

Hidroquímica de águas superficiais e subterrâneas em Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte

Hydrochemistry of surface and groundwater in Carnaúba dos Dantas/RN

Alan Kellnon Nóbrega de Carvalho¹ , Raquel Franco de Souza² 

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB. Avenida Abel Cabral, 505, Bloco 2, 701, Nova Parnamirim, CEP: 59151-250, Natal, RN, BR (alan.carvalho@ifpb.edu.br)

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, BR (raquel.franco@ufrn.br)

Recebido em 30 de julho de 2021; aceito em 29 de novembro de 2021.

Resumo

Os recursos hídricos superficiais e subterrâneos são uma importante fonte de água no semiárido brasileiro, onde a irregularidade das chuvas e a interação água-rocha produzem águas salinizadas, o que geralmente é visto em Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte. Para preencher lacunas de dados hidroquímicos no município, foram coletadas quatro amostras de águas superficiais e sete amostras de águas subterrâneas no início do período chuvoso, em fevereiro de 2020. Foram aferidos, *in situ*, o pH, a condutividade elétrica, a temperatura e os sólidos totais dissolvidos (STD). Os resultados das análises químicas foram interpretados a partir da construção de diagramas hidroquímicos, matriz de correlação de Spearman e equações matemáticas. O Índice de Revelle indica maior influência de salinização nas amostras coletadas em terrenos dominados por micaxistos e menor onde predominam os quartzitos e nas águas superficiais. O diagrama de Piper exhibe águas que variam entre $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ e $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$, enquanto o diagrama de Stiff mostra agrupamentos em que duas amostras de poços tubulares (LAJ1 e XIQ1) se relacionam com as águas superficiais e a influência de deformações NE-SW e E-W na recarga subterrânea. A contribuição da dissolução de silicatos é apontada no diagrama de misturas, enquanto o diagrama de Gibbs evidencia o potencial aporte antrópico nas amostras de águas subterrâneas RAJ1 e CDD1 pela influência de cloretos, aporte este corroborado pelas correlações positivas dos cloretos com SO_4^{2-} , NH_3 e NO_2^- . O índice cloro-alcalino indica a relação das amostras subterrâneas em terrenos dominados por micaxistos com a troca iônica, enquanto a troca iônica reversa é predominante nas águas superficiais.

Palavras-chave: Diagramas hidroquímicos; Interação água-rocha; Aquífero fissural; Contaminação antrópica; Salinização de águas.

Abstract

Surface and groundwater resources are an important source of water in the Brazilian semiarid region, where irregular rainfall and water-rock interaction produce saline waters, which is generally seen in Carnaúba dos Dantas/RN. To close hydrochemical data gaps in the municipality, 4 surface water and 7 groundwater samples were collected at the beginning of the rainy season in February 2020. Electrical conductivity, pH, temperature, and TDS were measured *in situ*. The results of chemical analyses were interpreted from the construction of hydrochemical diagrams, Spearman correlation matrix, and mathematical equations. The Revelle Index indicates greater influence of salinization in samples collected in terrains dominated by mica schists and a lesser influence where quartzites and surface waters predominate. Piper's diagram shows waters that vary between $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, and $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$, while the Stiff diagram shows clusters where tube well samples (LAJ1 and XIQ1) relate to surface water and the influence of NE-SW and E-W deformations on groundwater recharge. The contribution of silicate dissolution is shown in the mixing diagram, while the Gibbs diagram shows the potential anthropogenic input in groundwater samples RAJ1 and CDD1 by the influence of chlorides, a contribution which is corroborated by the positive correlations of chlorides with SO_4^{2-} , NH_3 , and NO_2^- . The Chloro-Alkaline Index indicates the relationship of groundwater samples in terrains dominated by mica schists with ion exchange, while reverse ion exchange is predominant in surface waters.

Keywords: Hydrochemical diagrams; Water-rock interaction; Fissural aquifer; Anthropogenic contamination; Water salinization.

INTRODUÇÃO

A escassez hídrica é um dos maiores problemas da humanidade no século XXI. Em regiões onde há distribuição irregular das chuvas e alta taxa de evaporação, as águas subterrâneas despontam como a principal fonte de abastecimento humano, cuja renovação depende das chuvas. As deficiências das estruturas física e organizacional para o gerenciamento hídrico geralmente se somam aos condicionantes climatológicos e à interação água-rocha (Fitzpatrick et al., 2000; Teramoto et al., 2019; Karunanidhi et al., 2020). Esse contexto submete populações de grande parte do semiárido brasileiro a condições de vulnerabilidade hídrica, no qual, geralmente, o consumo de água em centros urbanos menos desenvolvidos não realiza análises hidroquímicas abrangentes, enquanto em comunidades rurais, a população recorre ao consumo de águas salobras destinadas anteriormente à dessedentação animal, como estratégia de convivência com a escassez hídrica (Lopes et al., 2020; Damasceno et al., 2021). Além de soluções locais, trabalhos de análise e interpretação de amostras de águas superficiais e subterrâneas, e as relações entre suas características hidroquímicas e o arcabouço geológico são utilizados como ferramenta de reconhecimento de processos de salinização derivados da interação água-rocha, o que permite o acesso de populações rurais a águas de melhor qualidade no semiárido do Nordeste brasileiro (Valcarcel Rojas et al., 2020). Em linha gerais, apenas a salinidade é abordada como critério para uso humano ou irrigação, eventualmente acarretando na utilização de águas inadequadas ao consumo em razão do desconhecimento de suas características hidroquímicas de forma mais ampla.

Embora forneçam águas geralmente mineralizadas em variados níveis, os aquíferos fissurais, muitas vezes, são a principal ou única fonte de recursos hídricos no semiárido brasileiro. Frequentemente, esse tipo de reservatório apresenta altos níveis de salinização quando associado ao intemperismo de assembleias minerais, refletindo em elevada concentração iônica relacionada à alta taxa de evaporação e à menor circulação das águas (Revelle, 1941; Mosley et al., 2012; Marandi e Shand, 2018; Nogueira et al., 2019; Mokoena et al., 2021).

Além de caracterizar estruturalmente reservatórios hídricos subterrâneos, os padrões de deformações rúpteis podem se refletir na superfície, exercendo influência na morfologia da bacia de drenagem. Diversos autores apontam as relações entre os padrões de drenagens e a orientação e cruzamento de estruturas rúpteis em terrenos deformados (Gelabert et al., 2005; Fielding et al., 2007). Esse fenômeno geralmente implica no controle do escoamento superficial e na renovação das águas subterrâneas em área de cruzamento de estruturas em micaxistos e quartzitos (Akinluyi et al., 2018).

Em um contexto regional, Britto Costa et al. (2006) sugerem que a ocorrência de salinização nas águas subterrâneas

no aquífero cristalino no estado do Rio Grande do Norte é controlada por fatores diversos, como a geologia e a distribuição irregular das chuvas. Por sua vez, Gopinath et al. (2002) mapearam a ocorrência de estruturas rúpteis em quartzitos da Formação Equador (FmE) e sua relação com a ocorrência de águas subterrâneas, enquanto Mutzenberg et al. (2005) identificaram remotamente em Carnaúba dos Dantas padrões de drenagens que indicam que o controle estrutural do rio Carnaúba é exercido por estruturas rúpteis, preferencialmente E-W. Em associação, os padrões de orientação de lineamentos de relevo compatíveis com mapeamentos de corpos pegmatíticos orientados em paralelo à zona de cisalhamento NE-SW, mapeados por Bezerra et al. (2009), Cavalcanti Neto (2009) e Beurlen et al. (2014), mostram o alinhamento das formas de relevo às deformações NE-SW.

A compreensão da interação entre os fatores elencados é usualmente complexa, exigindo a aplicação de ferramentas gráficas para análise e reconhecimento das principais características hidroquímicas das águas e sua evolução e fontes iônicas, indicando a relação entre o arcabouço geológico e as águas (Piper, 1944; Gibbs, 1970; Gaillardet et al., 1999; Moon et al., 2009).

Em adição, aportes antrópicos a partir de origens variadas são apontados em diversos trabalhos como fontes complementares a cenários de salinização de águas subterrâneas e valores elevados de cloretos, geralmente correlacionados à presença de compostos nitrogenados (Xiao et al., 2015; Bouderbala e Gharbi, 2017; Gao et al., 2019; De León-Gómez et al., 2020).

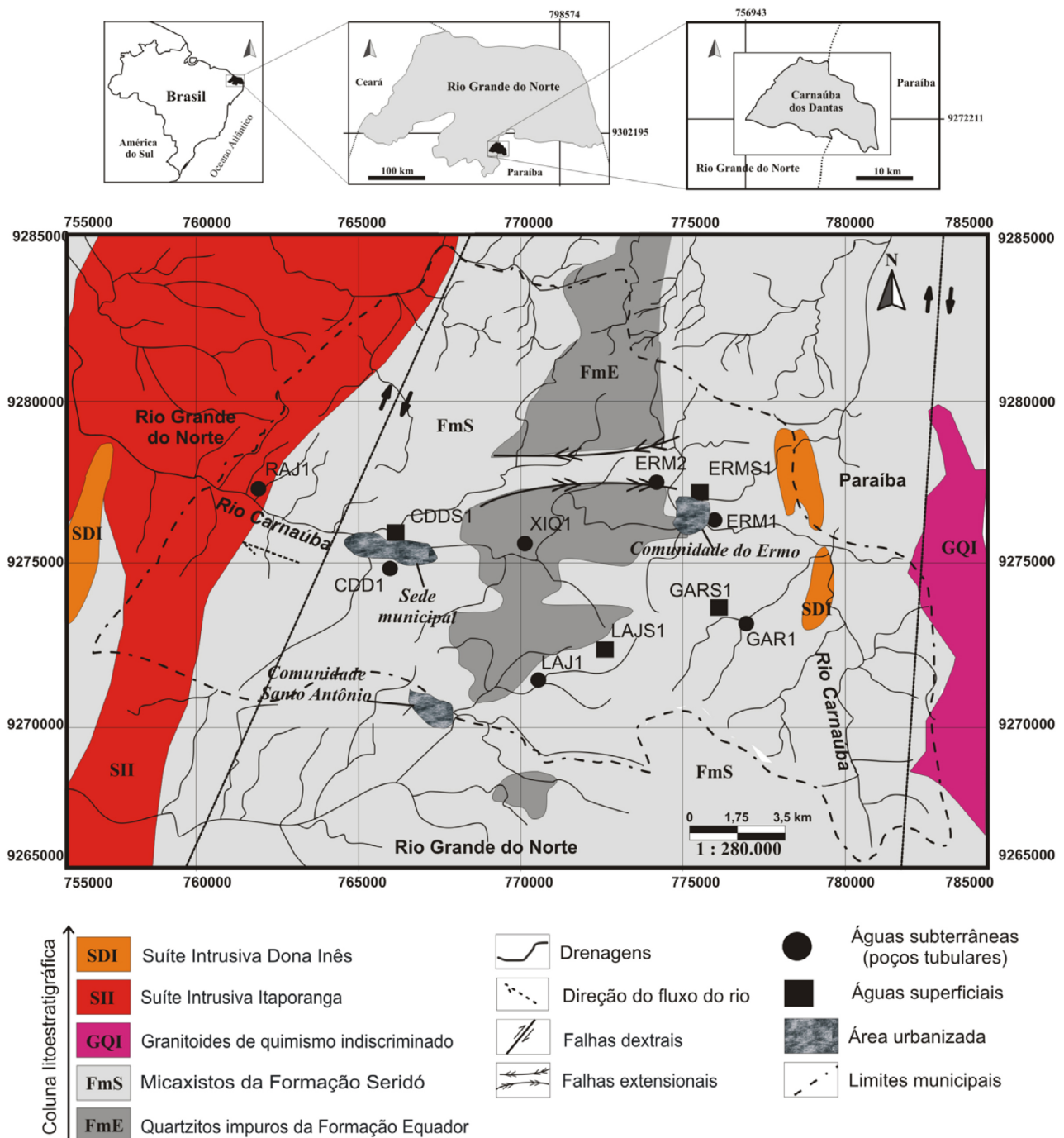
Desse modo, o objetivo central deste artigo foi reconhecer e comparar as características hidroquímicas de águas subterrâneas e superficiais, além dos processos e condições que atuam sobre essas águas, promovendo melhor compreensão sobre sua evolução hidroquímica.

Aspectos geológicos locais

A área compreende as zonas urbana e rural do município de Carnaúba dos Dantas, no estado do Rio Grande do Norte, de aproximadamente 8.107 habitantes. O município está inserido no semiárido, com chuvas concentradas de fevereiro a junho e média anual de 470 mm (EMPARN, 2019).

A hidrografia de Carnaúba dos Dantas se insere na bacia do rio Piancó-Piranhas-Açu, sendo o rio Carnaúba o principal curso de água no município, com padrão dendrítico e caráter intermitente, exibindo orientação N-S a leste, NE-SW a oeste e E-W na porção central, relacionando a geometria do rio e o arcabouço geológico (Gelabert et al., 2005; Fielding et al., 2007) (Figura 1).

Carnaúba dos Dantas apresenta na base um complexo gnáissico-migmatítico arqueano a paleoproterozoico, intrudido por plútons brasileiros e sotoposto ao Grupo Seridó; da base para o topo ocorre a FmE, caracterizada por quartzitos



Fonte: adaptado de Bezerra et al. (2009).

Figura 1. Mapa geológico com pontos de coleta sobrepostos pela rede de drenagens em Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte.

muscovíticos e feldspáticos a puros, com turmalinas pretas, aflorando prioritariamente na porção central do município, exibindo quartzo (85%) e muscovita (15%), com traços de plagioclásios, sillimanita e turmalinas (Angelim et al., 2006; Bezerra et al., 2009; Medeiros et al., 2011). Os poços tubulares

nas comunidades Lajedo (LAJ1) e Xique-xique (XIQ1) ocorrem em terrenos dominados por quartzitos da FmE, apresentando estruturas rúpteis E-W abertas e solos quartzosos de cor clara com matéria orgânica, enquanto o açude da comunidade do Lajedo exibe argilas escuras e matéria orgânica.

