



**Universidade Federal do Pará**  
**Centro de Geociências**  
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE SEDIMENTOS ASSOCIADOS E HIDROGEOQUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS OCORRENTES NA FORMAÇÃO CODÓ-MA”**

TESE APRESENTADA POR

**NESTOR EVERTON MENDES FILHO**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação : 23 / 12 / 98

**Comitê de Tese:**

  
.....  
WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA (Orientador)

  
.....  
ELIENE LOPES DE SOUZA

  
.....  
ANTONIO CARLOS FELIPE NICOLE S. TRANCREDI

BELÉM

DISSERTAÇÃO DO ALUNO: NESTOR EVERTON  
MENDES FILHO

Título: Caracterização químico-mineralógica de sedimentos associados e hidrogeoquímica de águas subterrâneas, ocorrentes na Formação Codó-MA.

Orientador: Prof. Dr. Waterloo Napoleão de Lima

Banca Examinadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Eliene Lopes de Souza  
Prof. Dr. Antonio Carlos F. N. S. Tancredi

Título: Caracterização químico-mineralógica de sedimentos associados e hidrogeoquímica de águas subterrâneas, ocorrentes na Formação Codó-MA.

Orientador: Prof. Dr. Waterloo Napoleão de Lima

Banca Examinadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Eliene Lopes de Souza  
Prof. Dr. Antonio Carlos F. N. S. Tancredi

*Aos meus pais Nestor e Maria Natividade  
in memoriam*

*Aos meus irmãos Jairo, José, Angélica,  
Salvadora, Rozário e Raimundo;  
pelo carinho, compreensão e união.*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Maranhão – UFMA, pela liberação e, em particular, a todos os colegas do Departamento de Tecnologia Química, que assumiram parte das minhas funções.

Ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, pelo apoio e oportunidade dada para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. Waterloo Napoleão de Lima, pela inestimável orientação e apoio prestados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, pela confiança e apoio, em especial ao Prof. Vaquera e ao Prof. Fenzl.

A todos os funcionários do Centro de Geociências, pela colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao amigo e colega Prof. Odilon Teixeira de Melo, pelo constante incentivo durante o curso e aos colegas Henrique Granhen, Tereza Primo, Simone Baía, Maria do Carmo Oliz, Carlos Cassini e Marlene Furtado, pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas Júlio Maciel, Marcus Girão, Jackson da Paz e Gundisalvo Morales, pela indispensável ajuda nos trabalhos de informática.

Aos estagiários do Laboratório de Análises Químicas do Centro de Geociências da UFPA, Maria Clarindo, Alexandre Fontes e Edgar Lima, pela valiosa colaboração nos trabalhos de laboratório.

## SUMÁRIO

	pagina
<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>ii</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE ACRÔNIMOS E SIMBOLOS</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>5</b>
<b>2 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA</b>	<b>7</b>
2.1 - LOCALIZAÇÃO E ACESSO	7
2.2 - ASPECTOS FISIAGRÁFICOS	7
2.2.1 – Clima	7
2.2.2 – Vegetação	11
2.2.3 – Relevo	11
2.2.4 – Hidrografia	11
2.3 - ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS	13
2.4 - GEOLOGIA E MINERALOGIA	14
2.4.1 – Generalidades	14
2.4.2 - Litologia e fácies	14
2.4.3 - Formação Codó e relações de contato	16
2.4.4 – Mineralogia do gipso e do calcário	19
2.5 – CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICAS	20

<b>3 – METODOLOGIA APLICADA</b>	<b>22</b>
3.1 - TRABALHOS PRELIMINARES	22
3.2 - TRABALHO DE CAMPO	22
<b>3.2.1 - Amostras sólidas e descrição do material amostrado</b>	<b>24</b>
<b>3.2.2 - Amostras de águas e descrição dos pontos de coleta</b>	<b>24</b>
3.2.2.1 - Técnicas de coleta	24
3.2.2.2 - Parâmetros analíticos realizados em campo	34
3.3 - TRABALHOS DE LABORATÓRIO	34
<b>3.3.1 - Análises de amostras sólidas</b>	<b>34</b>
3.3.1.1 – Tratamento preliminar	34
3.3.1.2 – Métodos analíticos	41
<b>3.3.2 - Análises das águas</b>	<b>42</b>
3.3.2.1 - Métodos analíticos	42
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
4.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	44
4.2 – AMOSTRAS SÓLIDAS	44
<b>4.2.1 - Mineralogia e composição química</b>	<b>44</b>
4.2.1.1 - Análises químicas	44
4.2.1.2 - Análises difratométricas de raios-X	50
4.2.1.3 - Cálculo estequiométrico	61
4.2.1.4 – Análises espectrométricas de infravermelho	63
<b>4.2.2 – Comportamento dos elementos maiores nos horizontes de folhelhos e calcários</b>	<b>64</b>
<b>4.2.3 – Comportamento dos elementos traços nos horizontes de folhelhos e calcários</b>	<b>76</b>
<b>4.2.4 - Matéria orgânica associada a folhelhos e calcários</b>	<b>80</b>
4.3 – ÁGUAS	82
<b>4.3.1 - Interpretação hidrogeoquímica das águas superficiais e subterrâneas</b>	<b>82</b>

4.3.1.1 - Parâmetros determinados	82
4.3.1.2 - Classificação das águas através de diagramas de fácies para cátions e ânions	95
4.3.1.3 - Índices hidrogeoquímicos	95
4.3.1.4 - Águas associadas aos calcários	101
4.3.1.5 – Comportamento sazonal das concentrações de cátions e ânions maiores nas águas subterrâneas	104
4.3.1.6 – Caracterização das águas subterrâneas para consumo humano	105
4.3.1.7 – Caracterização das águas subterrâneas para irrigação e pecuária	108
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>114</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>118</b>
ANEXO A – Descrição dos métodos utilizados para determinação de amostras sólidas	119
ANEXO B - Descrição dos métodos analíticos utilizados para determinação de parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e bioquímicos nas águas	121
ANEXO C - Técnicas de separação do material argiloso e preparo de lâminas usadas na difração de raios-X, para estudo de argilas nas amostras de sedimentos	123
ANEXO D - Cálculo Estequiométrico	124
ANEXO E - Difractogramas das amostras sólidas	128

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

	página
Figura 1 – Mapa de localização da área estudada e de pontos de amostragem . Fontes Cartográficas: Base geológica adaptada do DNPM/CPRM, Projeto Argilas Nobres da Bacia do Parnaíba, 1978 e Mapa Topográfico da Região Nordeste, Folha de Codó, Santo Antonio dos Lopes e Rio Prata, Diretoria de Serviço Geográfico – Departamento de Engenharia e Comunicações do Ministério do Exército, 1980.	8
Figura 2 – Detalhe da figura 1. Pontos de amostragem de águas subterrâneas na área urbana da cidade de Codó (MA). Fonte: Plano diretor da cidade de Codó – SAAE/CODÓ (MA), 1997. Escala: 1:40.000.	9
Figura 3 – Precipitação pluviométrica na região de Codó – MA no ano de 1984. Dados de precipitações médias mensais (SUDAM, 1990).	10
Figura 4 – Bacias hidrográficas do Maranhão. Fonte: Cadastro de usuários da Bacia do Itapecuru – 1997, convênios SRH-MMA 185/96.	12
Figura 5 – Coluna Estratigráfica da Formação Codó – Bacia do Parnaíba. Fonte: SCHNEIDER & SAD (1979).	15
Figura 6 – Formação Codó/Grajaú como integrante da Bacia do Parnaíba. Fonte: CPRM, Projeto Argilas Nobres da Bacia do Parnaíba, 1978.	17
Figura 7 – Diagrama esquemático da sequência Sambaíba-Mosquito/Sardinha-Corda-Codó-Grajaú, Porção Nordeste da Bacia do Parnaíba (CPRM, 1978).	18
Figura 8 – Fluxograma de etapas da metodologia aplicada.	23
Figura 9 – Seção geológica da Formação Codó – área Q da Itapicuru Agro-Industrial (IAI), confeccionada a partir de dados de campo e testemunhos de sondagem, executados pela IAI.	28
Figura 10 – Perfil geológico 3 na área CD-6 da Itapicuru Agro-Industrial (IAI), Formação Codó – Maranhão, elaborado a partir de dados de campo e testemunhos de sondagem executados pela IAI.	29
Figura 11 – Mina de gipsita na área Q da Itapicuru Agro-Industrial. O lençol freático é atingido pelas escavações do painel de lavra.	30
Figura 12 – Variação faciológica mais intensa na região. Folhelhos na parte inferior, níveis carbonáticos um pouco acima e argilas caulínicas da Formação Itapecuru (detalhe do perfil 1).	31
Figura 13 – Folhelhos cinza a cinza escuros, recobertos por horizontes argilo-carbonáticos (detalhe do perfil 2).	32

Figura 14 – Pacote de gipsita maciça, branca, leitosa, localmente com intercalações mais argilosas (detalhe do perfil 2).	33
Figura 15 - Relação Faciológica da Formação Codó na área da Itapicuru Agro-Industrial, confeccionada a partir de dados de campo e informações contidas nos relatórios da Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão - CAEMA.	38
Figura 16 – Amostras de folhelho, calcário, gipsita e calcita, da Formação Codó, área Q da Itapicuru Agro-Industrial, Codó – MA.	39
Figura 17 – Difrátogramas das amostras FOL 1, 2 e 3 (folhelhos 1, 2 e 3): lâmina normal fração grosseira (LN – FG).	54
Figura 18 – Difrátogramas das amostras FOL 4, 5 e 6 (folhelhos 4, 5 e 6): lâmina normal fração grosseira (LN– FG).	55
Figura 19 – Difrátogramas da amostra FOL 1 (folhelho 1) em 3 tipos de lâminas: lâmina normal fração fina (LN– FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510°C (AQ).	56
Figura 20 – Difrátogramas da amostra CAC 1 (calcário1) em 4 tipos de lâminas: lâmina normal fração grosseira (LN – FG), lâmina normal fração fina (LN– FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510°C (AQ).	57
Figura 21 – Difrátogramas da amostra CAC 3 (calcário 3 ) em 4 tipos de lâminas: lâmina normal fração grosseira (LN – FG), lâmina normal fração fina (LN– FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510°C (AQ).	58
Figura 22 – Difrátogramas das amostras GIP 1, GIP 2 e GIP 3 (gipsitas 1, 2 e 3): lâmina normal fração grosseira (LN – FG).	59
Figura 23 – Difrátogramas das amostras CTA 1 e CTA 2 (calcitas 1 e 2): lâmina normal fração grosseira (LN –FG).	60
Figura 24 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras FOL 1, FOL 4 e FOL 6 (folhelhos 1, 4 e 6).	65
Figura 25 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras FOL 2, FOL 3 e FOL 5 (folhelhos 2, 3 e 5).	66
Figura 26 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CAC 1, CAC 2 e CAC 3 (calcários 1, 2 e 3).	67
Figura 27 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CAC 4, CAC 5 e CAC 6 (calcário 4, 5 e 6).	68
Figura 28 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras GIP 1, GIP 2 e GIP 3 (gipsita 1, 2 e 3).	69

Figura 29 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CTA 1 e CTA 2 (calcita 1 e 2).	70
Figura 30 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CTA 3 e CTA 4 (calcita 3 e 4).	71
Figura 31 – Concentrações, em percentuais, de alumínio e ferro versus profundidade, nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).	73
Figura 32 – Concentrações, em percentuais, de cálcio e magnésio versus profundidade, nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).	74
Figura 33 – Concentrações, em percentuais, de sódio e potássio versus profundidade, nos perfis, 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).	75
Figura 34 – Concentrações, em percentuais, de titânio, fósforo e enxofre versus profundidade, nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).	77
Figura 35 – Concentrações, em ppm dos elementos traços Mn, Zn, Ba e Sr nas amostras de folhelhos e calcários.	78
Figura 36 – Diagramas Eh – pH para águas subterrâneas (poços escavados e tubulares - I) associadas a sedimentos da Formação Codó-MA e águas superficiais (rio e bases das jazidas - II) – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial – Codó-MA.	92
Figura 37 – Diagramas Triangulares Simples de íons predominantes, para classificação de águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA.	96
Figura 38 – Gráfico de setores classificando águas subterrâneas quanto aos íons predominantes em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA.	97
Figura 39 – Organograma de classificação das águas superficiais e subterrâneas, quanto aos íons predominantes em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA.	97
Figura 40 – Diagrama correlacionando Ca x HCO <sub>3</sub> em águas subterrâneas associadas a calcários ocorrentes na Formação Codó-MA.	103
Figura 41 – Diagrama classificando as águas estudadas para condições de irrigação com base na razão de adsorção de sódio, segundo modelo proposto por McNEELY, 1979.	109
Figura 42 – Classificação das águas para consumo animal quanto aos parâmetros STD e resíduo seco.	110
 <b>TABELAS</b>	
Tabela 1 – Características hidrogeológicas dos aquíferos Itapecuru, Codó e Corda (SOUZA, 1990).	21
Tabela 2 – Demonstrativo das amostras de folhelho da Formação Codó – zona fisiográfica da Itapicuru Agro-Industrial S. A., jazidas de calcário e gipsita (Áreas Q e CD-6).	25

Tabela 3 - Demonstrativo das amostras de calcários da Formação Codó – zona fisiográfica da Itapicuru Agro-Industrial S. A, jazidas de calcário e gipsita (Áreas Q e CD-6).	26
Tabela 4 - Demonstrativo das amostras de calcita e gipsita da Formação Codó – zona fisiográfica da Itapicuru Agro-Industrial S. A., jazidas de calcário e gipsita (Áreas Q e CD-6).	27
Tabela 5 - Demonstrativo das amostras de águas de jazidas e rio, coletadas na área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial - Codó – MA.	35
Tabela 6 - Demonstrativo das amostras de águas de poços escavados, coletadas na área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial - Codó – MA.	36
Tabela 7 - Demonstrativo das amostras de águas de poços tubulares, coletadas na área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial - Codó – MA.	37
Tabela 8 – Composição química centesimal de amostras de folhelhos (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial .	46
Tabela 9 – Resultado de elementos traços (ppm) em folhelhos, ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial .	46
Tabela 10 - Composição química centesimal de amostras de calcários (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial .	48
Tabela 11 - Resultado de elementos traços (ppm) em calcários, ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial .	48
Tabela 12 - Composição química centesimal de amostras de calcitas (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.	49
Tabela 13 – Composição química centesimal de amostras de gipsita (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.	49
Tabela 14 - Resultado de elementos traços (ppm) em amostras de gipsita, ocorrentes na Formação Codó - área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial .	50
Tabela 15 – Valores numéricos das reflexões basais $d(A^\circ)$ para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de calcita	51
Tabela 16 – Valores numéricos das reflexões basais $d(A^\circ)$ para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de gipsita.	51
Tabela 17– Valores numéricos das reflexões basais $d(A^\circ)$ para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de folhelhos.	52
Tabela 18 – Valores numéricos das reflexões basais $d(A^\circ)$ para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de calcários.	53

Tabela 19 – Composição mineralógica centesimal de amostras de calcários e minerais associados, ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó – MA).	61
Tabela 20 – Composição mineralógica centesimal de amostras de folhelhos e minerais associados, ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó – MA).	61
Tabela 21 – Composição mineralógica média calculada de folhelhos, de PETTIJOHN, 1957, apresentada por SUGUIO, 1980.	62
Tabela 22 – Teores de carbono orgânico, nitrogênio orgânico, matéria orgânica e relação carbono/nitrogênio em amostras de folhelhos e calcários ocorrentes na Formação Codó-MA, área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.	81
Tabela 23 – Águas superficiais em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó-MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros físico-químicos e bioquímicos (dezembro/96 a novembro/97).	83
Tabela 24 – Águas superficiais em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros químicos (dezembro/96 a novembro/97).	84
Tabela 25 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros físico-químicos e bioquímicos (dezembro/96 a novembro/97).	85
Tabela 26 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros químicos (dezembro/96 a novembro/97).	86
Tabela 27 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó-MA). Valores máximos e mínimos observados para Ferro total, $PO_4^{3-}$ e $SiO_2$ (dezembro/96 a novembro/97).	87
Tabela 28 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó-MA). Valores numéricos observados para relações iônicas mais comuns	99
Tabela 29 – Intervalos de valores para a relações iônicas Na/Ca, Na/Cl, Cl/HCO <sub>3</sub> e Mg/Ca de águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó.	100
Tabela 30 – Composição química de águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó em comparação com a composição química de águas subterrâneas associadas a calcários e folhelhos segundo LEVINSON, (1974) e WHITH <i>et al</i> , (1963).	102
Tabela 31 – Características de uma água potável segundo a EPA (in SZIKSZAY, 1993).	106

Tabela 32 – Características químicas e físicas das águas subterrâneas associadas a sedimentos da Formação Codó-MA, área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial. 107

Tabela 33 – Sólidos totais dissolvidos (STD) e resíduo seco (RS) de águas subterrâneas em áreas de ocorrência de sedimentos da Formação Codó – MA, para critério de consumo animal. 110

## LISTA DE ACRÔNIMOS E SIMBOLOS

### ACRÔNIMOS

CAEMA - Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
CPRM – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais  
DNPM – Departamento Nacional de Pesquisa Mineral  
EPA – Environmental Protection Agency  
FNS – Fundação Nacional de Saúde  
FSESP – Fundação Serviço Especial de Saúde Pública  
INCRA – Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária  
OMS – Organização Mundial de Saúde  
SAGRIMA – Secretaria de Agricultura do Maranhão  
USSL – United States Salinity Laboratory

### SÍMBOLOS

C.O. - Carbono Orgânico  
C/N – Razão carbono/nitrogênio  
DRX – Difração de raios-X  
DQO – Demanda química de oxigênio  
I.V. - Infravermelho  
N. O. – Nitrogênio orgânico total  
O.D. – Oxigênio dissolvido  
PE – Poço escavado  
PT – Poço tubular  
RS – Resíduo seco  
STD – Sólidos totais dissolvidos  
UC – Unidade de cor  
UNT – Unidade nefelométrica de turbidez  
WG – Oeste de Greenwich

