros do Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos pelo apoio e suporte durante o mestrado, em especial aos professores Dr. Inajá Francisco de Souza, Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia e Dr. André Quintão de Almeida;

Aos amigos membros do grupo de pesquisa “PHREEQC” pela receptividade inicial, amizade e pelos conhecimentos compartilhados e construídos no desenvolvimento das pesquisas;

Aos colegas de mestrado Karen Santos, Karina Neves, Jéssica Marcy e demais colegas pela parceria, amizade e ajuda;

A Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SERHMA) e ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas de Sergipe (ITPS) pelos dados referentes ao projeto “Monitoramento de Mananciais Superficiais e Reservatórios do Estado de Sergipe”, Convênio nº 001/2012 que foram utilizados nesse trabalho;

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado;

Ao CNPq: Esse trabalho é parte do projeto “Geoquímica dos processos que controlam a salinização dos reservatórios de Sergipe”, aprovado na Chamada MCTIC/CNPq Nº 28/2018, e conta com financiamento do CNPq;

Por fim, gratidão a todos que de forma direta ou indireta participaram da realização desse trabalho. Muito obrigada.

RESUMO

Nesse estudo foram investigados e identificados os processos geoquímicos que controlam a composição química das águas armazenadas nos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira, situados no Estado de Sergipe, através da análise hidrogeoquímica. Amostras de água superficial foram coletadas em oito campanhas de amostragem realizadas nos períodos seco e chuvoso dos anos de 2013 a 2019. Em cada amostra foram determinados os seguintes parâmetros: pH, temperatura, sólidos totais dissolvidos (STD), HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A análise hidrogeoquímica foi realizada com o uso do diagrama de Gibbs, diagrama triangular de Piper, razões iônicas e simulações com a modelagem inversa através do programa computacional PHREEQC. Resultados da abundância iônica mostraram a ordem decrescente de concentração $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ para o Poxim e $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ para os reservatórios Jacarecica II e Ribeira. Enquanto o domínio aniônico exibiu a ordem de $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ para os três reservatórios. As águas foram classificadas pelo digrama de Piper, como bicarbonatadas para o Poxim e cloretadas para o Jacarecica II e Ribeira. As amostras dos reservatórios se distribuíram no diagrama de Gibbs na região do intemperismo, indicando a interação água-rocha como principal processo responsável pelas características químicas. As razões iônicas sinalizaram como processos geoquímicos associados a composição iônica das águas, a dissolução do sal marinho, da calcita e intemperismo dos silicatos para o reservatório Poxim, dissolução do sal marinho, calcita, dolomita e intemperismo de silicatos para o reservatório Jacarecica II e dissolução do sal marinho, da calcita, dolomita, intemperismo de silicatos e a troca iônica para o reservatório Ribeira. A modelagem geoquímica inversa foi aplicada entre duas amostras de água selecionadas, considerando a variabilidade observada no conjunto de dados das amostras coletadas para cada reservatório. No reservatório Poxim os processos geoquímicos envolvidos na mudança de composição entre as amostras coletadas em janeiro/2015 e junho/2018 foram a dissolução da halita associada ao sal marinho, calcita, troca iônica direta e intemperismo da biotita. No reservatório Jacarecica II contribuíram para a variação das concentrações entre as amostras coletadas em janeiro/2014 e janeiro 2015, a dissolução da halita associada ao sal marinho, calcita, dolomita, o intemperismo do K-feldspato e biotita e o processo de troca iônica direta. Enquanto no reservatório Ribeira os processos geoquímicos envolvidos na alteração da composição entre as amostras coletadas em agosto/2017 e junho/2014 foram a dissolução da halita associada ao sal marinho, dolomita, gipsita, intemperismo da biotita e troca iônica reversa. Foi detectado além do processo natural de intemperismo, a contribuição da atividade de irrigação para a composição iônica das águas dos reservatórios Jacarecica II e Ribeira. Por isso, recomenda-se um manejo mais adequado das áreas de agricultura irrigada, no intuito de reduzir a velocidade de salinização dos reservatórios.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica, Intemperismo, PHREEQC, Gibbs, Razões iônicas.

ABSTRACT

In this study, the geochemical processes that control the chemical composition of the water stored in the Poxim, Jacarecica II and Ribeira reservoirs, located in the State of Sergipe, were investigated and identified. Surface water samples were collected in eight sampling campaigns carried out in the dry and rainy periods of the years 2013 to 2019. In each sample, data were determined the following parameters: pH, temperature, total dissolved solids (STD), HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . The hydrogeochemical analysis was performed using the Gibbs diagram, Piper triangular diagram, ionic ratios and simulations with the inverse modeling using the PHREEQC computer program. The ionic abundance showed the order of concentration $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ for Poxim and $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ para os reservatórios Jacarecica II e Ribeira. Enquanto o domínio aniônico variou de $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ for the Jacarecica II and Ribeira reservoirs. While the anionic domain exhibited the order of $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ for the three reservoirs. The waters were classified by the Piper diagram, as bicarbonated for Poxim and chlorinated for Jacarecica II and Ribeira. The reservoir samples were distributed in the Gibbs diagram in the weathering region, indicating the water-rock interaction as the main process responsible for the chemical characteristics. The ionic ratios signaled as geochemical processes associated with the ionic composition of the waters, the dissolution of sea salt, calcite and silicate weathering for the Poxim reservoir, dissolution of sea salt, calcite, dolomite and silicate weathering for the Jacarecica II reservoir and dissolution from sea salt, calcite, dolomite, silicate weathering and ion exchange to the Ribeira reservoir. Inverse geochemical modeling was applied between two selected water samples, considering the variability observed in the dataset of samples collected for each reservoir. In the Poxim reservoir, the geochemical processes involved in the change in composition between the samples collected in January/2015 and June/2018 were the dissolution of halite associated with sea salt, calcite, direct ion exchange and biotite weathering. In the Jacarecica II reservoir, the dissolution of halite associated with sea salt, calcite, dolomite, the weathering of K-feldspar and biotite and the direct ion exchange process contributed to the variation of concentrations between the samples collected in January/2014 and January 2015. . While in the Ribeira reservoir, the geochemical processes involved in the alteration of the composition between the samples collected in August/2017 and June/2014 were the dissolution of halite associated with sea salt, dolomite, gypsum, biotite weathering and reverse ion exchange. In addition to the natural weathering process, the contribution of irrigation activity to the ionic composition of the waters of the Jacarecica II and Ribeira reservoirs was detected. For this reason, a more adequate management of irrigated agriculture areas is recommended, to reduce the speed of salinization of the reservoirs.

Keywords: Hydrogeochemistry, Rock Weathering, PHREEQC, Gibbs, Ionic ratios.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Gibbs.....	9
Figura 2 – Série convergente de Goldich	12
Figura 3 – Mapa de localização dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	27
Figura 4 – Precipitação mensal (mm) entre 2013 e 2019 para Aracaju-SE	28
Figura 5 – Precipitação mensal (mm) entre 2013 e 2018 para Malhador- SE.....	29
Figura 6 – Precipitação mensal (mm) entre 2013 e 2018 para Itabaiana- SE	31
Figura 7 – Tipos de rocha que predominam na região dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	32
Figura 8 – Detalhe das formações geológicas nas áreas de contribuição dos reservatórios.....	33
Figura 9 – Tipos de solo que predominam na região dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	35
Figura 10 – Diagrama triangular de Piper	39
Figura 11 – Diagrama de processos para a modelagem inversa no PHREEQC	41
Figura 12 – Localização das amostras dos reservatórios no plano formado pelas duas primeiras componentes principais	46
Figura 13 – Classificação pelo diagrama de Piper das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	47
Figura 14 – Diagrama de Gibbs em função das razões aniônicas com a distribuição das amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	49
Figura 15 – Diagrama de Gibbs em função das razões catiônicas com a distribuição das amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	50
Figura 16 – Relação do HCO_3^- com o Ca^{2+} para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	51
Figura 17 – Razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	52
Figura 18 – Relação do SO_4^{2-} com o Ca^{2+} para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	53
Figura 19 – Relação do Na^+ versus Cl^- para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	54

Figura 20 – Relação do $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ com o $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$ para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	55
Figura 21 – Relação do $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ com o Total de Cátions para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	56
Figura 22 – Relação do $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ com o Total de Cátions para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	57
Figura 23 – Relação do HCO_3^- com Σ Cátions – Cl^- para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.....	59
Figura 24 – Diagramas dos Índices de Saturação (IS) versus Cl^- : (a) IS (calcita), (b) IS (dolomita), (c) IS (gipsita), e (d) IS (halita)	60
Figura 25 – Variação das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Poxim usadas na modelagem inversa	63
Figura 26 – Variação das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Jacarecica II usadas na modelagem inversa.....	64
Figura 27 – Variação das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Ribeira, usadas na modelagem inversa.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fases hidrogeoquímicas e suas reações de intemperismo químico	16
Tabela 2 – Metodologia analítica usada na análise das amostras de água	37
Tabela 3 – Composição química das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira.	42
Tabela 4 – Pesos dos parâmetros experimentais para as duas primeiras componentes principais	42
Tabela 5 – Resultados da transferência de massa entre as amostras do reservatório Poxim usadas na modelagem inversa (valor positivo indica dissolução e valor negativo precipitação)	63
Tabela 6 – Resultados da transferência de massa entre as amostras do reservatório Jacarecica II usadas na modelagem inversa. (Valor positivo indica dissolução e valor negativo precipitação)	64
Tabela 7 – Resultados da transferência de massa, entre as amostras do reservatório Ribeira usadas na modelagem inversa (valor positivo indica dissolução e valor negativo precipitação)	65

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA – American Public Health Association;

CE – Condutividade elétrica;

COHIDRO – Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação de Sergipe;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;

DESO – Companhia de Saneamento de Sergipe;

EMDAGRO – Empresa de Desenvolvimento Agropecuário de Sergipe;

FUNCEME – Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;

IS – Índice de Saturação;

ITPS – Instituto Tecnológico e de Pesquisas de Sergipe;

MST – Movimento dos Trabalhadores sem Terra;

SEHRMA – Superintendência Especial de Recursos Hídricos e Meio Ambiente de Sergipe;

STD – Sólidos Totais Dissolvidos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
2	OBJETIVOS	7
2.1	OBJETIVO GERAL	7
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3	REFERENCIAL TEÓRICO	8
3.1	HIDROGEOQUÍMICA	8
3.1.1	Efeitos da interação água e rocha na composição das águas	11
3.2	MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA	16
3.2.1	<i>Software</i> PHREEQC e a modelagem inversa	17
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	ÁREA DE ESTUDO	27
4.1.1	Reservatório Poxim.....	28
4.1.2	Reservatório Jacarecica II	29
4.1.3	Reservatório Ribeira	30
4.1.4	Geologia e Solos	32
4.2	COLETA DAS AMOSTRAS	36
4.3	ANÁLISES HIDROQUÍMICAS	36
4.4	TRATAMENTO DOS DADOS	38
4.4.1	Análise de Componentes Principais.....	38
4.4.2	Diagrama de Piper	38
4.4.3	Modelagem hidrogeoquímica (PHREEQC)	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS	42
5.2	PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS	48
5.2.1	Diagrama de Gibbs.....	48
5.2.2	Razões iônicas.....	50
5.3	MODELAGEM GEOQUÍMICA INVERSA	59
5.3.1	Índices de saturação mineral para os reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	59
5.3.2	Transferências molares para os reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira	61
6	CONCLUSÕES	67
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para diversas atividades humanas, como abastecimento humano, agricultura, indústria, turismo, dentre outros. Com o crescimento populacional e o desenvolvimento urbano há uma maior demanda sobre os recursos hídricos, ao passo que a oferta também é impactada pela contaminação decorrente de atividades antrópicas. O desequilíbrio entre oferta e demanda observado em diversos países (HELLEGERS; IMMERZEEL; DROOGERS, 2013; MITRICĂ *et al.*, 2017) tem suscitado o estudo sobre qualidade das águas, uma vez que a identificação dos fatores responsáveis pelas alterações em sua composição é indispensável para a gestão eficiente dos recursos hídricos (VAN VLIET; FLÖRKE; WADA, 2017).

A qualidade das águas é dada em função de parâmetros físicos, químicos e biológicos (GARCIA *et al.*, 2014; VON SPERLING, 2005; MERTEN; MINELLA, 2002). Isto ocorre porque a água em todo o seu ciclo hidrológico, desde a precipitação, escoamento, até a evaporação, participa de reações químicas. Na precipitação há uma interação com a atmosfera, depois a água flui de um espaço a outro entrando em contato com o solo, a rocha, o meio biótico até ao retornar a atmosfera, através da evaporação, concentrando os sais presentes no corpo hídrico (BARZEGAR *et al.*, 2018; DREVER, 1997). Desse modo, a qualidade química das águas está relacionada a geologia local, cobertura do solo, clima, distância do oceano, entre outros fatores (CHAPMAN, 1996).

A qualidade química das águas que abastecem os reservatórios de barragens superficiais também é influenciada por processos hidrogeoquímicos. Os reservatórios são obras hidráulicas formadas pelo barramento de cursos d'água e tem o objetivo de regularizar vazões, ou seja, reservar água nos períodos chuvosos para utilizar nos períodos secos (LANNA, 1993; KIM; LEE; KIM, 2011). A construção de barragens pode atender a diversos usos da água, como produção de energia elétrica, abastecimento humano, irrigação, aquicultura, dessedentação animal, dentre outros. Logo, a qualidade das águas dos reservatórios é um fator crucial para propiciar o uso a qual o reservatório foi construído.

O próprio regime hídrico dos reservatórios tem influência sobre a qualidade das águas naturais. Os reservatórios são considerados como um sistema intermediário entre os rios e os lagos, percorrendo o reservatório no sentido montante jusante, há uma transição de ambientes

lóticos para ambientes lênticos. Essa mudança causa impactos no ecossistema aquático, muitas vezes negativo, alterando a qualidade das águas à montante e à jusante do barramento (TUNDISI; TUNDISI 2008; LIMA, 2015). Os impactos negativos transcorrem da alteração do regime hidrológico, podendo afetar o meio ambiente, a biodiversidade, a configuração morfológica e ao desenvolvimento humano (ZHANG *et al.*, 2016).

Um dos problemas recorrentes relacionados a qualidade das águas em reservatórios é o processo de salinização, especialmente no nordeste brasileiro (ARAÚJO NETO *et al.*, 2014; ALENCAR *et al.*, 2019; SILVA; 2020). De acordo com Payen *et al.* (2016), a causa da salinização pode ser natural (pela mobilização de sais presentes no ambiente) ou antrópica. Gibbs (1970) elenca a precipitação, o intemperismo e evaporação como os principais mecanismos naturais que contribuem para o grau de mineralização das águas. Dentre os fatores antrópicos, a agricultura tem sido reconhecida como uma das principais causas de salinização em corpos hídricos pelo escoamento superficial (ESTÉVEZ *et al.*, 2018; MERCHÁN *et al.*, 2020).

As bacias hidrográficas do Rio Sergipe e Rio Vaza Barris têm grande importância hídrica para abastecimento humano e irrigação no estado de Sergipe. Dentre as barragens existentes, cabe destacar o reservatório Ribeira com capacidade de acumulação de 16,5 milhões de metros cúbicos promovendo os usos de irrigação, abastecimento humano e piscicultura (SANTOS, 2017). O reservatório Jacarecica II com capacidade de acumulação de 30,39 milhões de metros cúbicos atendendo as demandas de irrigação, abastecimento humano e aquicultura (SEMARH, 2011). Um terceiro destaque cabe a barragem Poxim de construção mais recente, 2013, com capacidade de acumulação de 32 milhões de metros cúbicos de água para o abastecimento da capital Aracaju e região metropolitana para os próximos trinta anos (NEVES *et al.*, 2015).

Nesse contexto, é relevante a elaboração de pesquisas para compreender a origem da composição química das águas e auxiliar a tomada de decisão dos gestores públicos, dispondo de estudos que avaliem os aspectos geoquímicos das águas superficiais dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira situados no estado de Sergipe. Para tanto, foram aplicadas razões iônicas e modelagem hidrogeoquímica inversa através do PHREEQC aos dados hidroquímicos visando compreender a evolução geoquímica responsável pela composição atual das águas desses reservatórios.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar os processos geoquímicos que controlam a composição química das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira, situados no estado de Sergipe.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar os mecanismos que controlam a composição química das águas dos reservatórios através do diagrama de Gibbs;
- Classificar as águas dos reservatórios com base na composição iônica, usando o Diagrama de Piper;
- Utilizar as razões iônicas para reconhecer os processos geoquímicos envolvidos na qualidade da água dos reservatórios;
- Realizar a modelagem geoquímica utilizando o software PHREEQC, para deduzir os processos que controlam as características química das águas;
- Calcular os índices de saturação usando o PHREEQC, para determinar o comportamento das fases minerais;
- Assinalar os fatores, naturais e antrópicos, que contribuíram para a composição química das águas dos reservatórios, visando sugerir ações para uma gestão mais eficiente e sustentável dos reservatórios.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 HIDROGEOQUÍMICA

Kovalevsky *et al.* (2004) define a geoquímica da água, também chamada de hidrogeoquímica, como uma ciência interdisciplinar que relaciona a qualidade das águas subterrâneas a vários processos e reações que ocorrem em aquíferos. Sendo, portanto, um estudo dos processos hidrológicos e geológicos que controlam a composição química das águas subterrâneas. No entanto, este conceito pode ser ampliando para as águas superficiais, uma vez que a composição destas também é amplamente controlada pela reação da água com as rochas e minerais (BUCHER; STOBBER, 2002).

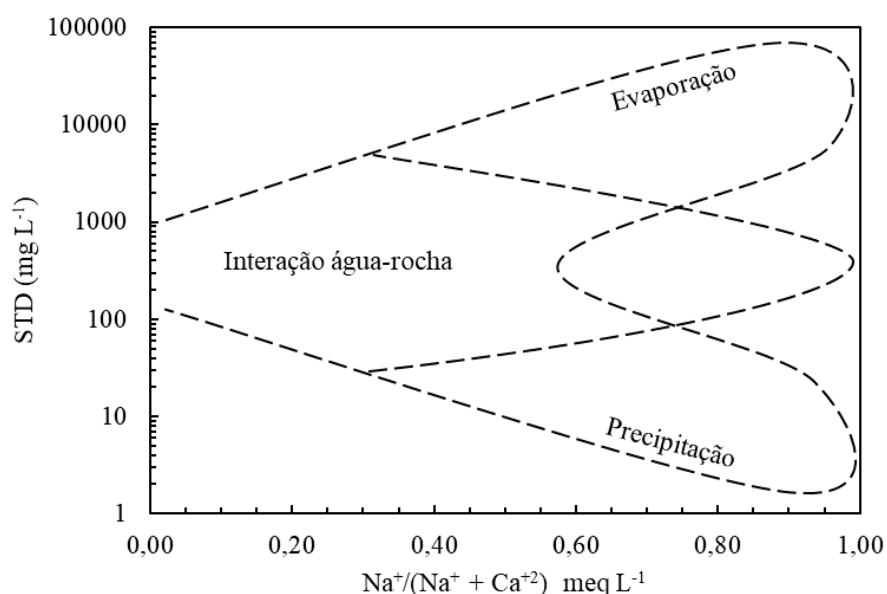
Segundo Merkel, Planer-Friedrich e Nordstrom (2012), a composição hidrogeoquímica de águas superficiais e subterrâneas é resultado das interações das diversas espécies nas fases aquosa (água), gasosa (ar) e sólida (minerais), somado ao transporte e a processos de degradação. Essas interações que definem a qualidade da água estão altamente relacionadas ao meio físico (geologia, solo, condições climáticas, distância do oceano). Portanto, o estudo hidrogeoquímico utiliza os conceitos da química no intuito de compreender a redistribuição dos elementos e compostos, resultantes de processos naturais e antropogênicos (NORDSTROM; CAMPBELL, 2014).

Ressalta-se na hidrogeoquímica, a contribuição do artigo de Gibbs intitulado “Os mecanismos que controlam a química da água no mundo”, no qual o autor sugeriu que existem três mecanismos preponderantes responsáveis pela química das águas. Através de dados analíticos para águas superficiais (lagos, rios e oceanos) de diversas partes do globo terrestre, foram identificados a precipitação, o intemperismo das rochas e a evaporação-cristalização como processos significativos para composição química dessas águas (GIBBS, 1970).

O diagrama formulado pelo autor é amplamente utilizado nos estudos hidrogeoquímicos, como em um junho de 2017 que o artigo foi citado mais de 720 vezes (MARANDI; SHAND, 2018). A contribuição do artigo é a formulação de um diagrama simples para identificação do principal mecanismo responsável pela composição das águas (Figura 1). O diagrama possui em seu eixo y a concentração do total de sais dissolvidos em escala

logarítmica, enquanto o eixo x possui a razão da concentração de $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ ou $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$. A plotagem dos dados define a área de dominância a qual aquelas águas pertencem. O gráfico possui as áreas de dominância em formato de *boomerang*, sendo a área superior direita relativa ao domínio da evaporação, a área inferior direita relativa à precipitação e a área mediana à esquerda relativa ao domínio da rocha.

Figura 1 – Diagrama de Gibbs



Fonte: Adaptado de GIBBS, 1970.

Nos estudos hidrogeoquímicos, em conjunto com o diagrama de Gibbs, as razões iônicas, os índices de saturação e as transferências molares são frequentemente utilizados para identificar a evolução química das águas (MORÀN-RAMIREZ *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020). Isto porque, as razões iônicas fornecem pistas críticas para explicar diferentes processos, a modelagem através dos índices de saturação especifica a precipitação e a dissolução mineral e as transferências molares determinam as reações de modo quantitativo com base em dados observados (ZHANG *et al.* 2018, BARZEGAR *et al.*, 2018).

O estudo desenvolvido por Barzegar *et al.* (2018) foi aplicado a planície de Khoy no noroeste do Iran, com o intuito de decifrar os principais processos e fatores de degradação das águas subterrâneas na região. Com o auxílio do diagrama de Gibbs, foram observadas águas do domínio do intemperismo, assim investigou-se através das razões iônicas e da modelagem

hidrogeoquímica inversa os minerais responsáveis pela composição das águas. Como resultado, indicou-se que a salinidade teve como uma das principais interferências o intemperismo (especialmente halita e gipsita), enquanto a evaporação e atividade antrópica tiveram efeitos mais suaves para a qualidade das águas.

O estudo de Zhang *et al.* (2018) foi aplicado não apenas para águas subterrâneas, mas para o sistema hídrico (águas subterrâneas, superficiais e termais) em uma região do Sudoeste da China. As amostras do sistema hídrico quando plotadas no digrama de Gibbs também indicavam o domínio rochoso como principal mecanismo. Através da investigação hidrogeoquímica utilizando as razões iônicas e a modelagem geoquímica, foram identificados a dissolução dos minerais carbonáticos e silicatados como as reações controladoras da composição química das águas.

Em algumas regiões, a evolução dos processos do intemperismo é responsável pela salinização das águas. O estudo realizado por Merchán *et al.* (2015) observou a salinização de águas subterrâneas e superficiais através de processos naturais na bacia de Lerma, na Espanha. Pouca interferência antrópica foi observada nas amostras de água, tendo maior impacto do intemperismo na composição das águas. A dissolução de halita e gipsita foram os principais processos responsáveis pelo aumento da salinidade e consequentemente diminuição da qualidade da água na bacia hidrográfica. Assim, a hipótese de que a salinização na região não estava correlacionada a poluição foi confirmada através da modelagem inversa e das razões iônicas.

Observa-se nos estudos recentes (MERCHÁN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018, BARZEGAR *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2020) a utilização das razões iônicas e da modelagem hidrogeoquímica inversa como formas eficientes de restringir os processos geoquímicos em águas superficiais e subterrâneas a partir de análises físico-químicas. Nesta conjuntura, os estudos hidrogeoquímicos tem grande relevância para a compreensão dos processos geoquímicos nos sistemas hídricos, como também indicar eventuais fatores antrópicos responsáveis pela contaminação em estudos ambientais.

3.1.1 Efeitos da interação água e rocha na composição das águas

As características inerentes a água a tornam um solvente para muitos sais e alguns tipos de matéria orgânica. A constante dielétrica elevada, além da tendência a combinação com íons para formar hidratados são características da água que explicam sua eficiência na dissolução de sais (FREEZE; CHERRY, 1979). Carpenter *et al.* (2011) acrescenta que a capacidade dos ecossistemas aquáticos em transformar ou reter solutos adicionados é uma função das entradas, hidrologia e processos biogeoquímicos.