Por sua vez, a Formação Seridó (FmS) é composta de micaxistos com biotita (65%), plagioclásio (15%), quartzo (10%), granada (10%) e traços de cordierita, andalusita, sillimanita e óxidos de ferro, e apresenta contato interdigitado com a FmE, indicando alternância vertical (Bezerra et al., 2009). A exemplo da FmE, a FmS é submetida ao *trend* regional NE-SW, hospedando lentes mineralizadas nos micaxistos, geralmente no contato com a FmE (Cavalcanti Neto, 2009). Os poços tubulares escavados nas comunidades do Ermo (ERM1, ERM2), Garrote (GAR1) e na sede municipal (CDD1) são locados em terrenos dominados pelos micaxistos da FmS; na Comunidade do Ermo, os solos são jovens de coloração escura e ricos em matéria orgânica. Em elevações a oeste e noroeste da área, ocorrem pegmatitos heterogêneos, eventualmente caulinizados (Bezerra et al., 2009). O ponto ERM2 exhibe solos claros e pobres em matéria orgânica, enquanto as porções mais elevadas em torno do ponto GAR1 exibem micaxistos intrudidos por pegmatitos. Os solos são de textura grossa e amarronzados, escurecendo em direção aos vales úmidos. Não há exposição pedológica relevante próximo a CDD1 em razão da antropização, o que pode ser constatado a partir da observação da distribuição populacional entre áreas urbanas e rurais, onde os aglomerados urbanos respondem por 81,14% da população do município (IBGE, 2017). Embora a antropização seja perceptível pela observação de estruturas tipicamente urbanas na sede municipal e na Comunidade do Ermo, como vias públicas pavimentadas e asfaltadas, o sistema de saneamento básico adequado corresponde a apenas 16,3%, sendo o restante correspondente a outras soluções sanitárias (IBGE, 2017).

A barragem do Ermo (ERMS1) exhibe grande variação de volume ao longo do ano, e está localizada próxima ao poço tubular ERM1, possibilitando a comparação hidroquímica entre ambas as amostras. O solo nas margens é escuro, com argila e matéria orgânica. Por sua vez, o açude da Comunidade Garrote (GARS1) é formado pelo acúmulo das águas drenadas das porções elevadas do entorno, onde ocorrem micaxistos e pegmatitos heterogêneos; as margens são ricas em matéria orgânica e argilas escuras.

O açude Monte Alegre (CDDS1) exhibe águas drenadas a partir de encostas onde as litologias predominantes são os micaxistos da FmS e os granitos da Suíte Intrusiva Itaporanga (SII). Corpos pegmatíticos ocorrem nas elevações a norte e no leito do açude, contendo argilas e matéria orgânica em suas margens.

O ponto RAJ1 se encontra na porção oeste do município, onde predominam afloramentos pertencentes à SII, classificados como monzogranitos constituídos de K-feldspato, plagioclásio, quartzo e biotita como principal mineral máfico. Os acessórios são opacos, titanita, allanita, apatita e zircão (Costa, 2015). Os solos são pouco desenvolvidos e pobres em matéria orgânica, e a água do poço abastece 150 famílias.

MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação de corpos superficiais e subterrâneos no município de Carnaúba dos Dantas ocorreu no início do período chuvoso, em fevereiro de 2020, totalizando 11 amostras coletadas para análise no laboratório de águas da Empresa de Pesquisas Agropecuárias do Estado do Rio Grande do Norte (EMPARN). A metodologia analítica utilizada foi a do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012). A condutividade elétrica (CE), a temperatura e o pH foram aferidos *in situ* com um sensor multiparâmetros Oakton PC100. A turbidez foi medida com um turbidímetro TB1000, enquanto a cor foi determinada por colorimetria. A dureza total, o cálcio e o magnésio foram determinados por titulação. Por sua vez, os compostos nitrogenados e os sulfatos foram analisados por colorimetria. Sódio e potássio foram analisados por fotometria de chama, enquanto os cloretos foram determinados por titulometria.

Os locais amostrados se distribuem em áreas de ocorrência das principais litologias aflorantes, formando pares superficiais *versus* subterrâneos para comparação hidroquímica. Nas localidades onde o acúmulo de águas superficiais não viabilizou a amostragem, ocorreu apenas a coleta nos poços.

As coordenadas geográficas, as principais litologias e as estruturas referentes a cada ponto de coleta estão sumarizadas na Tabela 1, enquanto o mapa geológico e a localização das amostras encontram-se na Figura 1.

Os sólidos totais dissolvidos (STD) foram obtidos matematicamente a partir do valor aferido para a CE como proposto por Santos (1997). O nível estático foi medido com um sensor de nível e foi coletado aproximadamente 1,5 L de água por ponto, com amostradores *bailer*. Nos corpos superficiais, a coleta ocorreu a 40 cm de profundidade fora da zona litorânea, em recipientes plásticos pré-higienizados em laboratório e ambientados três vezes *in situ*. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno descontaminados com HCl (20%), vedados e transportados para análise em caixas térmicas com gelo, mantidas a $\leq 4^{\circ}\text{C}$.

Para controle de qualidade dos procedimentos analíticos, a análise estatística seguiu as metodologias propostas por Hoshmand (1997). As amostras ERM1 e CDDS1 foram coletadas em duplicata, para avaliar a confiabilidade dos procedimentos de amostragem e analíticos, aplicando aos resultados um teste de hipóteses H_0 para um índice de confiança de 95%. Para a análise por meio da matriz de correlação de Spearman, obtiveram-se os índices de significância de 95% com $r_{\text{crit}} = 0,60$ a 1,00, para correlações significativas fortes, e de 90% para $r_{\text{crit}} = 0,052$ a 0,59, para correlações intermediárias.

O agrupamento e a interpretação das amostras quanto às fácies hidroquímicas e os possíveis mecanismos de controle foram feitos por meio da confecção de diagramas hidroquímicos de Piper e Stiff utilizando o *software* Qualigraf 1.17,

Tabela 1. Coordenadas geográficas, locais de coleta, litologia e controle estrutural dos pontos amostrados.

ID	Localidade	Coordenadas		Locais de coleta	Litologia	Controle estrutural
		Latitude	Longitude			
ERM1	Comunidade Ermo	9275757	775860	Poço tubular	Micaxisto FmS	NE-SW
ERM2	Comunidade Ermo	9276654	773946	Poço tubular	Micaxisto FmS (Contato com quartzitos FmE)	NE-SW/E-W
ERMS1	Comunidade Ermo	9275898	775830	Barragem	Micaxisto FmS	NE-SW
LAJ1	Comunidade Lajedo	9270879	770498	Poço tubular	Quartzito FmE (próximo a contato com micaxistos FmS)	NE-SW/E-W
LAJS1	Comunidade Lajedo	9271523	772113	Açude	Micaxisto FmS	NE-SW/E-W
GAR1	Comunidade Garrote	9272929	776961	Poço tubular	Micaxisto FmS	NE-SW
GARS1	Comunidade Garrote	9273121	776530	Açude	Micaxisto FmS	NE-SW
XIQ1	Comunidade Xique-Xique	9274514	769576	Poço tubular	Quartzito FmE	NE-SW/E-W
CDD1	Sede municipal	9274714	765443	Poço tubular	Micaxisto FmS	NE-SW
CDDS1	Sede municipal	9275640	766684	Açude	Micaxisto FmS	NE-SW
RAJ1	Comunidade Rajada	9277047	760523	Poço tubular	SII	NE-SW

FmS: Formação Seridó; FmE: Formação Equador; SII: Suíte Intrusiva Itaporanga.

além da construção do diagrama de Gibbs e de misturas, contrapondo amostras superficiais e subterrâneas.

O Índice de Revelle (IR) foi utilizado para identificação de amostras eventualmente sob processo de salinização, e o intervalo de trabalho dessa técnica consiste em três faixas, em que a amostra é classificada quanto ao grau de salinização como: não afetada (< 0,5), moderadamente afetada (0,5 – 6,6) e fortemente afetada (> 6,6) (Revelle, 1941). O cálculo é realizado por meio da Equação 1, em que os valores são expressos em meq/L.

$$IR = Cl^- / (HCO_3^- + CO_3^{2-}) \quad (1)$$

Entretanto, a adequação do uso do IR ocorre em razão de o método não considerar os processos hidroquímicos específicos referentes à passagem de águas continentais e marinhas pelas rochas e sedimentos em determinado arcabouço geológico, quantificando apenas a influência dos íons maiores para a salinização de amostras, notadamente por cloretos. Dessa forma, o IR é uma ferramenta útil para indicar a ocorrência da salinização que pode ocorrer pelo intemperismo das rochas (Revelle, 1941).

O emprego desse método no semiárido, em locais distantes da costa, a exemplo da área-alvo deste estudo, não deve ser descartado em razão de a interação entre fatores climatológicos e geológicos contribuir na concentração iônica, em que águas continentais podem exibir valores médios de CE e STD superiores aos verificados em aquíferos submetidos à influência marinha.

Para investigação de processos hidroquímicos onde as águas interagem com o meio geológico, foi aplicado o índice cloro-alcalino (CAI-I e CAI-II) por meio das Equações 2 e 3, com valores expressos em meq/L:

$$CAI-I = [Cl^- - (Na^+ + K^+)] / Cl^- \quad (2)$$

$$CAI-II = [Cl^- - (Na^+ + K^+)] / SO_4^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-} + NO_3^- \quad (3)$$

A identificação das fácies hidroquímicas foi feita pelo emprego do diagrama de Piper. A comparação entre perfis hidroquímicos de águas superficiais e subterrâneas ocorreu pela observação das concentrações dos elementos maiores no diagrama de Stiff, enquanto os mecanismos de salinização de águas foram identificados por meio do diagrama de Gibbs. O reconhecimento dos grupos minerais que apresentam maior contribuição para o aporte iônico se deu por meio da confecção e da análise do diagrama de misturas.

RESULTADOS

Os resultados da análise das amostras (campo e laboratório) estão dispostos na Tabela 2. Entre as águas subterrâneas, os poços ERM1, ERM2 e GAR1 apresentaram valores aproximados para CE (1.166,00 a 1.357,33 $\mu\text{S}/\text{cm}$), enquanto RAJ1 e CDD1 mostram os maiores valores de CE medidos (3.770 e 6.438 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente). As águas subterrâneas apresentam maiores concentrações iônicas em relação às águas superficiais, onde a média para os STD nas amostras subterrâneas é aproximadamente 17 vezes superior à observada nas amostras superficiais, as quais apresentam CE entre 90,40 (LAJS1) e 171,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (GARS1).

Em termos catiônicos, as amostras podem ser subdivididas em quatro grupos, diferindo as subterrâneas das superficiais. Para as amostras subterrâneas, o primeiro grupo é caracterizado pela relação $Na^{2+} > Mg^{2+} > Ca^+ > K^+$ (ERM1, GAR1 e RAJ1), o segundo por $Na^{2+} > Ca^+ > Mg^{2+} > K^+$ (ERM2 e

Tabela 2. Resultados físico-químicos e de elementos traço para amostras de águas superficiais e subterrâneas em Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte.

Parâmetros físico-químicos	Águas subterrâneas (poços tubulares)						Águas superficiais				
	ERM1	ERM2	LAJ1	GAR1	XIQ1	CDD1	RAJ1	ERMS1	LAJS1	GARS1	CDDS1
Nível estático (m)	1,77	19,87	1,05	0,97	1,82	1,05	3,58	-	-	-	-
Temperatura (°C)	31,4	33,2	30,6	31,6	33,6	32,1	34,5	31,0	32,5	31,2	33,4
Cor (uH)	10,00	ALD	50,00	15,00	10,00	20,00	ALD	> 100	50,00	> 100	> 100
Turbidez (uT)	0,33	ALD	1,00	4,00	0,10	2,00	1,50	7,00	3,33	7,00	0,50
pH	6,96	7,15	3,65	4,84	4,09	5,06	4,84	7,00	3,33	7,06	3,99
CE (µS/cm)	1.321,00	1.357,33	186,10	1.166,00	468,00	6.438,00	3.770,00	117,90	90,40	171,60	126,10
STD (mg/L)	858,65	882,26	120,96	757,90	304,20	4.184,00	2.450,50	76,63	58,76	111,14	81,96
DT (mg/L)	327,28	211,47	90,63	231,61	140,98	845,88	981,82	46,32	28,19	65,46	40,28
NH ₃ (mg/L)	0,81	0,19	0,59	0,11	0,14	27,50	0,39	0,64	0,38	0,52	0,80
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,32	ALD	0,06	0,15	ALD	6,62	0,03	0,23	ALD	ALD	ALD
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,16	0,67	0,35	14,48	0,90	2,62	27,77	0,21	0,15	0,19	0,29
Ca ²⁺ (mg/L)	40,32	50,40	18,95	28,22	33,06	209,66	131,04	8,06	6,05	14,52	9,68
Mg ²⁺ (mg/L)	55,03	20,79	10,52	39,13	14,19	78,27	158,98	6,36	3,18	7,09	3,91
Na ⁺ (mg/L)	160,66	166,66	13,33	90,00	30,66	975,55	321,10	11,79	6,15	17,43	15,90
K ⁺ (mg/L)	10,28	7,90	6,94	9,11	6,11	39,16	11,44	6,38	4,50	10,47	7,50
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	406,66	221,51	115,32	234,28	145,67	606,95	201,02	42,48	41,27	106,82	48,04
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	49,86	48,78	0,05	41,39	1,66	251,07	64,23	1,18	0,50	0,14	1,91
Cl ⁻ (mg/L)	197,71	218,16	20,45	136,35	71,58	1.908,93	1.039,69	30,68	13,64	27,27	34,09

CE: condutividade elétrica; STD: sólidos totais dissolvidos; DT: dureza total; ALD: abaixo do limite de detecção.