## RESUMO

Estudos anteriores descreveram para a Formação Codó (Cretáceo Inferior, Aptiano-Albiano) a presença de carbonatos e gipsitas, intercamamentos de sedimentos arenosos e lamosos, sedimentos carbonáticos e betuminosos, concreções de pirita, níveis com restos de plantas, ostracóides e gastrópodes, caracterizando um ambiente de águas rasas a muito rasas, de boa movimentação. O modelo deposicional foi iniciado por um sistema fluvial dominante, mas progredindo para um sistema lagunar. Essas fases de circulação restrita também proporcionam acúmulos de fácies de folhelhos carbonosos. Os folhelhos superiores foram depositados numa fase de transição para condições lacustrinas da Sequência Itapecuru. O presente estudo descreve e interpreta resultados analíticos de 19 amostras de sedimentos, correspondentes aos diferentes litotipos, representados por folhelhos, calcários, gipsita e calcita, coletadas em perfis das duas jazidas em exploração às proximidades de Codó (MA). Foram estudadas também 70 amostras de águas naturais (rio, águas pluviais acumuladas nos bolsões de terrenos das jazidas, poços escavados e poços tubulares), coletadas em quatro períodos sazonais distintos (início de período chuvoso, período chuvoso, período de estiagem e final de estiagem). Os resultados das análises de sedimentos foram discutidos a partir da composição química média dos folhelhos, calcários, gipsitas e calcitas, com base na análise de rocha total, além da caracterização da mineralogia de superfície, identificação dos principais minerais de argila nos horizontes de folhelhos e calcários e geoquímica de superfície através do comportamento dos elementos maiores e traços nos perfis litológicos. Dentre os principais minerais identificados, destacam-se, nos folhelhos a presença de caulinita, montmorilonita (esmectita), illita, clorita e quartzo e nos calcários, caulinita, montmorilonita (esmectita) e illita. Os folhelhos estão associados a arcósios em função da abundância de caulinita, de água doce, por serem ricos em montmorilonita. Quanto ao conteúdo de sílica constatou-se do tipo comum (teor de sílica abaixo de 58%) e médio (teor de sílica em volta de 58 %). Em relação aos teores de CO<sub>2</sub>, os folhelhos são calcíticos, com média de 2,72%. Enriquecimento de Sr e Ba nos sedimentos estudados, registraram que esses elementos traços são indicadores de ambiente marinho, confirmando para a Formação Codó, o que já foi caracterizado em estudos anteriores. Os baixos teores de carbono orgânico nos calcários são vestígios de algas calcárias, principais materiais esqueletais, que acompanham as rochas carbonáticas e os resultados

da matéria orgânica (teores abaixo de 1%) confirmam que os folhelhos estudados não pertencem à classe dos folhelhos pirobetuminosos. As águas coletadas estão fisiograficamente localizadas em áreas dos aquíferos Itapecuru, Codó e Corda e as análises dessas águas foram avaliadas a partir de parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e bioquímicos, e a discussão dos resultados possibilitou classificar essas águas segundo as concentrações iônicas totais, estudar a qualidade das águas para consumo humano; interpretar os valores de parâmetros químicos e bioquímicos, que são indicadores de poluição e caracterizá-las para condições de irrigação e pecuária. As águas superficiais classificadas são dos tipos bicarbonatadas sódicas e sulfatadas cálcicas, enquanto as águas subterrâneas são dos tipos bicarbonatadas sódicas, bicarbonatadas cálcicas e sulfatadas cálcicas. Estas águas estão associadas a folhelhos e calcários como mostram as concentrações significativas de Ca, Na, Mg, Cl,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  e valores médios de pH. Uma pequena amostragem registrou valores expressivos de  $\text{SO}_4$ , concluindo-se ter esses íons, origem na gipsita e bassanita, minerais presentes na área estudada.

## ABSTRACT

Previous studies described for the Formação Codó (Low Cretaceous Aptian-Albian) the presence of carbonates and gypsum, interbedding of sandy and muddy sediments, carbonatic and bituminous sediments, pyritic concretions, levels with remains of plants, ostracodes and gastropods, characterizing an atmosphere of shallow to very shallow waters, of good movement. The depositional model was initiated by a dominant fluvial system, progressing towards a lagunar system. Those phases of restricted circulation also provide the accumulation of facies of carbonatic shales. The superior shales were deposited in a transition phase towards lacustrine conditions of the Itapecuru Sequence. The present study describes and interprets analytic results of 19 samples of sediments, corresponding to the different lithotypes, represented by calcitic shales, gypsum and calcite, collected on traverses on two mines at the proximities of Codó (MA). There were also studied 70 samples of natural waters (fluvial and pluvial waters accumulated at the intra mine terrains, dug wells and tubular wells), collected at four different seasonal periods (beginning of rainy period, rainy period, dry period and final of dry period). The results of the analyses of sediments were discussed starting from the chemical average composition of the calcitic shales, gypsum and calcites, with base on total rock analysis, besides the characterization of the surface mineralogy, identification of the main clay minerals in the shale horizons and limestone and surface geochemistry through the behavior of the larger elements and lines in the lithologic profiles. The main identified minerals are, in the shales the presence of kaolin, montmorillonite (esmectite), illite, chlorite and quartz and in the calcareous ones, kaolin, montmorillonite (esmectite) and illite. The shales are associated with the arcose rocks in function of the kaolin abundance, of fresh water, for they be rich in montmorillonite. With relationship to the silica content was verified the common (silica content below 58%) and medium (silica content about 58%) type. In relation to the contents of CO<sub>2</sub>, the shales are calcitic, with average of 2,72%. Enrichments of Sr and Ba in the studied sediments, registered that those trace elements are indicative of marine environment, corroborating for the Formação Codó, what was already characterized in previous studies. The low contents of organic carbon in the limestones are vestiges of calcareous algae, mainly skeleton material, that accompany the carbonatic rocks and the results of the organic matter (below 1%) they confirm that the studied shales doesn't belong to

the class of the pirobetuminous shales. The collected waters are located in areas of the Itapecuru, Codó and Corda aquifers and the analyses of those waters starts from physical, physical-chemical, chemical and biochemical parameters, and the discussion of the results facilitated to classify those waters according to the total ionic concentrations, to study the quality of the waters for human consumption; to interpret the chemical and biochemical values of parameters, that are indicative of pollution and will characterize them for irrigation conditions and cattle raising. The classified superficial waters are of the sodic bicarbonatic and calcic sulfatic type, while, the underground waters are of the sodic bicarbonatic, calcic bicarbonatic and calcic sulphatic type and are associated in the same conditions with the shales and limestones, given the significant concentrations of Ca, Na, Mg, Cl,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  and medium value of pH. A small sampling registered expressive values of  $\text{SO}_4$ , being concluded to have those ions, origin in the gypsum and bassanite, two minerals present in the studied area.

## 1. INTRODUÇÃO

As rochas sedimentares são formadas por partículas minerais transportadas e depositadas por água, vento ou gelo, que resultam da precipitação química ou foram formadas por ação biogênica como nas acumulações de matérias orgânicas.

Nos terrenos sedimentares quando a água flui através de camadas de composições mineralógicas diferentes, a composição da água é submetida a diferentes condições termodinâmicas controladas pela composição mineralógica do material percolado. A dissolução de minerais durante o fluxo subsuperficial da água subterrânea pode aumentar ou diminuir dependendo de muitos fatores como temperatura, pressão, tipo de aquífero, velocidade de fluxo e tempo de contato com o meio.

Os sistemas de aquíferos regionais do nordeste brasileiro, segundo trabalhos recentes publicados pela CPRM, foram classificados em províncias hidrogeológicas, com subdivisão em subprovíncias, quando cabível, constando a distribuição dessas províncias no Mapa Hidrogeológico do Brasil, publicado em 1983, pelo DNPM/MME.

A província Parnaíba, abrangendo cerca de 90% do estado do Piauí e todo o estado do Maranhão, corresponde geologicamente à bacia sedimentar do Parnaíba, também conhecida como Bacia Sedimentar do Maranhão; está constituída de uma alternância de formações geológicas de composição litológica variada, compreendendo arenitos, siltitos, argilitos e folhelhos, que constituem aquíferos intersticiais ou porosos, de porosidade e permeabilidade boas a regulares. Entre seus principais aquíferos, encontram-se os aquíferos das formações Codó, Itapecuru e Corda. O aquífero Codó em muitos locais passa a aquitardo em função da presença de peletes e carbonatos, permitindo alguma drenança. O aquífero Itapecuru é o que apresenta maior extensão de ocorrência na superfície, em geral sob a forma de livre a semiconfinado, enquanto que o aquífero Corda ocorre na condição de livre, semiconfinado e confinado, sendo mais explorado como semiconfinado, onde apresenta melhores condições hidrodinâmicas.

A escolha da região de Codó para este trabalho foi determinada pela possibilidade de se tentar contribuir para o estudo químico-mineralógico de sedimentos e minerais associados, numa correlação com águas subterrâneas e superficiais, ocorrentes na Formação Codó-MA, uma vez

que, a água subterrânea, além de se constituir num importante recurso para utilização, é também um recurso fundamental para a preservação ambiental. A proteção de recursos hídricos subterrâneos vem se tornando uma preocupação nacional, despertando nos órgãos regionais de administração urbana e de proteção ao meio ambiente, a iniciativa de implementarem programas de avaliação desses recursos, bem como a sua preservação e utilização racional.

A captação da água subterrânea para abastecimento público na região estudada ainda é feita de maneira aleatória e às vezes em áreas vulneráveis à contaminação. Os trabalhos de perfuração e construção de poços ainda necessitam de técnicas corretas, de um órgão que fiscalize a demanda e avalie as condições hidrogeológicas, assim como de uma legislação estadual que venha regulamentar todos esses serviços de construção de poços, dados técnicos sobre os mesmos, como os perfis litológicos dos poços que quase nunca são encontrados, além de outros dados hidrogeológicos.

Este trabalho tem como objetivo geral caracterizar a composição química e mineralógica de amostras sólidas coletadas nas ocorrências, mediante a interpretação de resultados de análises químicas, difratometria de raios-X, espectrometria no infravermelho e fluorescência de raios-X, visando suas influências na composição química das águas percolantes nos perfis geológicos. O objetivos específicos contemplam os seguintes itens: a) discutir a geoquímica de superfície através do comportamento dos elementos maiores e elementos traços nos perfis geológicos; b) estudar o quimismo das águas subterrâneas interpretando-as hidrogeoquimicamente a partir de suas composições químicas e classificando-as quanto aos constituintes mais comuns; c) caracterizar a qualidade química das águas subterrâneas visando o consumo humano e outros fins.

## 2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

### 2.1- LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área estudada localiza-se na porção centro-leste do estado do Maranhão, entre os meridianos 43°30' e 44° 30' de longitude WG e os paralelos 4° 00' e 5° 00' de latitude Sul, abrangendo uma superfície aproximada de 23 km<sup>2</sup>. Compreende duas jazidas de calcário e gipso, da Itapicuru Agro-Industrial S.A., próxima à BR-316, que liga São Luís a Terezina, no município de Codó, a 20 km da cidade homônima - sede do município, englobando parte do setor rural e urbano da cidade (Figura 1).

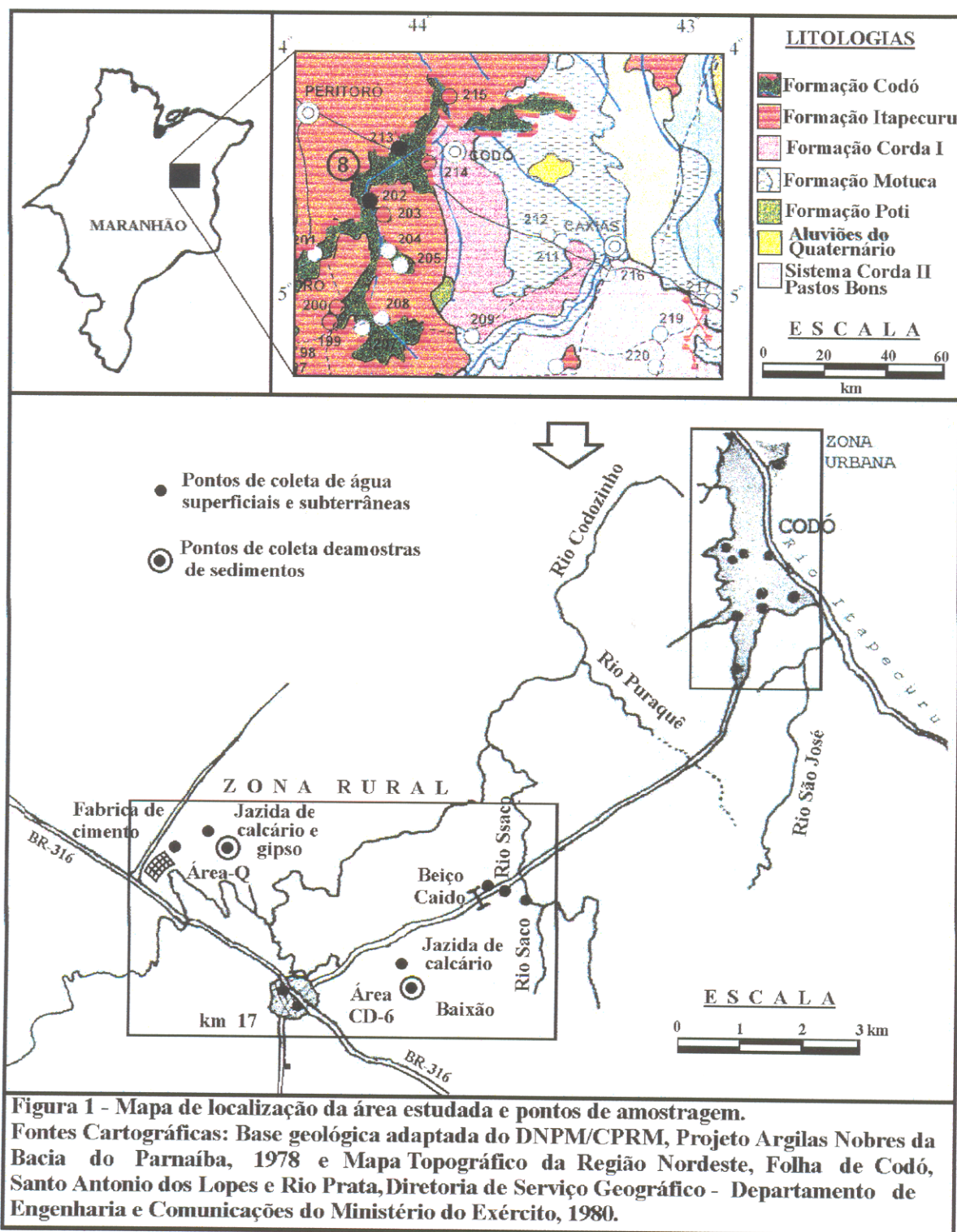
O acesso a essa área torna-se fácil, pois trata-se de um trecho com estradas asfaltadas e de piçarra em boas condições de tráfego. As áreas de jazidas em atividade da fábrica de cimento, identificada neste trabalho, como área Q e CD-6 distam respectivamente de 2 km e 5 km da fábrica. A área escolhida para pontos de amostragem de águas naturais compreende uma parte do setor rural e outra parte do setor urbano da cidade. No setor rural, foram encontrados poços escavados, poços tubulares e um rio, ainda dentro das áreas Q e CD-6 da Itapicuru Agro-Industrial. O restante dos poços selecionados para a pesquisa estão dentro da zona urbana da cidade de Codó (Figuras 1 e 2).

### 2.2- ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

#### 2.2.1 - Clima

A descrição climática para a região estudada, na classificação de Thornthwaite é caracterizada por clima seco sub-úmido, com moderado excesso no inverno, megatérmico (índice de eficiência térmica maior que 1140 mm), com concentração de verão sempre inferior a 48% (SUDAM,1990).

Segundo Köppen, a classificação climática para a região é de clima do tipo Aw- clima tropical úmido com inverno seco e com precipitação média do mês mais seco inferior a 60 mm, onde a simbologia A é de clima amazônico, tropical úmido com a temperatura média do mês mais frio nunca inferior a 18°C, e a letra w é uma subclassificação climática, que determina o





regime de umidade (SUDAM,1990). A altitude na região é de aproximadamente 100 m, a precipitação média anual é de 1500 mm, com trimestre mais seco em julho, agosto e setembro e trimestre mais chuvoso em fevereiro, março e abril. A temperatura média anual é de 26 °C, a temperatura mínima média anual de 21 °C e a temperatura máxima média anual de 32 °C. Com relação a umidade relativa média, os percentuais foram calculados para os meses de janeiro (80%); abril (80%); julho (75%) e outubro (65%) e a umidade relativa média anual (75%) (SUDAM, 1990). A figura 3 mostra o comportamento da precipitação média anual da região estudada.

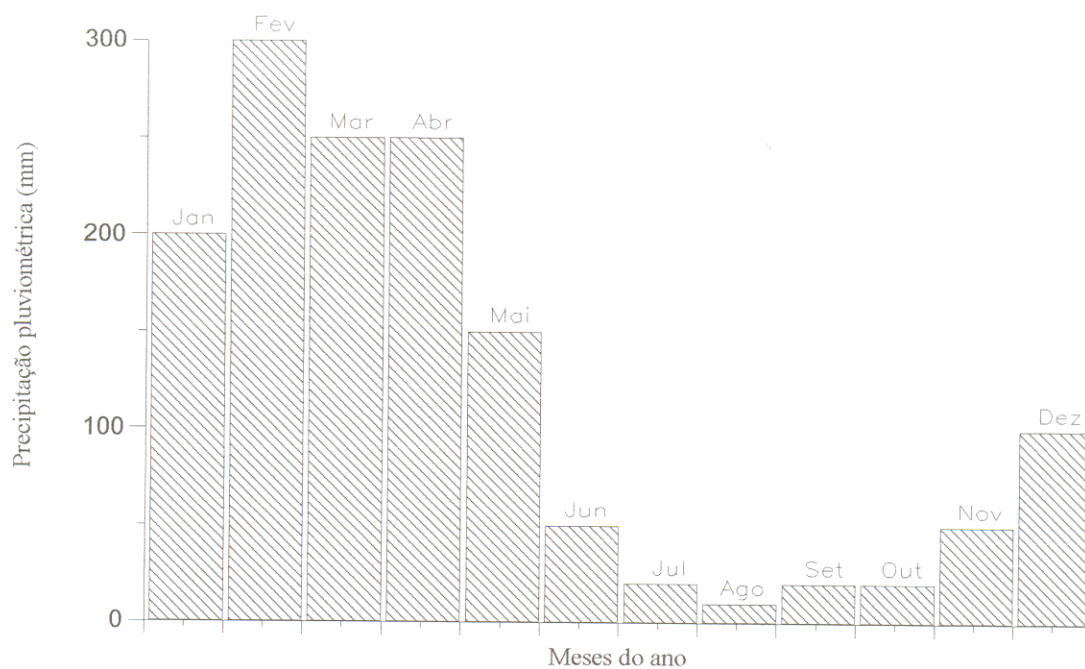


Figura 3 – Precipitação pluviométrica na região de Codó – MA, no ano 1984. Dados de precipitações médias mensais (SUDAM, 1990).