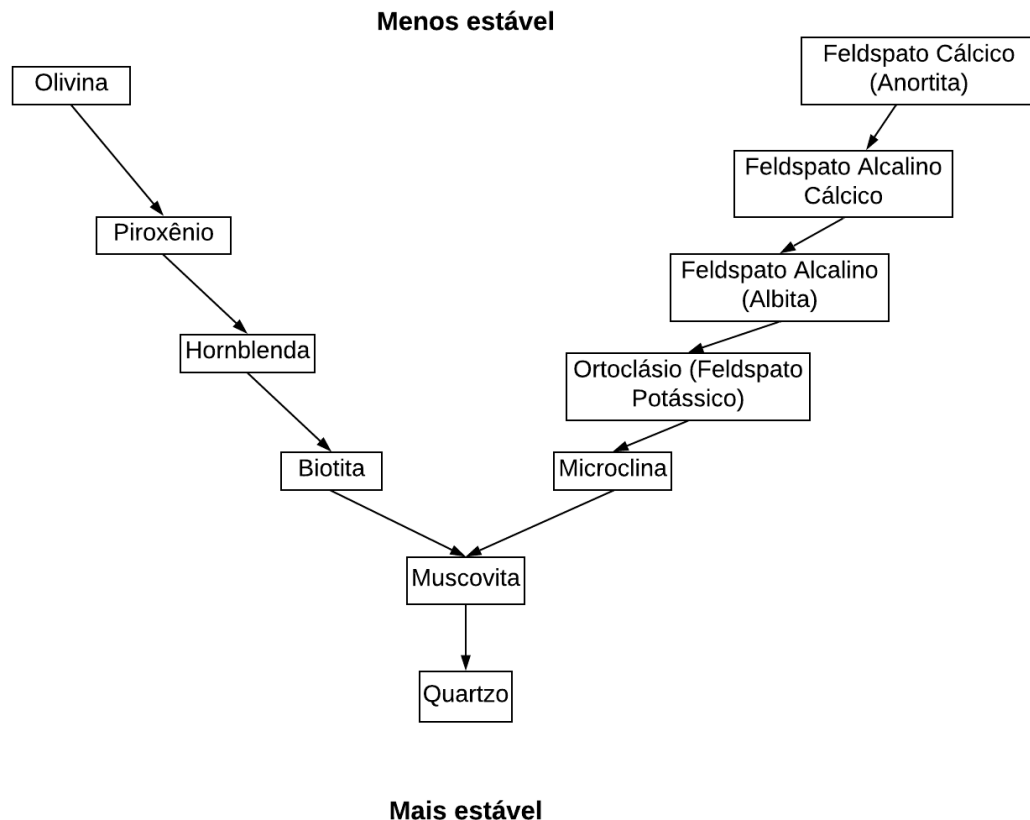
A água precipitada na superfície terrestre não é composta apenas por moléculas de água, e sim por uma ampla variedade de substâncias dissolvidas provenientes de atividades atmosféricas. Após a precipitação, o contato entre água com minerais dissolvidos e a rocha na superfície da Terra faz com que a água adquira mais solutos provindos da dissolução total ou parcial de minerais (DREVER, 1997). Deste modo, os sais dissolvidos nas águas superficiais são relativos à composição mineral encontrada na bacia hidrográfica. Pois, cada domínio rochoso conduz a decomposição de minerais característicos das rochas as quais as regiões são formadas (GIBBS, 1970).

O processo geológico de desintegração das rochas é denominado intemperismo. Este processo produz os solos e os compostos dissolvidos transportados pela água na forma de íons em solução. A taxa de alteração das rochas varia com a situação climática e a resistência dos minerais ao intemperismo. Esta propriedade dos minerais denominada estabilidade química varia de mineral para mineral, na presença da água e em uma dada temperatura na superfície terrestre, conforme exibido na Figura 2 (CARROLL, 1970; PRESS *et al.*, 2006; GOLDICH, 1938).

A degradação das rochas ocorre através de dois modos: o intemperismo químico, quando os minerais das rochas são alterados ou dissolvidos e o intemperismo físico, quando a rocha é fragmentada por mecanismos que não alteram a sua composição química (CARROLL, 1970). A Figura 2, chamada de série de Goldich, mostra que minerais como quartzo e moscovita são mais estáveis para as condições ambientais da superfície da Terra e, portanto, os agentes do intemperismo ao atuarem sobre estes minerais resultarão na redução do seu tamanho, apenas. Enquanto o Feldspato é um mineral estável para as condições encontradas nas profundidades

da crosta terrestre e instável para as condições de superfície (baixas temperaturas e abundância de água), tornando-o susceptível à transformação química (PRESS *et al.*, 2006).

Figura 2 – Série convergente de Goldich



Fonte: Adaptado de Goldich (1938) e Carroll (1970).

O processo denominado intemperismo físico ocorre quando as rochas são quebradas em fragmentos com pouca ou nenhuma alteração na composição química da rocha originária. Cabe ressaltar que este tipo de intemperismo ocorre com mais intensidade, em relação ao químico, apenas em ambientes com climas extremos (muito frios, secos ou muito quentes) para que haja divisão e fratura. Porém, em climas úmidos o processo de desintegração mecânica é acompanhada do intemperismo químico (CARROLL, 1970).

O processo geológico de maior interesse para a hidrogeoquímica é o intemperismo químico, uma vez que este processo origina os íons dissolvidos que alteram a composição da água. Krauskopf (1972), elucida que em um ponto de vista diferente o intemperismo pode ser

descrito como uma aproximação a um estado de equilíbrio de um sistema envolvendo rocha, ar e água. De acordo com o mesmo autor, a decomposição química das rochas pode ocorrer devido a quatro processos inorgânicos:

- (a) Hidratação: processo em que a água é incorporada a estrutura de um mineral, em certos casos gera um novo mineral com características distintas. Como exemplo tem-se a transformação da anidrita (CaSO_4) em gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- (b) Carbonatação: processo de dissolução no qual os carbonatos são objeto do ataque químico de ácidos, especialmente ácido carbônico. Neste processo, ressalta-se que a dolomita é um pouco menos solúvel que a calcita e, portanto, possui uma dissolução mais lenta.
- (c) Oxidação: reação na qual um elemento químico perde elétrons e seu número de oxidação aumenta. Todos os compostos que contêm ferro são passíveis de oxidação quando expostos a ambientes oxidativos. Os compostos constituídos por ferro após uma exposição prolongada ao ar são oxidados de Fe^{+2} para Fe^{+3} . Além do ferro, enxofre e manganês são outros elementos abundantes em rochas comuns na quais a oxidação é um processo importante do intemperismo.
- (d) Hidrólise: a solubilização em água dos silicatos se dá pelo processo de hidrólise, na qual a molécula de água interage com o grupo silicato para formar um ácido fraco (ácido silícico).

Além da dissolução das rochas, processo descrito anteriormente, as alterações na composição química da água são caracterizadas pela precipitação das substâncias dissolvidas. Durante os processos de dissolução e precipitação, os sais mais importantes e encontrados nas águas naturais são: CaCO_3 (calcita), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (dolomita), MgCO_3 (magnesita), NaCl , (halita), anidrita (CaSO_4) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Consequentemente, os íons preponderantes em águas naturais são: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- (FENZL, 1986; DREVER, 1997).

O sódio é um dos elementos mais abundantes na superfície da Terra e é altamente solúvel, o que explica a presença de íons de sódio em todas as águas naturais. As concentrações deste elemento observadas nas águas variam em relação as condições geológicas locais, descargas de águas residuárias e uso de sal para estradas em locais com precipitação em forma de gelo. As águas superficiais possuem concentrações de sódio abaixo de 50 mg L^{-1} , até mesmo para aquelas que recebem efluentes domésticos (CHAPMAN, 1996). A origem natural dos íons de sódio na água são intemperismo dos minerais feldspatos plagioclásios, feldspatóides

(nefelina e sodalita), anfibólios e piroxênios e halita (SANTOS, 2008; FENZL, 1986; BARZEGAR *et al.*, 2018).

O potássio apesar de pertencer, junto ao sódio, ao grupo químico dos metais alcalinos, em relação a solubilidade possui comportamento distinto do sódio, e possui um tempo de residência muito menor (FYFE, 1981). Este elemento, é o sexto colocado em relação aos metais na escala de abundância nas rochas ígneas. Os minerais-fonte do íon potássio são feldspatos potássicos, micas, e leucitas em rochas ígneas e metamórficas. Também ocorre altas concentrações de potássio em minerais de carnalita e silvinita em evaporitos (SANTOS, 2008).

As rochas que contém potássio são relativamente resistentes às intemperes, logo este íon é encontrado em concentrações baixas. As concentrações do íon potássio geralmente não excedem a 10 mg L^{-1} em águas naturais (CHAPMAN, 1996). Ademais, o potássio tem participação intensa em processos de troca iônica, tem facilidade em ser adsorvido por minerais de argila e sais de potássio são requeridos pelos vegetais, o que colabora para sua baixa concentração nas águas (SANTOS, 2008). Concentrações elevadas de potássio, na ordem de grandeza de 100 e 25.000 mg L^{-1} podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente (CETESB, 2009).

O cálcio é o íon mais abundante na composição da maioria das águas naturais superficiais. Os sais de cálcio têm moderada a elevada solubilidade, comumente precipitando como carbonato de cálcio (CaCO_3). Estes sais juntamente com o magnésio são responsáveis pela dureza da água. Os íons de cálcio presentes na água são oriundos da dissolução de rochas ricas em minerais de cálcio, especialmente os carbonatos e sulfatos. Assim, o cálcio está presente nos minerais de calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias, mas também no plagioclásio e apatita, em ambientes de rochas ígneas (SANTOS, 2008).

Existem fontes antrópicas de cálcio em águas superficiais, como processos industriais, assim como o tratamento de água e de efluentes domésticos. As concentrações de cálcio em águas naturais são normalmente menores que 15 mg L^{-1} . No entanto, águas em locais ricos em rochas carbonáticas, as concentrações podem variar entre 30 a 100 mg L^{-1} (CHAPMAN, 1996).

O magnésio somado ao cálcio é um dos principais responsáveis pela dureza da água e lhe confere gosto amargo. Os sais de magnésio, embora possuam características similares aos de cálcio, são mais solúveis e, portanto, mais difíceis de precipitar. A presença de magnésio em solução nas águas naturais decorre principalmente do intemperismo de rochas contendo minerais ferromagnesianos (como olivina, piroxênio e biotita) e do intemperismo de alguns minerais como a dolomita, em rochas carbonáticas. Em relação aos processos de origem

humana, embora o magnésio seja utilizado em processos industriais há relativamente pouca contribuição deste fator na qualidade das águas superficiais. Assim as concentrações em águas doces do íon magnésio variam de 1 a 100 mg L⁻¹ (SANTOS, 2008; CHAPMAN, 1996).

O íon bicarbonato (HCO₃⁻) não sofre oxidação ou redução nas águas naturais, no entanto pode precipitar na forma de bicarbonato de cálcio (CaCO₃) com muita facilidade (SANTOS, 2008). A presença desse íon influencia a dureza e alcalinidade das águas. Em regiões de rochas carbonáticas, o desgaste da própria rocha contribui para a presença do bicarbonato. Enquanto em regiões não carbonáticas o carbono inorgânico provém da atmosfera e da respiração biológica na forma de gás carbônico (CO₂).

A presença de bicarbonato também está relacionada em parte pela hidrólise de silicatos, em presença do dióxido de carbono (CUSTODIO; LLAMAS, 1983). Sabe-se que as quantidades de carbonato, bicarbonato e ácido carbônico na água estão relacionadas ao pH. Uma vez que as águas naturais se apresentam em uma faixa de pH aproximadamente entre 6 e 8,2, o bicarbonato se torna o principal ânion em grande parte das águas superficiais. Nessas águas, a concentração de bicarbonato é frequentemente menor que 500 mg L⁻¹, sendo mais comum valores inferiores a 25 mg L⁻¹ (CHAPMAN, 1996).

O íon cloreto tem como característica a sua alta solubilidade e estabilidade em solução, por isso dificilmente precipita (SANTOS, 2008). A entrada natural do elemento cloro nas águas superficiais se dá pela deposição atmosférica do aerossol salino (do mar) e do intemperismo de algumas rochas, principalmente depósitos salinos. Também há a contribuição humana, com efluentes industriais e domésticos e o escoamento superficial em áreas agrícolas. Em águas superficiais preservadas, a concentração do cloreto costuma ser inferior a 10 mg L⁻¹, sendo, portanto, valores altos um indício de contaminação por esgotos, escoamento em áreas agrícolas ou intrusão salina (CHAPMAN, 1996). De acordo com Fenzl (1986) os minerais encontrados na litosfera que contém cloreto são escapolita, sodalita, apatita, micas, anfibólios e feldspatos (em menores quantidades). Adicionalmente, a contribuição do mineral halita tem sido apresentada em artigos recentes como fonte natural de contribuição para esse íon (MORÁN-RAMIREZ *et al.*, 2016; BARZEGAR *et al.*, 2018).

Os sais contendo o íon sulfato são moderadamente a altamente solúveis, exceto os sulfatos de estrôncio (SrSO₄) e os de bário (BaSO₄) que precipitam. Este íon é originado por deposição atmosférica do aerossol salino, lixiviação de compostos contendo enxofre e do intemperismo de rochas sedimentares contendo minerais de sulfato como gipsita ou minerais de sulfeto como a pirita. As descargas industriais e a precipitação atmosférica podem elevar a

quantidade de sulfato nas águas superficiais. O enxofre pode sofrer redução para sulfeto de hidrogênio através da ação bacteriana em ambientes com matéria orgânica abundante e sob condições anaeróbicas. Nas águas naturais as concentrações de sulfato permanecem em uma faixa de 2 a 80 mgL⁻¹ (SANTOS, 2008; CHAPMAN, 1996; CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Em síntese, as reações de intemperismo químico envolvem a liberação de íons através das reações de hidratação, carbonatação, oxidação e hidrólise, conforme abordado anteriormente. A Tabela 1 exhibe algumas reações com liberação dos íons majoritários pela dissolução das fases sólidas (minerais).

Tabela 1 – Fases hidrogeoquímicas e suas reações de intemperismo químico

Fase	Reação
albita	$2Na(AlSi_3)O_8 + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 4H_4SiO_4$
moscovita	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + H^+ + 9H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + K^+ + 3H_4SiO_4$
biotita	$KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2 + 4H^+ \rightarrow Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + Mg^{2+} + 3SiO_2 + 2K^+$
feldspato potássico	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \rightarrow Al^{+3} + K^+ + 3H_4SiO_4$
calcita	$CaCO_3 + CO_{2(gás)} \rightarrow H_2O + 2HCO_3^- + Ca^{2+}$
gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O + Ca^{2+}$
dolomita	$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-} + Ca^{2+}$

Fonte: Adaptado de BELKHIRI *et al.*, 2010; MORÁN-RAMÍREZ *et al.*, 2016; BARZEGAR *et al.*, 2018.

3.2 MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA

Conforme, explicitado no item anterior e corroborado por Albarède (2009), a química das águas naturais superficiais é dada em função dos ciclos geoquímicos exógenos que são amplamente controlados pelos equilíbrios químicos em solução e pela interface água-mineral. Merkel, Planer-Friedrich e Nordstrom (2012) apontaram que para entender a hidroquímica e

analisar os impactos naturais e antrópicos, iniciou-se nos anos de 1960 o uso de modelos hidrogeoquímicos e este uso foi intensificado em anos mais recentes (MERCHÁN *et al.*, 2015; RAFIGHDOUST *et al.*, 2016; BARZEGAR *et al.*, 2018).

Para a modelagem geoquímica, foram desenvolvidos alguns programas de computador. A evolução cronológica do lançamento dos programas de modelagem foi registrada por Merkel, Planer-Friedrich e Nordstrom (2012). A primeira geração desses programas foi publicada em 1970 e eram usados em computadores de grande porte. Somente em 1980 os novos programas aperfeiçoados, em relação aos primeiros, puderam ser instalados em computadores pessoais, o que possivelmente explica a ampliação no uso desses softwares. Segundo os mesmos autores, os modelos mais utilizados são MINTEQA2, WATEFQ, EQ 3/6 e PHREEQC.

De acordo com Glynn e Plummer (2005), os códigos numéricos que avaliam quantitativamente a evolução geoquímica foram desenvolvidos em duas abordagens: a direta (*forward*) e a inversa (*inverse*). Enquanto a modelagem direta é utilizada para definir a solução final através da reação com diferentes fases e processos como a evaporação (BARZEGAR *et al.*, 2018), a modelagem inversa explica a evolução química das águas naturais ou contaminadas, sem prever as condições futuras (GLYNN; PLUMMER, 2005).

3.2.1 *Software* PHREEQC e a modelagem inversa

De acordo com Merkel, Planer-Friedrich e Nordstrom (2012) o software PHREEQC é baseado em constantes de equilíbrio e possui um espectro de aplicação mais amplo em relação a outros programas mais utilizados. O programa de computador PHREEQC versão 3 foi escrito nas linguagens de programação C e C++ para executar uma grande variedade de cálculos geoquímicos aquosos. Uma outra vantagem do programa reside no fato dele ser de domínio público e já passou por algumas evoluções que o tornaram mais robusto e permitiram o acréscimo de opções. No entanto, desde a versão de 1995 é possível modelar a composição das águas através de modelagem inversa.

A modelagem inversa tem como objetivo explicar as alterações químicas que ocorrem na água durante o deslocamento ao longo de um caminho de fluxo. Para tanto, é assumido que duas amostras de água representem o estado inicial e final das variações hidroquímicas que se

deseja analisar e a modelagem inversa calcula os mols de minerais e gases que provavelmente entram e saem da solução para explicar a mudança de composição. O programa também fornece o cálculo dos índices de saturação para as fases minerais, que indicam a tendência a dissolução ou a precipitação. Em síntese, as reações geoquímicas responsáveis pela mudança de composição da água em um caminho de fluxo podem ser deduzidas com o uso da modelagem inversa (PARKHURST; APPELO, 2013).

Os modelos gerados em cada simulação representam possibilidades termodinâmicas viáveis, relacionadas às reações químicas simultâneas, para explicar as mudanças de composição entre as amostras. A modelagem inversa utiliza um banco de dados termodinâmico, que fornece a fonte primária de informações para o programa. O código de modelagem do PHREEQC baseia-se nas constantes de equilíbrios das reações envolvidas para reconstruir a evolução geoquímica da água a partir da sua composição química. Portanto, a modelagem inversa considera as reações químicas através da abordagem termodinâmica, apoiada em fundamentos como a lei de ação das massas e não permite prever em que tempo ou extensão o equilíbrio é alcançado (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH; NORDSTROM, 2012).

Para exemplificar as utilizações do programa e como os estudiosos aplicaram a modelagem inversa, a seguir serão apresentados alguns estudos elaborados no Brasil através do PHREEQC:

Gutierrez (2003) estabeleceu a evolução hidrogeoquímica do Aquífero Adamantina, na cidade de Urânia, Estado de São Paulo. Neste estudo foi estabelecido um modelo conceitual hidrogeoquímico no aquífero para identificar os processos geoquímicos que definiam a relação água-rocha utilizando a modelagem inversa como uma das ferramentas. Como resultado, identificou-se três zonas hidrogeoquímicas distintas e detectou-se as reações de dissolução de quartzo, carbonatos e aluminosilicatos, formação de caulinita e formas criptocristalinas de sílica, e reações de troca iônica como controladores da composição química da água. Ademais, foi identificada a contaminação superficial do aquífero por ações antrópicas através das altas concentrações de cloreto e nitrato.

Em uma área compreendida ao sul do Estado do Ceará, noroeste do Estado de Pernambuco e sudeste do Piauí, um estudo desenvolvido por Machado *et al.* (2004) foi aplicado aos sistemas aquíferos da Chapada do Araripe utilizando a modelagem. A pesquisa traçou a evolução hidrogeoquímica por meio da modelagem inversa com o software PHREEQC confirmando as conexões hídricas entre os sistemas. Para tanto, considerou-se o estado inicial a água do sistema aquífero superior e estado final a água do sistema aquífero médio. Em relação

as fases, considerou-se na modelagem os processos de precipitação/dissolução de calcários (calcita e dolomita), gipsita, minerais de ferro (goethita e pirita), feldspatos e argilas; oxirredução devido a matéria orgânica presente nos aquíferos e de troca iônica com as argilas. Os resultados indicaram a existência de conexões hídricas entre os diferentes sistemas aquíferos, em concordância com o modelo fenomenológico proposto para a região.

Cruz, Silva Jr e Almeida (2006) caracterizaram o comportamento geoquímico da água subterrânea do aquífero costeiro da restinga de Piratininga, município de Niterói, Rio de Janeiro. Os resultados da modelagem revelaram, através dos índices de saturação, que os minerais de ferro e alumínio se apresentam saturados ou supersaturados em solução. Em contraste com os minerais carbonatados e sulfatos que se encontram subsaturados. A tendência de precipitação dos minerais de ferro foi condizente com a presença de incrustações desse elemento na água subterrânea da região.

Bento (2006) caracterizou e modelou o comportamento hidrogeoquímico das águas subterrâneas do aquífero aluvionar do rio Macaé, município de Macaé no estado do Rio de Janeiro. Entre os dados de entrada no PHREEQC, a solução 1 representava a composição química das águas do rio Macaé e a solução 2 a química de um poço cadastrado mais representativo, considerando que a água do rio é resultante do eflúvio do aquífero e que também o rio alimenta o aquífero raso quando transborda. Os resultados indicaram uma água subterrânea quimicamente recente que não possui composição iônica equilibrada com a litologia da região, o que segundo a autora já era esperado para as características geológicas e hidrogeológicas locais. No entanto, a modelagem indicou semelhança na composição química das águas dos poços com as águas do rio Macaé, excetuando os íons sódio e cloreto que tem influência do aerossol marinho e evaporação do rio nos períodos secos.

Marcolan (2009) analisou a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea no município de Urânia, Estado de São Paulo para investigar os teores anômalos e naturais que ocorrem no Aquífero Adamantina. Com o PHREEQC obteve-se os índices de saturação dos minerais e a especiação do cromo para explicar a passagem da fase sólida para a água, utilizando o banco de dados MINTEQA2 contido no programa. As análises mineralógicas e químicas indicaram a ocorrência de diferentes minerais portadores de cromo e os índices de saturação forneceram indícios acerca do comportamento desses minerais. Os valores negativos do índice de saturação para o diopsídio para poços rasos e intermediários do aquífero indicaram a tendência desse grupo mineral a dissolução no aquífero, sendo a principal fonte de cromo para a água.

A pesquisa desenvolvida por Marques *et al.* (2010) mostrou a influência das águas pluviais nos componentes dissolvidos e no equilíbrio mineral de quatro lagos formados em cavas de mineração de areia em Sepetiba, Rio de Janeiro. De acordo com os autores, a diminuição do pH e o aumento de sulfato na água é devido à oxidação dos sedimentos promovido pelas atividades de mineração. Ademais, a acidez relativamente alta das águas dos lagos aumenta o intemperismo de minerais silicato produzindo altas concentrações de alumínio. Gibbsita, alofano, alunita e jurbanita foram as fases minerais reativas indicadas pela modelagem inversa, com os índices de saturação. No estudo, observou-se efeitos de sazonalidade onde na estação seca o alofano é a principal fase em equilíbrio, enquanto na estação chuvosa predominam a alunita e a jurbanita, devido ao aumento de sulfato. A gibbsita também é indicada como uma fase equilíbrio em solução, ressaltando a hidrólise como um processo constante no sistema.

Santiago (2010) identificou a origem da salinidade de águas subterrâneas no município de Caucaia, Ceará, através da simulação de processos geoquímicos. As simulações mostraram que a mistura de água de recarga com águas remanescentes nos poços produziu as menores transferências molares e as maiores ocorreram no período sem chuvas, quando o aumento de sais nas águas foi produzido pelas dissoluções, trocas iônicas e gasosas. Também se evidenciou a interação água-rocha na composição das águas, uma vez que a maioria das simulações apresentou dissoluções de anortita e K-feldspato, precipitação de K-mica e albita e trocas iônicas dos tipos CaX_2 , MgX_2 , NaX e KX nos períodos seco e chuvoso.

Carneiro (2014) buscando conhecer os processos resultantes da relação água-rocha caracterizou e modelou o comportamento hidrogeoquímico da água subterrânea do sistema aquífero pelito-carbonático no município de Sete Lagoas, Minas Gerais. Os índices de saturação gerados pelo PHREEQC indicaram supersaturação de goethita, hematita, caulinita e K-mica em todos os pontos de amostragem, subsaturado em sílica amorfa, barita e gipsita. Também houve subsaturação da calcita em quase todos os pontos amostrados. Estes dados auxiliaram o autor na formulação de um modelo hidrogeoquímico conceitual.

Mattos *et al.* (2018) analisou as mudanças sazonais e espaciais para identificar os processos naturais e antrópicos que controlam a hidrogeoquímicas em aquíferos urbanos no município de Lençóis, Bahia. As simulações com a modelagem hidrogeoquímica sugeriram a hidrólise como o principal processo geoquímico. Porém, também houve a indicação de dissolução de minerais como limonita em algumas amostras e também processos geoquímicos

ativados pela mobilização de íons de origem humana. Assim, observou-se baixa interação água-rocha e dominância de processos de precipitação na região.

No Estado de Sergipe, estudos recentes relacionados a análise hidrogeoquímica em reservatórios vem sendo elaborados com o auxílio do programa PHREEQC (ALENCAR *et al.*, 2018; LIMA, 2020; SILVA, 2020). No estudo elaborado por Lima (2020) as águas dos reservatórios Jacarecica I e Macela enquadram-se no domínio do intemperismo. A utilização da modelagem inversa confirmou os processos de dissolução da dolomita em detrimento da calcita para o reservatório Jacarecica I, associado ao processo de dissolução da biotita para as concentrações de magnésio. Enquanto a troca iônica é o principal processo controlador das concentrações de cálcio e sódio para o reservatório Macela.

Dado o panorama nacional de aplicação do PHREEQC, também foi verificado a aplicação em outros países do mundo:

Lecomte, Pasquini e Depetris (2005) aplicaram a modelagem inversa do PHREEQC para o Rio Reartes nas Serras Pampeana de Córdoba na Argentina, região montanhosa. A evolução química do rio foi analisada através de modelos contemplando variações na litologia, declividade das encostas e as distribuições sazonais das chuvas no total de 6 combinações. Considerou-se como fases minerais de entrada, os minerais de rocha ígnea e metamórfica expostas na bacia e com mais propensão ao intemperismo, foram elas plagioclásio (oligoclase para região granítica e andesina para a área metamórfica), muscovita, biotita, calcita e K-feldspato. Consideraram a calcita pelo cálcio dissolvido fornecido pelos solos e sedimentos do tipo loess. Também se considerou caulinita e ilita como fases prováveis de precipitar e o dióxido de carbono, por ser uma fase gasosa que participa da maioria das reações climáticas. Curiosamente, os autores consideraram a água pura como uma fase adicional para simular a diluição e a evaporação.