CDD1), enquanto o terceiro se caracteriza pela relação $Ca^+ > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ (LAJ1 e XIQ1). Para as águas superficiais, a individualização se dá pela relação catiônica $Na^+ > Ca^+ > K^+ > Mg^{2+}$ (ERMS1, LAJS1, GARS1 e CDDS1).

Apenas as amostras ERM2, ERMS1 e GARS1 apresentaram pH neutro a moderadamente alcalino, enquanto as demais amostras são ácidas. O Cl⁻ ocorre nas águas subterrâneas em maiores concentrações em RAJ1 (1.039,69 mg/L) e CDD1 (1.908,93 mg/L), enquanto os valores intermediários ocorrem nas amostras ERM1 (197,71 mg/L), ERM2 (2.018,16 mg/L) e GAR1 (136,35 mg/L), todos eles superiores ao máximo observado nas águas superficiais, na amostra CDDS1 (34,09 mg/L). Concentrações de NO₃⁻ foram observadas nas amostras GAR1 (14,48 mg/L) e RAJ1 (27,77 mg/L), enquanto a amostra CDD1 apresentou quantitativos de NH₃ (27,50 mg/L) e NO₂⁻ (6,62 mg/L).

DISCUSSÃO

Matriz de correlação de Spearman

A análise estatística pela correlação de parâmetros hidroquímicos é uma ferramenta largamente utilizada na avaliação de resultados hidroquímicos, baseando-se no comportamento

mútuo entre variáveis analisadas. As correlações para 11 amostras e 11 variáveis aqui abordadas se encontram na matriz de correlação unificada representada na Tabela 3.

Para efeito de comparação entre águas superficiais e subterrâneas, foram elaboradas matrizes de correlação individualizando os dois grupos para um nível de confiabilidade de 95%. Na matriz apenas para águas subterrâneas, não houve alterações importantes. Por sua vez, na matriz para águas superficiais, as correlações entre a CE e os STD com os compostos nitrogenados deixaram de ser significativas, enquanto as correlações entre dureza total e NO₃⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻ e Cl⁻ também deixam de ser significativas. A correlação entre NO₃⁻ e NH₃ passa a ser significativa, enquanto o Cl⁻ passa a exibir correlação significativa apenas com o NH₃. Esse cenário sugere que os dois grupos de águas amostradas apresentam diferenças de comportamento, principalmente dos cloretos e compostos nitrogenados.

Considerando uma maior representatividade geológica e hidroquímica, haja visto que algumas amostras subterrâneas apresentam comportamento de águas superficiais, dado o controle estrutural nos quartzitos da FmE (cruzamento de estruturas E-W e NE-SW), a matriz de correlação empregada contou com as 11 amostras analisadas.

Os valores elevados de STD podem ser explicados pela forte correlação entre CE e os elementos maiores,

Tabela 3. Matriz de correlação de Spearman (*r*) para os parâmetros hidroquímicos das águas superficiais e subterrâneas em Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte. As correlações significativas estão destacadas em negrito.

Parâmetros	pH	CE	STD	DT	NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
pH	1,00													
CE	0,02	1,00												
STD	0,02	1,00**	1,00											
DT	0,01	0,92**	0,92**	1,00										
NH ₃	-0,04	0,84	0,84	0,57	1,00									
NO ₂ ⁻	-0,02	0,84	0,84	0,57	1,00	1,00								
NO ₃ ⁻	-0,14	0,42	0,42	0,69	-0,07	-0,07	1,00							
Ca ²⁺	0,00	0,99**	0,99**	0,92**	0,83**	0,83**	0,41	1,00						
Mg ²⁺	0,01	0,75**	0,75**	0,95**	0,29	0,30	0,84**	0,75**	1,00					
Na ⁺	0,04	0,97**	0,97**	0,80**	0,94**	0,94**	0,20	0,96**	0,58*	1,00				
K ⁺	0,06	0,90**	0,90**	0,68**	0,98**	0,98**	0,06	0,89**	0,43	0,97**	1,00			
HCO ₃ ⁻	0,21	0,84**	0,84**	0,68**	0,78**	0,80**	0,10	0,80**	0,51	0,87**	0,85**	1,00		
SO ₄ ²⁻	0,07	0,95**	0,95**	0,76**	0,94**	0,94**	0,17	0,93**	0,53	0,99**	0,97**	0,90**	1,00	
Cl ⁻	-0,03	0,99**	0,99**	0,90**	0,87**	0,87**	0,38	0,99**	0,72*	0,97**	0,92**	0,79**	0,94**	1,00

CE: condutividade elétrica; STD: sólidos totais dissolvidos; DT: dureza total; *confiança de 90%; **confiança de 95%.

estabelecendo um contexto compatível com a salinização que ocorre em climas áridos e semiáridos (Qaisar et al., 2018; Damasceno et al., 2021). As correlações intermediárias do Mg²⁺ com o Na⁺ ($r = 0,58$) e o SO₄²⁻ ($r = 0,53$) e fraca em relação ao K⁺ ($r = 0,43$) e HCO₃⁻ ($r = 0,51$), sugerem a possibilidade de mais de um mecanismo de concentração iônico, além da contribuição das chuvas pela consequente dissolução de sais concentrados durante o período seco (Fitzpatrick et al., 2000). Um cenário de processos hidroquímicos controlados pelo intemperismo de assembleias minerais ricas em Na⁺ e K⁺ deve ser levado em consideração diante da correlação positiva ($r = 0,97$) entre Ca²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻, indicando a ocorrência de uma evolução hidroquímica comum para a maioria das amostras analisadas, com o intemperismo de silicatos presentes nas litologias locais.

Salinização das águas superficiais e subterrâneas

O fenômeno da salinização é um importante fator a ser discutido em análises hidroquímicas, levando a verificação da contribuição dos íons presentes na solução para o reconhecimento da condição salinizada. Por sua rapidez e facilidade de aplicação, utilizou-se o IR (Revelle, 1941).

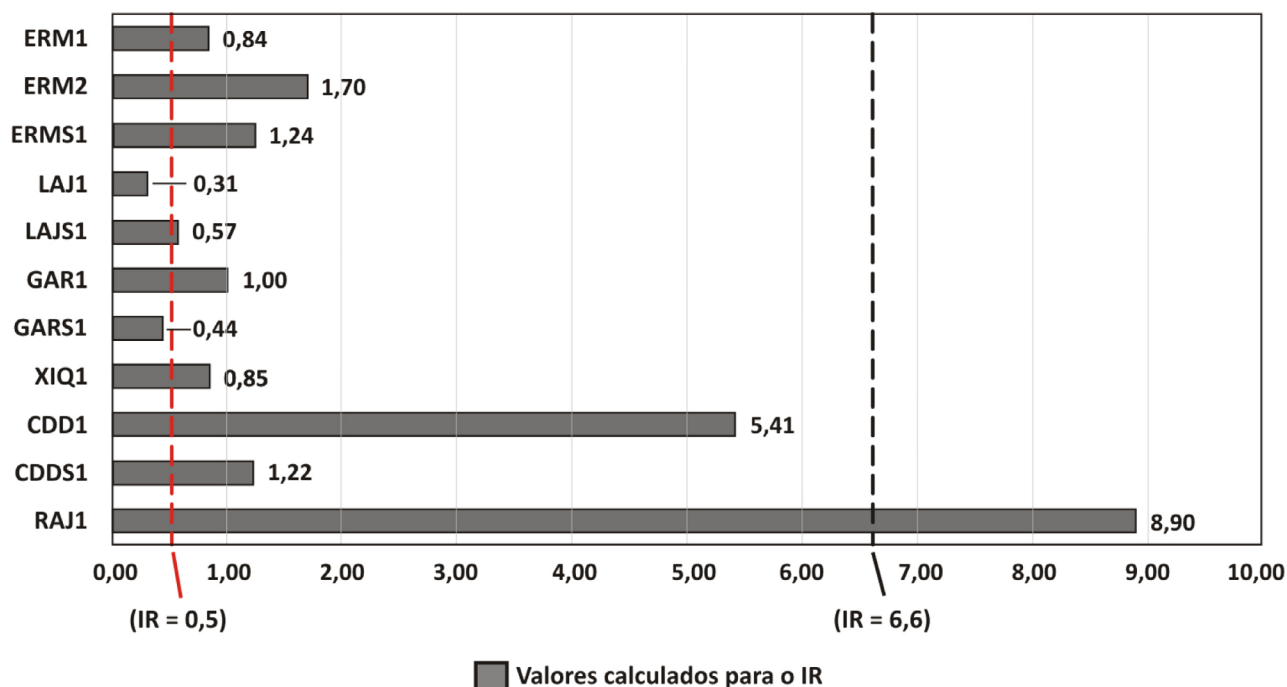
Neste trabalho, os valores para STD englobam mínimo de 58,76 mg/L (LAJS1), máximo de 4.184 mg/L (CDD1) e média de 898,81 mg/L. Esses valores são compatíveis com os resultados observados em ambientes costeiros influenciados por cunhas salinas, como verificado por Sunkari et al. (2021) no semiárido de Gana, onde as águas subterrâneas apresentaram médias de STD de 717 mg/L, variando de 275 a 7.123 mg/L. Por sua vez, Karunanidhi et al. (2020)

verificaram em águas subterrâneas situadas no semiárido indiano e longe do litoral, uma concentração média de STD de 855,76 mg/L, com mínimo de 182 mg/L e máximo de 2.401 mg/L. Em ambos os casos, o IR foi aplicado para a quantificação do grau de salinização das amostras, o que aponta para a adequação da aplicação do IR mesmo em águas distantes do litoral.

De acordo com o IR (Equação 1), 85,7% das amostras subterrâneas apresentaram alterações relativas à influência de salinização, enquanto apenas a amostra LAJ1 (IR = 0,31) não apresentou influência desse processo (Figura 2). O sítio de coleta dessa amostra é dominado por quartzitos (+70% de quartzo), enquanto o solo é formado basicamente por sedimentos derivados principalmente do quartzito intemperizado, indicando menor contribuição desse litotipo pela baixa solubilidade do quartzo, contrastando com o intemperismo de silicatos mais solúveis e seu papel na salinização das demais amostras subterrâneas.

Embora a natureza hidroquímica e o arcabouço geológico indiquem inicialmente uma contribuição do substrato rochoso e bacia de drenagem, RAJ1 (IR = 8,90) e CDD1 (IR = 5,41) exibem valores maiores que a média do restante das amostras subterrâneas (IR = 2,71). Em valores absolutos, o IR verificado nas respectivas amostras é quase 11 e 18 vezes o valor padrão para o IR (0,50), situando CDD1 como uma amostra moderadamente salina, porém bastante diversa daquelas compreendidas entre 0,50 – 6,6, sugerindo um processo distinto de salinização (Figura 2).

Essa variação do IR não pode ser atribuída a uma influência de concentração e diluição em razão da distribuição espacial mais localizada das amostras causada por uma diferença climatológica regional ou feições de relevo agindo como barreiras naturais para as chuvas. Embora discutida



IR: índice de Revelle.

Figura 2. Índice de Revelle aplicado a amostras superficiais e subterrâneas. Valores à esquerda do pontilhado vermelho indicam águas pouco salinizadas; valores entre os pontilhados vermelho e preto, águas moderadamente salinizadas; e valores à direita do pontilhado preto, salinização.

por diversos autores, como Manca et al. (2015), a influência regional de *sprays* marinhos transportados por correntes atmosféricas a partir de zonas litorâneas também não é consistente com os picos de Cl^- verificados apenas nas amostras RAJ1 e CDD1, sugerindo mecanismos locais para a ocorrência desses íons.

A contribuição litológica para as altas concentrações de Cl^- e o consequente elevado valor de RI verificado para RAJ1 e CDD1 (Tabela 2 e Figura 2) não deve ser considerada como principal ou única fonte do íon, haja vista a inexistência de grandes ocorrências de fontes geogênicas de cloretos na região. Entretanto, a salinidade das amostras é intimamente ligada às concentrações Ca^{2+} , Na^+ e Cl^- provenientes da interação água-rocha e suas correlações com os STD, variando de $r = 0,97$ para o Na^+ a $r = 0,99$ para o Ca^{2+} e o Cl^- (Tabela 3).

Em abordagem semelhante à deste trabalho, Gao et al. (2019) consideram que concentrações de Cl^- discrepantes em relação às demais amostras subterrâneas dentro do universo amostrado não devem ser consideradas como provenientes de uma fonte única. Comparativamente aos resultados e à distribuição relativamente homogênea dos valores de Ca^{2+} , Na^+ e SO_4^{2-} , os picos de cloreto verificados em RAJ1 e CDD1 e as concentrações de NH_3 , NO_2^- e NO_3^- podem representar um aporte antropogênico que se soma à interação água-rocha,

de forma análoga à verificada por Selvakumar et al. (2017) em uma região de rápida urbanização na Índia. Essa compreensão é reforçada pela correlação positiva entre Cl^- e NH_3 ($r = 0,87$) e NO_2^- ($r = 0,87$) e pela proximidade dos sítios RAJ1 e CDD1 a aglomerados urbanos, o que sugere aporte de origem antrópica (Figura 1). Entretanto, a dinâmica de alternância entre períodos secos e chuvosos pode promover a precipitação e a concentração de sais no solo durante a estiagem, sendo posteriormente lixiviados com as chuvas e levados ao aquífero. Esse mecanismo afeta principalmente aquíferos rasos, onde a água armazenada na porção superior da zona saturada se move verticalmente em direção à zona insaturada, repondo a água perdida na evaporação, reiniciando o ciclo (Cao et al., 2016).