### 2.2.2 - Vegetação

De acordo com as unidades morfoestruturais e morfoclimáticas, a área fisiográfica em estudo, Codó-MA, está situada entre o pediplano central do Maranhão – zona de pediplanos dissecados, revestidos por floresta decidual, cerrado e caatinga e a superfície sub-litorânea de Bacabal – zona de superfícies rebaixadas e sub-litorâneas revestidas por cocais (BRASIL, 1977).

O comportamento da vegetação é dependente em grande parte da topografia e das características do substrato rochoso, observando-se que o domínio predominantemente argilo-carbonático da Formação Codó é mais favorável ao desenvolvimento de florestas, enquanto que a vegetação mais rara observada em alguns trechos deve-se ao caráter essencialmente arenoso da Formação Grajaú. (RESENDE *et al.*, 1982).

### 2.2.3 - Relevo

A altitude na região estudada é de 100 metros (SUDAM, 1990). A Formação Codó compreende as porções de relevo arrasado, adjacentes aos chapadões da Formação Itapecuru, nas áreas adjacentes aos rios Santana e Grajaú e seus afluentes (RESENDE *et al.*, 1982).

O relevo regional está diretamente relacionado ao contexto geológico, onde a Formação Codó expõe-se em janelas erosionais da Formação Itapecuru. No universo da Formação Codó, esse relevo é suavemente ondulado e aplainado, contrastando com a topografia colinosa e ravinada da Formação Itapecuru, que por vezes compõe bolsões isolados formando como que “ilhas” remanescentes no domínio da Formação Codó. Essa paisagem geomorfológica é fruto de um dissecamento contínuo, resultante de atuação ainda efetiva, de um processo erosivo pelas drenagens ali implantadas. (RESENDE *et al.*, 1982).

### 2.2.4 - Hidrografia

A área estudada está situada às proximidades do rio Itapecuru, no qual desagüam os riachos ali encontrados (Figura 4). Como outros rios maranhenses, o Itapecuru é um rio perene, apresentando características diferentes dos demais rios nordestinos, que são intermitentes. Procedente das chapadas maranhenses e piauienses, o rio Itapecuru, tal como o Pindaré e o Mearim, tem seus mananciais em zonas de pluviosidade entre 1.250 mm e 2.000 mm anuais,

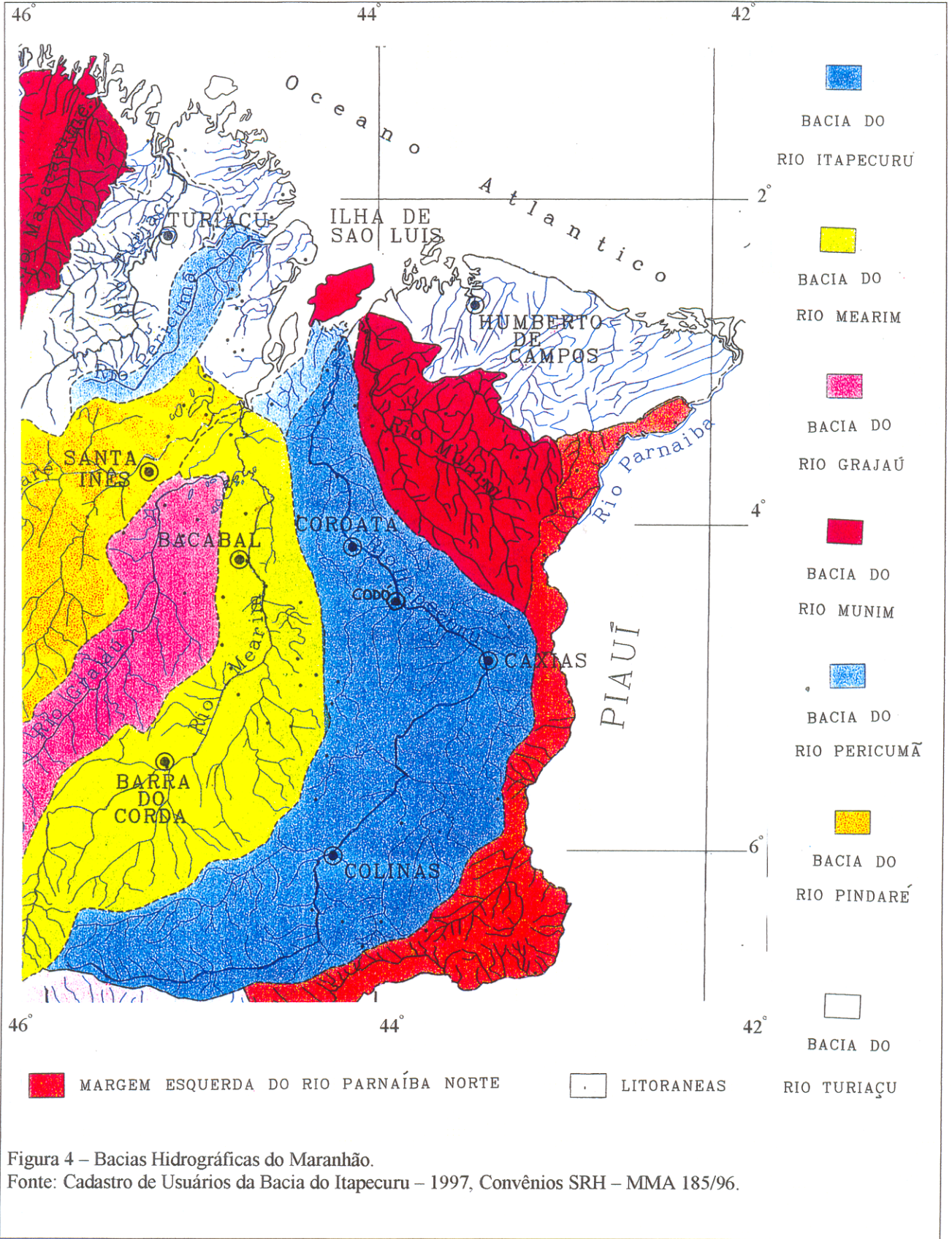


Figura 4 – Bacias Hidrográficas do Maranhão.

Fonte: Cadastro de Usuários da Bacia do Itapecuru – 1997, Convênios SRH – MMA 185/96.

favorecidos pela ocorrência de terrenos porosos em seus altos vales, os quais exercem alto papel armazenador (LOVATO,1995).

A hidrografia maranhense, grosseiramente ortogonal e com direção NE-SW e NW-SE (sendo esta última mais frequente na bacia do rio Itapecuru), parece refletir deslocamentos em épocas mais recentes, possivelmente no Terciário. Apesar das oscilações do volume de água no decorrer do ano hidrológico, o rio Itapecuru tem bons trechos navegáveis e a penetração das marés através do estuário não ultrapassa 22 km (LOVATO,1995).

### 2.3. ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS

A área trabalhada situa-se em uma região de densidade demográfica relativamente baixa. A principal concentração populacional está na cidade de Codó, sede do município homônimo que conta com uma população da ordem de 110.292 habitantes, com população urbana de 67.754 habitantes e população rural de 42.538 habitantes (IBGE, 1997).

Nessa mesma região, entre os recursos minerais que apresentam potencialidade econômica comprovada, destacam-se o calcário e a gipsita. O calcário ocorre em abundância nos litotipos da Formação Codó, constituindo-se até o presente, nos únicos depósitos realmente estudados e explorados para a fabricação do cimento Portland (Grupo João Santos). As áreas portadoras de minério economicamente exploráveis encontram-se nas imediações de Codó e Grajaú (BRASIL, 1977).

O conhecimento das reservas medidas, relacionadas à Formação Codó, prende-se somente àquelas das proximidades de Codó e Grajaú, estudadas pelo grupo industrial João Santos, que até 1977 era da ordem de  $58 \times 10^6$  toneladas.

Depósitos economicamente exequíveis de gipsita, acham-se localizados na Formação Codó e Formação Itapecuru, nas vizinhanças da cidade de Codó (BRASIL, 1977).

O Maranhão vem ocupando o 3º lugar a nível nacional, em reservas de gipsita (medida, indicada, e inferida), num total de mais de 50 milhões de toneladas e a Companhia Brasileira de Equipamentos – CBE (Grupo João Santos), gerou 8,2 % de produção bruta no ano de 1987 (BRASIL, 1988).

Com relação às águas subterrâneas, o estado do Maranhão, conta com o apoio de instituições públicas federais e estaduais como, por exemplo, o Instituto Nacional de Colonização

e Reforma Agrária (INCRA), Fundação Nacional de Saúde (FNS), Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão (SAGRIMA), Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão (CAEMA), além de prefeituras municipais, programas comunitários, proprietários industriais e particulares. Todos os organismos e pessoas envolvidas dividem as responsabilidades pela perfuração de poços tanto na zona urbana como na zona rural, com um total de 2506 poços no ano de 1996 (Primeiro Fórum de Debates sobre água subterrânea, São Luis-MA, 1997).

## 2.4 - GEOLOGIA E MINERALOGIA

### 2.4.1 - Generalidades

Determinações palinológicas feitas por MULLER (1962) posicionam a Formação Codó no período Cretáceo Inferior, cobrindo uma extensa área do norte do estado do Maranhão e parte do estado do Piauí. Com base no conteúdo fóssil, LIMA & LEITE (1978) coloca a idade da Formação Codó no Neo-Aptiano e Eo-Albiano e os registros palinológicos a correlacionam com as Formações Barro Duro e Arpoador, da Bacia de Barrerinhas, a Formação Santana, do platô do Araripe, e a Formação Riachuelo, da Bacia Alagoas-Sergipe. No que concerne à superfície aflorante, apresenta-se sob a forma de uma ferradura voltada para o Norte. O mergulho regional da Formação é para Norte e Nordeste (HUFF, 1988).

A Formação Codó aflora descontinuamente, apresentando na maior parte de sua área de ocorrência o comportamento estrutural típico das unidades estratigráficas de bacias intracratônicas. Repousa sob a forma de discordância angular sobre rochas neopaleozóicas e mesozóicas (Schneider & Sad, apud HUFF, 1988)<sup>1</sup>.

A sequência Codó foi recoberta pela deposição de espessas seqüências aluviais continentais da Formação Itapecuru, sendo o contato de caráter gradativo, como observado na estação CR-1084, Projeto Sulfeto Codó – Bacia do Parnaíba (RESENDE, 1981).

### 2.4.2 – Litologia e fácies

A Formação Codó constitui-se litologicamente em uma seqüência na qual distingue-se três unidades sedimentares (Figura 5). Uma unidade inferior, composta por folhelhos betuminosos

<sup>1</sup>SCHNEIDER, R. L.; SAD, A. R. E. 1979. *Sulfetos metálicos da Formação Codó*. Programa de avaliação preliminar. PETROMISA.

L I T O L O G I A	
ERA	M E S O Z Ó I C A
PERÍODO	C R E T Á C E O
ÉPOCA	I N F E R I O R
IDADE	A P T I A N O
UNIDADE ESTRATIGRÁFICA	C O D Ó
<p>Folhelhos sobrepostos por material clástico</p> <p>Unidade intermediária predominantemente arenosa intercalando-se siltitos e folhelhos escuros com ostracóides</p> <p>Folhelhos pirobetuminosos cinza a negros, calcário ostracoidal, dolomites e gipsita.</p>	

Figura 5: Coluna Estratigráfica da Formação Codó – Bacia do Parnaíba.  
 Fonte: SCHNEIDER & SAD (1979).

de coloração cinza a negro, calcário ostracoidal e dolomitos; uma unidade intermediária, predominantemente arenosa onde ocasionalmente intercalam-se siltitos e folhelhos escuros com ostracóides; e uma unidade superior correspondente a uma transgressão na parte basal e uma regressão na parte superior, composta por material clástico (HUFF, 1988).

Entre todos os seus constituintes litológicos a Formação Codó compreende folhelhos, margas, calcários, siltitos e anidrita ou gipsita, com níveis subordinados de arenito (RESENDE, 1981). Segundo o que já foi estudado pelo Projeto Sulfeto Codó – Bacia do Parnaíba (Figura 6), esses constituintes sedimentares apresentam as seguintes características: Folhelhos – predominam os de coloração cinza escuro a negros, são carbonosos, piritosos, às vezes carbonáticos, macrofossilíferos, micromicáceos; os folhelhos silticos apresentam-se cinza esverdeados, calcíferos e duros; os folhelhos marrom avermelhados são físeis com placas laminares de calcita e ainda folhelhos associados a lamitos quebradiços cinza esverdeados com manchas e níveis mais avermelhados, calcíferos em parte, onde é comum a evolução desses para margas (mistura de folhelhos e carbonatos). Calcários – são abundantes e mostram uma gama de microfácies.

Os leitos de calcários quase sempre apresentam intercalações de folhelhos e/ou margas. Apresentam-se de coloração cinza a creme, são fibrosos, maciços ou estratificados, oolíticos, peletoidais, recristalizados e silicificados (RESENDE, 1981). Gipsita – A gipsita é incipientemente nodular, de coloração cinza localmente com impureza, argilosa e carbonática, encontrando-se também gipsita fibrosa, pura, recristalizada. Siltitos – São de coloração cinza claro e esverdeados, às vezes levemente avermelhados, calcíferos, micromicáceos e ocorrem subordinados aos folhelhos. Os arenitos são raros e ocorrem quase sempre como intercalações centimétricas nos folhelhos (RESENDE, 1981).

#### **2.4.3 - Formação Codó e relações de contato**

A Formação Codó interdigita-se com a Formação Grajaú, com a qual mantém contatos abruptos ou gradacionais (Figuras 6 e 7). Os corpos mais expressivos de arenitos registrados no domínio da Codó foram considerados gerados pelo sistema deposicional Grajaú (RESENDE, 1981).

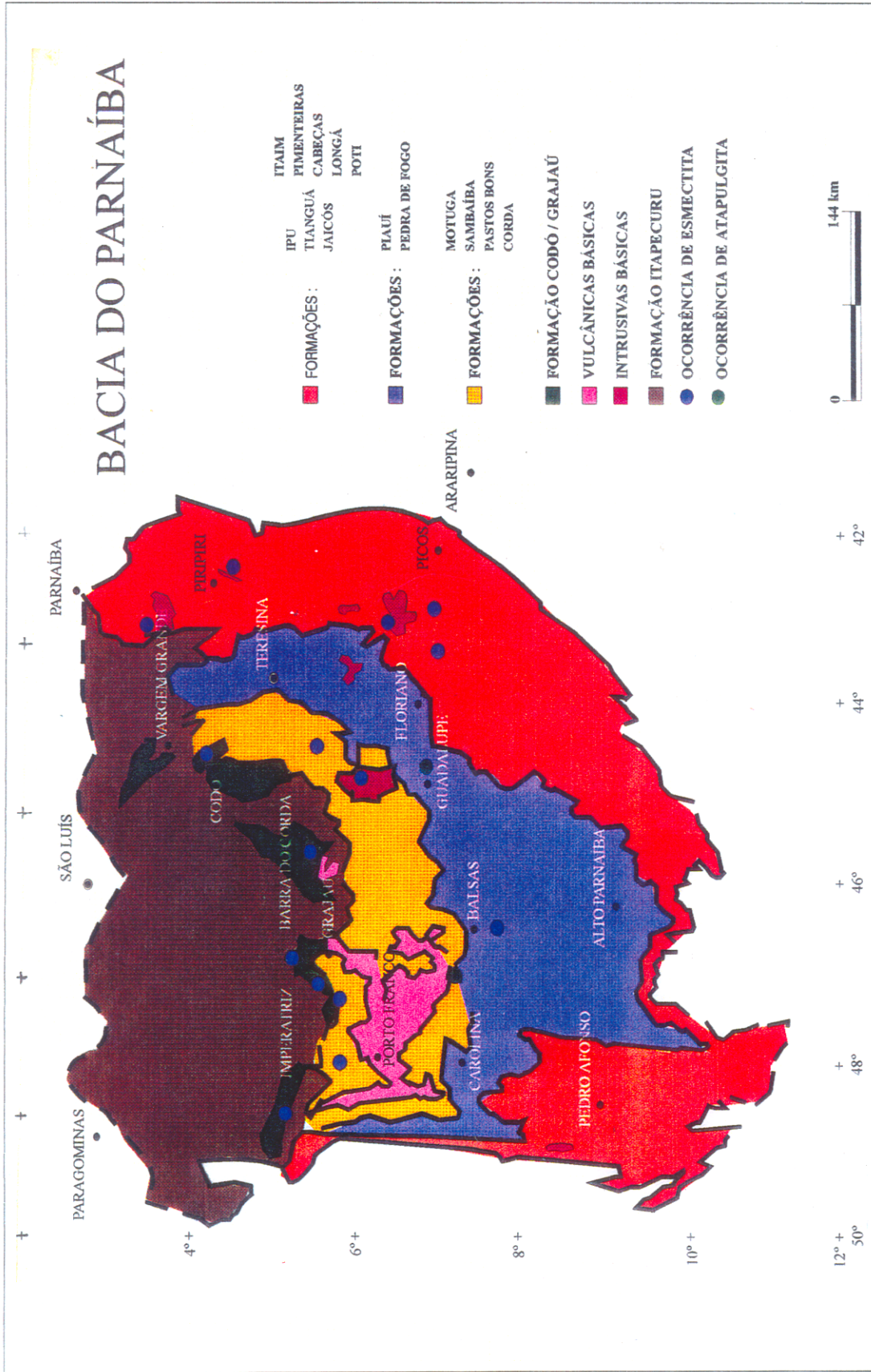


Figura 6 – Formação Codó/Grajaú como integrante da Bacia do Parnaíba.  
 Fonte: CPRM, Projeto Argilas Nobres da Bacia do Parnaíba, 1978.