Quanto ao banco termodinâmico, Lecomte, Pasquini e Depetris (2005) usaram o do próprio PHREEQC e inseriu-se adicionalmente a biotita, oligoclase, andesina e água no banco de dados. O resultado dos modelos mostrou que a oligoclase era o principal fornecedor de solutos, enquanto a caulinita era a principal fase precipitada na região com granito. No domínio gnáissico a moscovita era a principal fornecedora de solutos e a ilita a principal fase precipitada. Verificou-se que nas regiões mais íngremes eram as menos cruciais no fornecimento de solutos em relação às inferiores, mostrando a importância da cinética nas dissoluções. Em relação à sazonalidade, no período seco havia mais produção de fases dissolvidas e precipitadas, mas a intensidade (mol/mês) era mais alta no final da estação chuvosa. O consumo de gás carbônico

se mostrou importante ao longo da bacia, sendo que o CO₂ representou mais da metade de todas as espécies envolvidas nas reações de intemperismo da bacia do Rio Reartes.

Dhiman e Keshari (2006) conduziram uma abordagem assistida por um sistema de informação (SIG) combinando um modelo de fluxo para águas subterrâneas e a modelagem inversa pelo PHREEQC em um aquífero confinado do distrito de Mehsana, no estado de Gujarat, na Índia. Para verificar os minerais encontrados na região foi feita uma análise difratometria de Raio-X com amostras de solo. Considerou-se na modelagem as fases calcita, gipsita, halita, dolomita, fluorita, e gás carbônico e as trocas iônicas KX, NaX e MgX₂ e as amostras inicial e final duas soluções hidroquímicas ao longo do fluxo, em diferentes anos. Os resultados mostraram que água do aquífero estudado apresenta insaturação com anidrita, dióxido de carbono (gás), fluorita, gipsita, halita, jarosita-K e siderita e saturado em aragonita, calcita, dolomita, ferridrita, goethita e hematita. Os resultados também mostraram que a calcita está precipitando, enquanto dolomita, gipsita, dióxido de carbono e fluorita estão dissolvendo com a troca iônica ao longo do caminho de fluxo analisado.

Rosenthal, Zilberbrand e Livshitz (2007) fizeram o estudo hidrogeológico e hidroquímico de aquíferos cretáceos transfronteiriços na região central do Sinai (Egito) e do Negev (Israel), sendo estudos como esse que desconsideram os limites geográficos ainda escassos. Foram considerados sete cenários, considerando também processos de mistura, em todos os cenários o objetivo era elucidar a relação entre os elementos estruturais regionais e a salinização da água subterrânea no grupo Kurnub no Sinai e a jusante no Negev. Os resultados da modelagem utilizando o PHREEQC indicaram que o aumento da salinidade podia ser atribuído a duas fontes diferentes. Primeiro, o resultado da mistura com águas subterrâneas salobras que estão em contato com o aquífero do grupo Kurnub. Segundo, a água do mar não lavada na subsuperfície do norte do Sinai e no oeste de Negev, que penetra no norte Sinai, no oeste de Negev e na planície costeira de Israel através de canais erosivos.

Yidana, Ophori e Banoeng-Yakubo (2008) usaram análise estatística multivariada e modelagem geoquímica do PHREEQC para definir a origem dos parâmetros químicos nas águas subterrâneas na área de Afram Plains, Ghana. Nas simulações foram utilizados os elementos principais e os elementos traço. A modelagem geoquímica inversa indicou a dissolução de albita, anortita e gipsita, também indicou a precipitação de caulinita, k-mica, talco e quartzo. A análise dos componentes principais e a modelagem identificaram o intemperismo incongruente de feldspatos como os principais fatores que controlam a hidrogeoquímica na região.

Para avaliar os fatores que regulam a qualidade das águas subterrâneas usadas principalmente para a agricultura na área de Razan, no Irã, Jalali (2009) utilizou a modelagem geoquímica inversa. Em relação aos índices de saturação, as amostras estavam saturadas em quartzo e insaturado em sílica amorfa. Uma vez que intemperismo de silicatos é um processo mais lento, sugeriu-se a ilita e vermiculita presentes no solo como prováveis fonte de Si.

Belkhiri *et al.* (2010) utilizou a modelagem inversa para determinar a origem genética dos elementos químicos nas águas subterrâneas de Ain Azel, na Algeria. O valor médio dos grupos observados na análise estatística multivariada foram usados para representar as amostras inicial e final ao longo do caminho de fluxo. Foram formulados modelos inversos para que as fases minerais incluindo gesso, anidrita, halita, anortita e albita dissolvam até atingir a saturação, e gibbsita, illita, caulinita, K-feldspato, quartzo e Ca-montmorilonita foram ajustados para precipitar uma vez alcançada a saturação. A modelagem indicou a dissolução de anortita e precipitação de calcita, dolomita, montmorilonita, gibbsita, caulinita e quartzo. Em um dos grupos havia alta concentração de magnésio que foi atribuída a troca iônica (Na substituindo Mg em argilas esmectitas). Com os resultados das simulações, obteve-se que a evolução química da área era devida principalmente a três reações: dissolução de minerais evaporíticos, precipitação de minerais carbonáticos e reações de intemperismo de minerais silicato.

Han *et al.* (2011) utilizou parâmetros hidroquímicos e isotópicos combinados com a modelagem inversa para aprimorar o conhecimento sobre salinização de águas subterrâneas em regiões costeiras. Para tanto, investigou-se a baía de Laizhou na China que é a mais seriamente afetada pela intrusão salina. Foram considerados 3 cenários, envolvendo a mistura de água doce de superfície com água do mar ou salmoura como solução inicial e água salobra ou salgada de superfície como solução final, obtendo um total de seis modelos. Em todos os cenários, a dolomita, calcita e gesso foram definidas como minerais representativos do material aquífero no local do estudo, além disso considerou-se o gás carbônico e as trocas iônicas (CaX_2 , MgX_2 e NaX). Os resultados das três simulações mostraram que os cenários hipotéticos de mistura eram factíveis termodinamicamente. Assim, em todos os cenários mostrou-se mistura, troca iônica, dissolução de dolomita, precipitação de gipsita e calcita como responsáveis pelas alterações hidroquímicas.

Chidambaram *et al.* (2012) realizou a modelagem hidrogeoquímica utilizando o PHREEQC no aquífero Neyveli, em Tamil Nadu, Índia. Utilizando dois caminhos de fluxo para delinear os processos geoquímicos que ocorreram desde a recarga até descarga. A condição inicial considerada foi a região de recarga e a condição final a região de descarga do aquífero.

As fases reagentes consideradas foram: Ca-montmorilonita, clorita (14A), gibbsita, caulinita, K-feldspato, K-mica, marcassita, calcita, aragonita e quartzo, esta seleção foi baseada em análises de Difração de Raios-X (DRX) de amostras das principais matrizes do aquífero. Foram gerados ao todo nove modelos, para um caminho as transferências molares indicaram adição de mols nas fases minerais como K-feldspato, marcassita, clorito e caulinita. No outro percurso, houve remoção de gibbsita e adição de K-feldspato, Ca-montmorilonita e marcassita.

Tzoraki *et al.* (2014) em seu estudo aplicou a modelagem hidrogeoquímica inversa com o PHREEQC ao córrego principal de Evrotas, na península sudeste do Peloponeso na Grécia. O objetivo da modelagem era compreender a contribuição das águas de superfície para as águas subterrâneas e, em especial, a vulnerabilidade das águas subterrâneas durante mudança das condições secas para úmidas. Para tanto, como soluções iniciais considerou-se a nascente Tryi, a água subterrânea de Skoura e água superficial de Psichiko. A água das nascentes reflete uma composição cárstica com pouca poluição. A água subterrânea, em contraste, possui um alto tempo de concentração em uma região enriquecida com nutrientes e pesticidas. A água superficial representa a média qualidade das águas superficiais dos principais rios de Evrotas. Modelaram assim os períodos seco e úmido. A modelagem indicou que o aquífero é recarregado no período chuvoso por água de origem cárstica (79-100%) e água de superfície (0-21%). Enquanto no período seco a água subterrânea é recarregada principalmente por água de superfície (81-100%) e em menor parte pela água cárstica (0-21%). Os autores verificaram que na região a calcita dissolve em período úmido e no período seco precipita, enquanto a dolomita cria precipitados durante o período chuvoso e é forçada a dissolução no período seco.

O estudo realizado por Merchán *et al.* (2015) observou a salinização de águas subterrâneas e superficiais através de processos naturais na bacia de Lerma, na Espanha. Foram selecionadas amostras de água consideradas como representativas para a variabilidade do conjunto de dados para a aplicação da modelagem inversa. Os autores selecionaram os modelos mais simples e coerentes com as análises hidrogeoquímicas, observando a combinação de processos de dissolução de halita, gipsita e epsomita e dolomita, precipitação da calcita, troca iônica e adição de nitrato pelo escoamento de áreas agrícolas. Pouca interferência antrópica foi observada nas amostras de água, tendo maior impacto do intemperismo na composição das águas. A dissolução de halita e gipsita foram os principais processos responsáveis pelo aumento da salinidade e consequentemente diminuição da qualidade da água na bacia hidrográfica. Assim, a hipótese de que a salinização na região não estava correlacionada a poluição foi confirmada através da modelagem inversa.

Samani e Moghaddam (2015) usaram a modelagem geoquímica inversa com o PHREEQC para determinar a origem dos constituintes químicos das águas subterrâneas e a origem da salinidade no aquífero de Ajabshir, no Irã. Verificou-se a importância da interação água-rocha como um fator importante na evolução química da água na região. A modelagem apresentou que os constituintes químicos das águas de composição Na-Cl tiveram origem em reações de intemperismo de anortita e água salina, mistura de água doce e salina, fluxo reverso das salinas em direção à planície, planicidade da superfície do solo e velocidade muito baixa das águas subterrâneas, profundidade rasa das águas subterrâneas e evaporação, o limite de lodo e argila na saída do fluxo das águas subterrâneas do aquífero e transporte aéreo de partículas de sal dos planos de sal.

Rafighdoust *et al.* (2016) aplicou a modelagem inversa somado a análise hierárquica de cluster para a interpretação hidroquímica da água superficial no Rio Talkhab, no campo petrolífero de Tang-Bijar, no Irã. A análise hierárquica de cluster relevou três principais associações de águas superficiais, que foram classificados em três grupo: águas a montante (Ca-SO₄), águas intermediárias (Ca-SO₄-Cl) e água a jusante (Na-Cl). A partir disso, foram construídos modelos inserindo dezesseis fases minerais (calcita, dolomita, gipsita, anidrita, gibbsite, halita, caulinita, ilita, quartzo, magnetita, k-feldspato, estrontianita, albita, cristolita, celestita e clorita) para simular a evolução do grupo um para o grupo dois e do grupo dois para o grupo três. As composições hidroquímicas dos grupos e o balanço de massa indicaram dissolução de evaporitos, precipitação de minerais carbonáticos, silicatos, mistura com água salina e troca iônica como os processos e reações responsáveis em maior parte pela evolução hidroquímica do sistema.

O estudo desenvolvido Barzegar *et al.* (2018) foi aplicado a planície de Khoy no noroeste do Iran, com o intuito de decifrar os principais processos e fatores de degradação das águas subterrâneas na região. Para tanto, razões iônicas foram aplicadas em conjunto com a modelagem geoquímica inversa. A modelagem inversa com o PHREEQC foi aplicada para simulações de mistura em que cada solução foi multiplicada por uma fração de mistura e a nova solução é calculada pela soma das soluções fracionadas. Em relação as fases minerais potenciais, considerou-se a calcita, dolomita, halita, gipsita, biotita, plagioclásio e K-feldspato. Também foi considerando o processo de troca iônica inserindo as fases CaX₂ e NaX. Como resultado indicou-se que a salinidade das águas tem como uma das principais interferências o intemperismo (halita e gipsita), além das trocas iônicas e da interferência das zonas de mistura

das águas subterrâneas. A evaporação e a atividade antrópica para a planície tiveram efeitos mais suaves para a qualidade das águas.

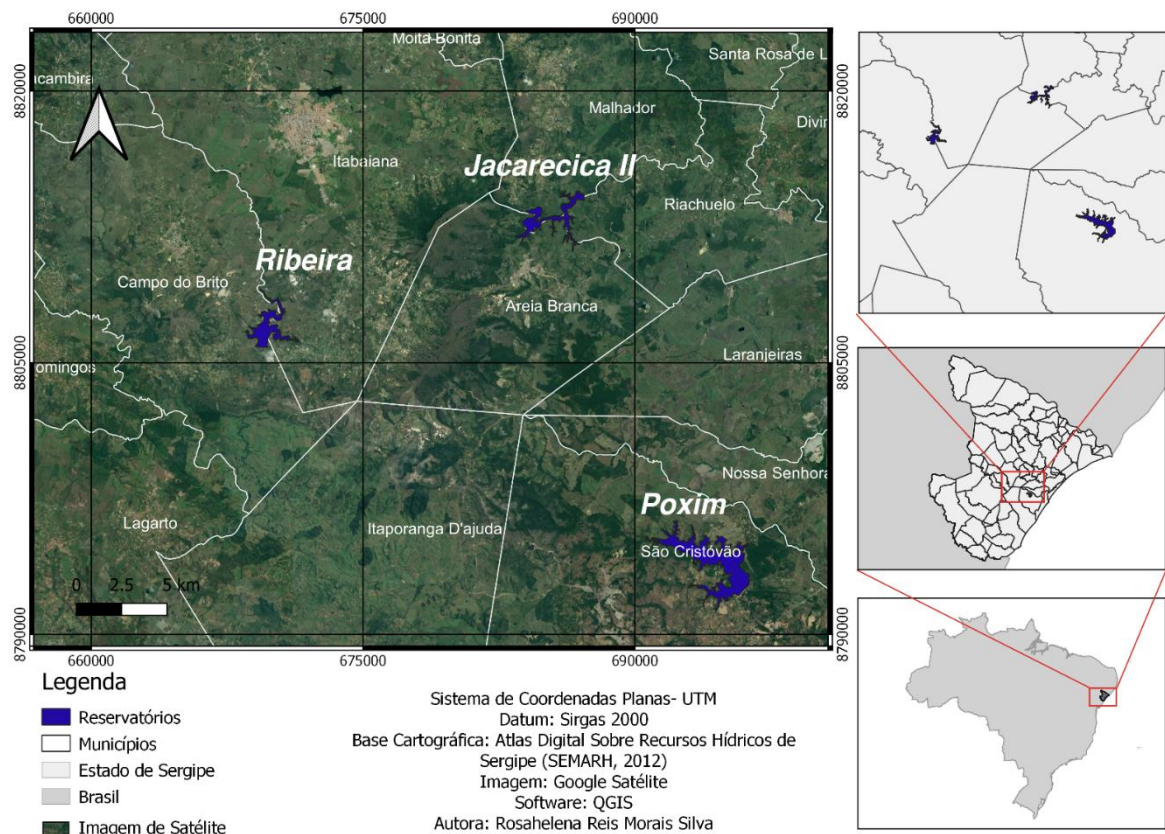
Conforme abordado, os estudos hidrogeoquímicos são frequentemente aplicados para descrever processos que expliquem a evolução hidroquímica em águas subterrâneas, muito embora um dos teóricos básicos na área de geoquímica, Gibbs, tenha formulado o seu gráfico, também amplamente utilizado, baseado em análises de águas superficiais. A modelagem inversa com o uso do PHREEQC, por sua vez, também vem sendo muito utilizada em águas subterrâneas e quando aplicado a águas superficiais as amostras pertencem a um caminho de fluxo de um determinado curso d'água. Partindo da ideia básica de que a modelagem inversa é utilizada para reconstruir a evolução geoquímica de uma determinada solução a partir da sua composição química, a metodologia foi adaptada neste estudo para reservatórios. Inclusive, essa adaptação do modelo para o estudo de reservatórios foi aplicada por Lima (2020) para os reservatórios Macela e Jacarecica II que validaram os resultados obtidos para as razões iônicas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende o reservatório Poxim, situado na região territorial Grande Aracaju, e os reservatórios Jacarecica II e Ribeira, localizados na região Agreste Central, no estado de Sergipe, Nordeste do Brasil (Figura 3).

Figura 3 – Mapa de localização dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



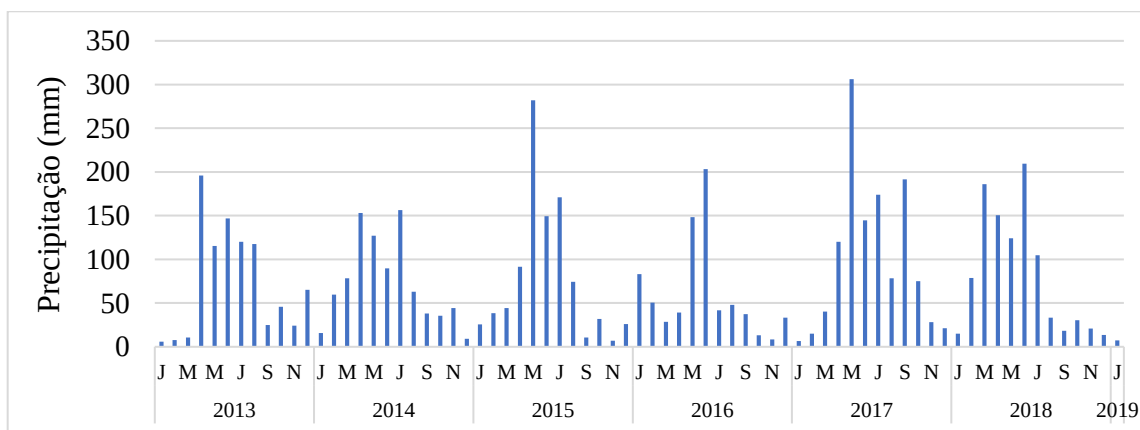
Fonte: SERGIPE, 2012.

4.1.1 Reservatório Poxim

O reservatório Poxim é formado pela Barragem Jaime Umbelino, localizado no Povoado Timbó no município de São Cristóvão - Sergipe, nas coordenadas UTM 696094,00 m (E) e 8792643,00 m (N). O reservatório foi projetado para garantir o abastecimento de água da região metropolitana de Aracaju para as próximas duas décadas, sua construção teve início em 2001 e começou a operar em 2013. É formado através do barramento do rio Poxim-Açu localizado na bacia hidrográfica do Rio Sergipe, possui a capacidade de 32.730.000 m³ e altura máxima de 25 m (NEVES *et al.*, 2015; SERGIPE, 2012).

De acordo com Rocha *et al.* (2014) o clima da sub-bacia do Rio Poxim pela classificação climática de Köppen é do tipo As, tropical úmido, condizente com a divisão climática fornecida pela SEMARH/SRH (2010) como litoral úmido. Nessa região a precipitação média anual varia de 1.600 a 1.900 mm, temperatura média de 23°C nos meses mais frios e de 31°C nos meses mais quentes (SOARES, 2001; SILVA, 2001). A cidade de São Cristóvão não possui estação meteorológica automática, utilizou-se então a estação mais próxima, a de Aracaju. Através dos dados da estação meteorológica automática do INPE localizada em Aracaju, é possível observar o regime de chuvas através da precipitação mensal entre os anos de 2013 a 2019. A Figura 4 mostra que nesta fração temporal o período chuvoso costuma ser entre os meses de abril a agosto, enquanto o período seco geralmente encontra-se entre os meses de setembro a março.

Figura 4 – Precipitação mensal (mm) entre 2013 e 2019 para Aracaju-SE



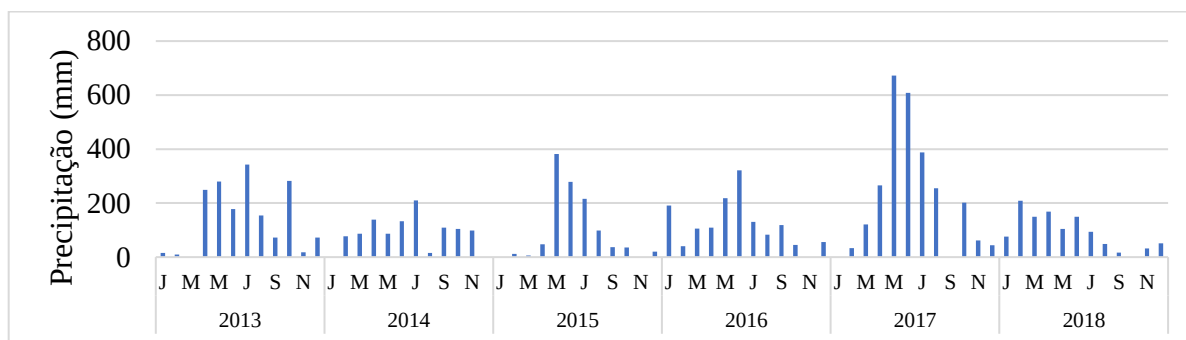
Fonte: INPE, 2020.

4.1.2 Reservatório Jacarecica II

Na zona rural do povoado de Palmeira, entre os municípios de Malhador, Areia Branca e Riachuelo está situado reservatório Jacarecica II, com coordenadas UTM 684004,33 m (E) e 881955,54 m (N). O reservatório formado pelo represamento do Rio Jacarecica foi projetado para atender a demanda de agricultura irrigada para diversas culturas através de uma capacidade de acumulação de 30.400.000 m³ e altura máxima de 47,5 m (COHIDRO, 2019). A barragem foi construída entre os anos de 1994 a 2000 pela empresa Construtora Norberto Odebrecht (CNO) contratada pela COHIDRO (CAMPOS *et al.*, 2015).

A precipitação mensal para o município de Malhador no recorte temporal de 2013 a 2018 é exibida pela Figura 5. O clima da região onde está localizado a barragem de Jacarecica II segundo a classificação de Thornthwaite & Mather corresponde a classe C2sA's', clima subúmido, com déficit moderado no verão. A evapotranspiração média anual de 1.248 mm e a precipitação média anual é de 1.406 mm por ano, com período chuvoso de março a agosto (AZEVEDO, R. L.; SOUSA, I. F., 2020).

Figura 5 – Precipitação mensal (mm) entre 2013 e 2018 para Malhador- SE



Fonte: EMDAGRO, 2020.

De acordo com Silva e Mendes (2019) a sub-bacia do Rio Jacarecica abriga três barragens de grande porte construídas pelo poder público, Macela, Jacarecica I e Jacarecica II. A barragem Jacarecica II é a mais recentes destas construções e possui o maior volume acumulado. A construção desta barragem foi uma estratégia para atender a usos múltiplos. Assim, as águas reservadas têm por finalidade abastecer cerca de 50.000 imóveis residenciais,

comerciais e industriais de cinco municípios e irrigar 820 ha em 76 pequenos lotes agrícolas e 17 lotes empresariais agrícolas.

No entanto, segundo Macêdo e Aguiar Netto (2019), a área irrigável está subdividida em 81 lotes de colonos com aproximadamente 4 ha cada, 12 lotes empresariais com cerca de 35 ha, gerando um total de 520 hectares com 3 lotes em regime de comodato e 609 famílias assentadas sob a responsabilidade do Movimento dos Trabalhadores Sem Terra (MST) e da Federação dos Trabalhadores. Os mesmos autores também afirmam que as águas do reservatório Jacarecica II são utilizadas para o abastecimento humano dos municípios de Areia Branca-Sede, Rio das Pedras, Itabaiana-sede (parcialmente), Queimadas, Terra Dura e Sítio Porto através da Companhia de Saneamento de Sergipe (DESO), atendendo a uma população de aproximadamente 63.840 habitantes e previsão futura de atendimento de 105.600 habitantes, aproximadamente.

Embora, as informações sobre o número de lotes atendidos pelo perímetro irrigado e a população atendida seja destoante entre os autores citados. Sabe-se que o represamento das águas e a formação do reservatório são essenciais para o abastecimento humano e produção agrícola na região.

As principais culturas exploradas no perímetro irrigado são: batata-doce, mandioca, macaxeira, inhame, milho verde, pimentão, repolho, tomate, mamão, maracujá, banana, amendoim, coentro, couve, quiabo, cana e coco. Dados da produção de 2015, exibem que houve uma produção agrícola de 39.238 toneladas em uma área 741 ha gerando recursos financeiros de R\$ 10.403.900,00 no perímetro (COHIDRO, 2019).

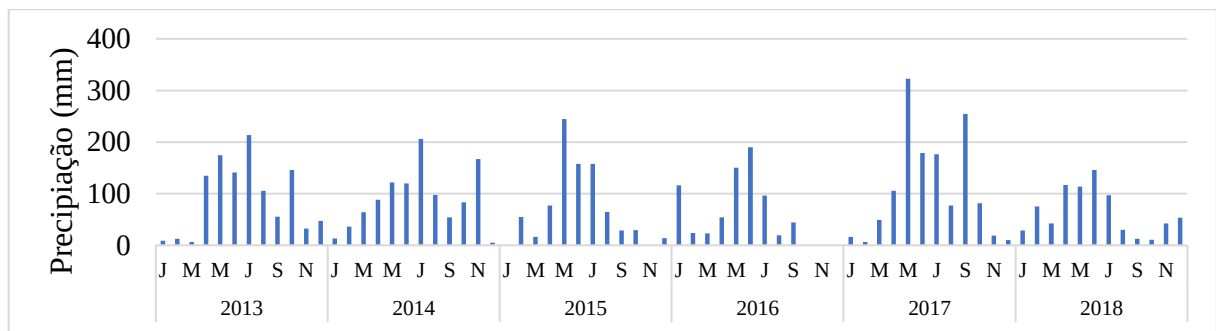
4.1.3 Reservatório Ribeira

Entre os municípios de Itabaiana e Campo de Brito, agreste central do estado de Sergipe, está localizado o reservatório Ribeira, sob as coordenadas UTM 669210,27 m (E) e 8805847,53 (N). Com sua construção iniciada em 1985 e concluída em 1987, promovida pelo programa denominado Chapéu de Couro, esta obra teve como principal objetivo prover água ao perímetro irrigado Poção Ribeira, um importante centro produtor de hortaliças no Estado de Sergipe. No entanto, atualmente, as águas reservadas também são destinadas a outros usos como recreação, piscicultura e abastecimento humano (SANTOS, 2017; COHIDRO, 2019). Destaca-

se que o perímetro está localizado na bacia hidrográfica do Rio Sergipe, porém o reservatório concerne à bacia hidrográfica do Rio Vaza Barris (SERHMA, 2014).