Exceto por RAJ1 e CDD1, os valores de IR para as demais amostras são mais elevados nos poços localizados em terrenos dominados pelos micaxistos, sugerindo forte contribuição do intemperismo da assembleia mineral dessas rochas como fonte de salinização principalmente em ERM2 (IR = 1,70) e GAR1 (IR = 1,0).

A ocorrência de salinização em 75% das amostras superficiais, mesmo no início do período chuvoso, indica uma possível contribuição dos sedimentos da bacia de drenagem e eventualmente carregados para os corpos superficiais. Além disso, a exposição do leito de corpos superficiais sob

influência atmosférica é compatível com a concentração de íons precipitados em ambiente oxidante durante o período seco e sua posterior diluição no início do período chuvoso, aumentando a salinidade. Esse contexto é adequado ao mecanismo abordado por Leyden et al. (2016) no semiárido australiano, ao observar a formação de precipitados durante a estiagem e sua diluição no período úmido posterior. Entre as amostras superficiais, apenas GARS1 ($IR = 0,44$) não apresenta influência de salinização, indicando menor contribuição da dissolução de precipitados e dos materiais carreados a partir de áreas a montante.

Mecanismos hidroquímicos

Diagramas de Piper e Stiff

A comparação das amostras subterrâneas e superficiais a partir do diagrama de Piper demonstra que há maior homogeneidade hidroquímica entre os corpos superficiais, sugerindo influência da precipitação pluviométrica na evolução hidroquímica dessas águas. Por sua vez, as amostras LAJ1 e XIQ1 exibem similaridade composicional com GARS1 e LAJS1, indicando que as águas subterrâneas estão sob influência de renovação com as chuvas em razão da contribuição das estruturas geológicas de orientação E-W, o que contrasta com o comportamento mineralizado das demais amostras subterrâneas, especialmente CDD1 e RAJ1, situadas em terrenos dominados por *sets* NE-SW.

A distribuição e a geometria das estruturas rúpteis exercem um importante papel na renovação e evolução hidroquímica das águas superficiais e subterrâneas. Ao aplicar técnicas de sensoriamento remoto para mapear o eventual controle tectônico do rio Carnaúba, Mutzenberg et al. (2005) apontam que as falhas E-W e NE-SW se intersectam principalmente na região central do município de Carnaúba dos Dantas, onde predominam os quartzitos.

As observações do autor contemplam o mapeamento de feições retilíneas de relevo e drenagens que, em geral, são perpendiculares entre si, onde o curso do rio Carnaúba apresenta mudanças direcionais geralmente em 90° . Entretanto, as falhas NE-SW conduzem a menos renovação de águas e menores vazões se comparadas àquelas E-W, sendo encontradas principalmente nos terrenos dominados pelos micaxistos. Esse cenário foi abordado por Gopinath et al. (2002) ao mapearem uma área no Seridó paraibano sob as mesmas condições de deformações rúpteis do presente estudo, onde foi possível catalogar grupos de fraturas verticais/subverticais predominantemente mais abertas nos quartzitos e sub-horizontais/horizontais ocorrentes nos micaxistos, essas menos abertas, havendo forte intersecção entre os dois grupos. Para os autores, a renovação das águas associadas aos quartzitos e a geometria predominante nesses litotipos conferem maior circulação das águas quando comparadas às

rochas com maior influência das estruturas NE-SW, principalmente quando esses dois *sets* se intersectam.

A composição catiônica da maioria das amostras está no campo das águas mistas e sódicas, enquanto a composição aniônica varia de águas bicarbonatadas, mistas e cloretadas (Figura 3). No triângulo correspondente aos cátions, a maioria das amostras se encontra no campo das águas mistas, onde não há um domínio composicional claro entre Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ , favorecendo um controle hidroquímico comum ou uma mistura de águas hidroquimicamente diversas. No diagrama de Piper (Figura 3), as amostras situadas na porção central do triângulo dos cátions tendem a exibir uma composição de águas mistas, embora os quantitativos de Mg^{2+} possam indicar a dissolução dos constituintes mineralógicos de micaxistos, como abordado por Hounslow (2018).

As amostras ERM2 e CDD1 apresentam maiores porcentagens de $Na^+ + K^+$ em relação às demais e consequente empobrecimento em $Ca^{2+} + Mg^{2+}$. As maiores porcentagens de $Na^+ + K^+$ e a correlação ($r = 0,97$) entre esses íons sugerem que, além da ação do clima na dissolução de sais por meio das chuvas, o intemperismo de minerais como Na-plagioclásios e K-feldspatos deve ser levado em consideração como possível fonte desses íons, de maneira similar ao observado por Fernandes et al. (2020), que constataram a influência do intemperismo de silicatos na evolução hidroquímica da água em uma região semiárida em Portugal.

As amostras de águas subterrâneas LAJ1 e XIQ1 ocorrem agrupadas junto às superficiais, o que reflete menor variação composicional, quando comparadas ao grupo das águas subterrâneas, e maior proximidade hidroquímica com as superficiais. Em adição, a porcentagem de $Na^+ + K^+$ tende a decrescer em relação ao $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, o que é compatível com maior contribuição de assembleias minerais ricas em Ca^{2+} e Mg^{2+} , como albita e minerais ferromagnesianos, em comportamento hidroquímico oposto em relação a ERM2 e CDD1, que exibem compatibilidade do intemperismo de K-feldspatos (Figura 3) (Gaikwad et al., 2020). A distribuição aniônica para RAJ1 e CDD1 indica maior porcentagem do Cl^- sobre o SO_4^{2-} e $CO_3^{2-} + HCO_3^-$, mostrando um comportamento diverso das demais amostras subterrâneas. Isso indica que as águas com porcentagens intermediárias de Cl^- apresentam uma dinâmica de concentração desse íon que difere do verificado nas amostras RAJ1 e CDD1. A possibilidade de aporte antrópico é reforçada pelas correlações positivas entre Cl^- e SO_4^{2-} ($r = 0,94$) e SO_4^{2-} e NH_3 ($r = 0,94$) e NO_2^- ($r = 0,94$) e pela proximidade de centros urbanos (Tabela 3 e Figura 1). Esse contexto é compatível com os achados de Bouderbala e Gharbi (2017) na Argélia, em uma região de clima semiárido, que apontaram as correlações positivas entre os mesmos íons e a contribuição humana a partir de emissões domésticas e oriundas de atividades agrícolas que caracterizam a região. Embora também classificadas

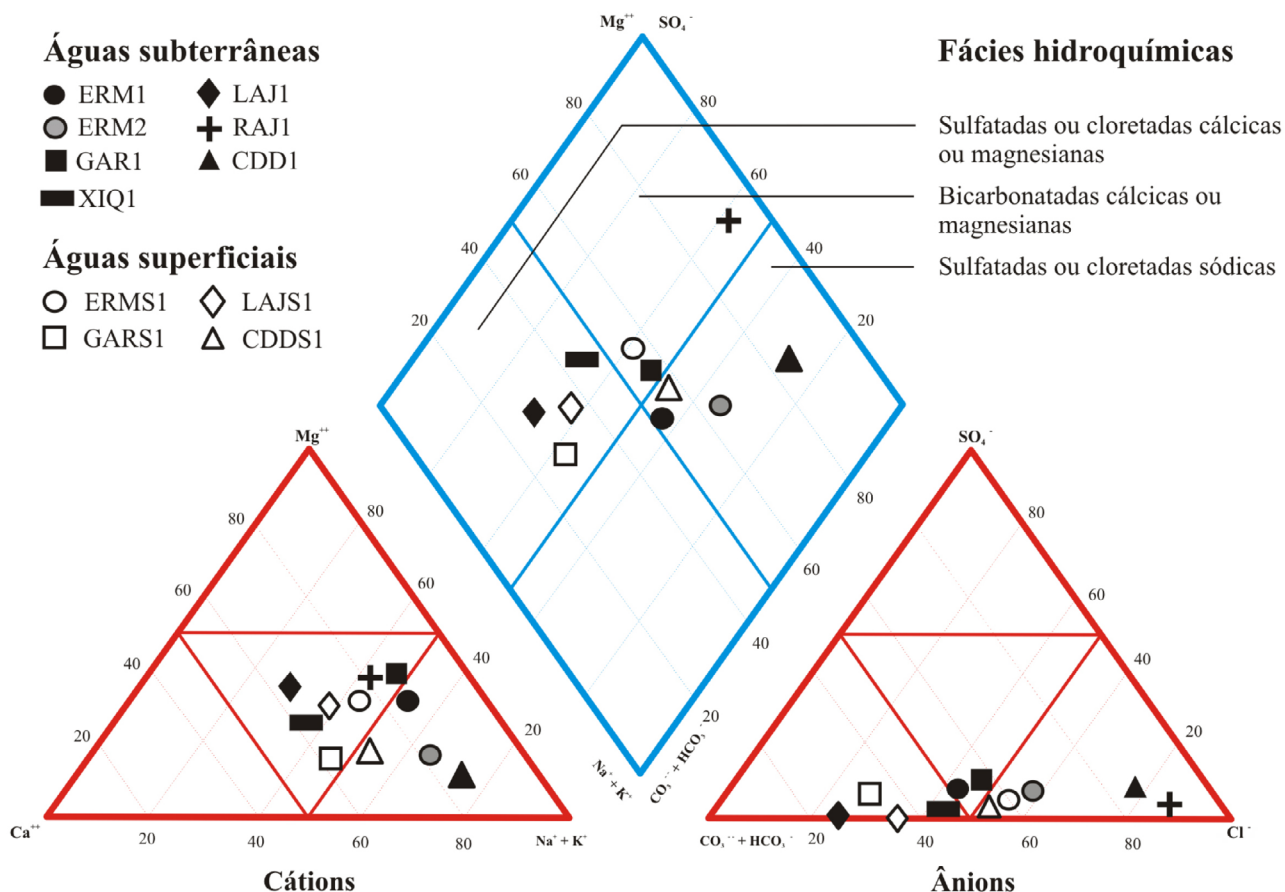


Figura 3. Diagrama de Piper para as amostras estudadas. A projeção dos pontos no losango superior do diagrama indica as variações das fácies hidroquímicas.

como cloretadas, as amostras ERM2, ERMS1 e CDDS1 mostram mais semelhanças com o agrupamento de águas mistas (ERM1 e GAR1) e bicarbonatadas (XIQ1), evidenciando um equilíbrio entre os processos que controlam o perfil hidroquímico das amostras (Figura 3).

A distribuição composicional observada nos diagramas de Stiff permite a comparação de figuras geométricas e sua eventual associação aos locais amostrados (Figura 4) (Stiff, 1951).

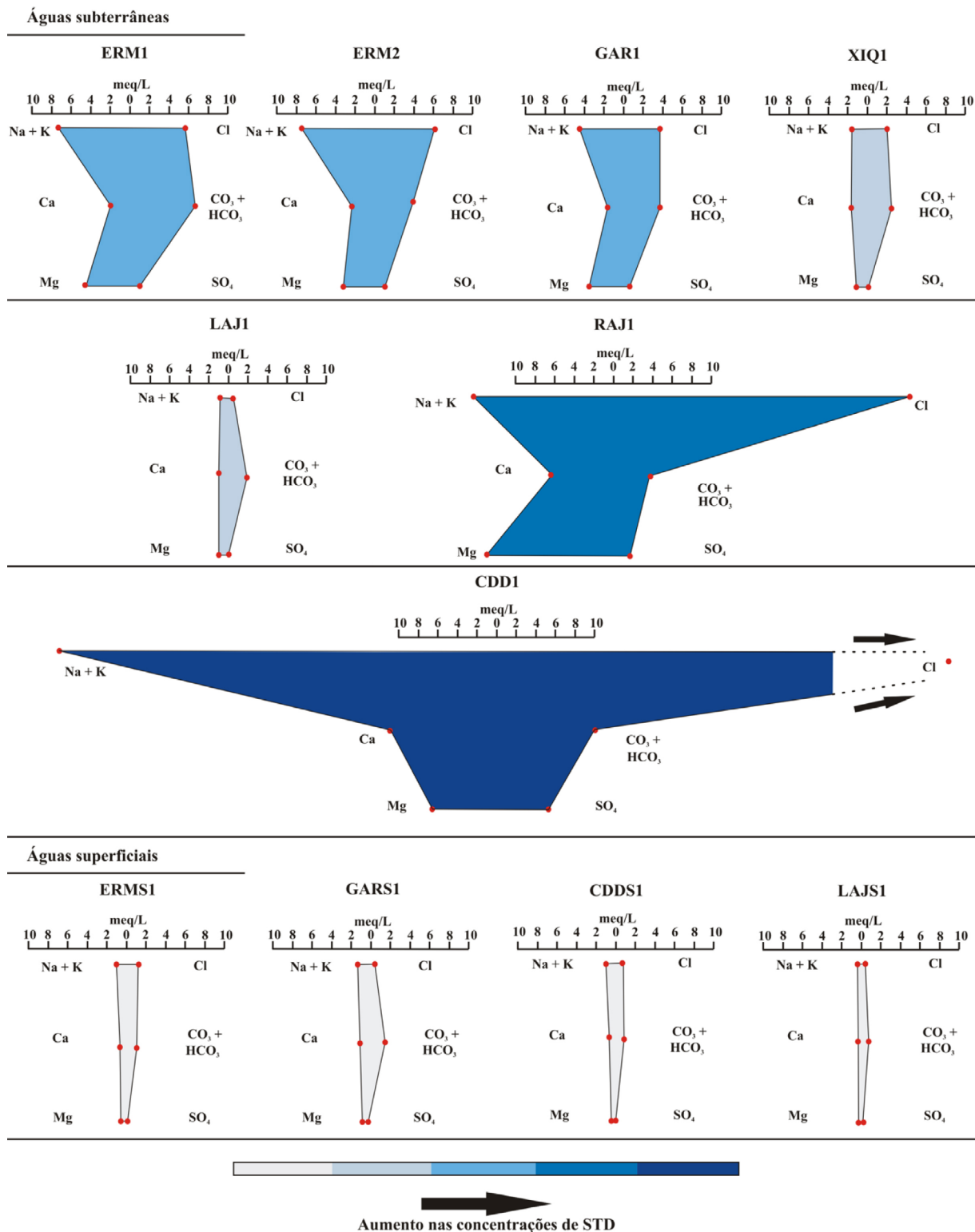
As amostras subterrâneas ERM1, ERM2 e GAR1 apresentam similaridades marcadas por uma distribuição semelhante entre Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} , o que reforça as correlações significativas observadas entre esses elementos ($r = 0,58$ a $r = 0,99$) (Tabela 3).