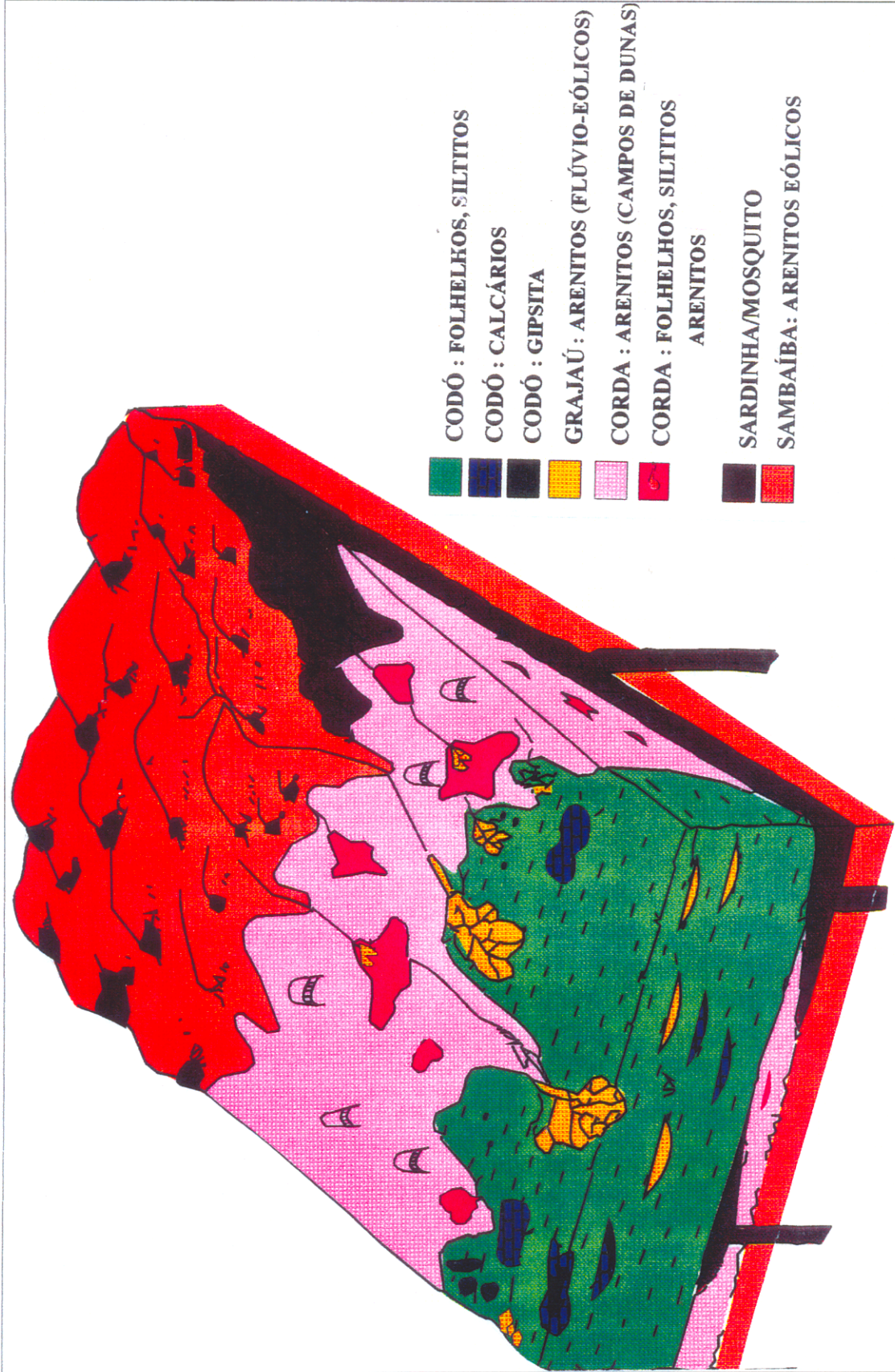


Figura 7 – Diagrama esquemático da seqüência Sambaíba-Mosquito/Grajaú-Corda-Codó-Grajaú, Porção Nordeste da Bacia do Parnaíba. Fonte: CPRM, Projeto Argilas Nobres da Bacia do Parnaíba, 1978.

O contato inferior com a Formação Corda pode ser igualmente discordante ou gradativo. Esse comportamento evolutivo pode ser observado em estações na região adjacente a Montes Altos (Carneiro apud RESENDE, 1981)<sup>2</sup>. O contato com a Formação Itapecuru pode ser discordante ou de natureza gradativa (RESENDE, 1981). Na região estudada, área Q e CD-6 de jazidas da Itapicuru Agro-Industrial, a Formação Itapecuru aparece quase sempre acima da Formação Codó, com evidências de leitos de folhelhos cinza claros associados a arenitos argilosos. J.F. FARIAS (informação verbal, 1997). Em perfis de poços perfurados pela Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão – CAEMA, na região da Itapicuru Agro Industrial S.A., Codó-MA, a Formação Codó está na maioria das vezes representada por calcário arenoso amarelado, folhelhos negros com intercalações arenosas, argila siltica e, quando aparecem arenitos, estes são muito finos, entre a Formação Itapecuru e a Formação Corda. Os constituintes encontrados um pouco acima são siltitos amarelados com laterita no topo e argila cinza esbranquiçada da Formação Itapecuru. Logo abaixo da Formação Codó, aparece uma sequência de arenitos variados tanto em coloração como em granulometria, ora quartzosos, ora argilosos, algumas vezes intercalados com calcarenito creme. Toda essa sequência representa a Formação Corda (SOUZA *et al.* 1990).

#### **2.4.4 - Mineralogia do Gipso e do Calcário**

Segundo a coluna geológica do Projeto Argilas Nobres da Bacia do Parnaíba, a Formação Codó está caracterizada por folhelhos esverdeados a castanhos, gipsita, calcários, silexites e arenitos. Com relação às argilas, predominam as argilas esmectíticas em uma área com presença de fácies de maior alcalinidade e salinidade (RESENDE, 1997).

A Formação Codó caracteriza-se também pela expressividade e ampla distribuição das camadas de gipsita ocorrendo ainda calcários, folhelhos e arenitos calcíferos, além provavelmente de raro silexito (RESENDE, 1981).

As camadas de gipsita são de espessura variada, atingindo até 10 metros. Ocorrem camadas de gipsita pura, compacta, homogênea, aparentemente maciça, branca a cinza

---

<sup>2</sup> CARNEIRO, R. G. 1974. *Mapeamento estrutural da área de Grajaú – Imperatriz*. Belém, PETROBRAS. 358. 45 p. il. (Relatório técnico).

esbranquiçada; gipsita impura, argilosa, estratificada, cinza clara a escura, normalmente intercalada com níveis de folhelho cinza escuro a negro, carbonoso, gipsífero, às vezes carbonático (BECKEL, 1981).

Leitos de gipsita fibrosa somente são encontrados associados aos horizontes com intercalações de folhelhos, devendo assim sua origem provavelmente a um rearranjo diagenético da fase sulfatada, dentro dos níveis argilosos (RESENDE, 1981).

Análises químicas de gipsita da Formação Codó, realizadas em 1977, pelo Projeto Avaliação Regional do Setor Mineral – Maranhão, revelaram as seguintes médias: H<sub>2</sub>O – 20,44%; SiO<sub>2</sub> – 1,56%; CaO – 32,08%; SO<sub>3</sub> – 44,16%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,03% e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,10% (BRAZIL, 1977).

Entre os calcários presentes na Formação Codó, analogamente a outras áreas já trabalhadas, predominam os de textura fina, maciços ou estratificados, de coloração cinza clara a creme, às vezes cinza escuro, duros, argilosos. Ocorrem ainda calcários bioclásticos com textura brechóide. Os calcários constituem leitos individuais pouco espessos e estão em geral intercalados com horizontes de folhelhos carbonáticos (RESENDE, 1981).

Análises químicas de calcários da Formação Codó, realizadas em 1977, pelo Projeto Avaliação Regional do Setor Mineral – Maranhão, revelaram as seguintes médias: CaO – 55,5%; CO<sub>2</sub> – 42,7%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,2%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,7% e MgO – 0,4%. (BRASIL, 1977).

## 2.5 - CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICAS

As formações Codó, Itapecuru e Grajaú, do Cretáceo Inferior, e a Formação Corda, do Jurássico, constituem aquíferos estudados na Folha Imperatriz pelo Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – Projeto Especial Mapas de Recursos Minerais, de Solos e de Vegetação para a área do Programa Grande Carajás.

Hidrogeologicamente, a área de toda a Folha Imperatriz, que cobre parte do Maranhão e do Tocantins, necessita de maiores estudos a respeito de sua potencialidade aquífera; entretanto, os aquíferos supracitados ocorrem em subsuperfície sob toda a extensão da folha, conforme atestam os mapas de isópacas (Caputo apud SOUZA *et al.* 1990)<sup>3</sup>. Os sistemas aquíferos

---

<sup>3</sup> CAPUTO, M. V. 1984. *Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of northern basin of Brazil*. Santa Barbara University of California. 583 p.

Sambaíba e Poti-Piauí, constituem as opções mais seguras como portadores de águas subterrâneas e viáveis para empreendimentos de grandes portes (SOUZA *et al.* 1990).

O conhecimento das unidades estratigráficas aflorantes nessa folha, em conjunto com os dados hidrogeológicos disponíveis, permite inferir que:

- A Formação Codó e os derrames basálticos apresentam condições hidrogeológicas pouco favoráveis para o armazenamento de águas subterrâneas;

- As Formações Itapecuru, Grajaú, Corda e Sambaíba representam, para essa área, as principais fontes de captação imediata de água subterrânea (SOUZA *et al.* 1990).

- A área estudada é constituída em sua quase totalidade por rochas sedimentares, verificando-se um sistema de aquíferos sobrepostos, que como reservatórios de água subterrânea são satisfatórios para pequenos e médios empreendimentos. São eles a saber: Itapecuru, Codó, Grajaú e Corda. As características hidrogeológicas desses aquíferos estão elaboradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características hidrogeológicas dos aquíferos Itapecuru, Codó, Grajaú e Corda (SOUZA *et al.*, 1990).

PERÍODO	FORMAÇÃO	ESPESSURA	LITOLOGIA	CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICAS
Cretáceo	Itapecuru	250 m	Arenitos, siltitos e argilitos	Potencialidades hidrogeológicas fracas, devido principalmente à sua constituição litológica.
	Codó	20 m	Siltitos e folhelhos predominantes, intercalações de arenitos e calcários	Baixa potencialidade para a captação de águas subterrâneas.
	Grajaú	35 m	Arenito médio, folhelho e sílex	Potencialidade fraca a média, satisfatória para poços rasos
Jurássico	Corda	40 m	Arenitos finos a médios, argilosos, níveis de siltitos e folhelhos	Potencialidade média, satisfatória para vazões inferiores a 30 m <sup>3</sup> /h.

### 3 - METODOLOGIA APLICADA

#### 3.1 - TRABALHOS PRELIMINARES

Os trabalhos iniciais constaram de um levantamento bibliográfico sobre o assunto e de uma viagem ao município de Codó-MA, para delimitar a área a ser estudada (descrita anteriormente no item 2 – Caracterização da área estudada), onde foram coletadas amostras de minerais e de águas de drenagem das jazidas de gipso e calcário e de águas de poço tubular – setor de geologia da Fábrica. Com a finalidade de avaliar se as águas coletadas apresentavam conteúdo efetivo com os calcários e outros tipos de rochas existentes, foram realizadas análises preliminares de condutância específica e do teor de cálcio. Uma vez que os resultados de condutância específica se mostraram elevados e os teores de cálcio em amostras de águas de drenagem (solo e perfis das jazidas) acusaram valores entre 81 e 85 ppm, constatou-se que, as águas desses poços revelaram nítida correlação com o substrato geológico.

Da mesma forma o material sólido coletado nos perfis, após constatados, serem pertencentes da Formação Codó, constituídos basicamente de calcários e folhelhos, e dispostos em rica variedade de coloração, untuosidade e granulação, revelou-se adequado às análises químico-mineralógicas. A Figura 8 é um fluxograma onde está disposta toda a metodologia adotada neste trabalho.

#### 3.2 – TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo para a amostragem das águas foi realizado segundo uma variação sazonal, na seguinte sequência: 17 a 21 de dezembro de 1996; caracterizado como fim de estiagem e início de um período chuvoso; a segunda etapa, de 09 a 13 de abril de 1997, ocorreu dentro do período chuvoso, considerando que nos meses de fevereiro e março são observados os índices pluviométricos mais altos na região e o início do mês de abril ainda cai no período das chuvas intensas; a terceira etapa, de 27 a 30 de agosto de 1997, se deu em pleno período de estiagem e a quarta e última etapa, de 05 a 09 de novembro de 1997, aconteceu no final de estiagem, o que também não significa ainda início do período chuvoso. Isto porque, nessa região, nem sempre as primeiras chuvas chegam nos meses de novembro ou dezembro e, coincidentemente, no ano de 1997, não se observou presença de chuvas nesse bimestre.

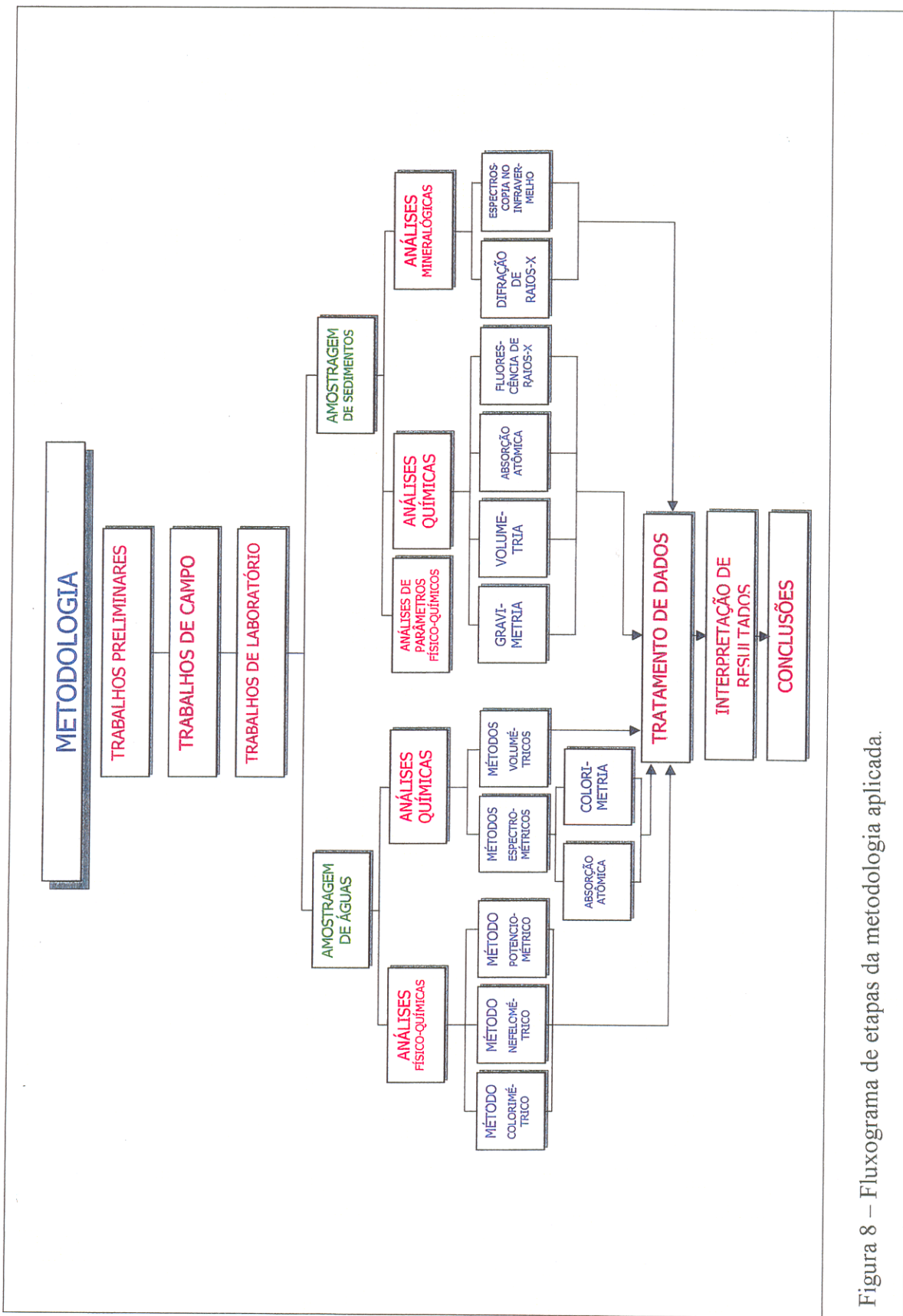


Figura 8 – Fluxograma de etapas da metodologia aplicada.

### **3.2.1 - Amostras sólidas e descrição do material amostrado**

Para as coletas de amostras sólidas, elegeu-se duas entre cinco jazidas conhecidas, considerando-se que as outras três já se encontravam exauridas, além de serem bem menos interessantes quanto a variedade de tipos de rochas e solos que seus perfis apresentavam. Primeiramente, foi feita uma descrição do material ao longo dos perfis, observando-se a natureza dos diferentes horizontes. Após a interpretação de lâminas preparadas para observação em microscópio petrográfico, as amostras foram melhor caracterizadas. Muito embora a literatura mencione os siltitos como constituintes da Formação Codó, estes não estiveram presentes nos pontos de amostragem escolhidos.