O reservatório formado pelo barramento do rio Traíras possui capacidade de armazenamento de 16.500.000 m³ e altura máxima de 26 m. A região do reservatório é uma transição entre o litoral e o sertão, apresentando um clima híbrido (SANTOS; PEIXOTO; ALVES, 2017). A região de Itabaiana pela classificação de Thornthwaite & Matter possui clima D1w2A's', semiárido, com temperatura média em torno de 24,4°C, precipitação média anual de 899,98 mm e evapotranspiração média anual de 1.292,12 mm. O período chuvoso está compreendido entre os meses de março e agosto e período seco entre setembro e fevereiro (AZEVEDO, R. L.; SOUSA, I. F., 2020). A precipitação mensal para o município de Itabaiana no recorte temporal de 2013 a 2018 é exibida pela Figura 6.

Figura 6 – Precipitação mensal (mm) entre 2013 e 2018 para Itabaiana- SE



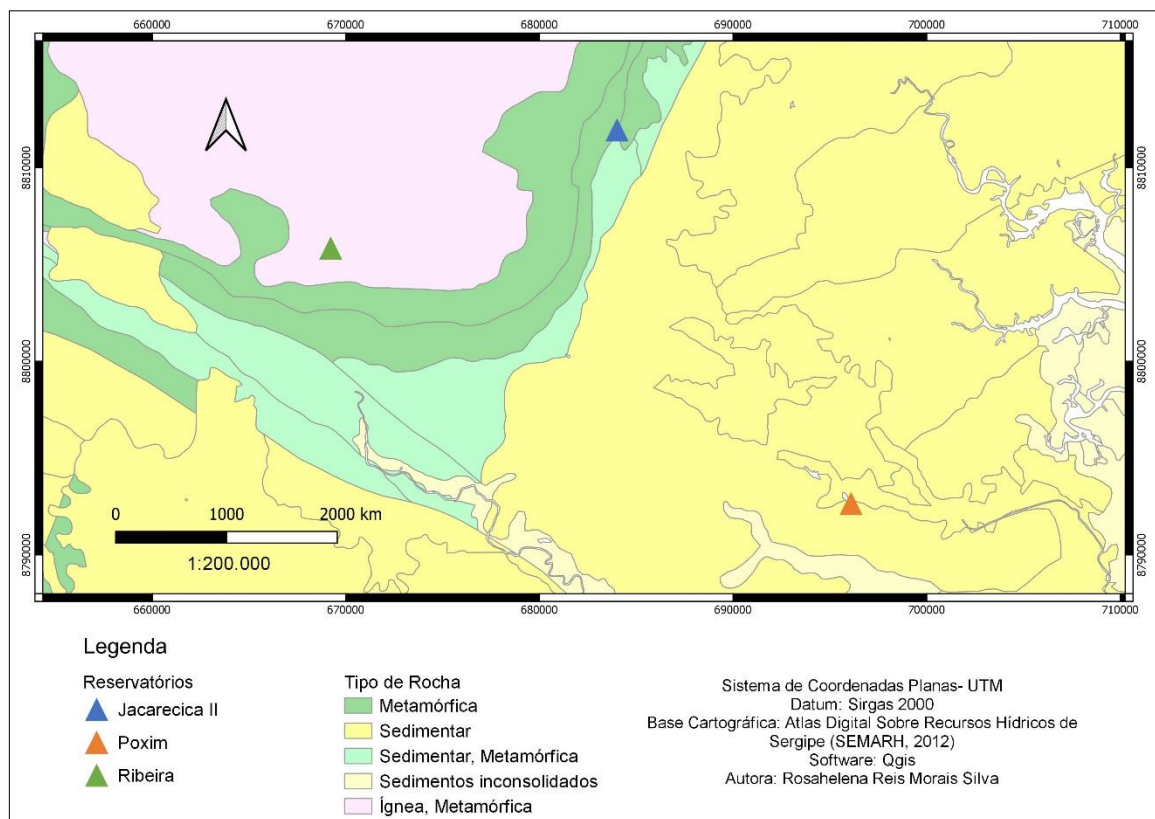
Fonte: EMDAGRO, 2020.

O município de Itabaiana é um grande centro produtor e distribuidor de hortifrutigranjeiros. Na infraestrutura do perímetro irrigado Poção Ribeira são produzidas diversas culturas, são elas: batata-doce, coentro, cebolinha, pimentão, tomate, couve, amendoim, beringela, alface, feijão, vagem, quiabo e milho verde em um sistema de aspersão que abrange uma área irrigável de 1.100 hectares (COHIDRO, 2019; BASSOI *et al.*, 2017).

4.1.4 Geologia e Solos

Ao percorrer as áreas onde estão situados os reservatórios, partindo da região costeira para o agreste central do estado de Sergipe, há uma variação nos tipos de rochas (SERGIPE, 2012). Na região próxima ao litoral predominam rochas sedimentares, passando por uma região de rochas metamórficas até chegar a uma formação ígnea na região próxima ao município de Itabaiana, onde se encontra o reservatório Ribeira (Figura 7).

Figura 7 – Tipos de rocha que predominam na região dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



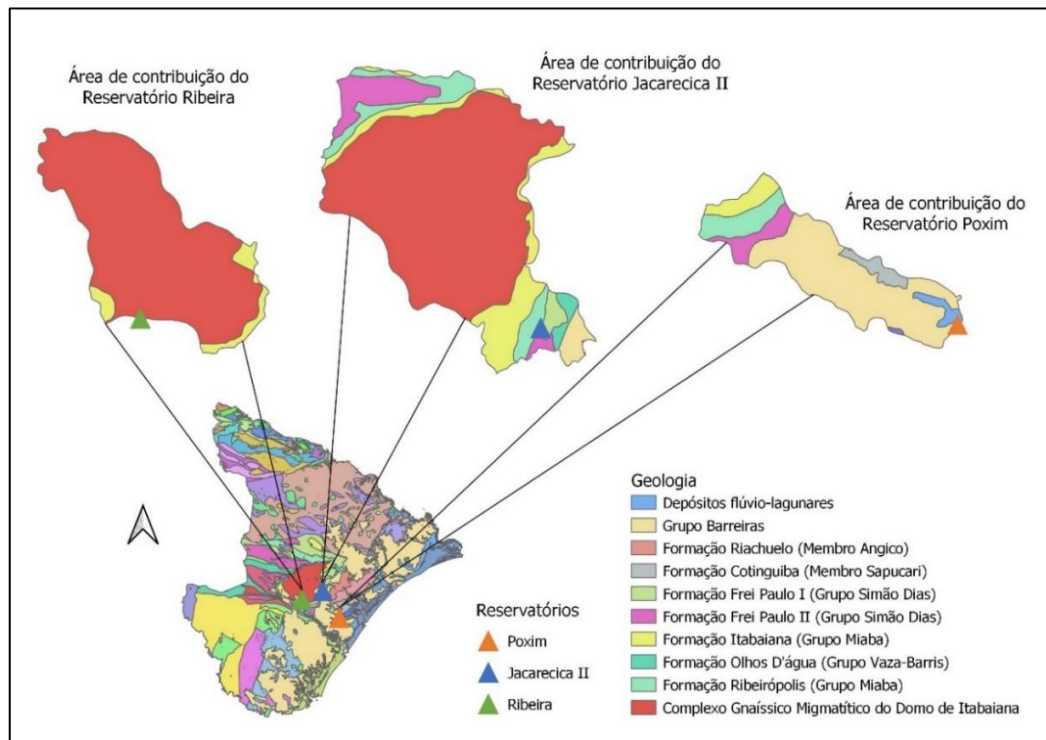
Fonte: SERGIPE, 2012.

Os detalhes das formações geológicas apresentadas nas bacias de contribuição hídrica para os reservatórios são exibidos na Figura 8.

O reservatório Poxim está situado em uma zona costeira associada à foz do Rio Sergipe. De acordo com Carvalho e Fontes (2006), as zonas costeiras são ambientes de formação geológica recente e de grande variabilidade natural. Na zona costeira, há a presença

do Grupo Barreiras, com sedimentos distribuídos na região leste de todo o estado de Sergipe. Esse grupo é composto por sedimentos terrígenos como areias finas e grossas com níveis argilosos a conglomeráticos, ao lado de depósitos flúvio lagunares. Há uma pequena área na bacia de drenagem do reservatório que pertence a Formação Cotinguiba (Membro Sapucari), com a presença de caucilutitos cinzentos. Na porção noroeste há presença de litótipos Neo a Mesoproterozóicas da Faixa de Dobramentos Sergipana, aflorando filitos, metagrauvacas, metarritmos, metargilitos das Formações Frei Paulo (Grupo Simão Dias), Ribeirópolis e Itabaiana, que pertencem ao Grupo Miaba (SANTOS *et al.*, 1998; SERGIPE, 2012; BOMFIM; COSTA; BENVENUTI., 2002a).

Figura 8 – Detalhe das formações geológicas nas áreas de contribuição dos reservatórios



Fonte: SERGIPE, 2012.

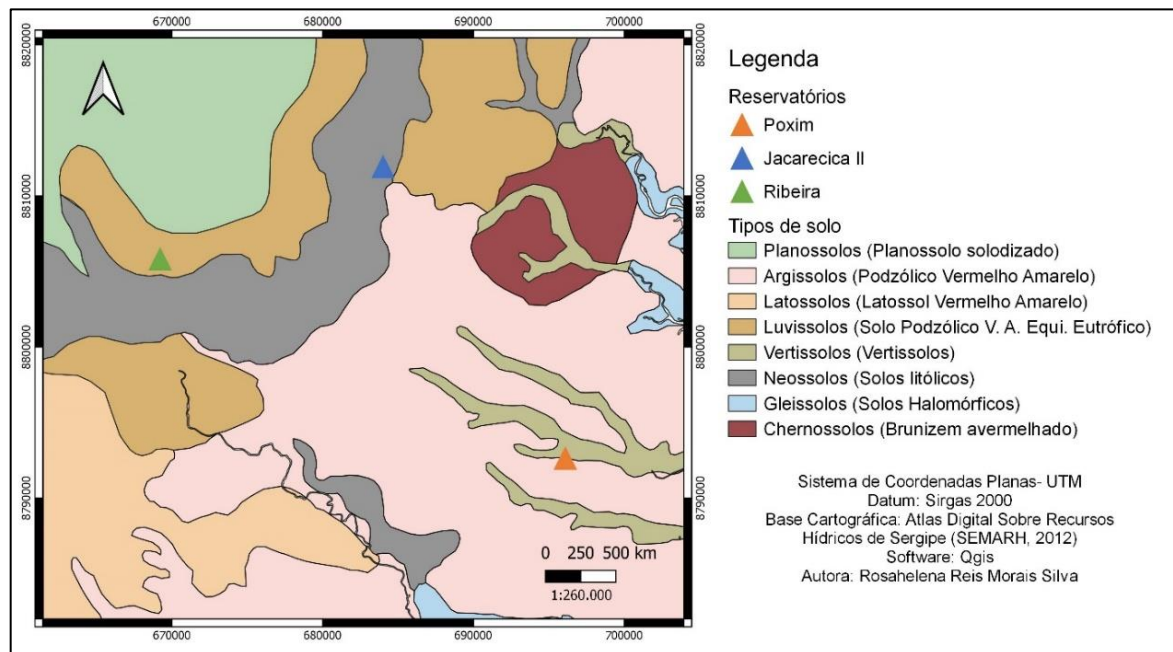
Sobre a faixa de dobramentos sergipana se encontra o reservatório Jacarecica II, especificamente sobre domínio Vaza-Barris. O domínio é composto principalmente por metassedimentos pasamo-pelito-carbonáticos com baixo grau metamórfico dos grupos Simão Dias, Vaza-Barris e Miaba. O grupo Miaba tem sua seção-tipo mais completa o longo do rio Jacarecica, na borda leste do Domo de Itabaina. No grupo Miaba incluem as formações

Ribeirópolis, Jacoca e Itabaina, apresentando metacarbonatos e metapelitos, filitos, metagrauvas, metaconglomerados, metarenitos e quartzitos (SANTOS *et al.*, 1998). Considerando a área de drenagem, a maior parte é ocupada pelo Complexo Gnáissico Migmatítico do Domo Itabaiana, onde ocorre a presença de ortognaisses, gnaisses bandados e migmatitos. Além disso há uma ínfima contribuição de rochas carbonáticas como calcários, dolomitos, metapelitos e metacherts da Formação Olhos D'água (Grupo Vaza-Barris) (BONFIM, COSTA E BENVENUTI, 2002).

O reservatório Ribeira está localizado sobre o complexo gnáissico-migmatítico do Domo de Itabaiana. Santos *et al.* (1998) afirmam que nesse domo há predominância litológica dos ortognaisses miloníticos bandados, de composição granítica e granodiorítica, sendo a composição mais frequente desses gnaisses os minerais quartzo, feldspato potássico, plagioclásio, biotita (hornblenda), moscovita, sericita, epidoto e clorita. Na porção sudeste e sudoeste há uma pequena contribuição da Formação Lagarto (Grupo Estância), onde afloram argilitos, siltitos, arenitos e conglomerados (BONFIM, COSTA E BENVENUTI, 2002b; SERGIPE, 2012).

Os solos, produto do intemperismo das rochas e da interação com o ambiente físico e biótico, carregam em parte características das rochas que os originaram, especialmente aqueles de formação mais recente. A Figura 9 exhibe os tipos de solo predominantes na região onde estão localizados os reservatórios.

Figura 9 – Tipos de solo que predominam na região dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



Fonte: SERGIPE, 2012.

A região onde encontra-se o reservatório Poxim possui expressão de sedimentos fluviais que originam solos aluviais do tipo vertissolo. Também há a presença do Grupo Barreiras que dá origem argissolos das classes podzólico vermelho amarelo e podzólico amarelo (JACOMINE *et al.*, 1975; SANTOS *et al.*, 2018; SERGIPE, 2012).

A região próxima ao reservatório Jacarecica II possui representação do Grupo Miaba que possui preponderância de quartizitos. Os solos que derivam dessa formação pertencem a classe dos Solos Litólicos Distróficos (Neossolo). As formações Vaza-Barris e Simão Dias representada por filitos, xistos e meta-silitos originam predominantemente solos da classe Podzólico Vermelho Equivalente Eutrófico, um Luvisolo (JACOMINE *et al.*, 1975; SANTOS *et al.*, 2018; SERGIPE, 2012).

O reservatório Ribeira está situado em uma região que também possui interferência dos metassedimentos dando origem a neossolos e luvisolos. Ademais, a diversidade de gnaisses, granitos e migmatitos do período Pré-Cambriano indiviso produzem solos que pertencem a classe Planossol solódico (Planossolo) (JACOMINE *et al.*, 1975; SANTOS *et al.*, 2018; SERGIPE, 2012).

Portanto, predominam na área dos reservatórios as rochas sedimentares, metamórficas e ígneas representadas nas unidades morfoestruturais da Bacia Sedimentar de Sergipe, Faixa de Dobramentos Sergipana e Embasamento Gnaíssico-Migmatítico (Domo de Itabaiana) e os solos do tipo luvisolos, neossolos e planossolos (Figuras 8 e 9). Os principais minerais associados a essas rochas são o quartzo, feldspato, mica, biotita e plagioclásio.

4.2 COLETA DAS AMOSTRAS

Os dados físico-químicos utilizados neste trabalho são provenientes de amostras de água superficial coletadas nos períodos seco e chuvoso pelo Programa de Monitoramento da Qualidade da Água das Bacias Hidrográficas do Estado de Sergipe. Para o reservatório Jacarecica II foram realizadas sete campanhas nos anos de 2013, 2014, 2015, 2017 e 2018. Para o reservatório Poxim foram realizadas oito campanhas nos anos de 2013, 2014, 2015, 2017 e 2019. Enquanto para o reservatório Ribeira foram realizadas oito campanhas amostrais nos anos de 2013, 2014, 2017 e 2018. Todas as amostras após serem coletadas foram acondicionadas em recipientes adequados, mantidas em baixa temperatura e transportadas para o Laboratório de Química da Água do Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS) para as análises físico-químicas.

4.3 ANÁLISES HIDROQUÍMICAS

As análises hidroquímicas seguiram as recomendações técnicas do Standard Methods (APHA, 2012) para a determinação dos seguintes parâmetros: pH, temperatura, sólidos totais dissolvidos (STD), e dos íons bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}). As metodologias analíticas utilizadas com base nos protocolos estão elencadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Metodologia analítica usada na análise das amostras de água

Parâmetro	Técnica Analítica	Método de referência
pH	Método potenciométrico	SM 4500 H ⁺ B
Condutividade elétrica	Método condutimétrico	SM 2510 B
Sólidos totais dissolvidos	Determinado pela medida da condutividade	SM 2510 A
Temperatura da água	Medida em campo	-
Sódio	Cromatografia iônica	US EPA 300.11
Potássio	Cromatografia iônica	US EPA 300.12
Cálcio	Cromatografia iônica	US EPA 300.13
Magnésio	Cromatografia iônica	US EPA 300.14
Bicarbonato	Método titulométrico	SM 2320 B
Sulfato	Cromatografia iônica	US EPA 300.13
Cloreto	Cromatografia iônica	US EPA 300.14

Em uma análise hidrogeoquímica se faz necessário avaliar a confiabilidade dos dados fornecidos a respeito das amostras analisadas. Nesse sentido, a acurácia das análises químicas para os íons majoritários foi verificada através do balanço de carga cátion-ânion (B), no qual a soma das concentrações de cátions $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ (C) deve ser igual a soma das concentrações dos ânions $\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ (A), ambos expressos em miliequivalentes por litro. A equação 1, expressa a porcentagem do erro no balanço iônico e deve estar dentro do limite de $\pm 10\%$ (YAOUTI *et al.*, 2009; BATISTA; GASTMANS, 2015).

$$B = \frac{(C - A)}{(C + A)} \times 100 \quad (1)$$

Para os reservatórios estudados, a exatidão das análises variou de -2,9 % a 4,2% para o Poxim, -6,2 % a 4% para o Jacarecica II e -5,1% a 1,1% para o Ribeira. Assim, os valores calculados para o erro no balanço iônico em todas as amostras foram aceitáveis.

4.4 TRATAMENTO DOS DADOS

4.4.1 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada ao conjunto dos dados dos três reservatórios, considerando cada amostra coletada como um objeto e os parâmetros medidos como variáveis. A matriz dos dados foi composta por 23 objetos (oito amostras do reservatório Poxim, sete do Jacarecica II e oito do Ribeira) e 11 variáveis (temperatura, pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-). A ACP permite encontrar as componentes principais (CP), os autovalores e a percentagem de variância associada a cada uma das componentes, como também os pesos correspondentes a participação de cada parâmetro medido na composição de cada CP.

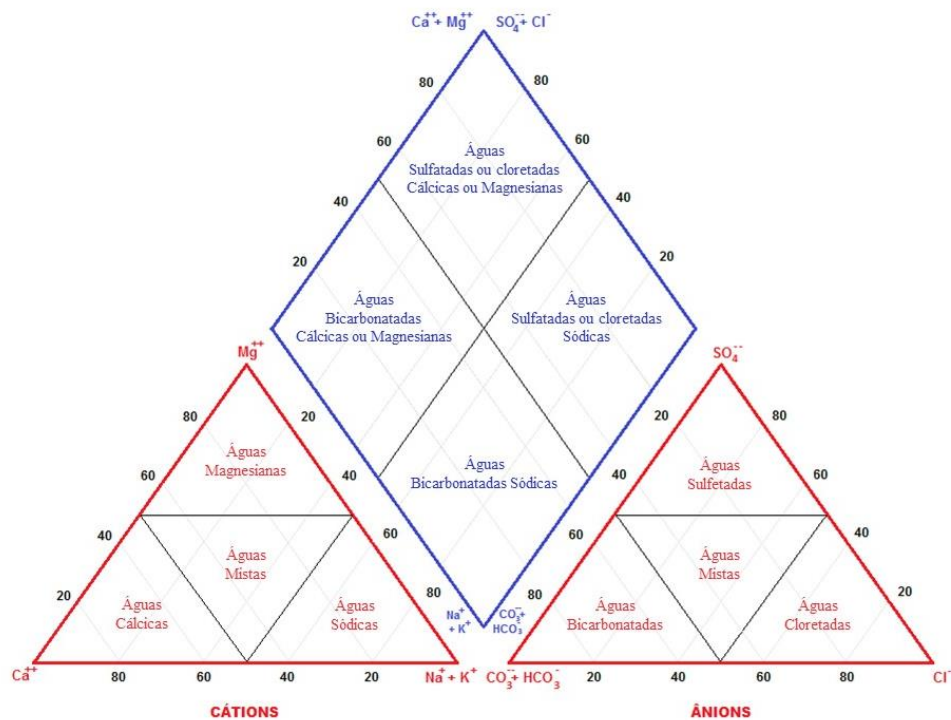
Os dados foram normalizados utilizando a técnica de *z-score*. Nessa técnica os dados normalizados possuem média igual a 0 e variância igual a 1. A normalização é sempre recomendada no caso de dados de qualidade da água, que apresentam parâmetros com variâncias muito diferentes, com isso são reduzidas as influências dos parâmetros com elevada variabilidade (KHALIL; OUARDA, 2009).

Todos os testes foram realizados utilizando o programa PAST – Paleontological Statistics, versão 3.04 (HAMMER *et al.*, 2001). Um valor de 0,05 foi adotado como nível crítico para todos os testes estatísticos, dando um nível de confiança de 95 %.

4.4.2 Diagrama de Piper

O diagrama triangular de Piper foi um método proposto por Piper em 1944 que trabalha com 6 variáveis, sendo três delas catiônicas ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} e Mg^{2+}) e três aniônicas (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) para determinar o tipo de água baseado nos íons predominantes, conforme Figura 10 (PIPER, 1944).

Figura 10 – Diagrama triangular de Piper



Fonte: FUNCEME, 2019.

Na representação do diagrama, as concentrações em meq L^{-1} são transformadas em porcentagem total de cátions e ânions e plotadas. Na representação do diagrama, cada lado do triângulo é dividido em 100 partes e representa a porcentagem total de cátions e ânions, separadamente. Assim, no triângulo à esquerda (de cátions) as amostras com porcentagens de magnésio acima de 50% são consideradas magnesianas, aquelas com porcentagens de cálcio acima de 50% são consideradas cálcicas, aquelas que apresentam porcentagem de sódio e potássio acima de 50% são consideradas sódicas ou potássicas e as outras que tenham composição intermediária, sem cátion predominante, são consideradas mistas. Do mesmo modo o triângulo à direita (para ânions), acima de 50% para sulfato são sulfatadas, acima de 50% para cloreto são cloretadas, acima de 50% para bicarbonato são águas bicarbonatadas e aquelas que não apresentam ânion preponderante são chamadas de mistas (DREVER, 1997; BENTO, 2006).

O losango central no diagrama representa o ponto de intersecção das projeções de classificação dos triângulos. Deste modo, a água é classificada de acordo com o par iônico

predominante e exibe as proporções relativas dos íons principais e não as concentrações absolutas (SANTIAGO, 2010).

Para a plotagem do diagrama triangular de Piper foi utilizado o programa Qualigraf que auxilia a parte gráfica de análises de amostras de água. O programa foi desenvolvido pelo Departamento de Recursos Hídricos da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos- FUNCEME, tendo como vantagens a interface amigável e a disponibilidade gratuita para download (FUNCEME, 2019).

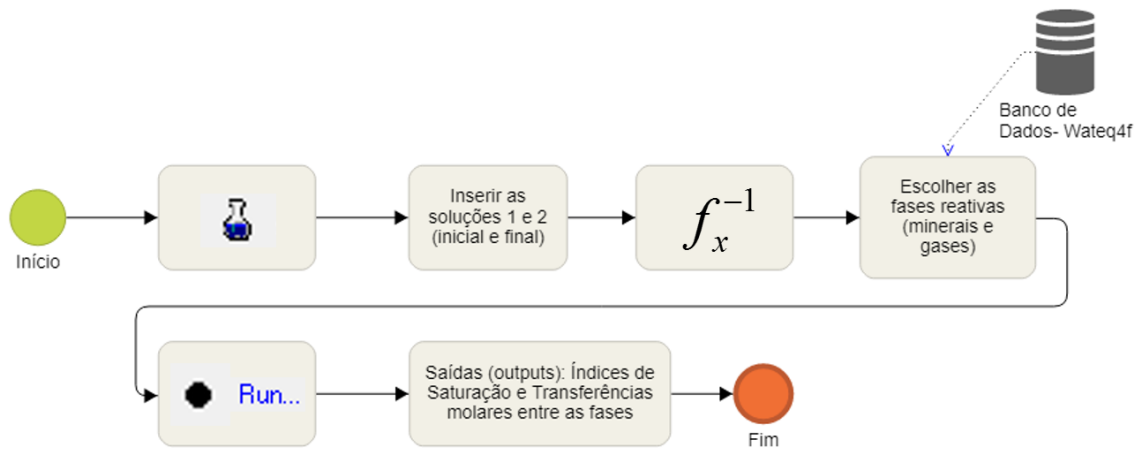
4.4.3 Modelagem hidrogeoquímica (PHREEQC)

A modelagem hidrogeoquímica inversa foi aplicada separadamente em cada um dos reservatórios por meio do programa computacional PRREEQC na versão *interactive* 3.4.0 (PARKHURST; APPELO, 2013; MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2012). O PHREEQC é um programa (ou software) de computador que executa cálculos hidrogeoquímicos através da modelagem inversa. Este programa tem como fundamento o equilíbrio químico das soluções aquosas, considerando gases, soluções sólidas e trocas iônicas. O programa baseia-se em equações de balanço molar, incluindo os termos de incertezas. Para tanto, são inseridos como dados de entrada as fases identificadas nas litologias da região de estudo (PARKHURST; APPELO, 2013).