A amostra GAR1 exibe menores concentrações iônicas, o que pode significar menor tempo de residência na unidade aquífera e maior renovação de águas por meio do escoamento da bacia de drenagem. Levando-se em conta a localização dos três poços, a maior similaridade observada na distribuição iônica reside na contribuição de litotipos formados por assembleias minerais silicáticas submetidas

a condições de dissolução que pouco variam espacialmente entre os pontos amostrados.

Por sua vez, o poço ERM2 situa-se próximo ao contato de micaxistos com quartzitos, sob provável influência neotectônica das estruturas extensionais E-W, e apresenta redução do teor de Mg^{2+} , Ca^{2+} e $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ em relação à amostra ERM1 (Figura 4). Embora a distribuição iônica observada na amostra ERM2 evidencie maior similaridade com as amostras ERM1 e GAR1, a explicação mais plausível para a redução apontada é menor contribuição das assembleias minerais ricas em Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes nos micaxistos. Esse contexto é compatível com maior papel dos quartzitos no perfil hidroquímico da amostra, imprimindo menor aporte iônico em decorrência de taxas de dissolução mais lentas para o quartzo presente nesses litotipos. Além disso, maior renovação de águas e sua relação às estruturas NW-SE e E-W intersectadas não devem ser descartadas.

A amostra RAJ1 exibe uma similaridade composicional maior com as amostras ERM1, ERM2 e GAR1, além de uma concentração de Cl^- bem mais elevada do que a média observada entre os outros pontos. As ocorrências de Na^+



STD: sólidos totais dissolvidos.

Figura 4. Diagramas de Stiff para amostras de águas superficiais e subterrâneas. As amostras cinza-claro indicam águas superficiais; tons de azul, águas subterrâneas. A gradação de cores de cinza a azul-escuro indica o incremento das concentrações de sólidos totais dissolvidos; as setas na cor preta na amostra CDD1 indicam a projeção da concentração de Cl⁻ extrapolando o limite da figura.

+ K⁺ e Cl⁻ verificadas nos diagramas de Piper e Stiff para as amostras subterrâneas indicam que as concentrações de STD refletem uma influência multifatorial, o que, de acordo com Gaillardet et al. (1999), reflete a hidrólise e a oxidação de silicatos como feldspatos, micas e minerais ferromagnesianos. O intemperismo químico de silicatos presentes em pegmatitos e micaxistos foi apontado por Marandi e Shand (2018) como um importante mecanismo para a salinização das águas subterrâneas, enquanto quartzitos apresentam menores taxas de dissolução em decorrência da baixa solubilidade do quartzo. Essa dinâmica é compatível com os resultados do presente estudo, em que as maiores concentrações de STD ocorrem em terrenos dominados por rochas de conteúdo mineralógico mais susceptíveis ao intemperismo e à liberação de íons mais móveis. As proporções de Na⁺ > K⁺ apontadas por Moon et al. (2009) indicam que a maior mobilidade do Na⁺ diante do K⁺ é coerente com os resultados das amostras analisadas, em que todas apresentaram valores de Na⁺ superiores ao K⁺ e correlação $r = 0,97$, sugerindo uma fonte comum (Tabelas 2 e 3).

As concentrações de Cl⁻ permitem comparar RAJ1 diretamente com a amostra CDD1. Os quantitativos de STD exibidos no diagrama de Stiff indicam a contribuição do intemperismo de silicatos nos micaxistos e dissolução de sais, o que provavelmente ocorre com o início das chuvas e sua alternância entre períodos secos e chuvosos. Embora seja esperada maior diluição dos íons presentes nas águas, o início da estação úmida é marcado pelo carreamento de sedimentos pela bacia de drenagem até corpos superficiais ou zonas de recarga de aquíferos.

As condições de uso do poço referente à amostra CDD1 exigem cautela ao comparar com as demais amostras subterrâneas, haja visto o contexto de baixa circulação de suas águas, o que pode contribuir para a estratificação hidroquímica. Esse fenômeno é descrito por Lisboa (1996) como variações marcadas pelo controle geoquímico de rochas com assembleias minerais ricas em Ca²⁺ e Mg²⁺, com controle hidroquímico vertical e interferência na comparação dos resultados analíticos com outros poços. Por sua vez, Ryu et al. (2017) consideram as mudanças de pH e condutividade elétrica na caracterização de zoneamento hidroquímico vertical como resultado da formação de precipitados, apresentando concentrações de STD que decrescem quando o nível freático ascende. Associada à baixa circulação hídrica, a estratificação hidroquímica torna-se comum e relacionada a águas mais mineralizadas em razão de maior tempo de trânsito e consequente interação água-rocha na unidade aquífera. Comparativamente às demais amostras, o quantitativo de Cl⁻ verificado em CDD1 só pode ser equiparado com aquele verificado em RAJ1, consistindo em uma diferenciação clara entre os mecanismos de disponibilização e concentração de Cl⁻ diante dos resultados verificados nesses poços em relação às demais amostras subterrâneas, onde os picos de cloretos não ocorrem.

De maneira geral, concentrações elevadas de Cl⁻ próximas a aglomerados urbanos e suas correlações positivas com compostos nitrogenados sugerem a contribuição antrópica para o aporte verificado. Entretanto, não é possível comparar os resultados de CDD1 e RAJ1 com os achados de Zhang et al. (2018) ao estudarem a ocorrência de nitrato e cloretos associados às atividades agrícolas por se tratarem de amostras em áreas urbanizadas. É necessário levar em consideração a lacuna representada pelo sistema de esgotamento sanitário urbano ineficiente no contexto da amostra CDD1, levando à contaminação por efluentes domésticos, além da possibilidade de concentração de Cl⁻ por acúmulo de precipitados formados durante as estações secas e lixiviados de volta ao aquífero, quando rasos, no caso da amostra RAJ1 (3,58 m) (Tabela 2).

Diferentemente do mecanismo de estratificação hidroquímica de possível ocorrência no poço referente à amostra CDD1, a amostra RAJ1 demonstra condições de ocorrência de lixiviação de sais precipitados nos solos e zona insaturada durante os períodos secos. De acordo com Shen e Chen (2010), Chen et al. (2013) e Huo et al. (2020), as variações pluviométricas e as recargas de aquíferos rasos controlam os mecanismos de precipitação e dissolução de sais, como a halita (NaCl), possibilitando a lixiviação de cloretos de volta ao aquífero.

O controle geoquímico das rochas parece ocorrer entre amostras coletadas em terrenos que exibem litologias semelhantes, o que se reflete nas distribuições iônicas similares entre os pontos amostrados nas comunidades do Ermo (ERM1, ERM2 e ERMS1) e Garrote (GAR1 e GARS1) (micaxistos), bem como aqueles situados nas comunidades do Lajedo (LAJ1 e LAJS1) e Xique-Xique (XIQ1) (quartzitos) (Figura 4).

A partir da distribuição iônica no poço ERM1 e da barragem ERMS1, as figuras representadas pelo diagrama de Stiff sugerem se tratar de águas sob controles litológicos diversos e contribuição climática com maior renovação para o corpo superficial (ERMS1) no período amostrado em relação à água subterrânea (ERM1). Isso é reforçado pela CE mais elevada verificada na amostra ERM1 em relação à amostra ERMS1, contexto que pode ser observado também nos pares LAJ1/LAJS1, GAR1/GARS1 e CDD1/CDDS.

As amostras referentes aos poços LAJ1 e XIQ1 apresentam similaridades composicionais perceptíveis (Figura 4). As concentrações de STD são relativamente mais baixas em comparação aos valores relacionados às amostras situadas em terrenos mapeados como micaxistos. A principal variação é representada pela menor concentração iônica, indicando que a menor variedade mineralógica dos quartzitos exerce menor controle na composição dessas águas.

Em termos composicionais, as amostras LAJ1 e XIQ1 são aquelas que mais se aproximam das águas superficiais, sugerindo uma relação entre o período chuvoso e a recarga

das águas subterrâneas por meio da contribuição de estruturas E-W e NE-SW, que se cruzam na região do sítio de amostragem referente a LAJ1 e XIQ1. Essas feições rúpteis foram mapeadas pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM, 2005) nos quartzitos, enquanto Mutzenberg et al. (2005) identificaram o controle estrutural no curso do rio Carnaúba por meio de sensores remotos, indicando padrões de mudança direcional em 90° e o cruzamento dessas estruturas.

Embora haja semelhança entre águas superficiais e subterrâneas em função da distribuição iônica, a irregularidade das chuvas tende a controlar a diluição dos elementos maiores ao longo do ano, intercalando maiores e menores concentrações iônicas e provendo uma separação clara no diagrama de Gibbs entre os corpos superficiais e subterrâneos em relação aos processos responsáveis pelas concentrações verificadas (Figura 4).

Diagrama de misturas

O diagrama de misturas oferece uma compreensão relacionada à contribuição das assembleias minerais eventualmente dissolvidas, fornecendo informações sobre a fonte dos íons por meio da análise das razões Ca^{2+}/Na^+ , Mg^{2+}/Na^+ e HCO_3^-/Na^+ (Gaillardet et al., 1999; Moon et al., 2009). A partir da

análise das razões $Mg^{2+} + Na^+/Ca^{2+} + Na^+$, é possível identificar o predomínio de um aporte iônico proveniente da dissolução de assembleias minerais silicáticas em variadas intensidades (Figura 5A). A razão $Ca^{2+} + Na^+$ parece ser mais determinante nas amostras superficiais e nas subterrâneas relacionadas aos quartzitos (LAJ1 e XIQ1), indicando intemperismo de assembleias cálcio-sódicas, como a série dos plagioclásios (Figura 5). Em decorrência da menor solubilidade do quartzo, o intemperismo da assembleia mineral acessória contendo muscovita, plagioclásios, turmalina e sillimanita deve ser considerado. Por outro lado, o eixo $Mg^{2+} + Na^+$ indica um aporte de Mg^{2+} nas amostras subterrâneas relacionadas aos biotita xistos, em que a alteração de minerais ferromagnesianos, como biotita e clorita, deve ser a fonte primária do íon (Figura 5A).

Para a razão $HCO_3^- + Na^+/Ca^{2+} + Na^+$, o diagrama indica que as amostras superficiais e subterrâneas podem ser separadas em dois grupos diversos em função da variação da contribuição do intemperismo de silicatos, formando *clusters* distintos (Figura 5B). O agrupamento das amostras LAJ1 e XIQ1 junto às superficiais (*cluster 1*) é compatível com um aporte iônico comum a essas águas, sugerindo que o tempo de residência na unidade aquífera para essas amostras é menor se comparado às demais águas subterrâneas

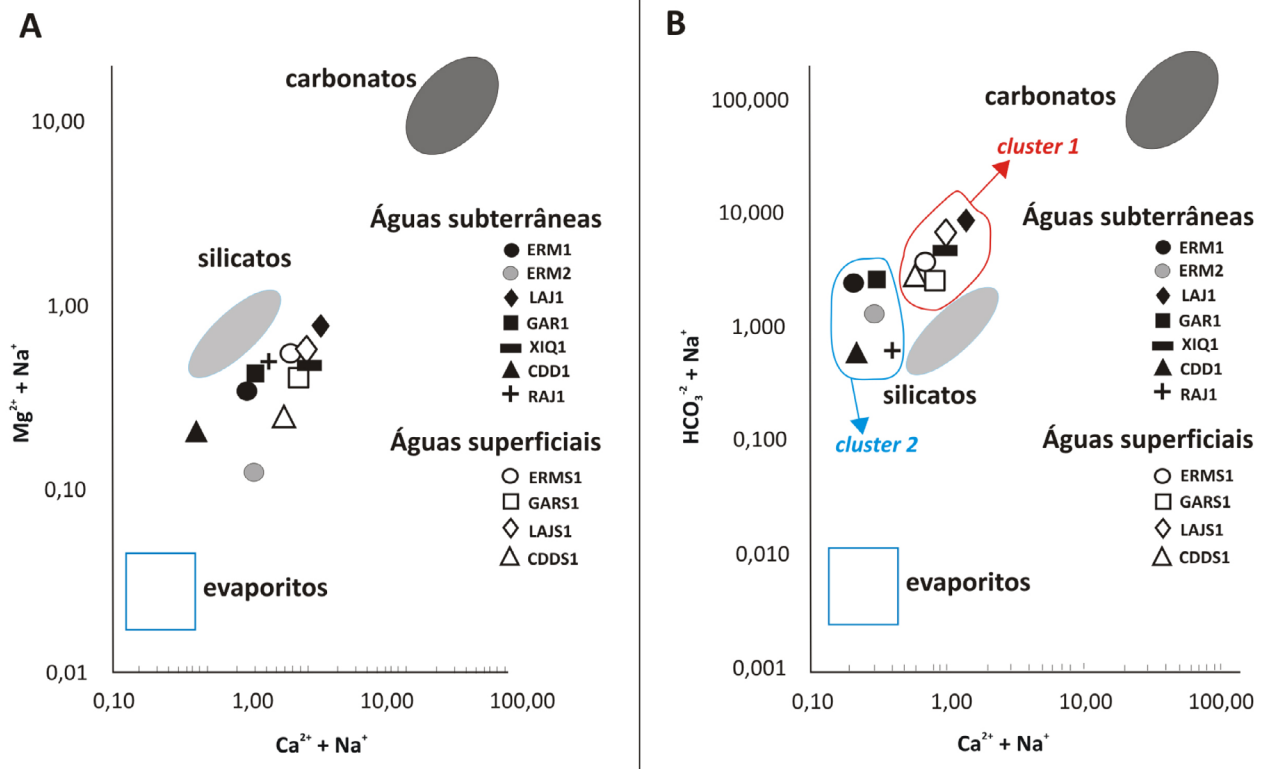


Figura 5. (A) Diagrama de misturas para Ca^{2+}/Na^+ versus HCO_3^- e *background* de Moon et al. (2009); (B) diagrama para Ca^{2+}/Na^+ versus Mg^{2+} e *background* de Gaillardet et al. (1999).