Além de amostras de rochas frescas e parcialmente intemperizadas, retiradas dos perfis das jazidas 1 e 2 (14 amostras), outras 5 amostras foram obtidas de testemunho de sondagem, gentilmente cedidos pela Itapicuru Agro Industrial S.A., perfazendo um total de 19 amostras. As Tabelas 2, 3 e 4 descrevem as amostras dos constituintes litológicos dos perfis das jazidas (Figuras 9 e 10) e as Figuras 11, 12, 13 e 14 mostram um painel de lavra da mina de gipsita na área Q da Itapicuru Agro-Industrial e detalhes de alguns constituintes litológicos, dos perfis 1 e 2 na mesma área.

### **3.2.2 - Amostras de águas e descrição dos pontos de coleta**

Elegeu-se para a amostragem de águas, dezoito (18) pontos, definidos conforme reconhecimento da área fisiográfica em estudo – cidade de Codó (zona urbana e rural) e das jazidas de gipso e calcário da área de exploração da Itapicuru Agro Industrial. As Tabelas 5, 6 e 7 descrevem as amostras dessas águas e a Figura 15 dá exemplo de uma relação faciológica da Formação Codó na área da Itapicuru Agro-Industrial, com base em perfis de poços de sondagem, perfurados pela CAEMA – Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão.

#### **3.2.2.1 - Técnicas de coleta**

As coletas de águas foram feitas respeitando todos os procedimentos de campo, recomendados pela CETESB (1978), ou seja, tipo de frasco preservação e prazo de análise, como estão aqui citados.

Tipo de frasco – garrafas de vidro próprio para DQO (demanda química de oxigênio) garrafas de polietileno para as demais análises;

TABELA 2: Demonstrativo das amostras de folhelhos da Formação Codó – zona fisiográfica da Itapicuru Agro Industrial S.A, jazidas de calcário e gipsita (Áreas Q e CD 6).

AMOSTRAS	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	LOCALIDADE	CARACTERÍSTICAS
FOLHELHO 1	FOL 1	Perfil 1 da Jazida 1- Área Q da Itapecuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Folhelho de coloração cinza médio a cinza escuro, encontrado acima do gipso, logo abaixo da Formação Itapecuru, numa profundidade de aproximadamente 11 m; em camadas de 30 cm de espessura, untuoso ao tato, não muito duro, quebradiço.
FOLHELHO 2	FOL 2	Perfil 1 da Jazida 1- Área Q da Itapecuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Folhelho de coloração cinza negro, encontrado acima do gipso, bastante intemperizado, numa profundidade de aproximadamente 12,5 m; não untuoso ao tato, desagregando-se em lascas finas.
FOLHELHO 3	FOL 3	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapecuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Folhelho cinza esverdeado, silício, micromicáceo, não untuoso ao tato, apresentando placas com facilidade de se desagregarem, encontrado entre uma camada de calcita e outra de calcário argiloso, numa profundidade de 3,40 a 4,10 m.
FOLHELHO 4	FOL 4	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapecuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Folhelho cinza negro, encontrado numa camada mais profunda, cerca de 10 a 11 m da superfície do solo, untuoso ao tato, bem compacto e pouco denso.
FOLHELHO 5	FOL 5	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapecuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Folhelho amarelo esverdeado (testemunho de sondagem), encontrado numa profundidade de 3,60 a 4,10 m, bastante intemperizado. Constitui-se ao microscópio petrográfico, de massa fina esverdeada, maciça, com algumas porções folheadas, onde são evidentes ondulações nas foliações e fragmentos de matéria orgânica dispersa.
FOLHELHO 6	FOL 6	Perfil 3 da Jazida 2- Área CD-6 da Itapecuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Folhelho cinza esverdeado, encontrado na parte superior ao calcário, bastante alterado, apresentando certa untuosidade e se desagregando em lascas finas

TABELA 3: Demonstrativo das amostras de calcários da Formação Codó – zona fisiográfica da Itapicuru Agro Industrial S.A, jazidas de calcário e gipsita (Áreas Q e CD 6).

AMOSTRAS	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	LOCALIDADE	CARACTERÍSTICAS
CALCÁRIO 1	CAC 1	Perfil 1 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Testemunho de sondagem de uma camada encontrada em profundidades entre 7,20 a 9,50 m, de coloração cinza creme, bastante intemperizado, fossilífero, de granulação grosseira, poroso, apresentando várias cavidades, duro, argiloso. Calcário argiloso compacto, amarelo esbranquiçado, encontrado cerca de 2,80 a 3,0 m acima do gipso. Ao microscópio petrográfico a matriz é uma massa calcária microcristalina provavelmente dolomítica. Em seus constituintes estão os bioclastos (fragmentos de animais e restos de carapaças) e peletes fecais. Observou-se feições dolomíticas preenchendo fraturas e porções mais argilosas, foliadas contendo também bioclastos dispersos, bem como cristais de carbonatos e provavelmente cristais de dolomita bordejados por óxido de ferro.
CALCÁRIO 2	CAC 2	Perfil 1 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Calcário amarelo escuro quase negro apresentando hábito mamilar, com globulos no tamanho de uma ervilha. Observou-se presença de pelotas fecais e alguns cristais possivelmente de dolomita em matriz microcristalina. Quando triturado exala cheiro característico, não muito duro.
CALCÁRIO 3	CAC 3	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Testemunho de sondagem de camada de calcário cinza, encontrado numa profundidade de 9,50 a 12,50 m entre uma camada de calcário argiloso (2,30 m acima) e uma pequena espessura de folhelhos (30 cm abaixo), compacto, muito duro, com baixo grau de porosidade.
CALCÁRIO 4	CAC 4	Perfil 1 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	Calcário amarelo creme, argiloso, com placas que se soltam, encontrado em profundidades de 5,30 a 7,20 m, com grau de dureza entre 3 e 4.
CALCÁRIO 5	CAC 5	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial S.A – BR 316 (MA) São Luis - Teresina	A amostra apresenta-se em coloração creme amarelada, exibindo crenulações (lâminas arqueadas); essas feições foram interpretadas como estromatolitos.
CALCÁRIO 6	CAC 6	Fundo poço escavado (PE 5), estrada que liga o Km 17 e a cidade de Codó – Área CD-6 da Itapicuru Agro Industrial.	

Tabela 4: Demonstrativo das amostras de calcita e gipsita da Formação Codó – zona fisiográfica da Itapicuru Agro Industrial S.A, jazidas de calcário e gipsita (Áreas Q e CD 6).

AMOSTRAS	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	LOCALIDADE	CARACTERÍSTICAS
CALCITA 1	CTA 1	Perfil 3 da Jazida 2- Área CD-6 da Itapicuru Agro Industrial – Trecho na estrada que liga o Km 17 a cidade Codó.	Calcita em amostra intemperizada, com matizes amareladas e esbranquiçadas, apresentando cavidades acentuadas e brilho vítreo nas partes mais claras, semidura e com pouca porosidade.
CALCITA 2	CTA 2	Perfil 3 da Jazida 2- Área CD-6 da Itapicuru Agro Industrial – Trecho na estrada que liga o Km 17 a cidade Codó.	Testemunho de sondagem de calcita fibrosa, amarela esbranquiçada, semidura não porosa, translúcida.
CALCITA 3	CTA 3	Fazenda Santo Amaro, Área H da Itapicuru Agro Industrial, BR 316, São Luis – Terezina.	Calcita em cristais grandes de coloração amarelada, brilho vítreo, transparentes, semidura, não porosa. Encontrada numa faixa de 60 cm dentro de uma camada de calcário de aproximadamente 10 m, que está logo acima do arenito Corda.
CALCITA 4	CTA 4	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial, BR 316, São Luis – Terezina.	Calcita fibrosa acinzentada semidura, apresentando brilho fosco, não distribuído em toda superfície, compacta, não porosa, abaixo de uma fina camada de gipsita e acima do folhelho esverdeado.
GIPSITA 1	GIP 1	Perfil 2 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial, BR 316, São Luis – Terezina.	Gipsita encontrada a 2 m abaixo da Formação Itapicuru, associada a calcários e folhelhos, apresentando boa clivagem, forma cristalina transparente, brilho vítreo e granulação fina (micácea).
GIPSITA 2	GIP 2	Perfil 1 da Jazida 1- Área Q da Itapicuru Agro Industrial, BR 316, São Luis – Terezina.	Testemunho de sondagem de gipsita encontrada numa parede de aproximadamente 9 m, indo de 12,80 m abaixo de uma camada de folhelho de 30 cm (12,50 a 12,80 m) até 21,50 m onde encontra uma outra camada de calcário cinza arenoso com 2,50 m de espessura, abaixo. Apresenta coloração nas matizes branca e cinza, com cristais mais brilhantes nos tons brancos e branco-amarelados; de fácil pulverização nos cristais transparentes e mais dura nos cristais de cor cinza.
GIPSITA 3	GIP 3	Perfil 3 da Jazida 2 – Área CD 6 da Itapicuru Agro Industrial, BR 316, Trecho da estrada que liga o Km 17 a cidade de Codó.	Gipsita branco-amarelada encontrada muito próxima a superfície do terreno (3 a 4 m), compacta, fibrosa, não muito transparente

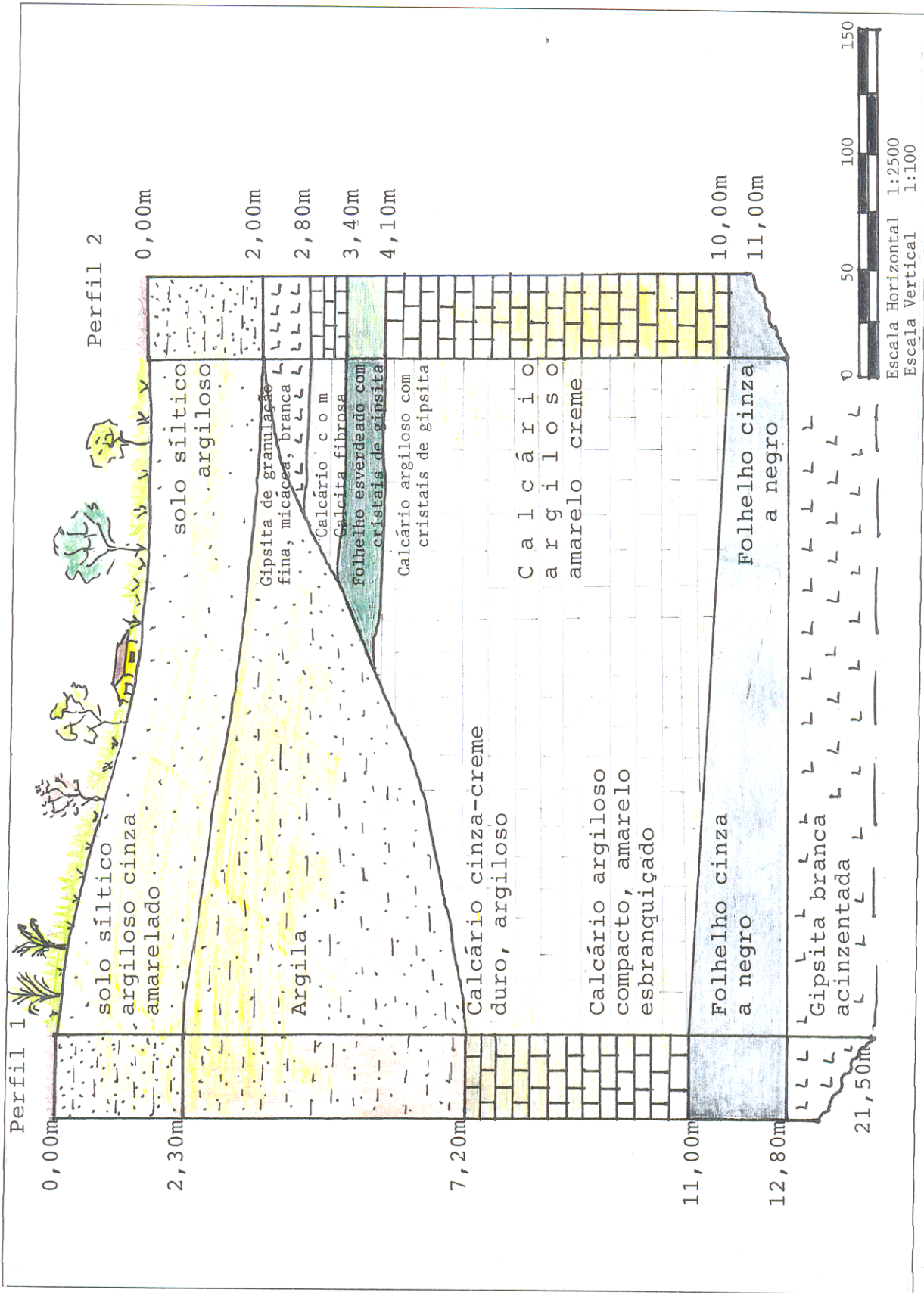


Figura 9 – Seção geológica da Formação Codó – área Q da Itapicuru Agro-Industrial (IAI), confeccionada a partir de dados de campo e testemunhos de sondagem, executados pela IAI.

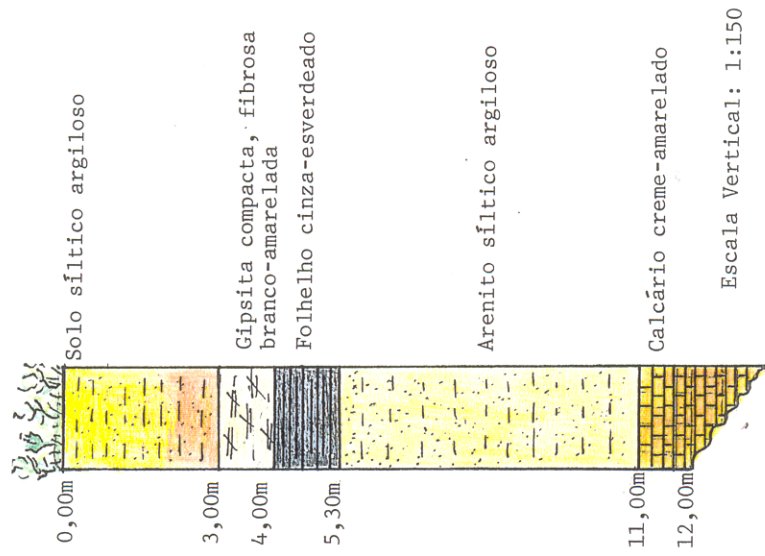


Figura 10 – Perfil geológico 3 na área CD – 6 da Itapicuru Agro-Industrial (IAI), Formação Codó –MA, elaborados a partir de dados de campo e testemunhos de sondagem executados pela IAI.



Figura 11 – Mina de gipsita na área Q da Itapicuru Agro-Industrial. O lençol freático é atingido pelas escavações do painel de lavra.

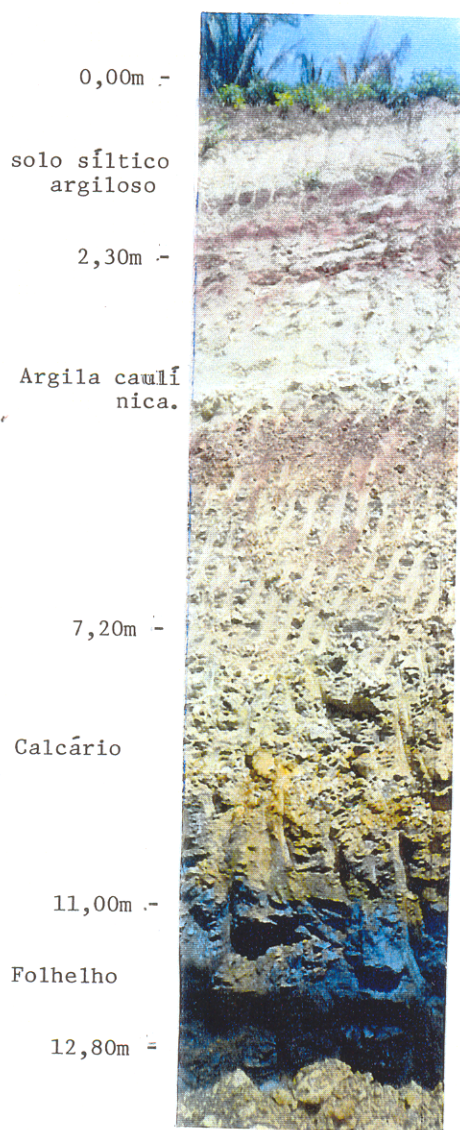


Figura 12 – Variação faciológica mais intensa na região. Folhelhos na parte inferior, níveis carbonáticos um pouco acima e argilas caulínicas da Formação Itapecuru (detalhe do perfil 1).