Nesse tipo de modelagem é assumido que uma dada amostra de água interage com as fases minerais e com o CO_2 , considerando a dissolução, precipitação e a troca iônica como processos possíveis, a fim de obter a composição química observada em uma segunda amostra aquosa (SANTIAGO, 2012).

Para os cálculos na modelagem inversa foi usado o banco de dados termodinâmico como fonte primária de informação para o programa. O banco de dados padrão (*default*) do PHREEQC já fornece um número considerável de fases para serem inseridas como *input*. No entanto, fases adicionais podem ser definidas acessando outros bancos de dados termodinâmicos. No presente estudo, foi utilizado o banco de dados WATEQ4F para adicionar as fases haloisita, plagioclásio e biotita que não estão presentes no banco de dados padrão. A síntese dos processos envolvidos na modelagem é exibida pelo diagrama de processos na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de processos para a modelagem inversa no PHREEQC



Fonte: Autoria própria.

Para as simulações foram considerados os minerais calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), biotita ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), plagioclásio ($\text{Na}_{0,62}\text{Ca}_{0,38}\text{Al}_{1,38}\text{Si}_{2,62}\text{O}_8$), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4$), K-feldspato (KAlSi_3O_8), halita (NaCl) como fases potenciais, incluindo também o processo de troca iônica CaX_2 e NaX . Além dos minerais e do processo de troca iônica, utilizou-se o gás carbônico (CO_2) como fase gasosa, uma vez que os reservatórios são ambientes abertos que permitem trocas gasosas com atmosfera.

Em relação às incertezas, não foram encontradas na literatura explicações para a escolha das incertezas na aplicação da modelagem inversa. Alguns autores utilizaram o valor padrão do software de 2,5% como Merchán *et al.* (2015), enquanto outros como Barzegar *et al.* (2018) utilizaram 1,0%. Para suprir essa lacuna, foram testados os valores de incerteza correspondentes a 2,5%, 2,0%, 1,5% e 1,0% mols de cada parâmetro das soluções inseridas. Quanto menor o valor da incerteza, menor número de modelos foi gerado pelo programa. Para os testes realizados com os três reservatórios estudados, identificou-se que o limite de incerteza correspondente a 1,0% apresentou modelos que suficientemente explicavam a evolução hidrogeoquímica das águas dos reservatórios.

Foi calculado também, usando o banco de dados termodinâmico do PHREEQC, o índice de saturação (IS) das fases minerais, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{IS} = \log (\text{PAI}/\text{Kps}), \quad (1)$$

Onde PAI é o produto da atividade iônica dos íons dissociados na solução e o Kps o produto de solubilidade dos constituintes químicos envolvidos, na temperatura das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS

Na Tabela 3 é apresentada a composição físico-química das amostras de água coletadas no período seco e chuvoso para os reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira nos anos de 2013, 2014, 2015, 2017, 2018 e 2019.

Tabela 3 – Composição química das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira (T. água = temperatura da água, CE = condutividade elétrica, STD = sólidos totais dissolvidos)

	Período amostral	T. água (°C)	pH	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	STD mg L^{-1}	Na ⁺ mg L^{-1}	K ⁺ mg L^{-1}	Ca ²⁺ mg L^{-1}	Mg ²⁺ mg L^{-1}	SO ₄ ²⁻ mg L^{-1}	Cl ⁻ mg L^{-1}	HCO ₃ ⁻ mg L^{-1}
POXIM	Ago/13	27,0	6,9	149,9	83,9	9,38	2,30	13,21	2,30	1,53	13,34	44,59
	Jan/14	25,0	7,8	154,8	86,7	6,54	1,43	20,59	1,97	1,91	13,19	49,37
	Jul/14	26,4	7,6	158,6	88,8	10,97	1,61	13,62	2,11	2,58	14,97	47,72
	Jan/15	30,0	7,6	173,3	97,1	9,25	1,02	10,80	2,96	1,70	16,97	43,16
	Ago/17	26,9	7,4	145,3	91,1	8,04	3,63	14,78	3,50	3,60	15,88	55,77
	Jun/18	28,2	7,4	132,4	81,0	14,30	0,98	15,18	1,90	1,86	18,60	45,00
	Out/18	28,4	7,8	182,6	111,0	11,58	0,77	11,97	2,50	1,81	19,48	43,36
	Jan/19	29,5	7,4	146,8	82,2	13,31	1,24	12,41	3,09	2,57	19,89	44,40
JACARECICA II	Ago/13	24,0	7,3	368,1	206,1	36,87	4,76	14,41	7,40	5,87	54,05	80,15
	Jan/14	28,0	7,6	350,6	196,3	41,47	3,37	13,90	7,63	6,41	54,98	71,00
	Jul/14	25,0	7,4	372,3	208,5	42,23	4,73	13,16	6,95	4,63	47,39	82,56
	Jan/15	29,0	7,3	465,0	260,4	44,27	5,03	13,48	8,68	7,38	58,57	88,12
	Ago/17	27,0	7,3	318,6	199,4	25,70	6,05	22,67	9,42	9,90	42,89	98,29
	Jun/18	26,6	6,9	269,4	170,0	43,40	3,36	17,58	9,59	9,83	47,78	90,28
	Dez/18	29,5	7,4	339,1	203,0	39,64	5,47	8,64	10,89	5,88	55,84	81,04
RIBEIRA	Jun/13	22,0	7,5	505,5	348,8	47,5	5,6	12,7	10,7	8,3	76,1	91,0
	Nov/13	25,5	8,1	870,0	487,2	46,8	7,4	21,5	12,0	11,0	81,7	84,6
	Jun/14	29,0	8,1	419,8	335,1	31,8	5,7	31,8	15,1	15,2	80,6	91,6
	Nov/14	29,0	8,4	525,4	294,2	40,3	4,9	23,1	11,5	17,6	76,4	91,2
	Ago/17	26,5	7,1	365,0	285,7	42,1	5,0	19,2	12,8	9,5	70,7	91,6
	Mai/18	28,62	8,5	439,7	267,0	41,4	4,7	24,8	15,9	12,1	79,3	94,8
	Ago/18	25,44	8,2	499,5	322,0	54,4	6,3	13,0	17,6	13,0	83,6	99,5
	Dez/18	28,48	8,6	521,6	318,0	60,4	7,2	15,3	19,1	5,8	90,0	136,5

A composição química das águas superficiais dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira foi avaliada com base nas concentrações dos principais cátions e ânions

dissolvidos (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}). A concentração aniônica é dominada pelo HCO_3^- para todas as amostras dos reservatórios, com concentrações entre 43,2 e 136,5 mg L^{-1} . Já para os cátions dominantes há diferenciação entre os reservatórios. O Na^+ é dominante para os reservatórios Jacarecica II e Ribeira, com variação entre 25,7 e 60,4 mg L^{-1} , e o Ca^{2+} é o cátion com maior concentração para o reservatório Poxim, variando entre 10,8 e 20,6 mg L^{-1} . Os cátions Mg^{2+} e K^+ exibem em todos os períodos amostrados concentrações menores que Na^+ e Ca^{2+} . Desse modo, em relação a predominância de íons, verificou-se através da média aritmética das concentrações em mg L^{-1} , que o reservatório Poxim, com relação aos cátions, apresentou a seguinte ordem de concentração: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Enquanto os reservatórios Jacarecica II e Ribeira a seguinte abundância: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. No que diz respeito aos ânions, os três reservatórios apresentam a mesma ordem de abundância: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

No que concerne ao pH das águas dos reservatórios, verificou-se uma variação de 6,9 (no período chuvoso para o Poxim e o Jacarecica II) a 8,6 (no período chuvoso para o Ribeira), o que denota um comportamento neutro a levemente alcalino das amostras estudadas. Comparativamente, há uma pequena variação entre os valores de pH para os reservatórios Poxim (6,9 – 7,8) e Jacarecica II (6,9 – 7,6) e uma maior variação para o Ribeira (7,1 – 8,6). Conforme Chapman (1996), as águas que se apresentam em uma faixa de pH aproximadamente entre 6,0 a 8,2 como as dos reservatórios, o bicarbonato se torna o principal ânion, o que também é condizente com as concentrações observadas para os ânions majoritários.

Quanto ao parâmetro Sólidos Totais Dissolvidos (STD), os três reservatórios apresentam concentrações inferiores a 500 mg L^{-1} . De acordo com a classificação adotada pelo Brasil, através da Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) as águas que possuem esse grau de mineralização são consideradas doces. O reservatório Poxim possui uma menor concentração de sais dissolvidos, variando de 81,0 a 111,2 mg L^{-1} , no Jacarecica II a concentração variou de 170,0 a 260,4 mg L^{-1} e no Ribeira de 235,1 a 487,2 mg L^{-1} .

A salinização das águas também pode ser avaliada através da condutividade elétrica (CE), em $\mu\text{S cm}^{-1}$ (DELGADO *et al.*, 2010). Os valores de condutividade variaram de 132,4 a 183,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para o reservatório Poxim, de 269,4 a 465,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para o Jacarecica II e 365,0 a 870,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para o Ribeira. Embora a condutividade elétrica não forneça as quantidades relativas dos componentes, há um aumento proporcional da condutividade conforme os sólidos totais são dissolvidos na água, sendo valores acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ geralmente associados a ambientes impactados (CETESB, 2009).

Drever (1977) afirma que águas que percorrem ambientes de rochas ígneas e metamórficas apresentam valores relativamente baixos de STD ($<500 \text{ mg L}^{-1}$), possuem bicarbonato como ânion principal e sódio e cálcio como principais cátions, como as águas encontradas para os reservatórios Jacarecica II e Ribeira. As águas em ambientes dendríticos (siliciclásticos), como o Poxim, possuem composições variáveis, inclusive com uma grande variação nos STD. Ressalta-se que existe uma fração de formação carbonática (Formação Cotinguiba) na área de drenagem do Poxim, as águas que percorrem ambientes que contém calcário possuem cálcio e bicarbonato como íon majoritários e menores contribuições de magnésio (da dolomita) e sulfato (da gipsita).

Os reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira possuem anos de construção diferenciados, apresentando um aumento na concentração dos sólidos totais dissolvidos do reservatório mais recente para o mais antigo. Esse aumento na concentração pode estar correlacionado ao tempo de residência do corpo hídrico. O estudo desenvolvido por Zhang *et al.* (2018) para um sistema hídrico na China, observou maiores concentrações de sólidos totais dissolvidos para águas termais que para outras fontes (subterrânea, precipitação, rios e riacho), o que para o autor sugere maior tempo de residência e uma forte interação água-rocha. Santos e Massaro (2000) observaram um aumento do processo de salinização em reservatórios antigos ou com maior tempo de retenção hidráulica em reservatórios de demanda irregular.

A análise de componentes principais (ACP) aplicada ao conjunto dos dados revelou que as duas primeiras componentes representam juntas 79,4 % (CP1 66,5 %; CP2 12,9 %) das informações contidas nas variáveis iniciais. Baseados no peso de contribuição de cada variável (Tabela 4) pode se observar que a CP1 está fortemente associadas (peso $> 0,700$) a maioria dos íons maiores (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-), que são os contribuintes mais relevantes para a CE e os STD, ou seja representa a evolução hidrogeoquímica natural da interação água – rocha (Yan *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017). A CP2 tem uma associação forte positiva com a T (peso = 0,765) e moderada com a Ca^{2+} (peso = 0,613).

Tabela 4. Pesos dos parâmetros experimentais para as duas primeiras componentes principais

Parâmetro	PC 1	PC 2
pH	0,561	0,480
T (°C)	-0.156	0.746
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	0,908	0,118
STD (mg L^{-1})	0,929	0,184
Na ⁺ (mg L^{-1})	0,903	0,263
K ⁺ (mg L^{-1})	0,923	0,177
Ca ²⁺ (mg L^{-1})	0,461	0,613
Mg ²⁺ (mg L^{-1})	0,945	0,091
SO ₄ ²⁻ (mg L^{-1})	0,836	0,299
Cl ⁻ (mg L^{-1})	0,983	0,003
HCO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	0,914	0,065
Variância total (%)	66,5	12,9
Variância cumulativa (%)	66,5	79,4

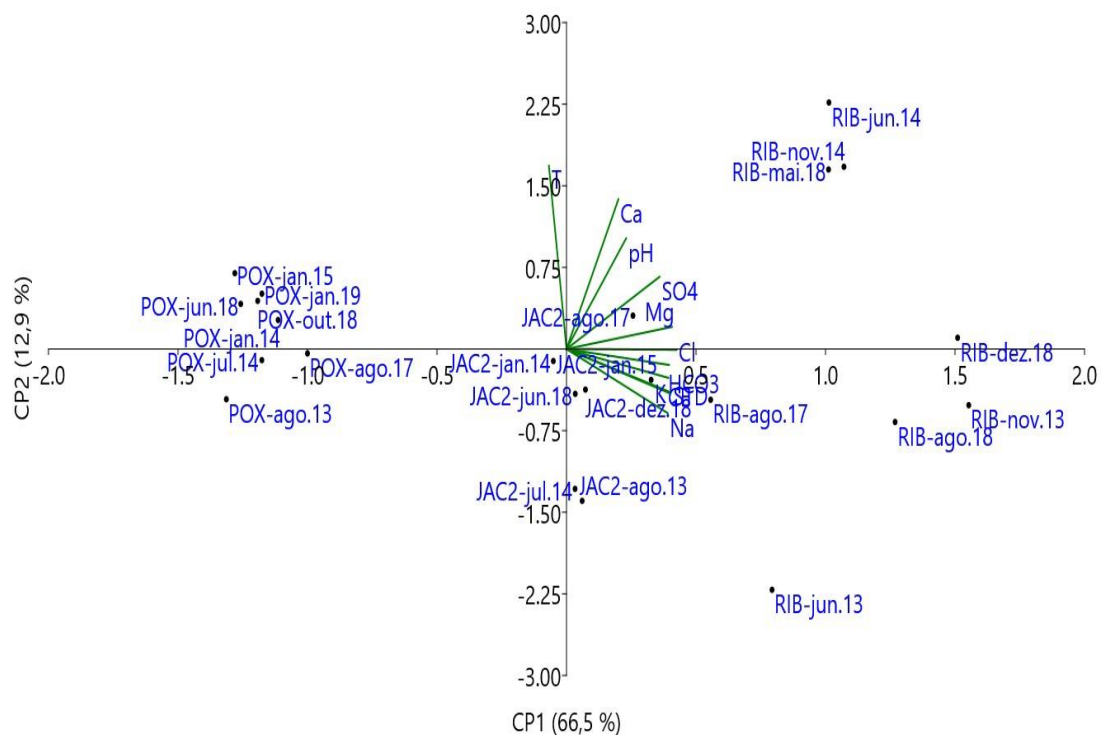
A Figura 12 mostra a localização das amostras no plano formado pelos autovalores da PC1 e PC2. Foi incluída também a projeção das variáveis originais (em verde) para permitir visualizar o grau de participação de cada variável original na composição das componentes principais

O plano formado por PC1 e PC2 separou as amostras dos três reservatórios em três grupos distintos. O grupo formado pelas amostras do reservatório Poxim está localizado na região negativa do PC1 e se separou das amostras dos demais reservatórios, por apresentarem menores concentrações iônicas, ou seja, menores valores dos STD. O grupo formado pelas amostras do reservatório Ribeira ocupou a região mais positiva da PC1, por apresentarem maiores valores das concentrações iônicas, e portanto, maiores valores dos STD. Enquanto as amostras do reservatório Jacarecica II se distribuíram entre as amostras do Poxim e da Ribeira, por apresentarem concentrações iônicas e STD intermediário aos valores dos dois reservatórios. A PC2, representando apenas 12,9 % da variância total, separou amostras de um mesmo reservatório. A pequena dispersão entre as amostras do Poxim e do Jacarecica II, indica que estatisticamente, existe uma pequena diferença entre as características químicas das amostras de cada um desses reservatórios, enquanto a diferença é mais significativa entre as amostras do reservatório Ribeira. A projeção das variáveis originais (em verde) sinaliza que as amostras localizadas no lado positivo da PC1 e PC2 apresentam maiores valores de pH, Ca²⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻. enquanto as amostras situadas no lado positivo da PC1 e negativa da PC2 têm maiores concentrações de Cl⁻, HCO₃⁻, Na⁺, K⁺, STD e CE.

É importante destacar que não se observou uma diferença significativa de características químicas das águas dos reservatórios em relação a sazonalidade, ou seja, no plano formado pela

PC1 e PC2, não se identificou a separação entre amostras coletadas no período seco (out, nov, dez, jan) e no período chuvoso (mai, jun, jul, ago).

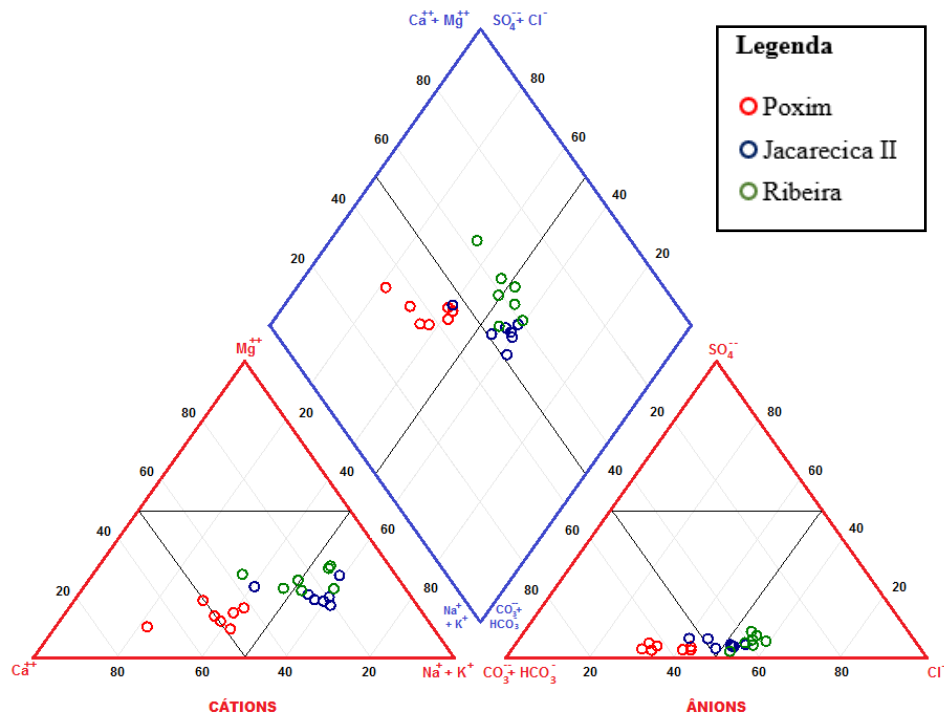
Figura 12. Localização das amostras dos reservatórios no plano formados pelas duas primeiras componentes principais PC 1 x PC 2. Código das amostras = nome do reservatório-mês.ano da amostragem. POX = Poxim, JAC2 = Jacarecica II, RIB = Ribeira.



Com o emprego do diagrama triangular de Piper as amostras de água dos três reservatórios foram classificadas quanto aos íons predominantes. No diagrama de Piper (Figura 13) observa-se uma composição hidrogeoquímica diferenciada entre os reservatórios estudados. A análise percentual das amostras plotadas no diagrama mostrou que as águas do reservatório Poxim apresentam-se como bicarbonatadas cálcicas (37,5%) e bicarbonatadas mistas (62,5%). No reservatório Jacarecica II são encontradas águas cloretadas sódicas (57,1%), cloretadas mistas (28,6%) e bicarbonatadas mistas (14,3%). Enquanto o reservatório Ribeira possui águas cloretadas sódicas (50%) e cloretadas mistas (50%). Assim, segundo o par iônico predominante

as águas do Poxim são bicarbonatadas mistas, as do Jacarecica II cloretadas sódicas e as do Ribeira cloretadas sódicas e cloretadas mistas.

Figura 13 – Classificação pelo diagrama de Piper das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



Fonte: FUNCEME, 2020.

O reservatório Ribeira, quando comparado aos reservatórios Poxim e Jacarecica II apresenta maior concentração de sólidos totais dissolvidos e águas cloretadas sódicas e mistas. No estudo da qualidade da água do reservatório Ribeira elaborado por Santos (2016) as águas do reservatório Ribeira se apresentavam como cloretadas sódicas e cloretadas mistas entre os anos de 2013 e 2015, essa característica foi mantida nos anos de 2017 e 2018. Embora o sódio tenha se apresentado como cátion predominante no diagrama, as águas possuem um baixo risco a sodicidade, segundo análise do autor.

5.2 PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS

5.2.1 Diagrama de Gibbs

O diagrama proposto por Gibbs (1970) foi aplicado para identificar o principal mecanismo responsável pela composição química das águas dos reservatórios. Nesse diagrama o autor enumera três mecanismos, são eles: (1) precipitação atmosférica, (2) interação água-rocha/ intemperismo das rochas na bacia de drenagem e (3) equilíbrio evaporação-cristalização. Para tanto, são indicados dois diagramas: um catiônico e outro aniônico.

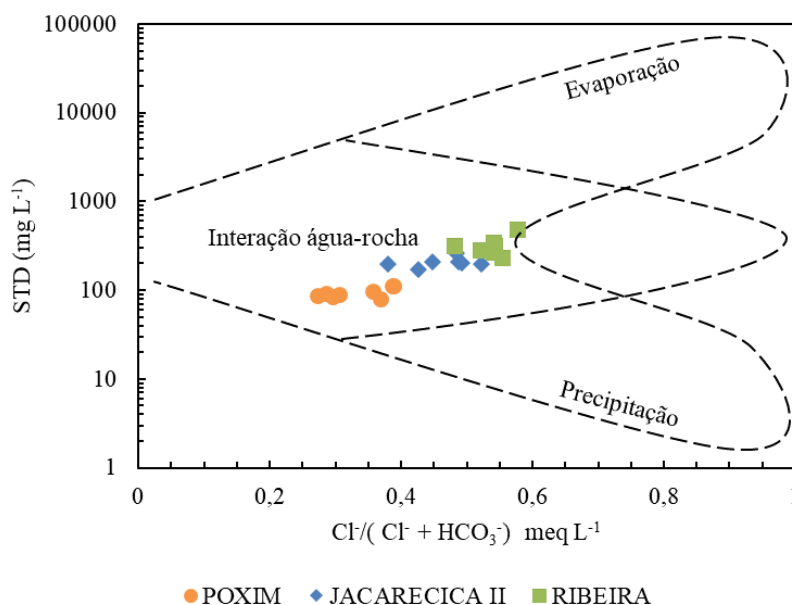
Os diagramas utilizam os parâmetros Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e os íons Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- e HCO_3^- , no qual os íons são expressos em meq L^{-1} e STD em mg L^{-1} . Ambos os diagramas possuem no eixo y a concentração de sólidos totais dissolvidos (STD), e no eixo x para o catiônico é utilizada a razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, enquanto o aniônico possui a razão $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$. A representação gráfica dos diagramas apresenta um formato de *boomerangue*, no qual o extremo superior direito, parte central e extremo inferior esquerdo são as áreas que correspondem aos processos 1,2 e 3, respectivamente.

As Figuras 14 e 15 apresentam os diagramas de Gibbs (catiônico e aniônico) para os reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira. Os três reservatórios se enquadram na área do intemperismo, indicando a interação água-rocha como o principal mecanismo que controla os componentes hidrogeoquímicos dissolvidos nas amostras de água (ZHANG *et al.*, 2018; BARZEGAR *et al.*, 2018).

As águas que pertencem ao grupo do domínio da interação água - rocha possuem uma concentração intermediária de sólidos totais dissolvidos, em relação aos outros mecanismos. De acordo com Gibbs (1970) as posições das águas pertencentes a esse grupo dependem do relevo, clima e da composição rochosa de cada bacia hidrográfica, uma vez que essas águas estão em equilíbrio parcial com os materiais da bacia de drenagem. Esse estado dinâmico de equilíbrio parcial com as rochas e sedimentos, de acordo com Marandi e Shand (2018) levam as águas dos rios e lagos a terem frequentemente maiores concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- com relação à Na^+ e Cl^- .

A Figura 14 exhibe as amostras que se situam na porção esquerda do diagrama, pois a concentração de bicarbonato é maior que a concentração de cloreto para todos os reservatórios, reduzindo o valor da razão $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$.