analisadas (*cluster 2*). O agrupamento de LAJ1 e XIQ1 (subterrâneas) no *cluster 1* (superficiais) fortalece a interpretação da maior renovação dessas águas em função das estruturas NE-SW e principalmente E-W, mapeadas nas regiões das comunidades Xique-Xique (XIQ1) e Lajedo (LAJ1), além da contribuição do escoamento superficial. Em estudos em uma região sob o mesmo contexto geológico no Seridó paraibano, Gopinath et al. (2002) associaram as melhores vazões e circulação de água a unidades aquíferas relacionadas às estruturas rúpteis nos quartzitos da FmE, notadamente nos cruzamentos entre os *sets* de orientação NE-SW e E-W, conferindo quantitativos de STD mais próximos das amostras superficiais e as diferenciando em relação às amostras situadas fora do domínio dos quartzitos. Por sua vez, Akinluyi et al. (2018) observaram na Nigéria as melhores vazões e circulação hídrica em poços localizados em terrenos dominados por micaxistos e quartzitos submetidos a deformações rúpteis intersectadas, se comparadas aos poços localizados fora das zonas deformadas. De maneira oposta, as amostras ERM1, ERM2, GAR1, RAJ1 e CDD1 formam no diagrama de misturas um agrupamento onde se destaca menor influência de assembleias cálcio-sódicas em comparação às águas superficiais, LAJ1 e XIQ1, e exibem maior influência da dissolução de assembleias ferromagnesianas presentes nas rochas da FmS com a predominância de estruturas NE-SW sem cruzamentos com aquelas E-W.

O intemperismo de silicatos é um processo comum a partir da presença de rochas ígneas e metamórficas ricas nessa classe mineral. Tipicamente, a desestabilização de assembleias minerais em litotipos de composição granítica ocorre pela alteração mineral na presença de água, liberando Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em corpos superficiais e principalmente em reservatórios subterrâneos. Em Gana, Sunkari et al. (2020) identificaram o intemperismo de silicatos como uma das fontes do incremento dos quantitativos dos íons maiores, enquanto Sunkari et al. (2021) consideram que as correlações positivas entre Ca^{2+} , K^+ e Na^+ indicam o intemperismo de rochas cristalinas. Entretanto, a contribuição de assembleias minerais de outros litotipos deve ser considerada dadas as correlações fracas desses íons com o Mg^{2+} (Tabela 3). A ocorrência de Na^+ relacionada a amostras subterrâneas coletadas em sítios onde há a presença de micaxistos (ERM1, ERM2, GAR1 e CDD1) e adjacentes a Suíte Intrusiva Itaporanga (SII), representada por rochas graníticas (RAJ1), pode ser explicada pela dissolução de plagioclásios da série albita-anortita (Na-Ca) e K-feldspatos, relativamente comuns em ambas as unidades litológicas, conforme apontado por Bezerra et al. (2009), Beurlen et al. (2014) e Costa (2015). Entretanto, diante da escassez de dados geológicos de detalhe na região estudada, o diagrama de misturas proposto por Gaillardet et al. (1999) deve ser utilizado com cuidado, pois, ao se relacionar seus resultados a litotipos específicos já mapeados nos

locais amostrados, a possível ocorrência de outras rochas e assembleias minerais pode interferir na interpretação das concentrações verificadas.

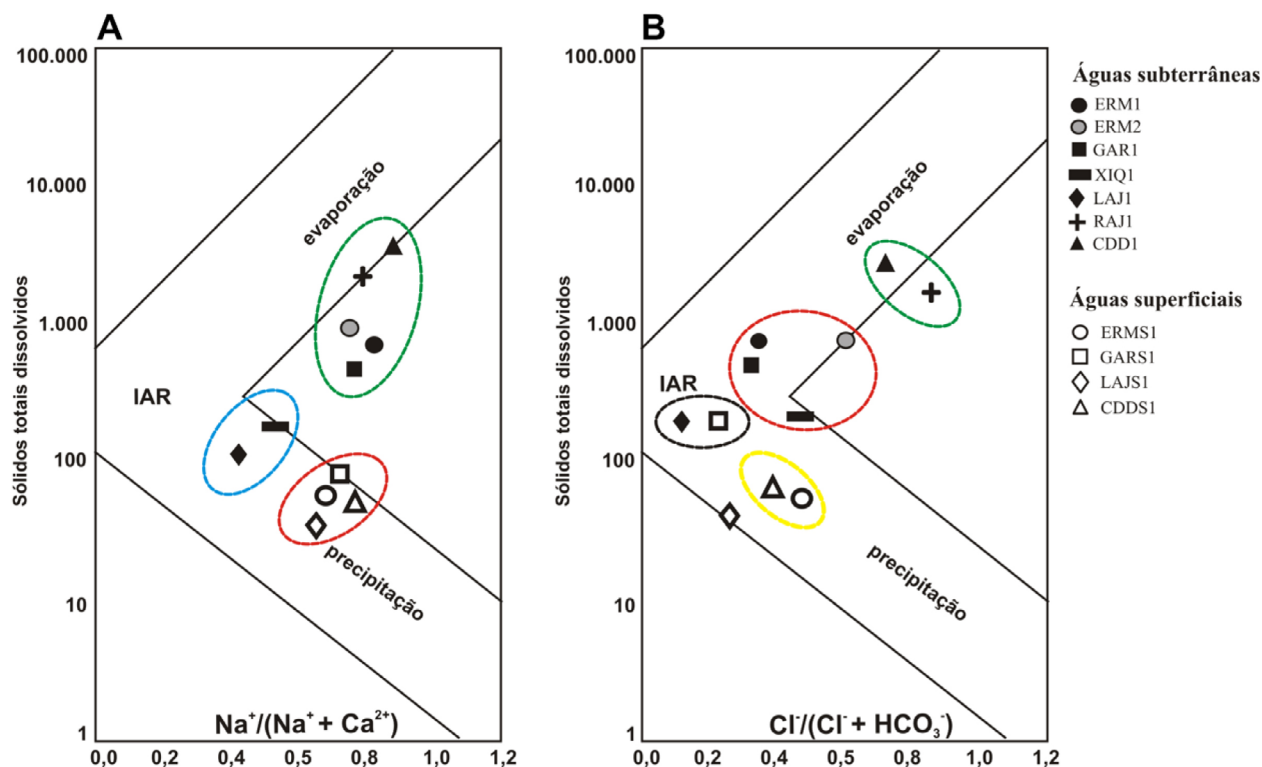
Embora destoem claramente das demais amostras subterrâneas, a comparação direta entre as amostras LAJ1 e XIQ1 deve ser cautelosa. Com quantitativo de STD inferior ao verificado na amostra XIQ1, não é possível afirmar que a amostra LAJ1 esteja submetida à maior renovação de águas por escoamento superficial a partir da bacia de drenagem, exigindo maior detalhamento da relação entre as estruturas do substrato rochoso, as assembleias minerais e as características hidroquímicas das águas.

Diagrama de Gibbs

A individualização de perfis subterrâneos e superficiais pode ser reforçada no diagrama de Gibbs, o qual exhibe os principais mecanismos hidroquímicos nas amostras, sendo eles a precipitação pluviométrica, o intemperismo da rocha e a concentração por evaporação (Gibbs, 1970).

A utilização dessa ferramenta para águas subterrâneas deve levar em conta uma visão mais ampla do arcabouço geológico e das condições ambientais dos locais analisados. De acordo com Marandi e Shand (2018), o diagrama de Gibbs possui limitações ao não considerar variáveis como o tempo de residência da água na unidade aquífera ou aportes antropogênicos. Entretanto, a comparação entre amostras é uma ferramenta útil para apontar a predominância de processos hidroquímicos entre águas superficiais e subterrâneas ao contrapor processos diversos como a evaporação, a interação água-rocha e a precipitação pluviométrica.

Para a razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, as amostras superficiais estão relacionadas a processos de precipitação pluviométrica, formando um agrupamento hidroquímico facilmente distinguível das subterrâneas. Entretanto, a análise das amostras LAJ1 e XIQ1 (quartzitos) indica um agrupamento distinto das demais águas dos poços e maior semelhança em relação às águas superficiais, embora o predomínio da interação água-rocha permaneça claro (Figura 6A); esse fato é corroborado pelo que foi observado e comentado nos diagramas de Piper e Stiff. A explicação mais aceitável para o agrupamento de LAJ1 e XIQ1 é de que a dissolução mineral nos quartzitos ocorre de forma mais lenta se comparada aos micaxistos; além disso, a renovação das águas com o período chuvoso sofre influência das estruturas E-W, as quais contribuem para o aumento da circulação de água. A análise da razão $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ mostra um comportamento ligeiramente diferente para XIQ1 em relação à LAJ1, indicando maior contribuição da concentração de Cl^- na primeira, embora ambas ainda sejam agrupadas junto às amostras superficiais (Figura 6B). O deslocamento da amostra XIQ1 em direção a águas subterrâneas que apresentam quantitativos de cloretos mais elevados, formando um agrupamento representado



IAR: interação água-rocha.

Figura 6. Diagrama de Gibbs para águas superficiais e subterrâneas em Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte: (A) razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$; (B) razão $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$.

pela elipse vermelha, além do sítio de coleta se localizar próximo a unidades habitacionais rurais, sugerem a hipótese de contribuição antrópica para o Cl^- , embora a amostra não chegue a apresentar um comportamento similar ao mostrado por RAJ1 e CDD1.

Para a razão $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, as amostras ERM1, ERM2 e GAR1 são situadas fora do *boomerang*, porém compatíveis com a interação água-rocha, refletindo a proximidade composicional verificada no diagrama de Stiff (Figura 4). Essas amostras formam um agrupamento distinto das superficiais, em que sua posição fora do diagrama sugere uma possível contribuição antrópica, além dos processos de dissolução mineral e evaporação. A mesma condição foi observada por Gao et al. (2019) em áreas agrícolas na China, refletindo o cuidado para a utilização do diagrama de Gibbs na avaliação de águas subterrâneas. A contribuição litológica por meio da hidrólise de silicatos é compatível com maiores razões $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ observadas, reforçando plagioclásios cálcicos e sódicos como possíveis fontes desses íons e favorecendo o posicionamento das amostras ERM1, ERM2 e GAR1 fora do *boomerang*, como observado por Selvakumar et al. (2017) em uma região semiárida na Índia sob influência de aglomerados urbanos e cultivos agrícolas.

Em relação à razão $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$, embora a interação água-rocha pareça ser o mais importante mecanismo atuante em ERM1, ERM2 e GAR1, a presença de cloretos de origem possivelmente antrópica proporciona um agrupamento distinto do anteriormente discutido (Figura 6B).

As amostras LAJ1 e GARS1 exibem a menor influência do Cl^- em sua evolução hidroquímica, corroborando a baixa influência de salinização verificada no IR (Figura 2), enquanto XIQ1 forma um agrupamento junto a ERM1, ERM2 e GAR1, refletindo maior contribuição da interação água-rocha em sua composição. Apesar de as águas superficiais mostrarem uma predominância de precipitação, as amostras ERMS1 e CDDS1 exibem um posicionamento no diagrama de Gibbs que aponta para maior aporte de cloretos se comparadas a LAJS1 e GARS1. Embora autores como Degens et al. (2012) e Leyden et al. (2016) discutam a influência de águas subterrâneas nas alterações hidroquímicas que ocorrem em corpos superficiais sob condições de alternância entre períodos secos e chuvosos, o comportamento das amostras ERMS1 e CDDS1 e suas localizações próximas aos dois maiores aglomerados urbanos do município, apontam para um possível aporte de cloretos de origem antrópica nessas amostras. O mesmo comportamento

não é observado nas amostras GARS1 e LAJS1, as quais foram coletadas em zonas rurais pouco habitadas, o que indica uma dinâmica hidroquímica diferente.

As amostras CDD1 e RAJ1 exibem cenários de maior influência da evaporação como controle da concentração de íons, o que também é observado em outras regiões de clima semiárido (Shen e Chen, 2010; Shaikh et al., 2020). Em uma análise dos quantitativos de STD, pode-se considerar a interação água-rocha como principal motor da concentração iônica verificada nas amostras CDD1 e RAJ1 (Figura 6A). Entretanto, a dinâmica da evaporação em águas subterrâneas ocorre de maneira diferente daquela observada em corpos superficiais, especialmente em aquíferos onde o nível estático está próximo à superfície, reduzindo a profundidade da zona insaturada (CDD1 a 1,05 m; RAJ1 a 3,58 m) (Tabela 2). Nesse contexto, aquíferos rasos não confinados exibem perda de água por evaporação, até que o piso da zona insaturada seja alcançado e uma condição de equilíbrio seja estabelecida. A condição descrita proporciona a concentração de sais próximos à superfície, os quais são lixiviados com o reinício do período chuvoso, causando um aporte iônico nos poços e gerando uma salinização cíclica em função da variação do nível estático (NE), notadamente em climas áridos e semiáridos, a exemplo do observado por Chen et al. (2013).