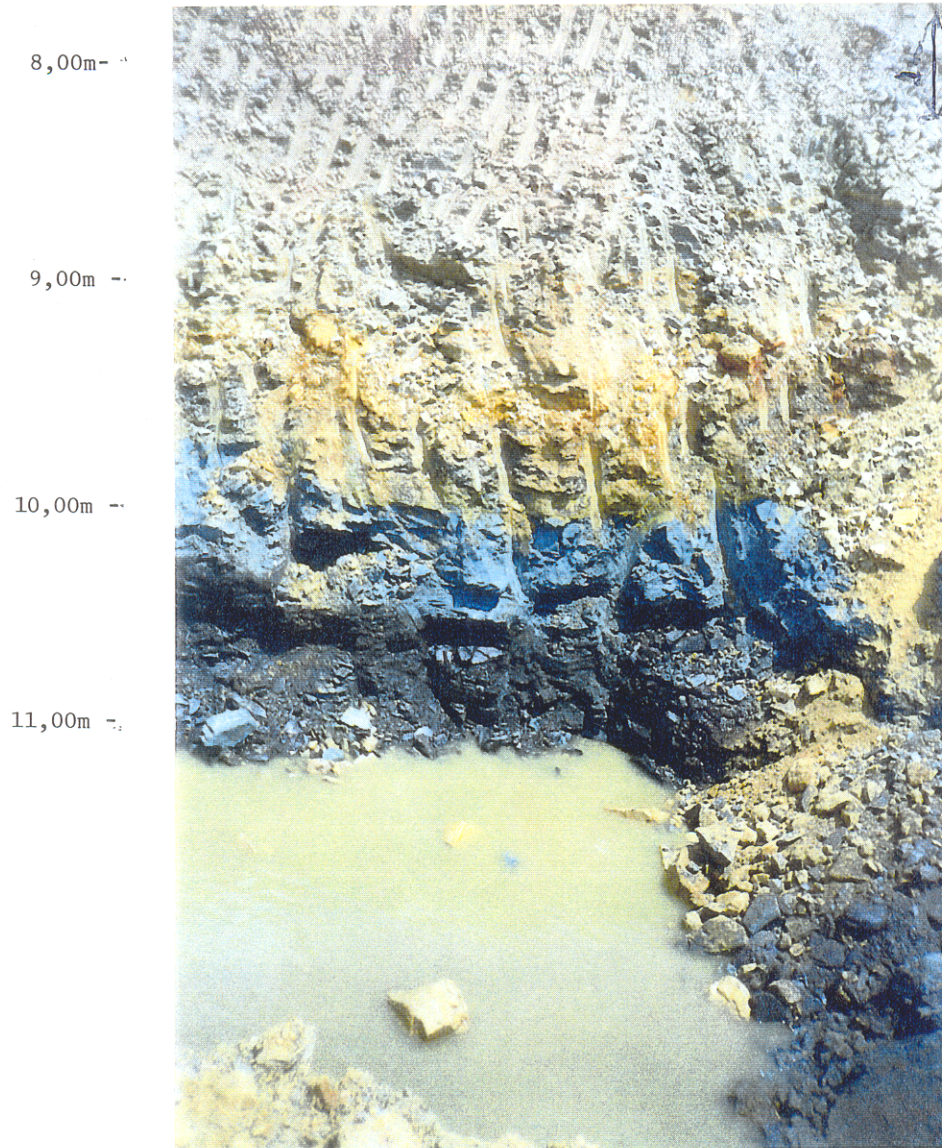


Figura 13 – Folhelhos cinza a cinza escuros, recobertos por horizontes argilo-carbonáticos (detalhe do perfil 2).

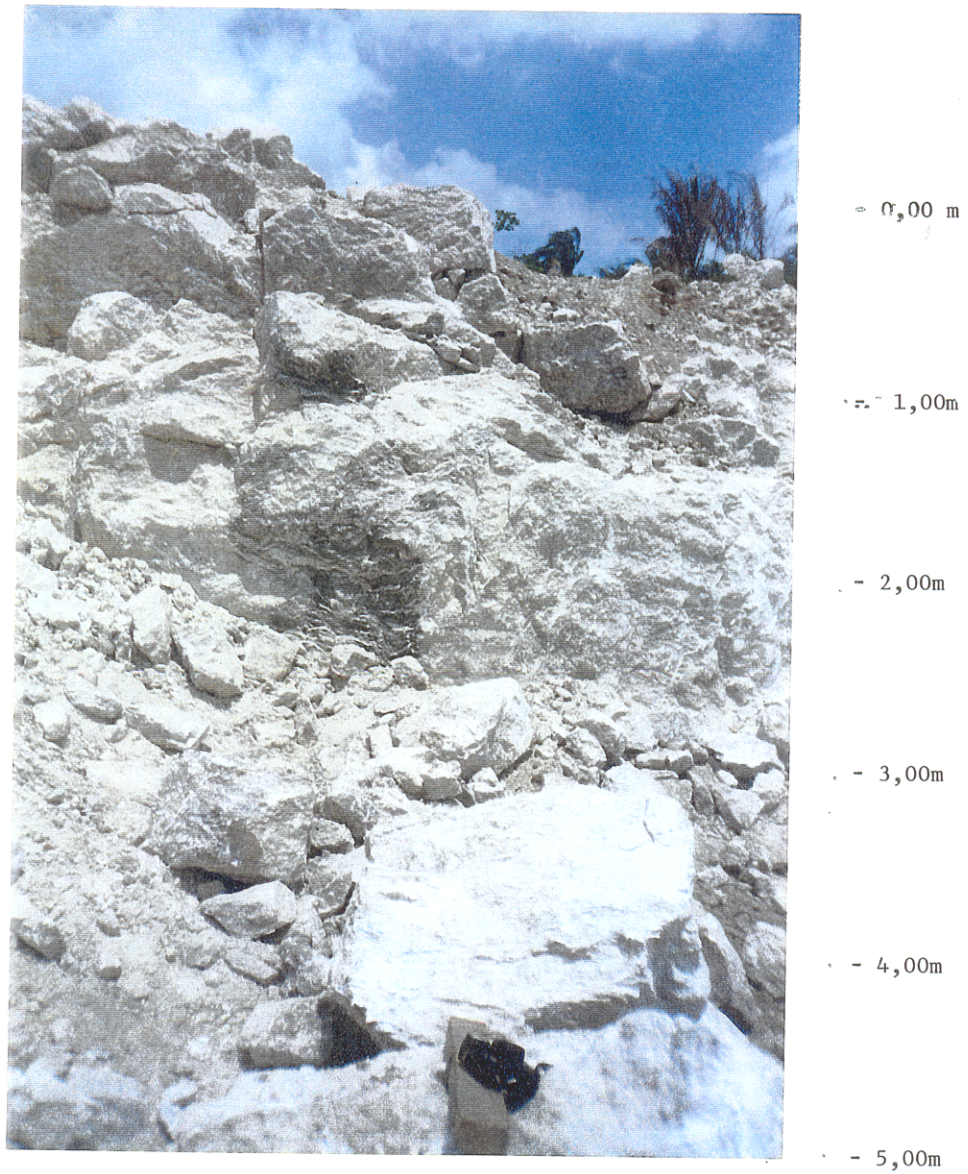


Figura 14 – Pacote de gipsita maciça, branca, leitosa, localmente com intercalações mais argilosas (detalhe do perfil 2)

Preservação e prazo – adição de ácido nítrico concentrado até  $\text{pH} < 2$  nas amostras para determinação de ferro total para prazo de um mês. Adição de ácido sulfúrico concentrado (2 ml para cada ml) para análises de DQO – prazo de 7 dias, e para demais análises.

Todos os frascos foram lavados com ácido clorídrico diluído e em seguida com água destilada e deionizada antes da cada campanha. Para cada ponto de amostragem foram coletadas amostras sem preservação e com preservação, ambas em duplicata, para se dispor de amostra em abundância, levando em consideração a distância entre os locais de coleta e os laboratórios.

#### 3.2.2.2 - Parâmetros analíticos realizados em campo

As medidas de temperatura, pH e condutância específica foram realizadas em campo, durante a coleta de amostras de águas. No mesmo dia foram determinados a acidez, a alcalinidade total e o oxigênio dissolvido. Os equipamentos utilizados no campo estão descritos em anexos.

### 3.3 - TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Os trabalhos de laboratório compreenderam todas as outras análises de parâmetros físicos, físico-químicos e químicos não realizados em campo, para as águas assim como todas as análises de amostras sólidas (ver tabela de parâmetros e métodos em anexos A e B).

#### 3.3.1 - Análises de amostras sólidas

As amostras sólidas analisadas constituem-se de sedimentos consolidados ( folhelhos – 6 amostras; e calcários - 6 amostras), e minerais (calcitas – 4 amostras e gipsitas - 3 amostras). A Figura 16 exibe 4 amostras, uma de cada tipo de constituinte rochoso: folhelho, calcário, gipsita e calcita.

##### 3.3.1.1 - Tratamento preliminar

As amostras estudadas sofreram o seguinte tratamento prévio: secagem, trituração e pulverização. Para diminuição do tamanho de fragmentos utilizou-se o triturador de mandíbulas (capacidade de 50 kg/h) e o pulverizador de discos para reduzir as amostras a pó. Para pulverização de amostras sólidas mais duras, usou-se gral de ágata.

Tabela 5 – Demonstrativo das amostras de águas de jazidas e rio coletadas na área fisiográfica Itapicuru Agro Industrial – Codó – MA.

PONTO DE AMOSTRAGEM	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	LOCALIDADE	LÁMINA D'ÁGUA	COLORAÇÃO DA ÁGUA	VEGETAÇÃO E ASPECTOS GEOLOGICOS	UTILIZAÇÃO
Jazida em atividade	JA 1	Jazida de gipsita e calcário-Área Q da Itapicuru Agro Industrial Fábrica de Cimento Nassau BR 316 – MA.	Aproximadamente 50 cm.	Turva – Bastante turva no período chuvoso e menos turva (levemente esverdeada) no período de estiagem.	Cobertura vegetal caracterizada por mata dos cocais, palmeiras de babaçu e pequenos arbustos. Abaixo do solo aparece a Formação Itapicuru e abaixo Formação Codó, mostrando folhelhos, calcários e gipso.	Sem utilização
Jazida em atividade	JA 2	Jazida de calcário-Área CD 6 da Itapicuru Agro Industrial – Fábrica de Cimento Nassau – BR 316 MA.	Aproximadamente 50 cm.	Idem	Idem	Sem utilização
Rio Saco	RS 1	Situado a 10 Km da cidade de Codó, atravessa a estrada que liga o Km 17 (BR 316) e a zona urbana. Ponto de Amostragem; a 100 m da ponte do Beirão Caído.	Aproximadamente 1,5 m de profundidade e 20 m de largura.	Clara, Transparente.	Área de vegetação marginal abundante com árvores de médio e pequeno porte. O fundo do rio mostra areias branco-amareladas de granulometria fina a média e nas partes rasas afloram placas de arenito pertencentes à Formação Corda.	Consumo doméstico, lazer (banho) e consumo animal.

Tabela 6 – Demonstrativo das amostras de águas de poços escavados coletadas na área fisiográfica Itapicuru Agro Industrial – Codó – MA.

PONTO DE AMOSTRAGEM	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	LOCALIDADE	PROFUNDIDADE DO POÇO	COLORAÇÃO DA ÁGUA	CARACTERÍSTICAS GERAIS	UTILIZAÇÃO
Poço escavado	PE 1	Zona Rural de Codó – Estrada que liga o Km 17 e a cidade. (propriedade particular Dona Rosa ).	9 m	Clara, transparente.	Cobertura vegetal caracterizada por zona dos cocais; palmeiras de babaçu e outros arbustos Aspectos geológicos.	Consumo doméstico.
Poço escavado	PE 2	Zona Rural de Codó – Estrada que liga o Km 17 e a cidade, a 50 m do poço escavado PE 1 (propriedade do Sr. Antônio Medeiros).	11 m	Clara, transparente.	Cobertura vegetal caracterizada por zona dos cocais; palmeiras de babaçu e outros arbustos. Poço com fundo argiloso e perfil mostrando camadas de calcário de constituição muito dura.	Consumo doméstico. apresentando-se salobra.

Tabela 7 – Demonstrativo das amostras de águas de poços tubulares coletadas na área fisiográfica – Zona Urbana e Rural da Cidade de Codó – MA.

PONTO DE AMOSTRAGEM	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	LOCALIDADE	PROFUNDIDADE DO POÇO	COLORAÇÃO DA ÁGUA	CARACTERÍSTICAS GERAIS	UTILIZAÇÃO
Poço tubular	PT 1	Poço tubular SAAE/FSESP. Rua Domingos Reis (Zona Rural).	23 m	Clara, Transparente	A cobertura vegetal caracterizada por palmeiras de babaçu (zona dos cocais) e arbustos.	Consumo doméstico.
Poço tubular	PT 2	Poço tubular SAAE/FSESP. Rua Rio Grande do Norte (Zona Urbana).	24 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 3	Poço tubular SAAE/FSESP. Praça Rio Grande do Norte (Zona Urbana).	40 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 4	Poço tubular SAAE – FSESP. Travessa Mandacaru (Zona Urbana).	31 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 5	Poço tubular SAAE/FSESP. Travessa João Ribeiro (Zona Urbana).	38 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 6	Poço tubular SAAE/FSESP. Km 17 (Zona Rural).	15 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 7	Poço tubular – Indústria Maranhense de Plástico. (Zona Rural).	100 m	Clara, Transparente	Idem	Manutenção da indústria
Poço tubular	PT 8	Poço tubular SAAE/FSESP. Rua João Ribeiro (Zona Urbana).	36 m	Clara, Transparente	Idem	Consumo doméstico.
Poço tubular	PT 9	Poço tubular SAAE/FSESP. Rua São Luís (Zona Urbana).	39 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 10	Poço tubular SAAE/FSESP. Residencial Primavera (Zona Urbana).	32 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 11	Poço tubular SAAE/FSESP. Rua Joaquim Nabuco, Bairro de Sto. Antônio (Zona Rural).	22 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 12	Poço tubular SAAE/FSESP. Rua Cristóvão Colombo (Zona Urbana).	53 m	Clara, Transparente	Idem	Idem
Poço tubular	PT 13	Fabrica de Cimento Nassau Itapicuru Agro Industrial - Setor de Geologia (Zona Rural).	60 m	Clara, Transparente	Idem	Consumo dos trabalhadores do setor

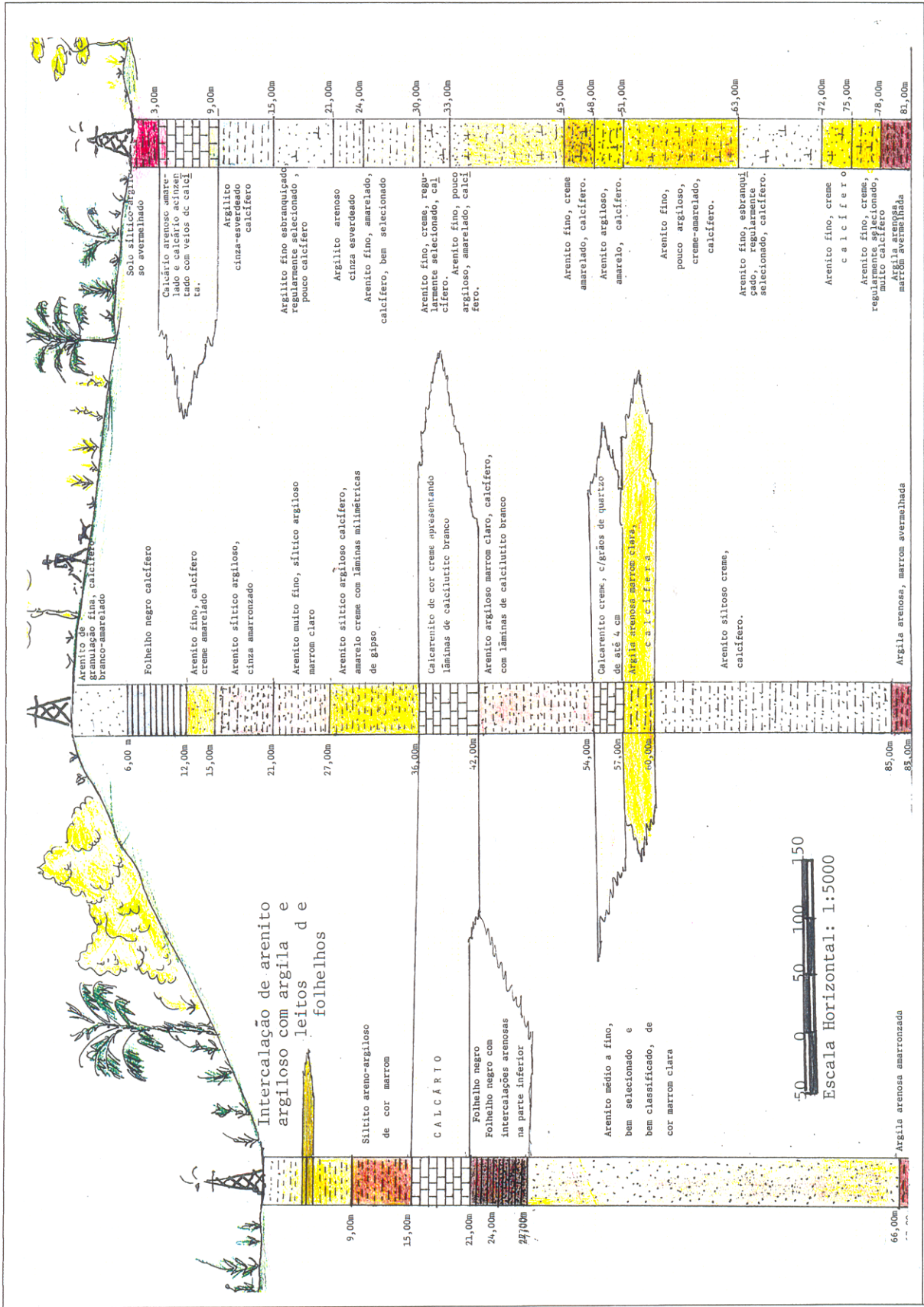
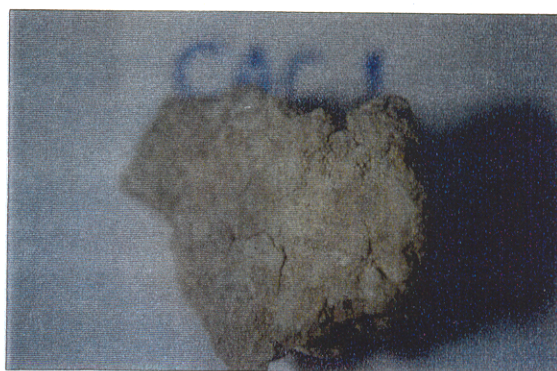


Figura 15 - Relação Faciológica da Formação Codó na área da Itapicuru Agro-Industrial, confeccionada a partir de dados de campo e informações contidas nos relatórios da Companhia de Águas e Esgotos do Maranhão - CAEMA.



Folhelho



Calcário



Gipsita



Calcita

Figura 16 – Amostras de folhelho, calcário, gipsita e calcita, da Formação Codó – área Q da Itapicuru Agro-Industrial, Codó-MA.

As amostras que não se encontravam muito secas ficaram expostas em bandejas à temperatura ambiente para secagem completa e juntamente a todas as outras, se submeteram à trituração e pulverização.

Seguiu-se todo um processo de preparação para as análises, ou seja, pesagem, decomposição ou abertura, e preparação das soluções para determinação final. A determinação final se deu de forma diferente para cada tipo de parâmetro, que está descrita em cada método analítico no próximo item.