Figura 14 – Diagrama de Gibbs em função das razões aniônicas com a distribuição das amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



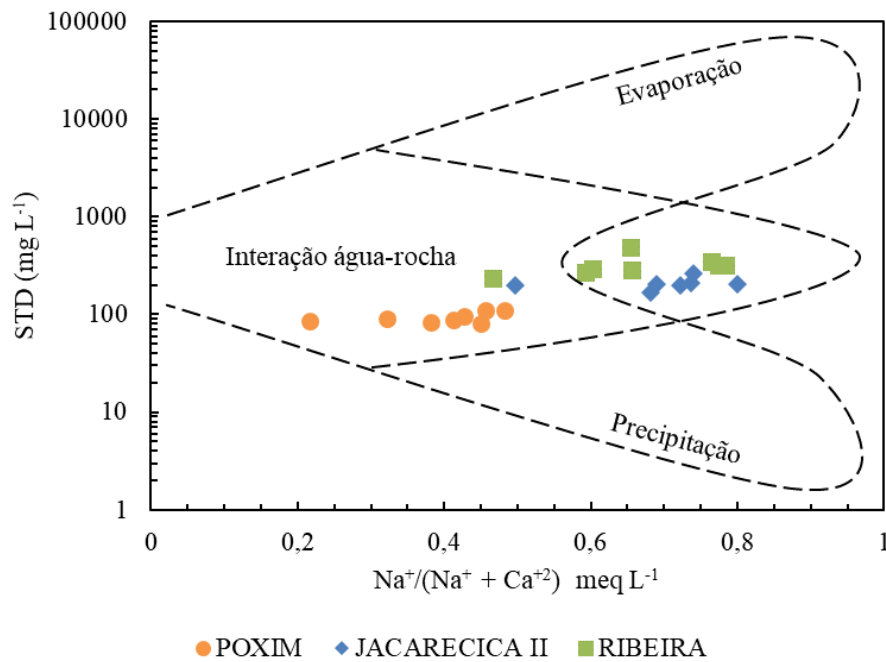
Quanto aos cátions, as amostras do reservatório Poxim (Figura 15) ficaram situadas na porção esquerda do diagrama devido a concentração de cálcio ser maior que a de sódio, reduzindo a razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ a valores menores que 0,6. Resultado similar foi obtido por Dudeja, Bartarya e Khanna (2013), em que amostras de água superficial na área de Tehri (Índia), com concentrações de STD entre 20 e 154 mg L⁻¹ e razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ variando entre 0,1 a 0,6 foram categorizadas no domínio do intemperismo.

Os reservatórios Jacarecica II e Ribeira se apresentam na porção direita do diagrama catiônico (Figura 15), isto porque a concentração de sódio para essas águas é maior que a de cálcio elevando o valor da razão. Marandi e Shand (2018) afirmaram que há deslocamento da razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ para a porção direita no diagrama de Gibbs em áreas dominadas por minerais silicatos e baixa contribuição de carbonatos. Liu *et al.* (2015) acrescentam que variações na razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ (maior que 0,5) também podem estar relacionados ao processo de troca catiônica com aumento do sódio e redução de cálcio em águas pertencentes ao domínio do intemperismo.

Águas subterrâneas no município de Lençóis, Brasil, com concentrações intermediárias de STD (acima de 100 mg L⁻¹) e razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ maior que 0,6 foram atribuídas por Mattos *et al.* (2018) a fatores antrópicos. Alam *et al.* (2019) também atribuem o leve deslocamento das águas do domínio rochoso para a porção direita do diagrama como

indício de contribuição antrópica como o uso de produtos agrícolas e fertilizantes carregados em períodos chuvosos.

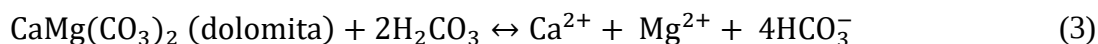
Figura 15 – Diagrama de Gibbs em função das razões catiônicas com a distribuição das amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



5.2.2 Razões iônicas

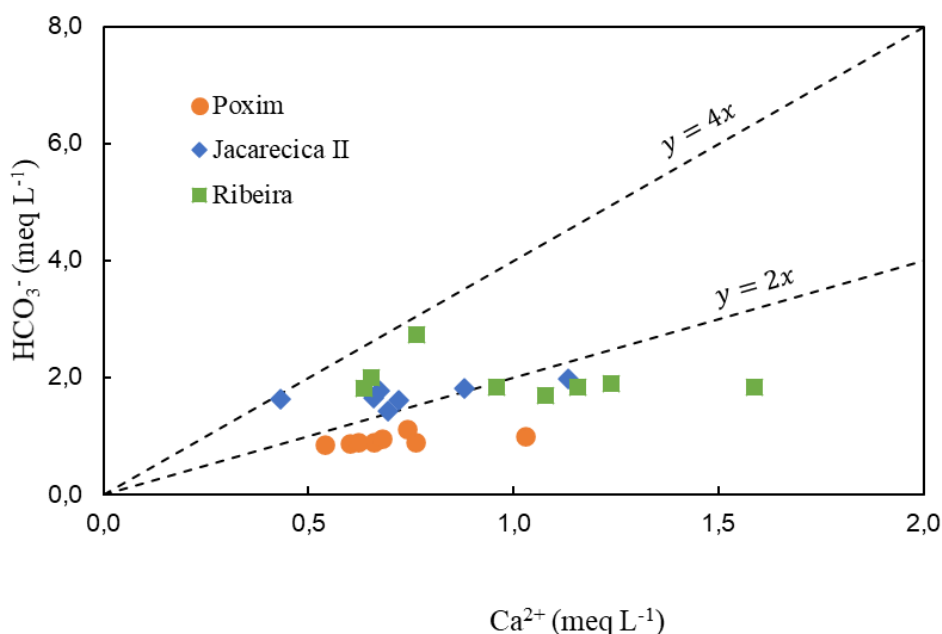
Uma vez identificado o intemperismo, como o processo hidrogeoquímico responsável pela composição química dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira, utilizou-se as concentrações dos íons majoritários (em meq L⁻¹) e a correlação entre eles em gráficos de dispersão para elucidar as reações químicas relacionadas ao processo de interação água e rocha. A correlação entre os íons majoritários, também chamada de razões iônicas, é uma técnica que tem sido utilizada por diversos autores (JALALI *et al.*, 2009; BELKHIRI *et al.*, 2010; WAHED *et al.*, 2014; MERCHÁN *et al.*, 2015; FARID *et al.*, 2015; SAMANI; MOGHADDAN, 2015; MORÁN-RAMÍREZ *et al.*, 2016; RAFIGHDOUST *et al.*, 2016; BARZEGAR *et al.*, 2018; PAZAND *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2018; MOSAAD *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020, JIA *et al.*, 2020) fornecendo pistas críticas para explicar os diferentes processos hidrogeoquímicos.

O HCO_3^- como ânion dominante na água dos três reservatórios pode ser originário da dissolução congruente dos minerais carbonatados (Eq. 2, 3). O intemperismo dos carbonatos tem se constituído numa fonte importante de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- (MOSAAD *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2018).



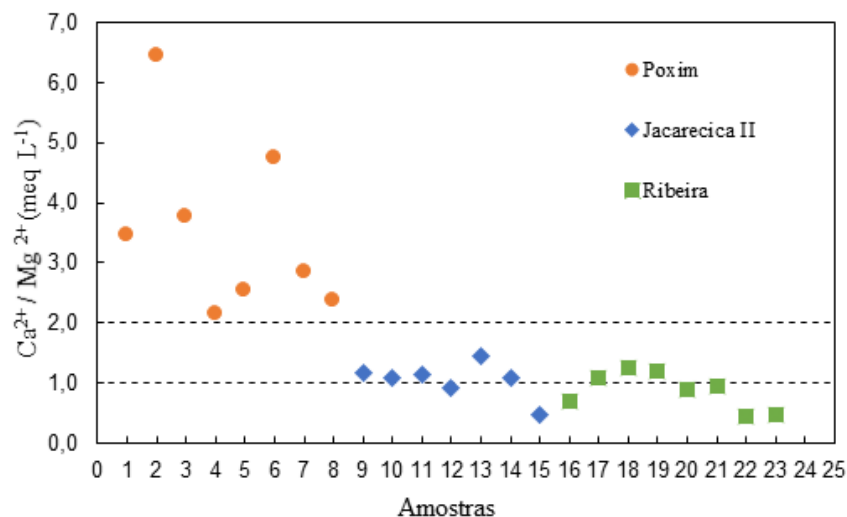
A Figura 16 mostra a relação entre o HCO_3^- com o Ca^{2+} e contém as linhas representativas da dissolução da calcita (1:2) e dolomita (1:4), de acordo com as equações 2 e 3. As amostras dos reservatórios Jacarecica II e Ribeira se distribuíram entre as linhas 1:2 e 1:4, com algumas amostras do Ribeira situadas abaixo da linha 1:2, enquanto as amostras do Poxim ficaram abaixo da linha 1:2. A projeção de amostras na zona entre as duas linhas indica que provavelmente se dissolveram tanto a calcita como a dolomita, enquanto as amostras situadas na zona inferior às duas linhas sugere um excesso de Ca^{2+} , que pode ser atribuído à dissolução da gipsita, intemperismo dos silicatos, troca iônica reversa ou aporte antrópico (LIU *et al.*, 2020).

Figura 16 – Relação do HCO_3^- com o Ca^{2+} para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



A razão molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ é utilizada para esclarecer o processo de dissolução de carbonatos e pode ser observada na Figura 17. A razão molar igual ou menor que 1 indica a dissolução de dolomita, a razão molar entre 1 e 2 indica a dissolução da calcita e a razão molar maior que 2 indica a dissolução de minerais silicatos (BELKHIRI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2018). Todas as amostras do Poxim apresentaram uma relação molar maior que 2, sugerindo que o intemperismo dos silicatos minerais é mais significativo que o intemperismo dos carbonatos. Para os reservatórios Jacarecica II e Ribeira, a razão molar das amostras se distribuíram ligeiramente acima e abaixo do valor 1, confirmando a maior contribuição da dissolução da calcita e dolomita (BARZERGAR *et al.*, 2018).

Figura 17 – Razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



As concentrações de Ca^{2+} observadas nas amostras da água também podem estar associadas a dissolução congruente da gipsita (Eq. 4). A relação do SO_4^{2-} com o Ca^{2+} (Figura 18) é útil para fornecer indicações sobre a origem desses íons com relação aos minerais sulfatados, na qual a linha $y = x$ indica a dissolução de gipsita (JALALI, 2009; RAFIGHDOUST *et al.*, 2016; BARZERGAR *et al.*, 2018). Segundo Zhang *et al.* (2018), a localização das amostras muito abaixo da linha $y = x$, mostra que a dissolução da gipsita tem uma pequena contribuição para as concentrações do cálcio presentes na água dos reservatórios estudados.

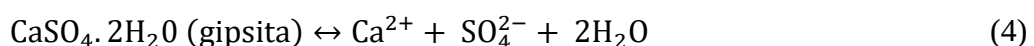
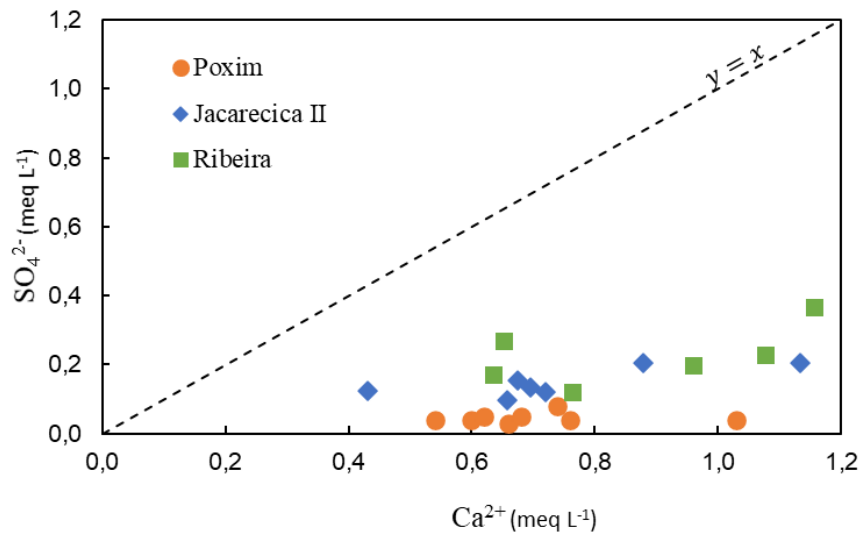


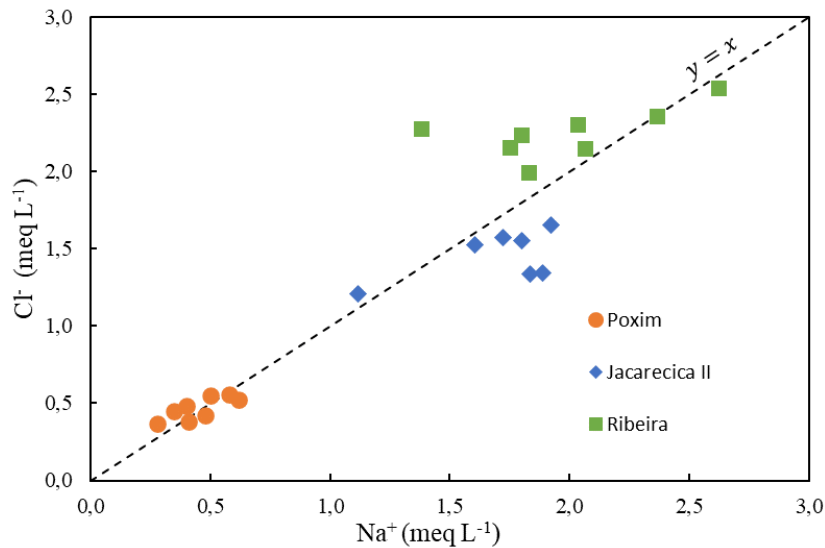
Figura 18 – Relação do SO_4^{2-} com o Ca^{2+} para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



As concentrações de Na^+ e Cl^- em geral são originárias de fonte atmosférica ou da água do mar. A contribuição dessas fontes tem sido averiguada através da relação do Na^+ e Cl^- , e comparada com as razões do Na^+/Cl^- na halita que compões o sal marinho sedimentado no solo pela deposição seca ($1,0 \text{ meq L}^{-1}$) e que é dissolvido pela chuva e drenado para águas superficiais (DREVER, 1997; MORÁN-RAMÍREZ, 2015; WANG *et al.*, 2017).

Na Figura 19 as amostras do reservatório Poxim se distribuíram em torno da linha 1:1 confirmando, nesse caso, a halita resultante da deposição seca, como a principal origem do Na^+ e Cl^- . A maioria das amostras do reservatório Jacarecica II e Ribeira ficaram abaixo e acima da linha 1:1, respectivamente. Amostras abaixo e acima da linha 1:1 indicam que as concentrações do Na^+ na água são respectivamente, superiores e inferiores aos valores esperados se a halita fosse a única origem do Na^+ , nesse caso, o processo de troca iônica pode também estar envolvido no controle das concentrações do Na^+ (SAMANI; MOGHADDAN, 2015; PAZAND *et al.*, 2018).

Figura 19 – Relação do Na^+ versus Cl^- para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



A troca iônica (direta e inversa) com as argilas é um processo importante que interfere na composição química das águas superficiais. Na troca iônica direta, há a substituição do cátion Na^+ presente nas argilas (aluminossilicatos) pelo cátion Ca^{2+} presente na água (Eq. 5). Enquanto na troca iônica inversa (Eq. 6) ocorre a substituição dos íons Ca^{2+} presentes nas argilas pelo íon Na^+ da água (BARZERGAR *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

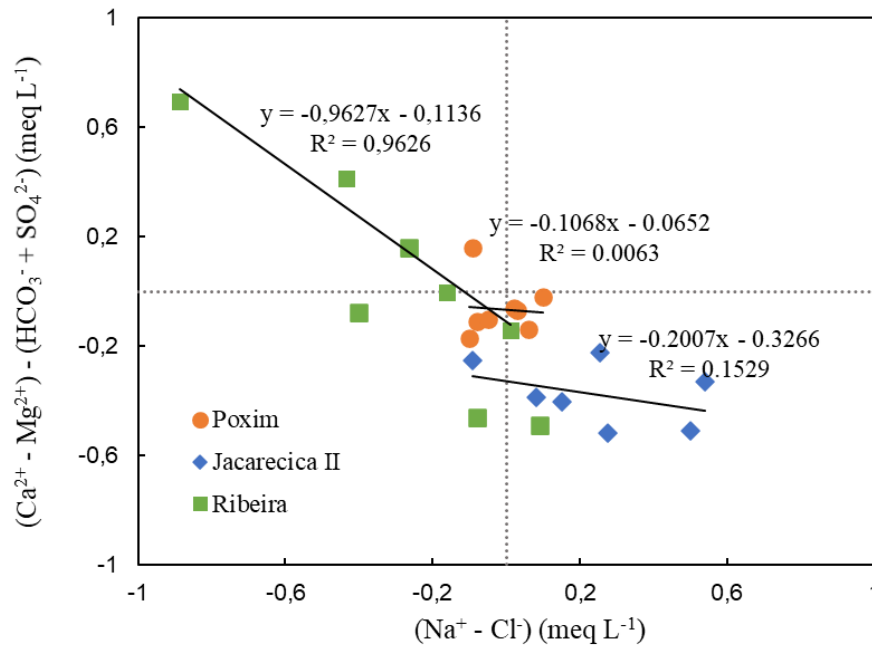


Com o intuito de investigar a contribuição do processo de troca iônica para as concentrações de Na^+ tem sido usada a relação do $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ com o $(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)$. Essa relação representa a quantidade de Na^+ , Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} ganhos ou perdidos de outras fontes, exceto a dissolução de halita, calcita, dolomita e gipsita. Para as águas em que a troca iônica é um processo significativo a relação é linear com coeficiente angular negativo e aproximadamente igual a 1 (SINGH; HUNDAL; SINGH, 2011; FARID *et al.*, 2015; JIA *et al.*, 2020).

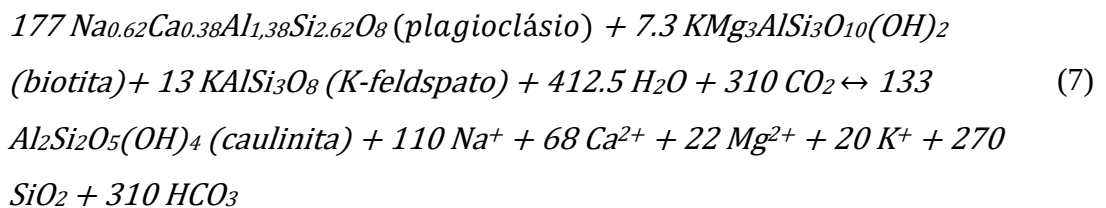
A maioria das amostras do reservatório Ribeira (Figura 20) mostraram uma tendência linear ($R^2 = 0,9626$) com uma inclinação igual a -0,9597, confirmando que para essas amostras o processo de troca iônica foi relevante, enquanto para as amostras RIB-nov.14; RIB-jun.18;

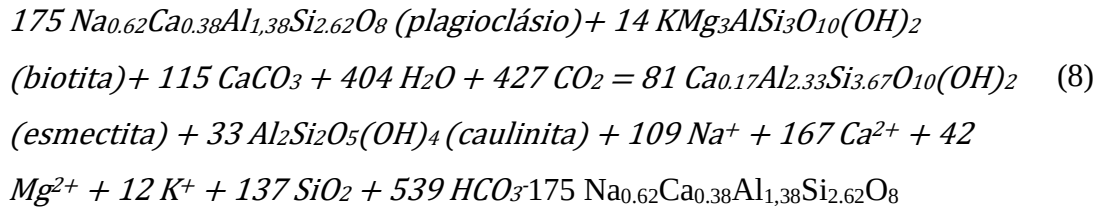
RIB-dez.18, a troca iônica não foi significativa, como já evidenciado na Figura 20. Para os outros dois reservatórios, o coeficiente angular foi de -0,1068 (Poxim) e -0,2007 (Jacarecica II), sugerindo que nesse caso, a troca iônica não teve uma contribuição importante.

Figura 20 – Relação do $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ com o $(Na^+ - Cl^-)$ para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



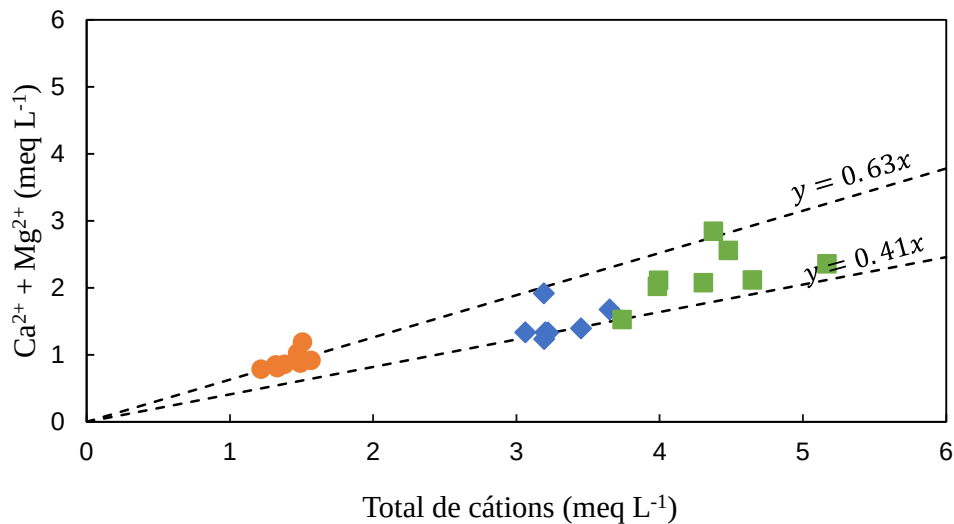
Os silicatos minerais também podem ter uma contribuição geoquímica importante na liberação das espécies iônicas dissolvidas e em geral, se degradam de forma incongruente conforme descrito pelas equações 7 e 8 (DREVER, 1997; SUBRAMANI *et al.*, 2010). Para investigar essa contribuição têm sido utilizado as relações do $(Na^+ + K^+)$ e $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ com o Total de Cátions (CT) gerados nas reações de degradação dos silicatos (BARZEGAR *et al.*, 2018).





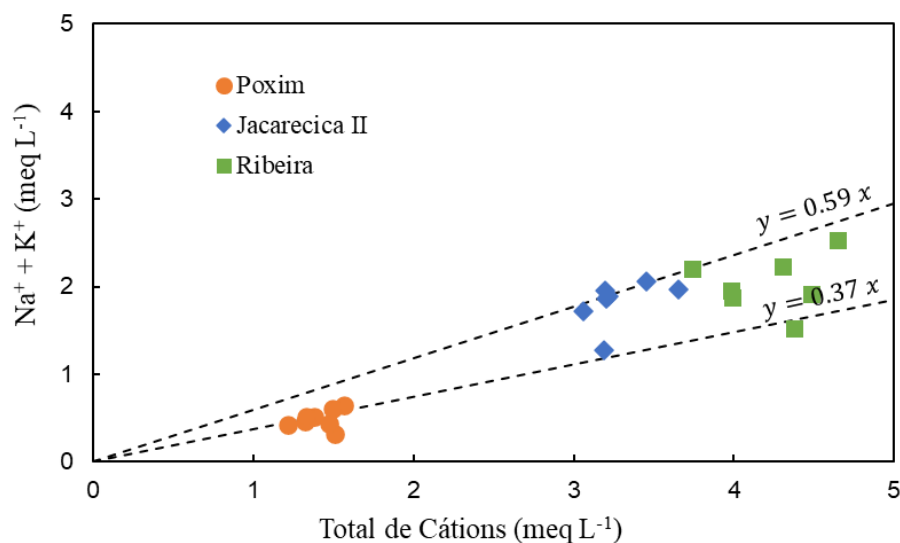
As amostras do reservatório Jacarecica II (Figura 21) se distribuíram próximas a linha $y = 0,41x$, confirmando a contribuição do intemperismo do plagioclásio e biotita para as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , conforme a equação 7, onde a relação $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Total de Cátions})$ é igual a $90/220 = 0,41$. Enquanto as amostras do Poxim (Figura 21) se agruparam em torno da linha $y = 0,63$, que corresponde a dissolução incongruente do plagioclásio, biotita e calcita (Eq. 8), onde a relação $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{Total de Cátions})$ é igual a $209/330 = 0,63$. As amostras do reservatório Ribeira (Figura 21) que se distribuíram entre as linhas $y = 0,41x$ e $y = 0,63x$, indicando nesse caso, que a participação dos silicatos se dá via interação da biotita com o K-feldspato (Eq. 7) e com a calcita (Eq. 8).

Figura 21 – Relação do $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ com o Total de Cátions para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



A Figura 22 destaca a contribuição do intemperismo dos silicatos para as concentrações de Na^+ e K^+ na água dos reservatórios.

Figura 22 – Relação do $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ com o Total de Cátions para as amostras dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



O reservatório Jacarecica II possui a maior parte das amostras próximos a linha $y = 0,59x$, que corresponde a contribuição do plagioclásio, biotita e K-feldspato (Eq. 7), na qual a relação $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Total de Cátions})$ é igual a $130/220 = 0,59$. Enquanto as amostras do Poxim se distribuíram na linha $y = 0,37x$, sugerindo a participação do plagioclásio (Eq. 8), biotita, onde a relação $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Total de Cátions})$ é igual a $121/330 = 0,37$. O reservatórios Ribeira, como aconteceu no caso do caso do $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, se distribuíram entre as duas linhas, indicando nesse caso, que a participação dos silicatos se dá via interação da biotita com o K-feldspato (Eq. 7) e com a biotita (Eq. 8).

Singh, Hundal e Singh (2011) afirmam que amostras plotadas próximas a linha de dissolução $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = 0,5\text{TC}$ indica a participação do intemperismo de minerais silicatos nos processos hidrogeoquímicos, destacando o papel dos feldspatos (sódicos e potássicos) em rochas siliciclásticas para as concentrações de Na^+ e K^+ , uma vez que as que os feldspatos são mais suscetíveis ao intemperismo que os quartzos.