Em experimentos envolvendo o acompanhamento da mudança do NE e seus efeitos na recarga e na evaporação em função da alternância de chuvas, Huo et al. (2020) discutem a relação entre a alternância de períodos secos e chuvosos e a dinâmica de transporte vertical e concentração de sais pela zona insaturada de aquíferos rasos. Embora seja possível considerar a contribuição desse fenômeno nas concentrações iônicas observadas na maioria das amostras subterrâneas, o comportamento dos picos nas concentrações de cloretos em RAJ1 e CDD1 converge para uma possível contribuição antrópica para essas águas em razão dos quantitativos de compostos nitrogenados medidos em RAJ1 (27,77 mg/L de NO_3^-) e CDD1 (27,50 mg/L de NH_3 e 6,60 mg/L de NO_2^-).

Índice cloro-alcalino (CAI-I e CAI-II)

O CAI é utilizado para a avaliação da interação da água com o meio geológico, sendo geralmente utilizado para a determinação do processo de troca iônica a partir da interação da água com os materiais geológicos disponíveis. Os valores de CAI-I e CAI-II podem ser obtidos, respectivamente, pelo emprego das Equações 4 e 5, sendo calculados a partir das concentrações expressas em meq/L.

$$\text{CAI-I} = [\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)]/\text{Cl}^- \quad (4)$$

$$\text{CAI-II} = [\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)]/(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-) \quad (5)$$

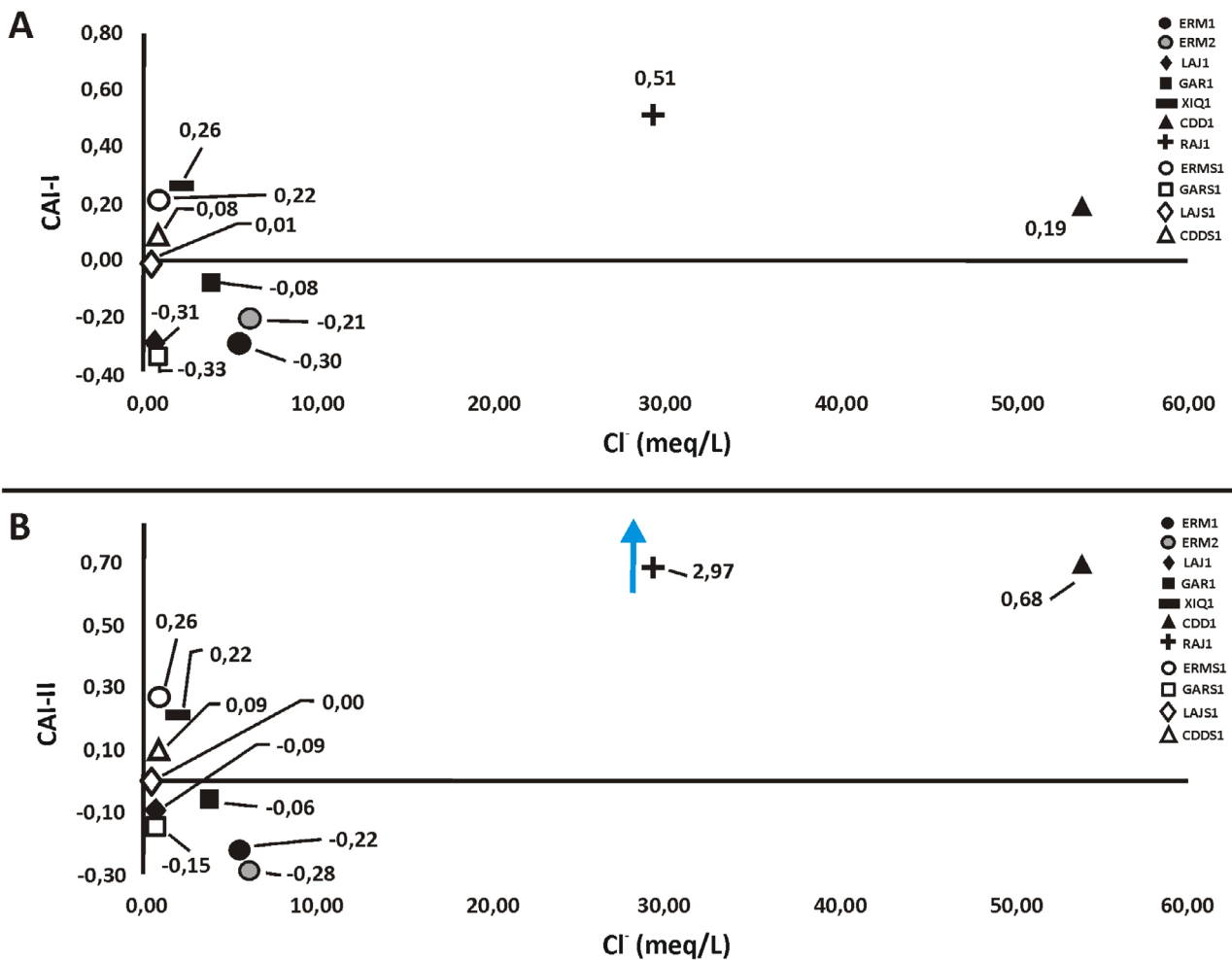
De acordo com a Figura 7, os valores positivos indicam a troca iônica reversa como processo hidroquímico dominante, em que há a liberação de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas águas enquanto ocorre a precipitação de Na^+ e K^+ , indicando que o aporte iônico nas amostras se dá pelo intemperismo de minerais presentes no substrato geológico. De forma semelhante, Heydarirad et al. (2019) observaram que 75% das amostras analisadas em uma área no Irã apresentavam predomínio de valores positivos, com as amostras menos salinas se deslocando em direção ao campo dos valores negativos.

Ainda segundo os autores, os grupos de amostras que apresentam troca iônica reversa exibem os maiores quantitativos de cloretos, sendo relacionados ao intemperismo mineral e atividades antropogênicas, confirmando uma relação entre troca iônica reversa e Cl^- , que também pode ser observada na Figura 7.

A amostra GARS1 apresenta CAI-I negativo (-0,33) e CAI-II (-0,15), sugerindo um processo de troca iônica liberando Na^+ e K^+ , o que também é observado para LAJ1 (CAI-I -0,31; CAI-II -0,09), demonstrando o comportamento de amostras não salinizadas, como sugerido por Custodio e Llamas (1976). Esse contexto se relaciona à influência pluviométrica para maior diluição de precipitados formados durante a estação seca ao longo da bacia de drenagem e aquífero (LAJ1) e, principalmente, das margens do açude (GARS1). Em condição semelhante, Leyden et al. (2016) discutem a formação de precipitados a partir da exposição de margens de corpos hídricos superficiais e sua posterior diluição mediante a recuperação hídrica trazida pelas chuvas. Entretanto, embora as amostras tenham sido coletadas no início do período chuvoso, a ocorrência da estação seca deve modificar o mecanismo, deslocando as amostras LAJ1 e GARS1 ao campo da troca iônica reversa (valores positivos) ou a uma condição próxima a um equilíbrio nos gráficos referentes ao CAI-I e CAI-II.

Em geral, as amostras que apresentam maior influência de salinização exibem os maiores valores de CAI, estabelecendo uma relação entre o intemperismo dos silicatos e a ocorrência de processo de troca iônica reversa. Entretanto, as amostras ERM1, ERM2 e GAR1 apresentam valores negativos para CAI-I e CAI-II, embora estejam sob influência de processo de salinização, como apontado pelo IR. Isso se dá em razão de a troca iônica provocar a absorção de Ca^{2+} e Mg^{2+} nos aquíferos, disponibilizando Na^+ e K^+ na água, o que é consistente com a correlação positiva mais fraca entre os STD e o Mg^{2+} ($r = 0,75$) frente às fortes correlações com os demais íons maiores ($r = 0,84$ a $r = 0,99$), verificadas na Tabela 3, configurando menor contribuição do Mg^{2+} na salinização dessas águas. Esse achado sugere que o comportamento das amostras ERM1, ERM2 e GAR1 guarda estreita relação com a composição mineralógica dos micaxistos da FmS.

Embora XIQ1 exiba um comportamento compatível com troca iônica reversa, em que a influência dos quartzitos da



CAI: índice cloro-alcálico.

Figura 7. Diagrama de dispersão índice cloro-alcálico *versus* Cl⁻ para avaliação de processos hidroquímicos. Os valores são expressos em meq/L.

FmE é perceptível por um menor aporte iônico, seu agrupamento junto às amostras superficiais reforça a compreensão de que seu controle hidroquímico é diverso daquele atuante nas amostras ERM1, ERM2 e GAR1.

A troca iônica reversa é o mecanismo que explica o comportamento das amostras RAJ1 e CDD1, as quais se mostram fortemente controladas pela alta concentração de cloretos e pelo acompanhamento das maiores concentrações de SO₄²⁻. Comumente, a distribuição dos íons Cl⁻ e SO₄²⁻ em águas subterrâneas de salinização intermediária é relativamente homogênea, onde a razão rCl⁻/rSO₄²⁻ tende a representar a composição geoquímica da rocha fonte (Custodio e Llamas, 1976). Entretanto, a ocorrência de picos de concentração de Cl⁻ e a forte influência desse íon na salinização verificada nas amostras RAJ1 e CDD1 impossibilitam o agrupamento dessas junto às demais águas subterrâneas, não sendo recomendado relacionar seus valores de CAI-I e CAI-II apenas

ao substrato geológico, a exemplo das demais amostras subterrâneas. Para as amostras em questão, a presença de cloreto, sulfato e compostos nitrogenados destaca o papel da contribuição de fontes antropogênicas em RAJ1 e CDD1.

CONCLUSÕES

Os resultados desta pesquisa mostram comportamentos hidroquímicos divergentes entre águas superficiais e subterrâneas, em que o clima e a geologia local exercem influência nas amostras.

Em geral, as águas subterrâneas apresentam concentrações de STD e valores de CE superiores aos verificados nas águas superficiais. Entretanto, as amostras coletadas em terrenos onde predominam quartzitos da FmE apresentam concentrações de STD mais baixas que as verificadas nas amostras em

terrenos dominados pelos micaxistos da FmS, evidenciando sua semelhança com os corpos superficiais. A composição aniônica das amostras subterrâneas apresenta três domínios distintos, sendo: HCO_3^- e Cl^- em relativa equivalência; $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (LAJ1); e Cl^- (RAJ1 e CDD1). A abundância catiônica é expressa por águas mistas que evidenciam a contribuição multifatorial, em que a origem iônica é variada. As fácies hidroquímicas dominantes são a $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, e $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, em que ocorrem agrupadas as amostras subterrâneas LAJ1 e XIQ1, e as superficiais LAJS1 e GARS1. A amostra RAJ1 situa-se na fácies $\text{Cl}^- \text{-Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$, sendo completamente distinta das demais amostras subterrâneas.

A influência de processo de salinização fica evidente para RAJ1 e CDD1 por meio da aplicação do IR, enquanto as demais amostras são pouco ou moderadamente salinizadas. Embora a amostra RAJ1 seja classificada pelo IR como moderadamente salinizada, os valores de STD e CE obtidos em campo indicam um perfil de água sob processo de salinização. Em contraste, as amostras GARS1 e LAJ1 apresentaram os menores índices, não sendo reconhecida uma dinâmica de salinização para essas amostras.

O diagrama de misturas corrobora o intemperismo de silicatos como fonte primária dos íons dissolvidos e o agrupamento das amostras superficiais *versus* as amostras subterrâneas, embora as águas em terrenos onde predominam os quartzitos se agrupem às águas superficiais em razão de maior recarga devido à influência do cruzamento de estruturas NE-SW e E-W.

O diagrama de Gibbs permite o agrupamento das amostras superficiais sob influência de precipitação, enquanto as subterrâneas apresentam maior influência do intemperismo mineral. O comportamento das amostras subterrâneas relacionadas a terrenos quartzíticos é semelhante ao das águas superficiais, estabelecendo uma diferenciação clara com a influência das assembleias presentes nos micaxistos da FmS. As amostras RAJ1 e CDD1 têm um comportamento bastante diverso das demais em relação à razão $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3^-)$, indicando uma evolução hidroquímica diferente das outras águas subterrâneas e sugerindo a possibilidade de influência de contaminação de origem antrópica relacionada a concentrações urbanas.

O CAI indica a ocorrência de dois processos hidroquímicos, sendo possível relacionar as amostras subterrâneas em terrenos dominados por micaxistos à troca iônica, enquanto a troca iônica reversa é predominante nas águas superficiais. A baixa contribuição de cloretos na salinidade expressa no IR e verificada em GARS1 e LAJ1 desloca as amostras para o campo de valores negativos, em que predomina a troca iônica.

O comportamento diverso de CDD1 e RAJ1 em função da concentração de Cl^- e a correlação desse íon com os compostos nitrogenados e sulfato, além da proximidade dos sítios de coleta a aglomerados urbanos, indica um aporte iônico antropogênico no caso dessas duas amostras.