Pesagem – a quantidade de amostra a ser pesada para análise é ajustada de maneira a conter o constituinte desejado em quantidade apropriada à natureza do método, isto é, acima do limite de detecção e dentro da faixa ótima de trabalho.

Considerando a determinação de um mesmo constituinte por um dado método analítico, uma menor quantidade de amostra é requerida quando o constituinte é majoritário no material e uma quantidade maior quando o constituinte é minoritário. Para elementos majoritários a massa normalmente recomendada é de 0,1 a 0,2 grama e para elementos minoritários, entre 0,5 a 1,0 grama.

Decomposição ou abertura da amostra – O objetivo da decomposição ou abertura é solubilizar os elementos que constituem a amostra para serem posteriormente analisados e isto é conseguido através de diversas técnicas. As técnicas utilizadas para abertura das amostras de sedimento incluíram a digestão com ácidos concentrados (ácido perclórico, ácido clorídrico na proporção 1:10) para análises de elementos maiores e elementos traço e a fusão com fundentes alcalinos (tetraborato de lítio) para análises de silício na forma de  $\text{SiO}_2$ . A partir do filtrado da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), outros constituintes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  foram analisados. Cada uma dessas análises tem método próprio (ver Anexos). Os elementos maiores – Ca, Mg, Na e K e os elementos menores – Mn, Zn, foram determinados por espectrometria de absorção atômica e calculados na forma de seus respectivos óxidos. Os elementos menores Ba, Sr e Enxofre na forma de  $\text{SO}_3$ , para amostras contendo até 10.000 ppm, foram analisadas por fluorescência de raios-X. O enxofre na forma de  $\text{SO}_3$ , para amostras com teores acima de 10.000 ppm, foi analisado por gravimetria.

### 3.3.1.2 - Métodos analíticos

Todas as amostras de folhelho, calcário, calcita e gipsita passaram por uma série de análises, compreendendo:

#### a) análises gravimétricas e volumétricas

Os parâmetros determinados por gravimetria nas amostras de sedimentos foram sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e perda ao fogo (P.F.).

Os parâmetros analisados por volumetria nas amostras de sedimentos foram alumínio, na forma de óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), por volumetria de complexação (complexometria), carbono orgânico total (C.O) e nitrogênio orgânico total (N.O), por volumetria de oxi-redução (dicromatometria).

#### b) análises por absorção atômica

Os parâmetros determinados por espectrometria de absorção atômica para amostras de sedimentos foram os elementos maiores: Na, K, Ca, Mg e elementos menores ou traços: Mn e Zn.

Após todas as etapas comuns para análises de amostras geológicas por espectrometria de absorção atômica (EAA), as amostras foram lidas em aparelho – espectrômetro ZEISS, modelo FMD4 e PERKIN ELMER, modelo 400 (ver descrição das técnicas no anexo I).

#### c) análises por difração de raios-X

Para determinação dos minerais presentes no material estudado, foi utilizado a difração de raios-X, procedendo-se de acordo com a técnica usual do método do pó.

Para interpretação dos difratogramas método do pó (THOREZ, 1976; BROWN, 1972). e identificação dos minerais, recorreu-se à literatura disponível (AZAROFF & BUERGUER, 1958; BROWN, 1972), entre outros.

#### d) Análises por espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica da espectroscopia de absorção no infravermelho foi usada para obtenção de informações relacionadas a alguns grupos funcionais característicos dos silicatos e outros minerais associados, tais como (Al - OH), (Si-O-Si), (Si-O), (Si-O-Al), (Si-O-Mg), (Fe-O-H), (H-O-H) e outros, com a finalidade de auxiliar na identificação dos minerais presentes nas amostras, por difração de raios-X e por análises químicas.

Para obtenção dos espectros, adotou-se a técnica de disco KBr (HANNAH & SWINEHART, 1974), segundo a qual a amostra é misturada em KBr a uma concentração

aproximada de 1%, pulverizada e homogeneizada simultaneamente, depois comprimida a alta pressão em molde evacuado, de modo a formar um disco. Os espectros foram registrados na região do infravermelho ( $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) em espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 400, marca FT-IR 1760 X – Pastilhas ( $0,2000\text{ g KBr} + 0,0007\text{ g}$  da amostra) prensada a 1,8 Kbar.

e) análises por fluorescência de raios-X

As análises por fluorescência de raios-X (XRF), envolvem a preparação de rochas em duas formas diferentes. Uma em disco de pó prensado para análise de elementos traços e outra em cadinho de chumbo, onde a amostra pulverizada é fundida com metaborato ou tetraborato de lítio para análises de elementos maiores. Os elementos maiores são determinados usando-se um único tubo de raios-X, enquanto que os elementos traços são determinados, usando-se um ou mais tubos diferentes (ROLLINSON, 1993).

A técnica de fluorescência de raios-X foi utilizada para determinação das concentrações dos elementos traços Ba e Sr, nos folhelhos, calcários, gipsita e calcita (ver anexo A).

### 3.3.2 - Análises das águas

#### 3.3.2.1 – Métodos analíticos

As amostras de água tiveram suas primeiras análises realizadas em campo, já citadas no item 3.2.2.2 – parâmetros analíticos realizados em campo. As análises de laboratório foram desenvolvidas através de métodos volumétricos, espectrométricos, nefelométricos (turbidez), colorimétrico (cor) e potenciométrico (pH e Eh).

a) métodos volumétricos

São métodos titulométricos quantitativos em que as amostras são comparadas com soluções contendo somente água deionizada ou destilada (branco) e dosadas com soluções titulantes, alcalinas ou ácidas, no caso da volumetria de neutralização, acompanhadas por soluções indicadoras que auxiliam o final das dosagens, ou com soluções titulantes de colorações características que funcionam como agente oxidante, capazes de oxidar quantitativamente em meio ácido, substâncias de caráter redutor (volumetria de oxidação).

Os parâmetros analisados por métodos volumétricos foram: demanda química de oxigênio – DQO e oxigênio dissolvido – OD – método volumétrico oxidimétrico; Acidez – método

volumétrico de neutralização (acidimétrico); Alcalinidade – método volumétrico de neutralização (alcalimétrico); Cloretos – método volumétrico de precipitação (mercurimétrico).

b) métodos espectrofotométricos – espectrofotometria no visível

Os parâmetros analisados por estes métodos foram o  $\text{SO}_4$ , ferro total (expresso como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ );  $\text{SiO}_2$  e  $\text{PO}_4$ ; todos eles colorimétricos, comparados com uma curva de calibração própria de cada método, preparada a partir de uma solução padrão de cada elemento ou espécie química, onde a metodologia empregada na construção de cada curva de calibração é semelhante a utilizada na complexação da solução-amostra (ver anexo B).

c) método espectrométrico – espectrometria de absorção atômica

Os parâmetros analisados por espectrometria de absorção atômica (EAA) em águas, foram os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . O método consiste na preparação de uma curva de calibração, preparada a partir de uma solução-estoque padrão de um elemento ou de um composto, que obedeça determinada especificação de pureza. Para cada elemento a ser analisado por EAA, é necessário fixar condições específicas no aparelho, as mesmas que estão descritas nos seus respectivos manuais de operação (ver anexo B).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Neste capítulo procurou-se apresentar todos os resultados obtidos das análises de amostras sólidas (sedimentos consolidados e minerais) e de águas, interpretar e discutir a composição química média dos constituintes dos perfis, os principais minerais identificados nesses perfis por tipo de rocha, a hidrogeoquímica das águas superficiais e subterrâneas nos quatro períodos sazonais estudados e confrontar a mineralogia e a geoquímica dos constituintes litológicos com a composição química das águas. Toda essa discussão está baseada em tratamento de dados através de construção de tabelas, diagramas, gráficos e espectrogramas.

### 4.2 – AMOSTRAS SÓLIDAS

No capítulo 3 foram citados os tipos de amostras para este trabalho, juntamente com a descrição dos pontos de coleta. As amostras sólidas que entraram neste estudo foram aquelas que estiveram mais evidentes nos perfis das jazidas, ou seja: folhelhos e calcários como sedimentos consolidados, e amostras de gipsita e calcita como minerais.

#### 4.2.1 – Mineralogia e composição química

A composição químico-mineralógica de folhelhos e calcários, assim como a composição química de amostras de calcita e gipsita, partiram de estudos petrográficos preliminares para descrição das características físicas e posteriormente de análises químicas de rocha total, análises difratométricas de raios-X, análises espectroscópicas de absorção no infravermelho e análises por fluorescência de raios-X.

##### 4.2.1.1 – Análises químicas

As análises químicas ainda permanecem como o principal meio de informação sobre a composição das rochas sedimentares. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é o constituinte predominante de todas as argilas e folhelhos, apresentando-se como componente essencial dos minerais de argila, na forma de silicatos detríticos residuais e como sílica livre. Como outro constituinte essencial dos minerais de argila tem-se a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), resultante de silicatos detríticos (fragmentos de feldspatos).

O ferro aparece nos folhelhos como pigmento de hidróxido de ferro e constituinte de minerais, como a clorita e a nontronita. Outros componentes mais ou menos frequentes, encontrados nas rochas argilosas como os folhelhos, são K, Na, Mg e P, cujos teores são muito variáveis e isto se dá em virtude do tipo de mineral de argila presente (SUGUIO, 1980).

Em todas as amostras sólidas de folhelhos e calcários, foram feitas determinações quantitativas para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , perda ao fogo, Mn, Zn, Ba e Sr. Nas amostras de gipsita foram determinados os seguintes óxidos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e perda de  $\text{H}_2\text{O}$ ; nas amostras de calcita, foram analisados os óxidos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . As tabelas apresentadas a seguir (Tabelas 8, 9, 10 e 11) são resultados de análises de rocha total de folhelhos e calcários – principais rochas sedimentares presentes nos perfis geológicos estudados, e de calcita (Tabela 12) e gipsita (Tabelas 13 e 14) como principais minerais associados a esses tipos de rochas.

#### a) Composição química média dos folhelhos

Os folhelhos são tipos de rochas sedimentares caracterizadas como rochas lutáceas e as mais abundantes formam praticamente de 50% a 80% das seções estratigráficas conhecidas e medidas no mundo. Embora as rochas lutáceas sejam abundantes nos registros geológicos sedimentares, são muito mais escassamente expostas que os calcários e arenitos, em razão da maior erodibilidade (SUGUIO, 1980).

A Tabela 8 consiste em um quadro esquemático mostrando a composição química média dos folhelhos nos três (3) perfis litológicos estudados. Os óxidos e a perda ao fogo (P.F.) estão representados em percentuais e os elementos menores em ppm.

Os folhelhos estudados são folhelhos do tipo comum, porque contêm teores menores que 1% de matéria carbonosa. Muito embora tenha aparecido folhelhos de coloração cinza a cinza negro, esses folhelhos não estão classificados como carbonosos, pois teriam que apresentar entre 3% a 15% de matéria carbonosa, segundo SUGUIO (1980).

Quanto aos teores de sílica, são folhelhos comuns e médios, uma vez que contiveram por volta de 58% de  $\text{SiO}_2$ . Os folhelhos silicosos contêm até mais de 85% de  $\text{SiO}_2$ . São também folhelhos médios quanto aos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; a média da composição dos folhelhos com relação a esse óxido acusa 15,4%. Um folhelho só é dito aluminoso quando o conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  excede

22%. Com relação aos teores de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , os folhelhos aqui estudados podem ser considerados calcíticos, isto é, possuem média de  $\text{CO}_2$  em torno de 2,63% e valores ainda superiores e este percentual. Em geral, à medida que aumenta o teor de  $\text{CaCO}_3$  no folhelho, diminui a fissilidade deste e, gradualmente o mesmo passa a calcário argiloso. É comum se encontrar esse tipo de rocha no ambiente da Formação Codó.

Tabela 8 – Composição química centesimal de amostras de folhelhos (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.

	FOL. 1	FOL. 2	FOL. 3	FOL. 4	FOL. 5	FOL. 6
$\text{SiO}_2$	46,86	53,43	57,33	44,57	57,03	61,28
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,55	13,70	15,23	12,47	18,01	13,19
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,25	3,70	4,60	6,24	7,34	6,78
$\text{CaO}$	4,02	3,49	4,33	4,16	2,21	2,72
$\text{MgO}$	1,83	2,32	2,30	3,56	2,48	2,49
$\text{Na}_2\text{O}$	0,30	0,58	0,42	0,31	0,32	0,31
$\text{K}_2\text{O}$	1,42	2,19	2,35	1,71	1,41	2,07
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,23	0,36	1,41	1,21	0,18	0,57
$\text{TiO}_2$	1,14	<LDM	1,65	1,02	0,63	0,63
P.F.	26,52	19,00	10,70	22,47	10,35	9,46
$\text{SO}_3$	1,00	0,92	0,04	1,00	0,07	0,016
Soma (%)	100,12	99,69	100,36	98,72	100,03	99,52

LDM - Limite de detecção do método

Tabela 9 - Resultados de elementos traços (ppm) em folhelhos ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.

	FOL. 1	FOL. 2	FOL. 3	FOL. 4	FOL. 5	FOL. 6
Mn (ppm)	232,5	196,25	273,75	681,25	276,25	287,50
Zn (ppm)	317,5	73,75	121,25	85,00	147,50	183,75
Ba (ppm)	937	239	230	3937	587	196
Sr (ppm)	250	186	68	212	69	55

b) Composição química média dos calcários

Os calcários são rochas químicas de neoformação, originados por precipitação de compostos químicos minerais, a partir de soluções químicas. Embora menos abundantes que os folhelhos, perfazendo de 5 a 10% do total das rochas sedimentares, são mais facilmente expostas (PETTIJOHN, 1970). A Tabela 10 mostra a composição química média dos calcários nos três (3) perfis litológicos estudados. Óxidos e perda ao fogo estão representados em percentuais e os elementos-traços em ppm.

Os principais constituintes químicos dos carbonatos são CaO e CO<sub>2</sub> e uma vez que o calcário é uma rocha carbonática, os dois minerais mais frequentes nessas rochas são a calcita e a dolomita. Entre outros compostos químicos, o MgO é o mais comum e quando aparece com frequência de 1 a 2%, já sugere presença de dolomita CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Podem também ocorrer calcários com teor relativamente alto de magnésio, que permanece fora da estrutura cristalina, constituindo casos de calcita magnesianas. A maioria dos calcários tem menos de 4% ou mais de 40% de MgCO<sub>3</sub>, sendo mais raras as composições intermediárias (SUGUIO, 1980).

Entre os resíduos insolúveis, o componente mais frequentemente encontrado é a sílica (SiO<sub>2</sub>), mais comumente sob a forma de quartzo, sendo mais raros, sulfetos, como a pirita – FeS<sub>2</sub>, sulfatos como a gipsita – CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ou ainda hematita – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e magnetita – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A análise de rocha total para os calcários estudados se aproximou bastante das análises já existentes na literatura, dadas por FÖRSTNER (1984) e KLEIN *et al*, (1989), no que diz respeito aos percentuais dos óxidos e outros constituintes.

Os calcários da Formação Codó, segundo relatórios da Petromisa – Projeto Sulfetos Codó, são registrados como calcários lacustres, de água doce, assim como oriundos de depósitos lagunares, refletindo ocasionais conexões de bacia de sedimentação com o mar aberto, assim como são encontrados também calcários argilosos do tipo margas.

Alguns constituintes óxidos, ultrapassaram um pouco a média, como a sílica (SiO<sub>2</sub>) nas amostras 2 e 4, mostrando um percentual maior de quartzo, e o SO<sub>3</sub> nas amostras 3 e 4, refletindo indícios de gipsita ( ver DRX e infravermelho).

c) composição química média das amostras de calcita e gipsita

As amostras de calcita e gipsita apresentam macroscopicamente aparência de mineral com pouca impureza, dadas suas características físicas como transparência e brilho cristalino. A análise

desses minerais ficou portanto, mais restrita em relação as amostras de folhelhos e calcários. Essas composições químicas de calcita e gipsita também foram comparadas com composições químicas médias já citadas na literatura.

Tabela 10 - Composição química centesimal de amostras de calcários (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.

	CAC. 1	CAC. 2	CAC. 3	CAC. 4	CAC. 5	CAC. 6
SiO <sub>2</sub>	6,76	8,16	6,78	7,55	5,63	5,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	2,33	2,48	1,92	2,09	1,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,50	1,47	1,48	1,73	1,08	0,77
CaO	41,47	47,21	44,00	42,43	46,56	46,87
MgO	4,46	1,26	2,65	2,32	1,49	2,82
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,09	0,27	0,08	0,54	0,24
K <sub>2</sub> O	0,43	0,12	0,23	0,15	0,32	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,10	0,16	0,17	0,16	0,25
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,57	0,43	0,32	0,42	0,04
P.F.	38,25	38,13	36,17	36,74	41,00	40,27
SO <sub>3</sub>	0,14	0,12	2,39	5,45	0,18	0,16
Soma (%)	99,11	99,56	97,04	98,86	99,47	99,29

Tabela 11 - Resultados de elementos traços (ppm) em calcários ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.

	CAC. 1	CAC. 2	CAC. 3	CAC. 4	CAC. 5	CAC. 6
Mn (ppm)	5460	4020	5880	2380	4550	2420
Ba (ppm)	345	244	675	1495	223	132
Sr (ppm)	86	440	196	3273	306	152

Tabela 12 - Composição química centesimal de amostras de calcitas (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó –MA).

	CTA 1	CTA 2	CTA 3	CTA 4
CaO	56,11	55,95	56,12	55,97
CO <sub>2</sub> *	41,9	41,79	41,79	41,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	1,07	0,09	0,23
MgO	0,83	0,63	0,68	0,81
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,052	0,034	0,072
K <sub>2</sub> O	0,055	0,07	0,034	0,05
MnO	0,08	0,35	0,065	0,38
Soma (%)	99,265	99,912	98,813	99,312

\* Obtido por cálculo estequiométrico.

Tabela 13 - Composição química centesimal de amostras de gipsitas (análise de rocha total), ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó –MA).