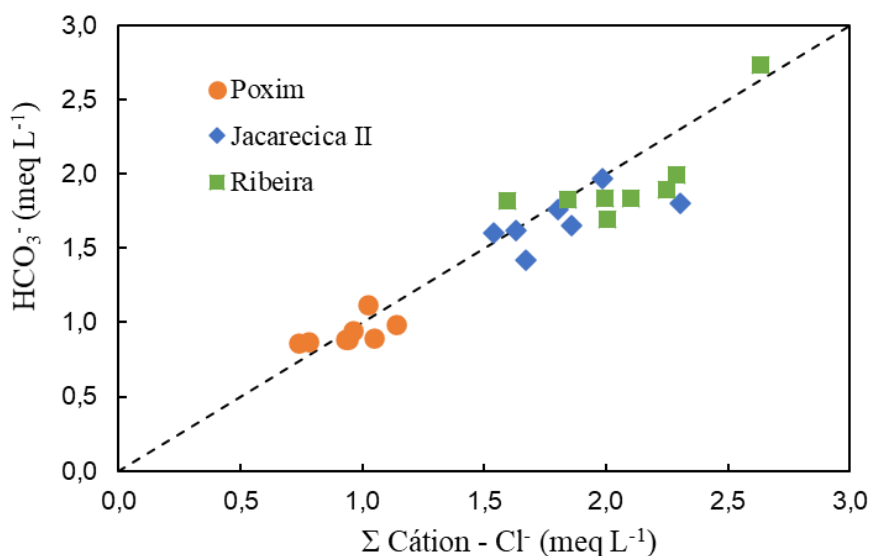
Ficou evidente, a partir da interpretação das razões iônicas, que os principais processos hidrogeoquímicos que contribuíram para a composição química da água, no período 2013 a 2019, foram: (1) para o reservatório Poxim: a dissolução da halita do sal marinho, calcita e intemperismo dos silicatos; (2) para o reservatório Jacarecica II: a dissolução da halita do sal marinho, calcita, dolomita e intemperismo dos silicatos e (3) para o reservatório Ribeira a

dissolução da halita do sal marinho, calcita, dolomita, intemperismo dos silicatos e processo de troca iônica.

Além dos processos hidrogeoquímicos naturais, impactos de atividades antropogênicas, como despejos urbanos, industriais e de atividades agrícolas podem também contribuir para composição iônica da água. A relação entre o HCO_3^- e $\sum \text{cations} - \text{Cl}^-$ tem sido utilizada para avaliar a contribuição antropogênica na composição química da água, onde a subtração do Cl^- tem como objetivo eliminar o efeito de sais tipo NaCl e CaCl_2 e com isso, a relação HCO_3^- com o $\sum \text{cations}$ passa a representar apenas a dissolução de minerais tipo carbonatos e silicatos (KIM, 2003; BARZEGAR *et al.*, 2018).

Na Figura 23 as amostras situadas em torno da linha 1:1 representam a distribuição dos íons originários somente do intemperismo dos carbonatos e silicatos (BARZEGAR *et al.*, 2018), enquanto as amostras que se desviaram da linha 1:1 sugerem a presença de íons originários de atividades antropogênicas. Os impactos antropogênicos foram mais pronunciados nos reservatórios Jacarecica II e Ribeira, onde as amostras coletadas em janeiro/2014, junho/2014 e junho/2018 no Jacarecica II, e em novembro/2013, junho/2014, maio/2018 e agosto/2018 no Ribeira foram as que mais se desviaram da linha 1:1. Essa contribuição antropogênica pode estar associada a irrigação, pois os reservatórios Jacarecica II e Ribeira estão inseridos em áreas de agricultura irrigada. O retorno do fluxo da irrigação provoca o aumento do intemperismo no entorno da área irrigada e por isso, a irrigação tem sido considerada uma das atividades que mais têm contribuído para o aumento da composição iônica das águas adjacentes (KOH *et al.*, 2007; JOHANSSON *et al.*, 2009).

Figura 23 – Relação do HCO_3^- com $\Sigma \text{ C\acute{a}tions} - \text{Cl}^-$ para as amostras dos reservat\u00f3rios Poxim, Jacarecica II e Ribeira



5.3 MODELAGEM GEOQU\u00cdMICA INVERSA

Para compreender melhor a evolu\u00e7\u00e3o geoqu\u00edmica das \u00e1guas reservadas e os processos qu\u00edmicos que ocorreram de uma campanha amostral para outra, ou seja, para tentar explicar a mudan\u00e7a de composi\u00e7\u00e3o de uma amostra para outra, foi aplicada a modelagem geoqu\u00edmica inversa. A seguir s\u00e3o apresentados resultados dos \u00edndices de satura\u00e7\u00e3o e as transfer\u00eancias molares entre as fases obtidas com o uso do software PHREEQC.

5.3.1 \u00cdndices de satura\u00e7\u00e3o mineral para os reservat\u00f3rios Poxim, Jacarecica II e Ribeira

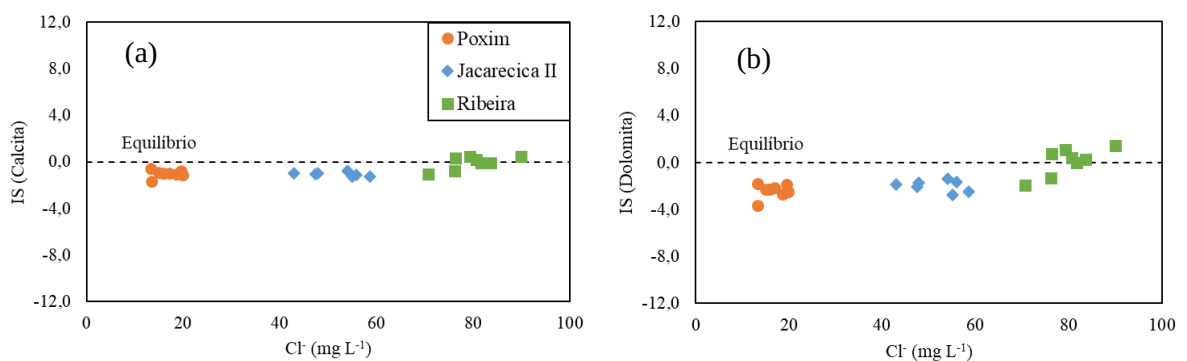
Os \u00edndices de satura\u00e7\u00e3o s\u00e3o \u00fateis para investigar as rea\u00e7\u00f5es entre a \u00e1gua e os minerais e foram calculados atrav\u00e9s da modelagem inversa, usando apenas os resultados da composi\u00e7\u00e3o qu\u00edmica, sem a necessidade de amostragem da fase s\u00f3lida e an\u00e1lise mineral\u00f3gica (SAMANI; ASGHAR, 2015; BARZEGAR *et al.*, 2018).

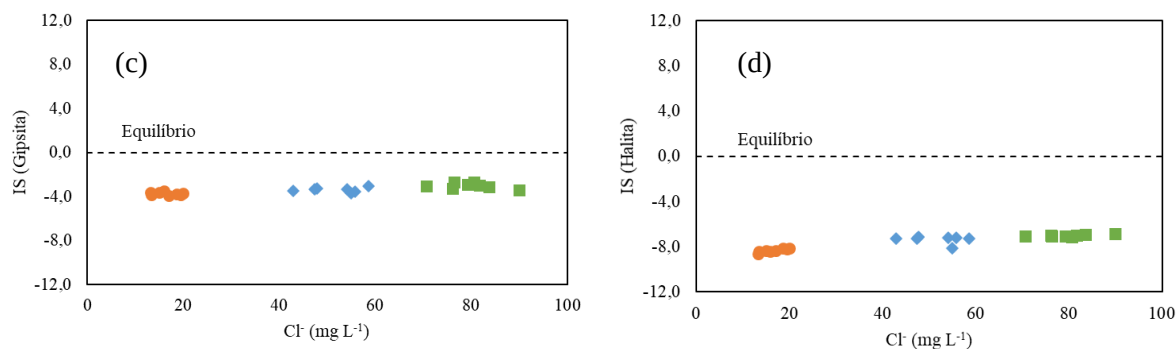
Para uma determinada fase mineral interpreta-se que quando o IS est\u00e1 entre - 0,05 e + 0,05, h\u00e1 um estado de equil\u00edbrio entre a fase s\u00f3lida (mineral) e a fase aquosa (amostra de \u00e1gua), ou seja, condi\u00e7\u00f5es de satura\u00e7\u00e3o. Valores positivos do IS (> 0,05) refletem supersatura\u00e7\u00e3o, com tend\u00eancia de precipita\u00e7\u00e3o, enquanto valores negativos IS (< - 0,05) sinalizam a subsatura\u00e7\u00e3o, com tend\u00eancia de dissolu\u00e7\u00e3o do mineral (ZHANG *et al.*, 2018; PARKHUST; APPELO, 2013).

Os resultados do IS para os principais minerais são expostos na Figura 24. Os minerais carbonáticos (calcita e dolomita), nas amostras dos reservatórios Poxim e Jacarecica II, permaneceram em todo o período de estudo no estado de subsaturação ($IS < -1,5$). Já para as amostras do reservatório Ribeira observa-se uma variação entre a subsaturação e a supersaturação, com dissolução nas amostras junho/2013, novembro/2013, agosto/2017 e agosto/2018 e tendência de precipitação nas amostras junho/2014, novembro/2014, maio/2018 e dezembro/2018. Nos reservatórios Poxim e Jacarecica II os índices de saturação foram maiores para a calcita que para a dolomita, enquanto para o Ribeira os índices de saturação foram maiores para dolomita que para a calcita.

Os minerais gipsita ($IS < -2,0$) e halita ($IS < -6,0$) se encontram subsaturados para os três reservatórios. Minerais evaporíticos como halita e gipsita tendem a apresentar níveis de saturação mais baixos que os minerais carbonáticos (TOUHARI *et al.*, 2014). Resultado similar foi obtido por Merchán *et al.* (2015) em que as águas de um reservatório superficial na bacia de Lerma (na Espanha) se apresentaram subsaturadas para gipsita ($IS < -2,0$) e halita ($IS < -7,0$). Na região houve um aumento progressivo dos índices de saturação com relação a condutividade elétrica, indicando a dissolução dos minerais halita e gipsita como responsáveis pela mineralização das águas do reservatório.

Figura 24 – Diagramas dos Índices de Saturação (IS) versus Cl⁻: (a) IS (calcita), (b) IS (dolomita), (c) IS (gipsita), e (d) IS (halita)





Barzegar *et al.* (2018) atribuem a solubilidade dos minerais evaporíticos como responsável pela alta salinidade de águas subterrâneas no nordeste da planície de Khoy, Irã. Os poços apresentaram subsaturação de halita ($\text{IS} < -5,0$) e gipsita ($\text{IS} < -2,0$) para todos os tipos de aquíferos sinalizando a tendência a dissolução desses minerais.

O grau de salinização das águas pode ser observado pelas concentrações de sólidos totais dissolvidos, pela condutividade elétrica ou pela concentração do ânion cloreto, por ter comportamento conservativo. Avaliando a concentração de cloreto correlacionado aos índices de saturação dos minerais halita, gipsita, calcita e dolomita, pode-se observar um aumento dos índices de saturação com relação ao cloreto (Figura 23). De acordo com Zhang *et al.* (2018) esse comportamento indica que as características hidrogeoquímicas das águas reservadas é determinada principalmente pela dissolução e precipitação resultante do intemperismo das rochas.

5.3.2 Transferências molares para os reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira

A modelagem inversa considera dois dados amostrais (duas amostras) e as fases minerais potencialmente reativas para identificar as reações geoquímicas responsáveis pela variação na composição química entre as duas amostras da água. Em outras palavras, os modelos tentam explicar a mudança de composição de uma amostra para outra. Como resultados são gerados modelos com um conjunto de mols transferidos de cada uma das fases inseridas no programa, em mol L^{-1} . Valores positivos indicam a ocorrências de transferência de massa do mineral para a água, ou seja, dissolução, enquanto a saída de massa da água é dada em valores negativos e indicam a precipitação daquele mineral.

Para o cálculo das transferências molares, por meio da modelagem inversa, utilizando o PHREEQC, foram testados vários pares de amostras (inicial-final) e com base nas litologias das regiões dos reservatórios foram consideradas as fases minerais, halita (associada ao sal marinho), gipsita, anidrita, haloisita, calcita, dolomita, plagioclásio, K-feldspato e biotita e os processos de dissolução, precipitação e troca iônica. O par de amostras para as simulações foi selecionado observando as variações nas concentrações iônicas e as transferências molares apresentadas.

Cabe destacar que embora as fases haloisita e plagioclásio tenham sido inseridas no programa, não se observou uma contribuição significativa na evolução da modelagem das amostras e, por isso, não são apresentadas nas tabelas que expressam as transferências molares. Lima (2020) e Morán – Ramírez *et al.* (2016) evidenciaram que a utilização dessas fases só levava ao aumento do número de modelos, sem mostrar uma contribuição importante para os resultados da modelagem. Dentre todas as simulações realizadas foram selecionadas e apresentadas aqui, aquelas que geraram os resultados mais concordantes com o que foi previsto pelas razões iônicas e pela variação dos índices de saturação, correspondente a todo o período de estudo.

A Tabela 5 e a Figura 25 mostram respectivamente, os valores das transferências de massa e as variações das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Poxim que foram utilizadas na modelagem inversa.

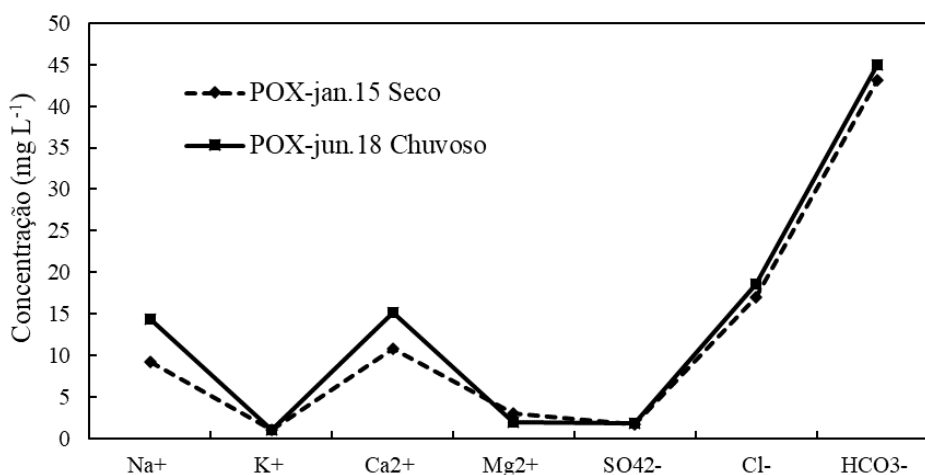
Os três modelos gerados pela simulação mostraram a dissolução da halita com transferência de mols semelhantes, sendo, portanto, responsável pelo aumento das concentrações do Cl^- e Na^+ . A troca iônica direta ocorreu nos três modelos com uma dissolução do NaX ($+1,73 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) superior à da halita ($+4,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), levando a um aumento maior na concentração do Na^+ em relação ao Cl^- . A calcita dissolve com maior transferência molar ($+5,77 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) que a dolomita ($+5,81 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), sugerindo a maior contribuição da calcita para o aumento das concentrações do Ca^{2+} e do HCO_3^- . A redução do Mg^{2+} pela precipitação da dolomita ($-5,77 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) foi superior ao Mg^{2+} liberado pelo intemperismo da biotita ($+1,92 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), o que levou a diminuição na concentração do Mg^{2+} .

As baixas transferências molares do K-feldspato ($+3,29 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), e gipsita ($+1,67 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), explicam as mínimas variações nas concentrações do K^+ e SO_4^{2-} .

Tabela 5 – Resultados da transferência de massa entre as amostras do reservatório Poxim usadas na modelagem inversa (valor positivo indica dissolução e valor negativo precipitação)

Fases minerais	Modelo I	Modelo II	Modelo III
Halita	+4,62E-05	+4,60E-05	+4,60E-05
Calcita	+5,77E-02	-	+5,81E-05
Dolomita	-5,77E-02	+5,81E-05	-
K-feldspato	-1,92E-02	+3,29E-05	+1,35E-05
Biotita	+1,92E-02	-3,39E-05	-1,45E-05
Gipsita	+1,67E-06	+1,67E-06	+1,67E-06
CaX2	-8,65E-05	-8,63E-05	-8,63E-05
NaX	+1,73E-04	+1,73E-04	+1,73E-04

Figura 25 – Variação das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Poxim usadas na modelagem inversa



Os valores das transferências de mols e as variações das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Jacarecica II, que foram utilizadas na modelagem inversa são apresentados na Tabela 6 e Figura 26 respectivamente.

Observa-se a dissolução da halita com transferência de mols semelhantes nos modelos I e III, levando ao aumento das concentrações do Cl^- e Na^+ .

As fases calcita e dolomita alternaram entre dissolução e precipitação e em cada modelo quando um mineral dissolve o outro precipita. No modelo I a dissolução da dolomita supera a precipitação da calcita e no modelo III a dissolução da calcita supera a precipitação da dolomita, o que evidencia a contribuição desses dois minerais para as variações das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} . No entanto, as variações são pequenas porque associado a

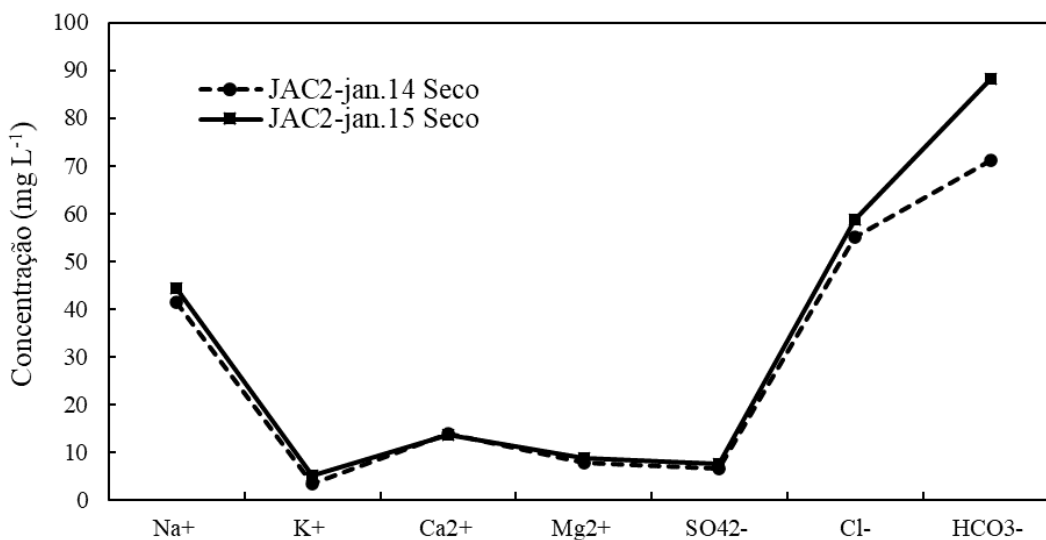
dissolução dos carbonatos ocorre também, a remoção do Ca^{2+} e do Mg^{2+} pelo processo de troca iônica direta e intemperismo da biotita, respectivamente.

O aumento da concentração do K^+ está associado a elevada transferência molar do K-feldspato ($+3,64 \text{ mol L}^{-1}$), enquanto a baixa dissolução da gipsita ($+6,05 \times 10^{-6}$ a $+1,11 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) explica a pequena variação na concentração do SO_4^{2-} .

Tabela 6 – Resultados da transferência de massa entre as amostras do reservatório Jacarecica II usadas na modelagem inversa. (Valor positivo indica dissolução e valor negativo precipitação)

Fases minerais	Modelo I	Modelo II	Modelo III
Halita	+1,02E-04	-	+1,02E-04
Calcita	-9,09E-04	-1,09E+01	+1,97E-04
Dolomita	+1,03E-03	+1,09E+01	-7,75E-05
K-feldspato	+3,70E-04	+3,64E+00	-
Biotita	-3,28E-04	-3,64E+00	+4,09E-05
Gipsita	+1,11E-05	+6,05E-06	+1,04E-05
CaX2	-1,16E-04	-1,16E-04	-1,15E-04
NaX	+2,32E-04	+2,32E-04	+2,30E-04

Figura 26 – Variação das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Jacarecica II usadas na modelagem inversa



Na Tabela 7 constam as transferências molares e na Figura 27 as variações das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Ribeira usados na modelagem inversa.

Embora o modelo I indique a dissolução da halita ($+2,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), nos modelos I e II observa-se uma maior remoção do Na^+ ($-6,91 \times 10^{-4}$ a $-7,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) pelo processo de troca iônica inversa, o que justifica a redução da concentração do Na^+ enquanto o Cl^- aumenta.

A calcita e dolomita alternaram entre dissolução e precipitação com transferências molares iguais, ou seja, quando um mineral dissolve o outro precipita na mesma proporção, com isso, conclui-se que o aumento na concentração do Ca^{2+} deve estar associado principalmente ao Ca^{2+} liberado no processo de troca iônica reversa. Enquanto o aumento a concentração do Mg^{2+} é resultante do balanço entre a dissolução da dolomita ($+23,3 \text{ mol L}^{-1}$) e a precipitação da biotita ($-7,77 \text{ mol L}^{-1}$).

O HCO_3^- pode ter origem na dissolução dos carbonatos e intemperismo dos silicatos. Nos modelos I e II a calcita, dolomita, biotita e K-feldspato revezaram entre dissolução e precipitação com valores de transferência molar muito próximos, esse comportamento simultâneo pode ter levado a não variação da concentração do HCO_3^- .

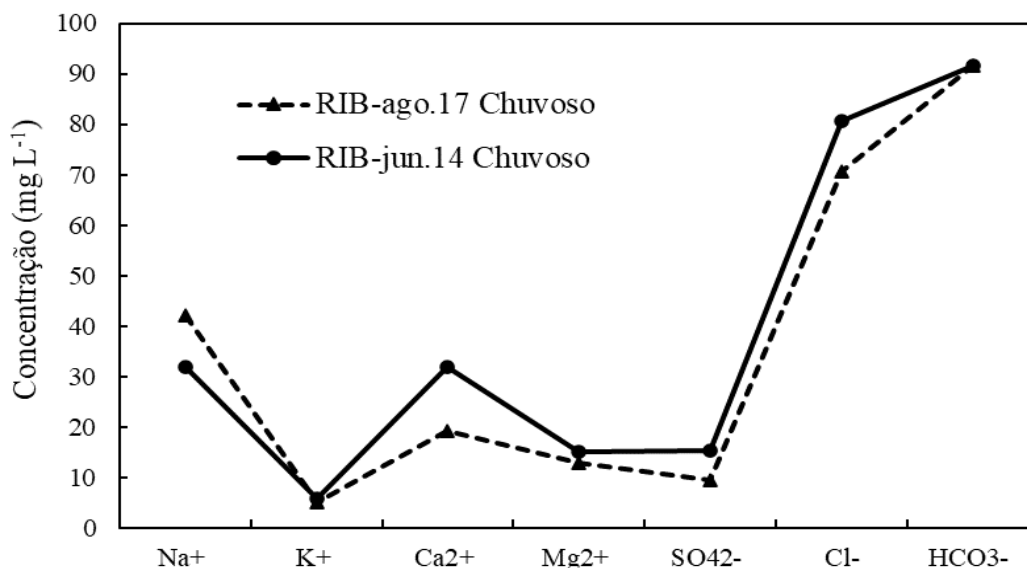
O K^+ está associada ao intemperismo da biotita e K-feldspato, como a dissolução da biotita ($+9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) é ligeiramente maior que a precipitação do K-feldspato ($-9,72 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) leva a um aumento muito pequeno na concentração do K^+ .

A dissolução da gipsita ($+4,55 \times 10^{-5}$ a $+5,84 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) apesar de baixa, foi superior à observada para os reservatórios Poxim e Jacarecica II (Tabelas 7, 8), isso explica a maior variação na concentração do SO_4^{2-} observada para o reservatório Ribeira.

Tabela 7 – Resultados da transferência de massa, entre as amostras do reservatório Ribeira usadas na modelagem inversa (valor positivo indica dissolução e valor negativo precipitação)

Fases minerais	Modelo I	Modelo II
Halita	+2,79E-04	-
Calcita	+2,79E-03	-2,33E+01
Dolomita	-2,88E-03	+2,33E+01
K-feldspato	-9,72E-04	+7,77E+00
Biotita	+9,90E-04	-7,77E+00
Gipsita	+5,84E-05	+4,55E-05
CaX2	+3,46E-04	+3,52E-04
NaX	-6,91E-04	-7,05E-04

Figura 27 – Variação das concentrações iônicas entre as amostras do reservatório Ribeira, usadas na modelagem inversa



Através da modelagem hidrogeoquímica inversa, verificou-se que as mudanças observadas nas amostras inseridas foram: (1) a dissolução da halita, calcita, intemperismo da biotita e troca iônica direta no reservatório Poxim, (2) dissolução de halita, calcita, dolomita, intemperismo do K-feldspato e biotita e o processo de troca iônica para o Jacarecica II e (3) para o Ribeira a dissolução de halita, dolomita, gipsita, intemperismo da biotita e troca iônica reversa. Os resultados apresentam concordância com as razões iônicas, exceto para os processos de troca iônica direta exibidas para o Poxim e Jacarecica II que não foram sinalizados pelas razões iônicas. Isto ocorre, possivelmente, devido a modelagem inversa explicar as variações hidroquímicas de um par de amostras de modo quantitativo, podendo exibir reações que não foram observadas como significativas no grupo de amostras daquele reservatório.

6 CONCLUSÕES

O diagrama de Gibbs foi usado para identificar os mecanismos naturais que controlam a composição química das águas dos reservatórios Poxim, Jacarecica II e Ribeira, situados no estado de Sergipe, Nordeste do Brasil. As amostras dos três reservatórios se distribuíram na região do intemperismo indicando que as características químicas de suas águas são controladas pela interação água – rocha.

As amostras do reservatório Poxim mostraram uma abundância catiônica de $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, enquanto nas amostras dos reservatórios Jacarecica II e Ribeira a abundância variou de $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. O domínio aniônico foi igual para os três reservatórios, $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Com o emprego do diagrama triangular de Piper, as proporções relativas dos íons principais das amostras de água do reservatório Poxim foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas (37,5%) e bicarbonatadas mistas (62,5%). O reservatório Jacarecica II apresentou águas cloretadas sódicas (57,1%), cloretadas mistas (28,6%) e bicarbonatadas mistas (14,3%). Enquanto o reservatório Ribeira possui águas cloretadas sódicas (50%) e cloretadas mistas (50%).