REFERÊNCIAS

- Akinluyi, F. O., Olorunfemi, M. O., Bayowa, O. G. (2018). Investigation of the influence of lineaments, lineament intersections and geology on groundwater yield in the basement complex terrain of Ondo State, Southwestern Nigeria. *Applied Water Science*, 8, 49. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0686-x>
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Denver: American Water Works Association.
- Angelim, L. A. A., Medeiros, V. C., Nesi, J. R. (2006). *Programa Geologia do Brasil*. Projeto Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte. Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Norte. Escala: 1:500.000. Recife: CPRM/FAPERN.
- Beurlen, H., Thomas, R., Silva, M. R., Müller, A., Rhede, D., Soares, D. R. (2014). Perspectives for Li-and Ta-mineralization in the Borborema Pegmatite Province, NE-Brazil: a review. *Journal of South American Earth Sciences*, 56, 110-127. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.08.007>
- Bezerra, F. H. R., Amaral, R. F. D., Silva F. O. D., Sousa, M. O. L., Legrand, J. M., Sá, J. M., Maia, H. N., Fonseca, V. P., Vieira, M. M., Souza, L. C. D. (2009). *Nota explicativa da folha Jardim do Seridó*, SB. 24-Z-B-V. CPRM. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/18296>. Acesso em: 3 nov. 2021.
- Bouderbala, A., Gharbi, B. Y. (2017). Hydrogeochemical characterization and groundwater quality assessment in the intensive agricultural zone of the Upper Cheliff plain, Algeria. *Environmental Earth Sciences*, 76, 744. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7067-x>
- Britto Costa, A. M., Melo, J. G., Silva, F. M. (2006). Aspectos da salinização das águas do aquífero cristalino no estado do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil. *Águas Subterrâneas*, 20(1), 67-82. <https://doi.org/10.14295/ras.v20i1.9714>
- Cao, G., Scanlon, B. R., Han, D., Zheng, C. (2016). Impacts of thickening unsaturated zone on groundwater recharge in the North China Plain. *Journal of Hydrology*, 537, 260-270. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.03.049>
- Cavalcanti Neto, M. T. (2009). A faixa cuprífera do Rio Grande do Norte e Paraíba e as relações de contato entre as Formações Equador e Seridó. *Holos*, 3, 105-118. <https://doi.org/10.15628/holos.2008.210>

- Chen, T. F., Wang, X. S., Li, H., Jiao, J. J., Wan, L. (2013). Redistribution of groundwater evapotranspiration and water table around a well field in an unconfined aquifer: a simplified analytical model. *Journal of Hydrology*, 495, 162-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.04.042>
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). (2005). *Diagnóstico do município de Carnáúba dos Dantas/RN*. Brasil: CPRM. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16947/rel_carnauba_dantas.pdf?sequence=1. Acesso em: 30 out. 2018.
- Costa, A. P. (2015). *Petrologia e geocronologia U-Pb do plúton granítico Serra da Rajada, porção central do domínio Rio Piranhas-Seridó, província Borborema, NE do Brasil*. Tese (Doutorado). Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/14840>. Acesso em: 23 nov. 2021.
- Custodio, E., Llamas, M. R. (1976). *Hidrología subterránea*. Barcelona: Omega. v. 2.
- Damasceno, M. B., Souza, R. F., Diniz Filho, J. B., Castro, V. L. L. (2021). Caracterização hidroquímica de águas superficiais dos rios Guajiru e do Mudo, Bacia Hidrográfica do rio Doce, Nordeste do Brasil. *Pesquisas em Geociências*, 48(1), e102566. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.102566>
- Degens, B. P., Muirden, P. D., Kelly, B., Allen, M. (2012). Acidification of salinised waterways by saline groundwater discharge in south-western Australia. *Journal of Hydrology*, 470-471, 111-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.08.035>
- De León-Gómez, H., Campo-Delgado, M. A., Esteller-Alberich, M. V., Velasco-Tapia, F., Alva-Niño, E., Cruz-López, A. (2020). Assessment of nitrate and heavy metal contamination of groundwater using the heavy metal pollution index: case study of Linares, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 79, 433. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09164-3>
- Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN). (2019). *Monitoramento pluviométrico*. Disponível em: www.emparn.rn.gov.br. Acesso em: 20 nov. 2019.
- Fernandes, A. L., Cruz, J. V., Figueira, C., Prada, S. (2020). Groundwater chemistry in Madeira Island (Portugal): main processes and contribution to the hydrogeological conceptual model. *Environmental Earth Sciences*, 79, 413. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09151-8>
- Fielding, C. R., LaGarry, H. E., LaGarry, L. A., Bailey, B. E., Swinehart, J. B. (2007). Sedimentology of the Whiteclay Gravel Beds (Ogallala Group) in northwestern Nebraska, USA: structurally controlled drainage promoted by early Miocene uplift of the Black Hills Dome. *Sedimentary Geology*, 202(1-2), 58-71. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.12.009>
- Fitzpatrick, R., Merry, R., Cox, J. (2000). What are saline soils? What happens when they are drained? *Natural Resource Management*, 26-29.
- Gaikwad, S., Gaikwad, S., Meshram, D., Waghm V., Kandekar, A., Kadam, A. (2020). Geochemical mobility of ions in groundwater from the tropical western coast of Maharashtra, India: implication to groundwater quality. *Environment, Development and Sustainability*, 22(3), 2591-2624. <https://doi.org/10.1007/s10668-019-00312-9>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4), 3-30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Gao, Z., Wang, Z., Wang, S., Wu, X., An, Y., Wang, W., Liu, J. (2019). Factors that influence the chemical composition and evolution of shallow groundwater in an arid region: a case study from the middle reaches of the Heihe River, China. *Environmental Earth Sciences*, 78, 390. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8391-0>
- Gelabert, B., Fornós, J. J., Pardo, J. E., Rosselló, V. M., Segura, F. (2005). Structurally controlled drainage basin development in the south of Menorca (Western Mediterranean, Spain). *Geomorphology*, 65(1-2), 139-155. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2004.08.005>
- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170(3962), 1088-1090. <http://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Gopinath, T. G., Morais, J. I., Vivas, M. R. (2002). Estudo das fraturas e suas potencialidades hidrogeológicas nas rochas cristalinas da região quartzítica do Seridó/Sabugí paraibano (Várzea/PB). *XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22553>. Acesso em: 10 maio 2021.
- Heydarirad, L., Mosaféri, M., Pourakbar, M., Esmailzadeh, N., Maleki, S. (2019). Groundwater salinity and quality assessment using multivariate statistical and hydrogeochemical analysis along the Urmia Lake coastal in Azarshahr plain, North West of Iran. *Environmental Earth Sciences*, 78, 670. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8655-8>

- Hoshmand, R. (1997). *Statistical methods for environmental and agricultural sciences*. 2. ed. Nova York: CRC Press.
- Hounslow, A. W. (2018). *Water quality data: analysis and interpretations*. Nova York: CRC Press.
- Huo, S., Jin, M., Liang, X., Li, X., Hao, H. (2020). Estimating impacts of water-table depth on groundwater evaporation and recharge using lysimeter measurement data and bromide tracer. *Hydrogeology Journal*, 28(3), 955-971. <https://doi.org/10.1007/s10040-019-02098-6>
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). (2017). *Cidades*. Brasília: IBGE. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rn/carnauba-dos-dantas/panorama>. Acesso em: 30 maio 2021.
- Karunanidhi, D., Aravinthasamy, P., Deepali, M., Subramani, T., Sunkari, E. D. (2020). Appraisal of subsurface hydrogeochemical processes in a geologically heterogeneous semi-arid region of south India based on mass transfer and fuzzy comprehensive modeling. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(2), 1009-1028. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00676-2>
- Leyden, E., Cook, F., Hamilton, B., Zammit, B., Barnett, L., Lush, A. M., Stone, D., Mosley, L. (2016). Near shore groundwater acidification during and after a hydrological drought in the Lower Lakes, South Australia. *Journal of Contaminant Hydrology*, 189, 44-57. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.03.008>
- Lisboa, N. A. (1996). *Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos em unidades hidrogeológicas do sistema aquífero Serra Geral, na bacia do Paraná, Rio Grande do Sul*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS
- Lopes, J. R. A., Bezerra, J. M., Almeida, N. M. D. P., Gonçalves, G. L., Mendonça, S. D. S. C. (2020). Águas subterrâneas como alternativa de subsistência em uma comunidade rural no semiárido brasileiro. *Águas Subterrâneas*, 34(2), 1-6. <https://doi.org/10.14295/ras.v34i2.29889>
- Manca, F., Capelli, G., Tuccimei, P. (2015). Sea salt aerosol groundwater salinization in the Litorale Romano natural reserve (Rome, Central Italy). *Environmental Earth Sciences*, 73(8), 4179-4190. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3704-9>
- Marandi, A., Shand, P. (2018). Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. *Applied Geochemistry*, 97, 209-212. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.009>
- Medeiros, V. C. D., Medeiros, W. E. D., Sá, E. F. J. D. (2011). Utilização de imagens aerogamaespectrométricas, Landsat 7 ETM+ e aeromagnéticas no estudo do arcabouço crustal da porção central do domínio da zona transversal, província Borborema, NE do Brasil. *Revista Brasileira de Geofísica*, 29(1), 83-97. <https://doi.org/10.1590/S0102-261X2011000100006>
- Mokoena, P., Manyama, K., van Bever Donker, J., Kanyerere, T. (2021). Investigation of groundwater salinity using geophysical and geochemical approaches: heuningnes catchment coastal aquifer. Western Cape Province, South Africa. *Environmental Earth Sciences*, 80, 191. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09507-8>
- Moon, S., Huh, Y., Zaitsev, A. (2009). Hydrochemistry of the Amur River: weathering in a northern temperate basin. *Aquatic Geochemistry*, 15, 497. <https://doi.org/10.1007/s10498-009-9063-6>
- Mosley, L. M., Zammit, B., Leyden, E., Heneker, T. M., Hipsey, M. R., Skinner, D., Aldridg, K. T. (2012). The impact of extreme low flows on the water quality of the Lower Murray River and Lakes (South Australia). *Water Resources Management*, 26, 3923-3946. <https://doi.org/10.1007/s11269-012-0113-2>
- Mutzenberg, D. D. S., Tavares, B., Corrêa, A. D. B. (2005). A influência dos controles estruturais sobre a morfogênese e a sedimentação neógena na bacia do rio Carnaúba (RN). *VI Simpósio Nacional de Geomorfologia*. Disponível em: <http://lsie.unb.br/ugb/app/webroot/sinageo/6/8/301.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2021.
- Nogueira, G., Stigter, T. Y., Zhou, Y., Mussa, F., Juizo, D. (2019). Understanding groundwater salinization mechanisms to secure freshwater resources in the water-scarce city of Maputo, Mozambique. *Science of The Total Environment*, 661, 723-736. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.343>
- Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914-928. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Qaisar, F. U. R., Zhang, F., Pant, R. R., Wang, G., Khan, S., Zeng, C. (2018). Spatial variation, source identification, and quality assessment of surface water geochemical composition in the Indus River Basin, Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 12749-12763. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1519-z>
- Revelle, R. (1941). Criteria for recognition of the sea water in ground-waters. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 22(3), 593-597. <https://doi.org/10.1029/TR022i003p00593>

- Ryuh, Y. G., Do, H. K., Kim, K. H., Yun, S. T. (2017). Vertical hydrochemical stratification of groundwater in a monitoring well: Implications for groundwater monitoring on CO₂ leakage in geologic storage sites. *Energy Procedia*, 114, 3863-3869. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1518>
- Santos, A. C. (1997). Noções de hidroquímica. In: F. A. C. Feitosa, J. Manoel Filho. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. Brasil: CPRM-LABHID, p. 325-328.
- Selvakumar, S., Chandrasekar, N., Kumar, G. (2017). Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources and Industry*, 17, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.02.002>
- Shaikh, H., Gaikwad, H., Kadam, A., Umrikar, B. (2020). Hydrogeochemical characterization of groundwater from semiarid region of western India for drinking and agricultural purposes with special reference to water quality index and potential health risks assessment. *Applied Water Science*, 10, 204. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01287-z>
- Shen, Y., Chen, Y. (2010). Global perspective on hydrology, water balance, and water resources management in arid basins. *Hydrological Processes*, 24(2), 129-135. <https://doi.org/10.1002/hyp.7428>
- Stiff, H. A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology*, 3(10), 15. <https://doi.org/10.2118/951376-G>
- Sunkari, E. D., Abu, M., Zango, M., S. (2021). Geochemical evolution and tracing of groundwater salinization using different ionic ratios, multivariate statistical and geochemical modeling approaches in a typical semi-arid basin. *Journal of Contaminant Hydrology*, 236, 103742. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103742>
- Sunkari, E. D., Abu, M., Zango, M. S., Wani, A. M. L. (2020). Hydrogeochemical characterization and assessment of groundwater quality in the Kwahu-Bombouaka Group of the Voltaian Supergroup, Ghana. *Journal of African Earth Sciences*, 169, 103899. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103899>
- Teramoto, E. H., Gonçalves, R. D., Stradioto, M. R., Engelbrecht, B. Z., Chang, H. K. (2019). Modelagem da interação água/rocha nos aquíferos fraturados da região de Itabuna/BA. *Anuário do Instituto de Geociências*, 42(1), 735-741. https://doi.org/10.11137/2019_1_735_741
- Valcarcel Rojas, L., Santos Junior, J. A., Corcho-Alvarado, J. A., Santos Amaral, R., Röllin, S., Ortueta Milan, M., Zahily Herrero, F., Francis, K., Cavalcanti, M., Santos, J. M. (2020). Quality and management status of the drinking water supplies in a semiarid region of Northeastern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health*, 55(10), 1247-1256. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1782668>
- Xiao, J., Jin, Z. D., Wang, J., Zhang, F. (2015). Hydrochemical characteristics, controlling factors and solute sources of groundwater within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW Tibetan Plateau. *Quaternary International*, 380-381, 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.01.021>
- Zhang, Y., Wu, J., Xu, B. (2018). Human health risk assessment of groundwater nitrogen pollution in Jinghui canal irrigation area of the loess region, northwest China. *Environmental Earth Sciences*, 77, 273. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7456-9>