Os principais processos hidrogeoquímicos que contribuíram para a composição química das águas, no período 2013 a 2019, foram: (1) dissolução do sal marinho, calcita e intemperismo dos silicatos para o reservatório Poxim; (2) dissolução do sal marinho, calcita, dolomita e intemperismo dos silicatos para o reservatório Jacarecica II e (3) para o reservatório Ribeira a dissolução do sal marinho, calcita, dolomita, intemperismo dos silicatos e processo de troca iônica.

A modelagem geoquímica inversa foi aplicada entre duas amostras de cada reservatório e considerando as fases potencialmente envolvidas na variação da composição química entre as duas amostras. No reservatório Poxim os processos geoquímicos envolvidos na mudança de composição entre as amostras coletadas em janeiro/2015 e junho/2018 foram a dissolução da halita associada ao sal marinho, calcita, troca iônica direta e intemperismo da biotita. No reservatório Jacarecica II contribuíram para a variação das concentrações entre as amostras coletadas em janeiro/2014 e janeiro 2015, a dissolução da halita associada ao sal marinho, calcita, dolomita, o intemperismo do K-feldspato e biotita e o processo de troca iônica direta. Enquanto no reservatório Ribeira os processos geoquímicos envolvidos na alteração da

composição entre as amostras coletadas em agosto/2017 e junho/2014 foram a dissolução da halita associada ao sal marinho, dolomita, gipsita, intemperismo da biotita e troca iônica reversa.

Para os três reservatórios foram identificadas contribuições de impactos antropogênicos para a composição iônica da água, sendo mais pronunciados nos reservatórios Jacarecica II e Ribeira, que estão inseridos em áreas de agricultura irrigada. Para reduzir esses impactos e, portanto, diminuir a velocidade de salinização, sugere-se um manejo mais adequada da água de irrigação.

REFERÊNCIAS

- ALAM, W.; GYANENDRA, Y.; NEIHSIAL, M. T.; NESA, N. Hydrogeochemical Assessment of Groundwater Arsenic and Fluoride Contamination in Thoubal District of Manipur, India. **Earth Science India**, v. 12, n. 1, 2019.
- ALENCAR, N. R. O.; SILVA, E. L.; MONTEIRO, A. S. C.; SILVA, I. S.; ALVES, J. P. H. **Uso de modelagem hidrogeoquímica para interpretar a qualidade da água de reservatórios salinizados em Sergipe**. In: XXIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Foz do Iguaçu. Anais eletrônicos [...] Porto Alegre: ABRH, 2019.
- ALBARÈDE, F. **Geochemistry: an introduction**. Cambridge University Press, 2009.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, 2012.
- ARAÚJO NETO, J. R.; ANDRADE, E. M.; MEIRELES, A. C. M.; GUERREIRO, M. J. S.; PALÁCIO, H. A. Q. Proposta de índice da salinidade das águas superficiais de reservatórios do Ceará, Brasil. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 8, n. 2, p. 184-193, 2014.
- AZEVEDO, R. L.; SOUSA, I. F. Caracterização ambiental e hidrológica da bacia hidrográfica do Rio Jacarecica. In: **Classificação climática da bacia hidrográfica do rio Jacarecica**. Editora Poisson, vol. 1, 2020.
- BARZEGAR, R.; MOGHADDAM, A. A.; NAZEMI, A. H.; ADAMOWSKI, J. Evidence for the occurrence of hydrogeochemical processes in the groundwater of Khoy plain, northwestern Iran, using ionic ratios and geochemical modeling. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 16, p. 0, 2018.
- BASSOI, L.; GONDIM, R.; RESENDE, R.; ANDRADE JUNIOR, A. S. A agricultura irrigada no Nordeste do Brasil: estado da arte, desafios e oportunidades. **Embrapa Semiárido-Capítulo em livro técnico (INFOTECA-E)**, 2017.
- BATISTA, L. V.; GASTMANS, D. Hidrogeoquímica e qualidade das águas superficiais na bacia do Alto Jacaré-Pepira (SP), Brasil. **Pesquisas em Geociências**, v. 42, n. 3, p. 297-311, 2015.
- BELKHIRI, L.; BOUDOUKHA, A.; MOUNI, L.; BAOUZ, T. Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater—a case study: Ain Azel plain (Algeria). **Geoderma**, v. 159, n. 3-4, p. 390-398, 2010.
- BENTO, E. S. **Hidrogeoquímica e Modelo Hidrogeológico das Águas Subterrâneas no Baixo Curso do Rio Macaé, Município de Macaé-RJ**. 2006. 180 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.
- BOMFIM, L.F.C.; COSTA, I.V.G.; BENVENUTI, S.M.P. **Projeto Cadastro da Infra-estrutura Hídrica do Nordeste: Estado de Sergipe. Diagnóstico do Município de São Cristóvão**. Aracaju: Ministério de Minas e Energia. 29p. 2002a.

BOMFIM, L.F.C.; COSTA, I.V.G.; BENVENUTI, S.M.P. **Projeto Cadastro da Infra-estrutura Hídrica do Nordeste: Estado de Sergipe. Diagnóstico do Município de Itabaiana**. Aracaju: Ministério de Minas e Energia. 46p. 2002b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 10 dez., 2020.

BUCHER, K.; STOBBER, I. **Water-Rock Interaction**. Springer, Dordrecht, p. 61-95, 2002.
CAMPOS, J. N. B.; BRANDT, J. R. T.; CARVALHO, R. V.; CORRÊA, W. G. **Relatório técnico de segurança de barragens**. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado de Sergipe. Programa águas de Sergipe. Aracaju, 2015.

CARNEIRO, F. A. **Modelagem hidrogeoquímica do sistema aquífero pelito-carbonático existente no CNPMS da Embrapa Sete Lagoas, MG, Brasil**. 2014. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

CARPENTER, S. R.; STANLEY, E. H.; VANDER ZANDEN, M. J. State of the world's freshwater ecosystems: physical, chemical, and biological changes. **Annual review of Environment and Resources**, v. 36, p. 75-99, 2011.

CARROLL, D. Rock Weathering. Fairbridge RW, organizador. Plenum Press. London: Plenum Press, 1970.

CARVALHO, M. E. S.; FONTES, A. L. Caracterização geomorfológica da zona costeira do estado de Sergipe. In: VI Simpósio Nacional de Geomorfologia/Regional Conference on Geomorphology. **Anais [...]**. Goiânia, 2006.

CHAPMAN, D. **Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring** - Second Edition. 1996.

CHIDAMBARAM, S.; ANANDHAN, P.; PRASANNA, M. V.; RAMANATHAN, A. L.; SRINIVASAMOORTHY, K.; KUMAR, G. S. Hydrogeochemical modelling for groundwater in Neyveli aquifer, Tamil Nadu, India, using PHREEQC: a case study. **Natural Resources Research**, v. 21, n. 3, p. 311-324, 2012.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E IRRIGAÇÃO DE SERGIPE- COHIDRO. **Irrigação-Perímetros**. Sergipe, 2019. Disponível em: <https://cohidro.se.gov.br>. Acesso em: 8 set. 2020.

CRUZ, A.; C.; SILVA JR G.; ALMEIDA, G. M. Modelagem Hidrogeoquímica do aquífero freático da restinga de Piratininga, Niterói-RJ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14. 2006. Curitiba. **Anais [...]**. Curitiba: ABAS, 2006.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrogeoquímica. **Hidrología subterránea**, v. 1, p. 1005-1091, 1983.

DELGADO, C.; PACHECO, J.; CABRERA, A.; BATLLORI, E. ORELLANA, R.; BAUTISTA, F. Quality of groundwater for irrigation in tropical karst environment: The case of Yucatán, México. **Agricultural Water Management**, v. 97, n. 10, p. 1423-1433, 2010.

DHIMAN, S. D.; KESHARI, A. K. GIS assisted inverse geochemical modeling for plausible phase transfers in aquifers. **Environmental geology**, v. 50, n. 8, p. 1211-1219, 2006.

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, p. 436, cap. 1, 1997.

DUDEJA, D.; BARTARYA, S. K.; KHANNA, P. P. Ionic sources and water quality assessment around a reservoir in Tehri, Uttarakhand, Garhwal Himalaya. **Environmental Earth Sciences**, v. 69, n. 8, p. 2513-2527, 2013.

ESTÉVEZ, E.; RODRÍGUEZ-CASTILLO, T.; GONZÁLEZ-FERRERAS, A. M.; CAÑEDO-ARGÜELLES, M.; BARQUÍN, J. Drivers of spatio-temporal patterns of salinity in Spanish rivers: a nationwide assessment. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 374, n. 1764, p. 20180022, 2019.

FARID, I.; ZOUARI, K.; RIGANE, A.; BEJI, R. Origin of the groundwater salinity and geochemical processes in detrital and carbonate aquifers: Case of Chougafiya basin (Central Tunisia). **Journal of Hydrology**, v. 530, p. 508–532, 2015.

FENZL, N.; RAMOS, J. F. **Introdução à hidrogeoquímica**. Universidade Federal do Pará, 1986.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Ed. Prentice – Hall. New Jersey, 1979.
FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS- FUNCEME.
Tutorial do programa Qualigraf. Disponível em:
<http://www3.funceme.br/qualigraf/app/pagina/show/8>. Acesso em: 13 set. 2019.

FYFE, W. S. **Introducción a la geoquímica**. Barcelona, Espanha: Reverté, 1981.

GARCIA, C. A. B.; FERREIRA, W. M.; ALVES, J.P. H. Quantificação e associações geoquímicas de metais em sedimentos do Rio Vaza-Barris – SE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 13.; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 3. 2011, Gramado. **Anais[...]**. Gramado: SBGq p. 71 – 74, 2011.

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

GLYNN, Pierre D.; PLUMMER, L. Niel. Geochemistry and the understanding of groundwater systems. **Hydrogeology Journal**, v. 13, n. 1, p. 263-287, 2005.

GOLDICH, S. S. A study in rock-weathering. **The journal of geology**, v. 46, n. 1, p. 17-58, 1938.

GUO, J.; ZHOU, X.; WANG, L.; ZHANG, Y.; SHEN, X.; ZHOU, H.; YE, S.; FANG, B. Hydrogeochemical characteristics and sources of salinity of the springs near Wenquanzhen in the eastern Sichuan Basin, China. **Hydrogeology Journal**, v. 26, p. 1137–1151, 2018.

GUTIERREZ, A. **Modelo hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina em Urânia – SP**. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

HAMMER, O.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. *Paleontological statistic*. Oslo: University of Oslo, 2001. Disponível em: <http://folk.uio.no/ohammer/past>. Acessado em: 10 jan. 2020.

HAN, D.; KOHFAHL, C.; SONG, X.; XIAO, G.; YANG, J. Geochemical and isotopic evidence for palaeo-seawater intrusion into the south coast aquifer of Laizhou Bay, China. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 5, p. 863-883, 2011.

HELLEGERS, P.; IMMERZEEL, W.; DROOGERS, P. Economic concepts to address future water supply–demand imbalances in Iran, Morocco and Saudi Arabia. **Journal of Hydrology**, v. 502, p. 62-67, 2013.

JACOMINE, P. K. T.; MONTENEGRO, J. O.; RIBEIRO, M. R.; FORMIGA, R. A. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado de Sergipe. Embrapa Solos-Séries anteriores (INFOTECA-E), 1975.

JALALI, M. Geochemistry characterisation of groundwater in an agricultural area of Razan, Hamadan, Iran. **Environmental Geology**, v. 56, p. 1479–1488, 2009.

JIA, H.; QIANA, H.; ZHENG, L.; FENG, W.; WANG, H.; GAO, Y. Alterations to groundwater chemistry due to modern water transfer for irrigation over decades. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137170, 2020.

JOHANSSON, O.; AIMBETOV, I.; JARSJÖ, J. Variation of groundwater salinity in the partially irrigated Amudarya River delta, Uzbekistan. **Journal of Marine Systems**, v. 76, n. 3, p. 287-295, 2009.

KHALIL B.; OUARDA T. B. M. J. Statistical approaches used to assess and redesign surface water-quality monitoring networks. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 1915-1929, 2009

KIM, K. Long-term disturbance of ground water chemistry following well installation. **Ground Water**, v. 41, n. 6, p. 780, 2003.

KIM, N. W.; LEE, J. E.; KIM, J. T. Assessment of flow regulation effects by dams in the Han River, Korea, on the downstream flow regimes using SWAT. **Journal of Water Resources Planning and Management**, v. 138, n. 1, p. 24-35, 2011.

KOH, D. C.; KO, K. S.; KIM, Y.; LEE, S. G.; CHANG, H. W. Effect of agricultural land use on the chemistry of groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, South Korea. **Hydrogeology Journal**, v. 15, n. 4, p. 727-743, 2007.

KOVALEVSKY, V. S.; KRUSEMAN, G. P.; RUSHTON, K. R. **Groundwater Studies – an**

international guide for hydrogeological investigations. Paris: UNESCO, p. 43–94, 2004.
KRAUSKOPF, K.B. **Introdução a geoquímica**. São Paulo, Poligono/EDUSP, 1972.

LANNA, A. E. Regularização de vazões em reservatórios. In. TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: ciência e aplicação**. Porto Alegre: UFRGS, 1993.

LECOMTE, K. L.; PASQUINI, A. I.; DEPETRIS, P. J. Mineral weathering in a semiarid mountain river: its assessment through PHREEQC inverse modeling. **Aquatic Geochemistry**, v. 11, n. 2, p. 173-194, 2005.

LIMA, M. H. R. **Avaliação hidrogeoquímica dos reservatórios Jacarecica I e Macela situados na bacia hidrográfica do Rio Sergipe, Nordeste, Brasil**. 2020. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Sergipe, 2020.

LIMA, R. S. **Qualidade da água dos reservatórios situados na bacia hidrográfica dos rios Piauí – Real: uma avaliação com base em técnicas estatísticas multivariadas e razões iônicas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Sergipe, 2015.

LIU, F.; Y SONG, X. F.; YANG, L., ZHANG, Y.; HAN, D., MA, Y.; BU, H. Identifying the origin and geochemical evolution of groundwater using hydrochemistry and stable isotopes in the Subei Lake basin, Ordos energy base, northwestern China. **Hydrology & Earth System Sciences**, v. 19, n. 1, 2015.

LIU, F.; ZHAO, Z.; YANG, L.; MA, Y.; LI, B.; GONG, L.; LIU, H. Phreatic Water Quality Assessment and Associated Hydrogeochemical Processes in an Irrigated Region Along the Upper Yellow River, Northwestern China. **Water**. v. 12, p. 463, 2020.

MACÊDO, L. C.; AGUIAR NETTO, A. O. **Cenário Dos Corpos D'água No Rio Jacarecica**. In: Antenor de Oliveira Aguiar Netto; Neuma Rubia Figueiredo Santana, Patricia Rosalba Salvador Moura Costa. (Org.). Laranjeiras e o rio Sergipe: uma viagem no presente. 1ed.Aracaju: Criação Editora, 2019, v. 500, p. 133-158, 2019.

MACHADO, C. J. F.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDONÇA, L. A. R.; FRISHKORN, H.; FILHO, J. M. Hidrogeoquímica como indicador de interconexão entre aquíferos na chapada do Araripe utilizando o aplicativo phreeqc. **Revista Águas Subterrâneas**. 18: 79-87 p. 2004.
MARANDI, A.; SHAND, P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. **Applied Geochemistry**, v. 97, p. 209-212, 2018.

MARCOLAN, L. N. O. **Investigação hidrogeoquímica do cromo no aquífero Adamantina no município de Urânia-SP**. Dissertação (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, 2009.

MARQUES, E. D., SELLA, S. M., BIDONE, E. D. e SILVA-FILHO, E. V. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE – Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v.30, n.34, p.176-188. 2010.

MATTOS, J. B.; CRUZ, M. J. M.; DE PAULA, F. C. F.; SALES, E. F. Natural and anthropic processes controlling groundwater hydrogeochemistry in a tourist destination in northeastern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 7, 2018.

MERCHÁN, D.; AUQUÉ, L. F.; ACERO, P.; GIMENO, M. J.; CAUSAPÉ, J. Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: Identification of natural and anthropogenic influence. **Science of The Total Environment**, Zaragoza, n. 502, p.330-343, 2015.

MERCHÁN, D. L.; SANZ, L.; ALFARO, A.; PÉREZ, I.; GOÑI, M.; SOLSONA, F. HERNÁNDEZ-GARCÍA, I.; PÉREZ, C.; CASALÍ, J. Irrigation implementation promotes increases in salinity and nitrate concentration in the lower reaches of the Cidacos River (Navarre, Spain). **Science of The Total Environment**, v. 706, p. 135701, 2019.

MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B.; NORDSTROM, D. K. **Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados**. Tradutor: Jacinta Enzweiler, Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2012.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. **Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura**. Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável, Porto Alegre, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MITRICĂ, B.; BOGARDI, I.; MITRICĂ, E.; MOCANU, I.; MINCIUNĂ, M. A forecast of public water scarcity on Leu-Rotunda Plain, Romania, for the end of the 21st century. *Norsk Geografisk Tidsskrift-Norwegian Journal of Geography*, v. 71, n. 1, p. 12-29, 2017.

MORÁN-RAMÍREZ, J.; LEDESMA-RUIZ, R.; MAHLKNECHT, J.; RAMOS-LEAL, J. A. Rock–water interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling. **Applied Geochemistry**, v. 68, p. 79-94, 2016.

MOSAAD, S.; EL ABD, E. S.; KEHEW, A. E. Integration of geochemical data to assess the groundwater quality in a carbonate aquifer in the southeast of Beni-Suef city, Egypt. **Journal of African Earth Sciences**, v. 158, p. 103558, 2019.

NEVES, M.A.; MACEDO, L. C. B.; FONSECA, L.C.; ALVES, J. P. H. Qualidade da água do reservatório Jaime Umbelino – Barragem do Poxim/Sergipe. In: II Congresso Internacional de gestão da água e monitoramento ambiental (RESAG), Aracaju. **Anais eletrônicos [...]**, 2015.

NORDSTROM, D. K.; CAMPBELL, K. M. **Modeling Low-Temperature Geochemical Processes**. In: HOLLAND H. D.; TUREKIAN K. K. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, v. 7, p. 27-68. Oxford: Elsevier, 2014.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. **Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations**. US Geological Survey, 2013.

PAYEN, S.; BASSET-MENS, C.; NÚÑEZ, M.; FOLLAIN, S.; GRÜNBERGER, O.; MARLET, S.; PERRET, S.; ROUX, P. Salinisation impacts in life cycle assessment: a review

of challenges and options towards their consistent integration. **The International Journal Of Life Cycle Assessment**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.577-594, 30 jan. 2016.

PAZAND, K.; KHOSRAVI, D.; GHADERI, M. R.; REZVANIANZADEH, M. R. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater in a semi-arid region using major ion chemistry: A case study of Ardestan basin in Central Iran. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 245-254, 2018.

PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Transactions American Geophysical Union**, v. 25, n.6, p. 914–928, 1944.
PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. **Para entender a Terra**. Ed. Bookman, Porto Alegre, RS, 2006.

RAFIGHDOUST, Y.; ECKSTEIN, Y.; HARAMI, R. M.; GHARAIE, M. H. M.; MAHBOUBI, A. Using inverse modeling and hierarchical cluster analysis for hydrochemical characterization of springs and Talkhab River in Tang-Bijar oilfield, Iran. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 9, n. 3, p. 241, 2016.

ROCHA, R. M.; LUCAS, A. A. T.; ALMEIDA, C. A. P. D.; NETO, M.; LEAL, E.; NETTO, A. D. O. A. Caracterização morfométrica da sub-bacia do rio Poxim-Açu, Sergipe, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, 9(2), 276-287, 2014.

ROSENTHAL, E.; ZILBERBRAND, M.; LIVSHITZ, Y. The hydrochemical evolution of brackish groundwater in central and northern Sinai (Egypt) and in the western Negev (Israel). **Journal of hydrology**, v. 337, n. 3-4, p. 294-314, 2007.

SAMANI, S.; MOGHADDAM, A. A. Hydrogeochemical characteristics and origin of salinity in Ajabshir aquifer, East Azerbaijan, Iran. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, v. 48, n. 3-4, p. 175-189, 2015.

SANTIAGO, R. N. S. **Processos hidrogeoquímicos em águas subterrâneas no cristalino em Caucaia/CE, contribuição da modelagem inversa através do PHREEQC**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SANTOS, A. C. **Noções de Hidroquímica**. In: FEITOSA, F. A. C. e FILHO, J. M. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. 3 ed. Rio de Janeiro: Serviço Geológico do Brasil, 2008.

SANTOS, C. E. O. **Qualidade da água do reservatório Poção da Ribeira: uma avaliação com base em técnicas estatísticas multivariadas e nos processos geoquímicos de salinização**. 2016. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos)- Universidade Federal de Sergipe, 2016.

SANTOS, C. E. O.; PEIXOTO, J. S.; ALVES, J. P. H. Geoquímica das águas do reservatório Poção da Ribeira, Agreste Central de Sergipe. **Scientia Plena**, v. 13, n. 10, 2017.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; ARAUJO FILHO, J.C.; OLIVEIRA, J.B.; CUNHA, T.J.F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5ª ed. Brasília: EMBRAPA. 590 p. 2018.

SANTOS, R. A.; MARTINS, A. A.; NEVES, J. P.; LEAL R.A. **Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe**. Texto Explicativo do Mapa Geológico do Estado de Sergipe. 156 p. il. Mapa color., escala 1:250.000. Convênio CPRM – CODISE. Brasília, 1998.

SECRETARIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS (SEMARH). **Estratégias para gestão integrada de águas urbanas**, Aracaju, 2011.
SERGIPE. Secretaria de Estado do Planejamento e da Ciência e Tecnologia – Superintendência de Recursos Hídricos. Sergipe: **Atlas Digital Sobre Recursos Hídricos**. CD-ROM, 2012.

SERHMA (Sergipe)- Elaboração dos planos das bacias hidrográficas dos rios Japaratuba, Piauí e Sergipe. Tomo I, Volume 1. **Diagnóstico da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe**. Aracaju, 2014.

SILVA, E. L. **Processos geoquímicos que controlam a salinização dos reservatórios Carira e Coité, Bacia do Rio Vaza-Barris, estado de Sergipe**. 2020. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Sergipe, 2020.

SILVA, K. R; MENDES, M. A. **Reservatório Jacarecica II**. In: Antenor de Oliveira Aguiar Netto; Neuma Rubia Figueiredo Santana, Patricia Rosalba Salvador Moura Costa. (Org.). Laranjeiras e o rio Sergipe: uma viagem no presente. 1ed.Aracaju: Criação Editora, 2019, v. 500, p. 133-158, 2019.

SILVA, Z. F. B. **Cenário atual da seção urbana do rio Poxim**. 2001. 85 p. Monografia (Especialização em Gestão de Recursos Hídricos e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2001.

SINGH, K; HUNDAL, H. S.; SINGH, D. Geochemistry and assessment of hydrogeochemical processes in groundwater in the southern part of Bathinda district of Punjab, northwest India. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 7, p. 1823-1833, 2011.

SOARES, J. A. **O rio Poxim, processo urbano e meio ambiente**. 2001. 67 p. Monografia (Especialização em Gestão de Recursos Hídricos e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2001.

SUBRAMANI, T.; RAJMOHAN, N.; ELANGO, L. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. **Environmental Monitoring Assess**, v. 162, p. 123–137, 2010.

TOUHARI, F.; MEDDI, M.; MEHAIGUENE, M.; RAZACK, M. Hydrogeochemical assessment of the Upper Cheliff groundwater (North West Algeria). **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 73, n. 7, p. 3043–3061, 2014.

TUNDISI, J. G.;TUNDISI, T. M. **Limnologia**. Oficina de Textos. 2008.
TZORAKI, O.; NIKOLAIDIS, N. P.; COOPER, D.; KASSOTAKI, E. Nutrient mitigation in a temporary river basin. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 4, p. 2243-2257, 2014.

VAN VLIET, M. T.; FLÖRKE, M.; WADA, Y. Quality matters for water scarcity. **Nature Geoscience**, v. 10, n. 11, p. 800, 2017.

VON SPERLING, M. **Noções de qualidade das águas**. In: VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: Desa/UFMG, 2005. Cap. 1. p. 15-51.

WAHED, M. S. A.; MOHAMED, E. A.; EL-SAYED, M. I.; M'NIF, A.; SILLANPÄÄ, M. Hydrogeochemical Processes Controlling the Water Chemistry of a Closed Saline Lake Located in Sahara Desert: Lake Qarun, Egypt. **Aquatic Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 31–57, 2015.

WANG, L., DONG, Y., XU, Z., QIAO, X. Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in the northeastern Tennger Desert, northern China. **Hydrogeology Journal**, v. 25, p. 2363–2375, 2017.

YAOUTI, F.; EL MANDOUR, A.; KHATTACH, D.; BENAVENTE, J.; KAUFMANN, O. Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): a geostatistical, geochemical, and tomographic study. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 1, p. 16-31, 2009.

YIDANA, S. M.; OPHORI, D.; BANOENG-YAKUBO, B. Hydrochemical evaluation of the Voltaian system—the Afram Plains area, Ghana. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 697-707, 2008.

ZHANG, X.; DONG, Z.; GUPTA, H.; WU, G.; LI, D. Impact of the Three Gorges Dam on the hydrology and ecology of the Yangtze River. **Water**, v. 8, n. 12, p. 590, 2016.

ZHANG, Y.; XU, M.; LI, X.; QI, J.; ZHANG, Q.; GUO, J.; ZHAO, R. Hydrochemical characteristics and multivariate statistical analysis of natural water system: A case study in Kangding County, Southwestern China. **Water**, v. 10, n. 1, 19 jan. 2018.