	GIP 1	GIP 2	GIP 3
CaO	32,79	31,94	32,88
SO <sub>3</sub>	44,70	44,83	44,95
P.F.	20,6	20,35	20,68
SiO <sub>2</sub>	0,075	0,19	0,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	1,93	0,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,08	0,29
MgO	0,03	0,03	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,028	0,026	0,039
K <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,04
Soma (%)	99,303	99,396	99,699

Tabela 14 - Resultados de elementos traços (ppm) em amostras de gipsita ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó-MA).

	GIP 1	GIP 2	GIP 3
Ba (ppm)	<20	43	39
Sr (ppm)	544	2782	3336

Os elementos Ba e Sr são constituintes de carbonatos e sulfatos, como barita ( $\text{BaSO}_4$ ), celestita ( $\text{SrSO}_4$ ), além de outros. Apesar de não terem aparecido evidências desses minerais nos difratogramas de raios-X e espectrogramas de infravermelho, o acentuado enriquecimento do Sr nas amostras GIP 2 e GIP 3 (2800 a 3300 ppm, que significa percentuais de 0,28% a 0,33%), pode estar relacionado às pequenas frações de minerais como a celestita, que ocorre disseminada nos calcários e arenitos ou associadas à calcita, gipsita, dolomita, halita e fluorita segundo KLEIN & HURLBUT (1995).

#### 4.2.1.2 - Análises difratométricas de raios-X

A interpretação da difração de raios-X foi feita com base em difratogramas de lâminas normais (fração grosseira) e de lâminas orientadas (lâminas normais de frações mais finas), lâminas glicoladas (tratadas com etileno-glicol) e lâminas aquecidas em forno mufla a  $510^\circ\text{C}$  por 2 horas, para a identificação mais precisa dos minerais de argila nas amostras de folhelhos e calcários (ver técnica de separação do material argiloso e de preparo de lâminas em anexo C).

As Tabelas 15, 16, 17 e 18 reúnem os principais valores de  $d(A^\circ)$  dos minerais identificados nas amostras de folhelhos, calcários, calcita e gipsita, comparando com as principais reflexões basais citadas na literatura para os referidos minerais. Os valores de  $d(A^\circ)$  para os minerais de argila são correspondentes aos três tipos de tratamento (placas naturais, glicoladas e aquecidas). As Figuras 17 a 23 representam difratogramas de amostras de folhelho, calcário, gipsita e calcita. Os difratogramas restantes para as amostras de folhelho (15), calcário (9) e calcita (2) estão no anexo D.

Tabela 15 – Valores numéricos das reflexões basais  $d(A^\circ)$  para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de calcita.

MINERAIS	REFLEXÕES BASAIS OBSERVADAS $d(A^\circ)$	REFLEXÕES BASAIS CITADAS NA LITERATURA $d(A^\circ)^*$
CALCITA $\text{CaCO}_3$	3,04; 2,28; 2,10; 2,09; 1,91; 1,88; 1,87	3,04; 2,29; 2,10; 1,91; 1,87
MAGNESITA $\text{MgCO}_3$	2,85	2,74; 2,50; 2,10; 1,93; 1,70
ANIDRITA $\text{CaSO}_4$	2,50; 2,49; 1,93	3,50; 2,85; 2,33; 2,08; 1,87

\* Fonte: KLEIN, C. ; CORNELIUS, JR.; HURLBUT, S. 1989. *Manual of mineralogy*. New York. John Wiley & Sons. 681 p.

Tabela 16 – Valores numéricos das reflexões basais  $d(A^\circ)$  para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de gipsita.

MINERAIS	REFLEXÕES BASAIS OBSERVADAS $d(A^\circ)$	REFLEXÕES BASAIS CITADAS NA LITERATURA $d(A^\circ)^*$
GIPSITA $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,62; 7,55; 4,29; 4,28; 4,27; 3,07; 3,06; 2,88; 2,69; 2,68	7,56; 4,27; 3,06; 2,87; 2,68
CALCITA $\text{CaCO}_3$	2,48; 2,28; 2,08; 1,60; 1,52	3,04; 2,29; 2,10; 1,91; 1,87
QUARTZO $\text{SiO}_2$	3,35; 2,45; 2,41; 2,40	4,26; 3,34; 1,82; 1,54; 1,08
ANKERITA $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	1,82; 2,02; 1,55	2,88; 2,19; 2,01; 1,80; 1,78
BASSANITA $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	6,03; 3,50; 3,01; 3,00; 2,14; 2,12; 1,85; 1,84	6,00; 3,46; 3,00; 2,80; 2,13; 1,84

\* Fonte: KLEIN, C. ; CORNELIUS, JR.; HURLBUT, S. 1989. *Manual of mineralogy*. New York. John Wiley & Sons. 681 p.

Tabela 17 – Valores numéricos das reflexões basais  $d(A^\circ)$  para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de folhelhos.

MINERAIS	REFLEXÕES BASAIS OBSERVADAS $d(A^\circ)$	REFLEXÕES BASAIS CITADAS NA LITERATURA $d(A^\circ)^*$
CAULINITA $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	7,19; 7,17; 7,16; 7,14; 7,11; 7,10; 3,59; 3,58; 3,57; 3,56; 2,35; 1,49	7,17; 7,10; 3,58; 2,33; 1,49
MONTMORILONITA (Mt-Al, Mt-Mg, Mt-Fe)**	17,00; 16,80; 16,78; 15,39; 15,17; 10,01; 8,47; 5,58; 4,98; 4,26; 4,25; 4,16; 3,35; 3,34; 3,03	17,00; 15,40; 15,00; 10,00; 8,50; 5,70; 5,10; 5,00; 4,47; 4,20; 3,40; 3,34; 3,30; 3,05
QUARTZO $SiO_2$	4,26; 4,25; 2,45; 2,28; 2,23; 1,97; 1,82; 1,81	4,26; 3,34; 1,82; 1,54; 1,08
ILITA $KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$	10,01; 10,00; 9,90; 5,02; 5,00; 4,99; 4,98; 3,34; 3,03; 2,56;	10,00; 5,00; 3,30; 2,50
CALCITA $CaCO_3$	2,29; 2,28; 1,91; 1,88	3,04; 2,29; 2,10; 1,91; 1,87
DOLOMITA/ANKERITA $CaMg(CO_3)_2/CaFe(CO_3)_2$	2,00; 1,81; 1,80; 1,79	2,88; 2,19; 2,01; 1,80; 1,78
CLORITA (Cl-Al, Cl-Mg, Cl-Fe)***	14,46; 13,75; 6,90; 4,86; 4,80; 4,79; 4,26; 3,51; 2,86	14,00; 7,00; 4,70; 3,54; 2,83; 2,53; 2,00; 1,56; 1,53
SIDERITA $FeCO_3$	2,79; 2,13; 2,12; 1,97; 1,73	3,59; 2,79; 2,13; 1,96; 1,73;
BARITA $BaSO_4$	3,10; 3,09; 2,99	3,90; 3,44; 3,32; 3,10; 2,12
MAGNESITA $MgCO_3$	2,50; 2,49; 1,71	2,74; 2,50; 2,10; 1,93; 1,70
MUSCOVITA $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	9,98; 9,96; 9,95; 9,94	9,95; 3,37; 2,55; 2,49; 2,33

\* Fonte: KLEIN, C. ; CORNELIUS, JR.; HURLBUT, S. 1989. *Manual of mineralogy*. New York. John Wiley & Sons. 681 p.

OBS: \*\* Mt-Al  $\cong Al_8(Si_4O_{10})(OH)_{10}.12H_2O$   
Mt-Mg  $\cong Mg_8(Si_4O_{10})(OH)_{10}.12H_2O$   
Mt-Fe  $\cong Fe_8(Si_4O_{10})(OH)_{10}.12H_2O$

\*\*\* Cl-Al  $\cong Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$   
Cl-Mg  $\cong Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$   
Cl-Fe  $\cong Fe_6(Si_4O_{10})(OH)_8$

Tabela 18 – Valores numéricos das reflexões basais  $d(A^\circ)$  para os principais minerais identificados nos difratogramas das amostras de calcários.

MINERAIS	REFLEXÕES BASAIS OBSERVADAS $d(A^\circ)$	REFLEXÕES BASAIS CITADAS NA LITERATURA $d(A^\circ)^*$
CALCITA $CaCO_3$	3,04; 3,03; 2,28; 2,10; 1,91; 1,87	3,04; 2,29; 2,10; 1,91; 1,87
DOLOMITA/ANKERITA $CaMg(CO_3)_2/CaFe(CO_3)_2$	2,90; 2,20; 2,02; 1,82; 1,81; 1,79	2,88; 2,19; 2,01; 1,80; 1,78
QUARTZO $SiO_2$	4,26; 3,34; 2,45; 2,13; 1,81; 1,67;	4,26; 3,34; 1,82; 1,54; 1,08
SIDERITA $FeCO_3$	2,79; 2,13	3,59; 2,79; 2,13; 1,96; 1,73;
CAULINITA $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	7,21; 7,18; 7,15; 7,12; 2,34;	7,17; 7,10; 3,58; 2,33; 1,49
MONTMORILONITA (Mt-Al, Mt-Mg, Mt-Fe)**	15,50; 15,10; 9,99; 8,52; 5,60; 5,02; 4,26; 3,34; 3,03	17,00; 15,40; 15,00; 10,00; 8,50; 5,70; 5,10; 5,00; 4,47; 4,20; 3,40; 3,34; 3,30; 3,05
ILITA $KAl_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	10,01; 9,99; 5,01; 4,90; 3,34; 2,58;	10,00; 5,00; 3,30; 2,50
MAGNESITA $MgCO_3$	2,50; 2,49; 2,09; 1,71	2,74; 2,50; 2,10; 1,93; 1,70
STRONCIANITA $SrCO_3$	2,42; 2,02; 1,87; 1,79	3,47; 2,42; 2,02; 1,87; 1,79
WITHERITA $BaCO_3$	3,72	3,72; 2,63; 2,14; 2,03; 1,94
ANIDRITA $CaSO_4$	2,85	3,50; 2,85; 2,33; 2,08; 1,87

\* Fonte: KLEIN, C. ; CORNELIUS, JR.; HURLBUT, S. 1989. *Manual of mineralogy*. New York. John Wiley & Sons. 681 p.

OBS: \*\* Mt-Al  $\cong Al_8(Si_4O_{10})(OH)_{10} \cdot 12H_2O$   
 Mt-Mg  $\cong Mg_8(Si_4O_{10})(OH)_{10} \cdot 12H_2O$   
 Mt-Fe  $\cong Fe_8(Si_4O_{10})(OH)_{10} \cdot 12H_2O$

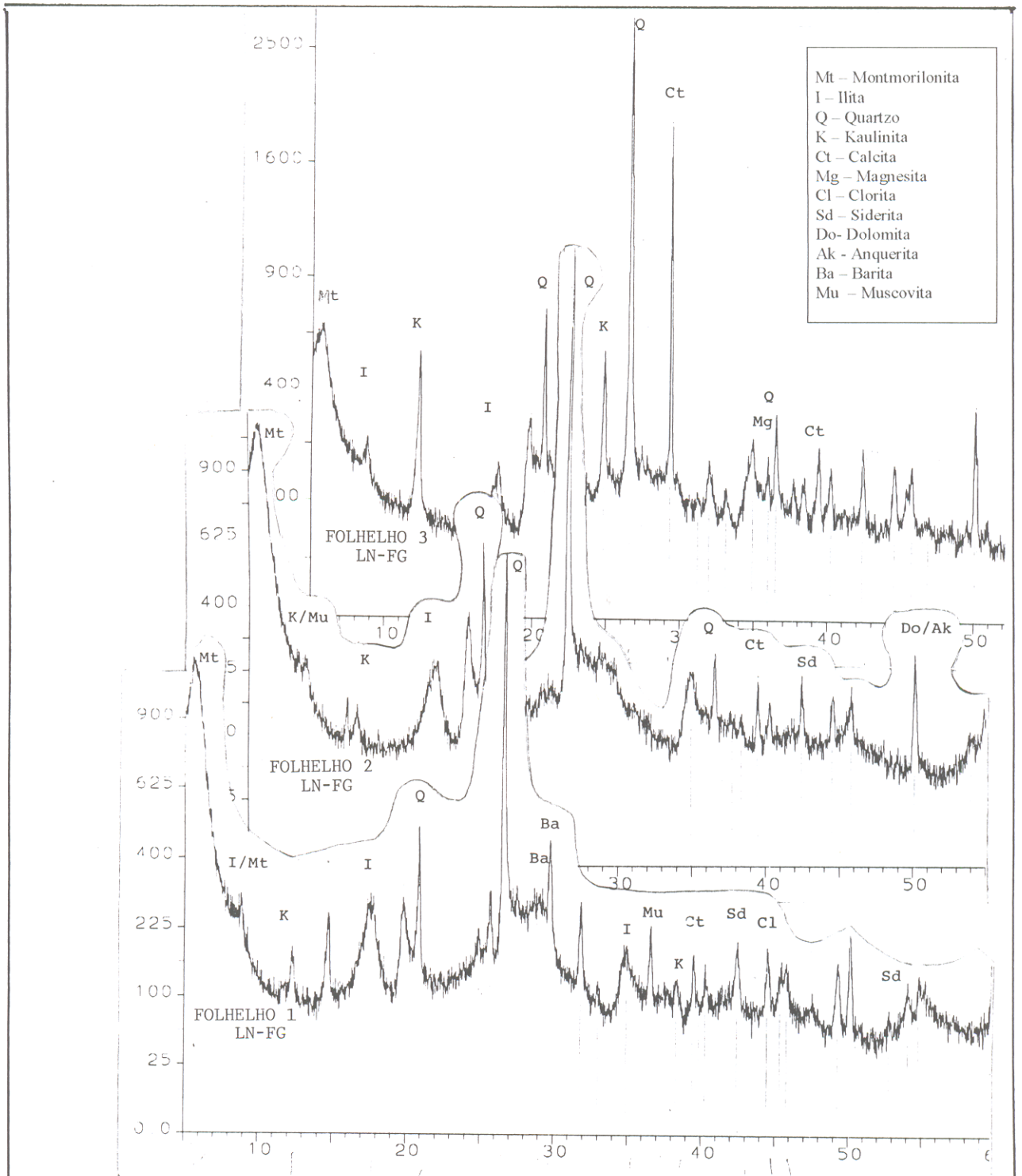
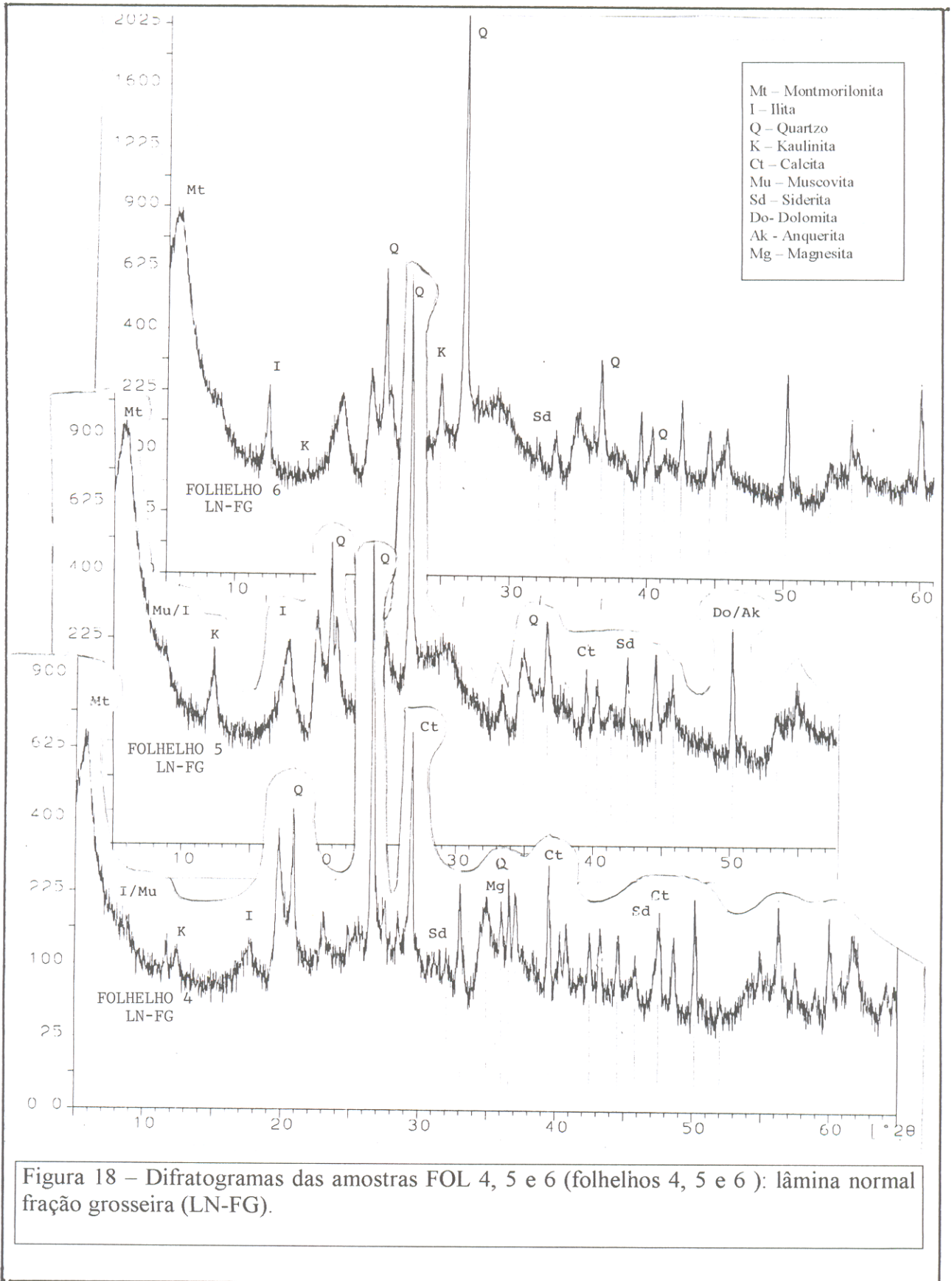


Figura 17 – Difratoigramas das amostras FOL 1, 2 e 3 (folhelhos 1, 2 e 3): lâmina normal fração grosseira (LN-FG).



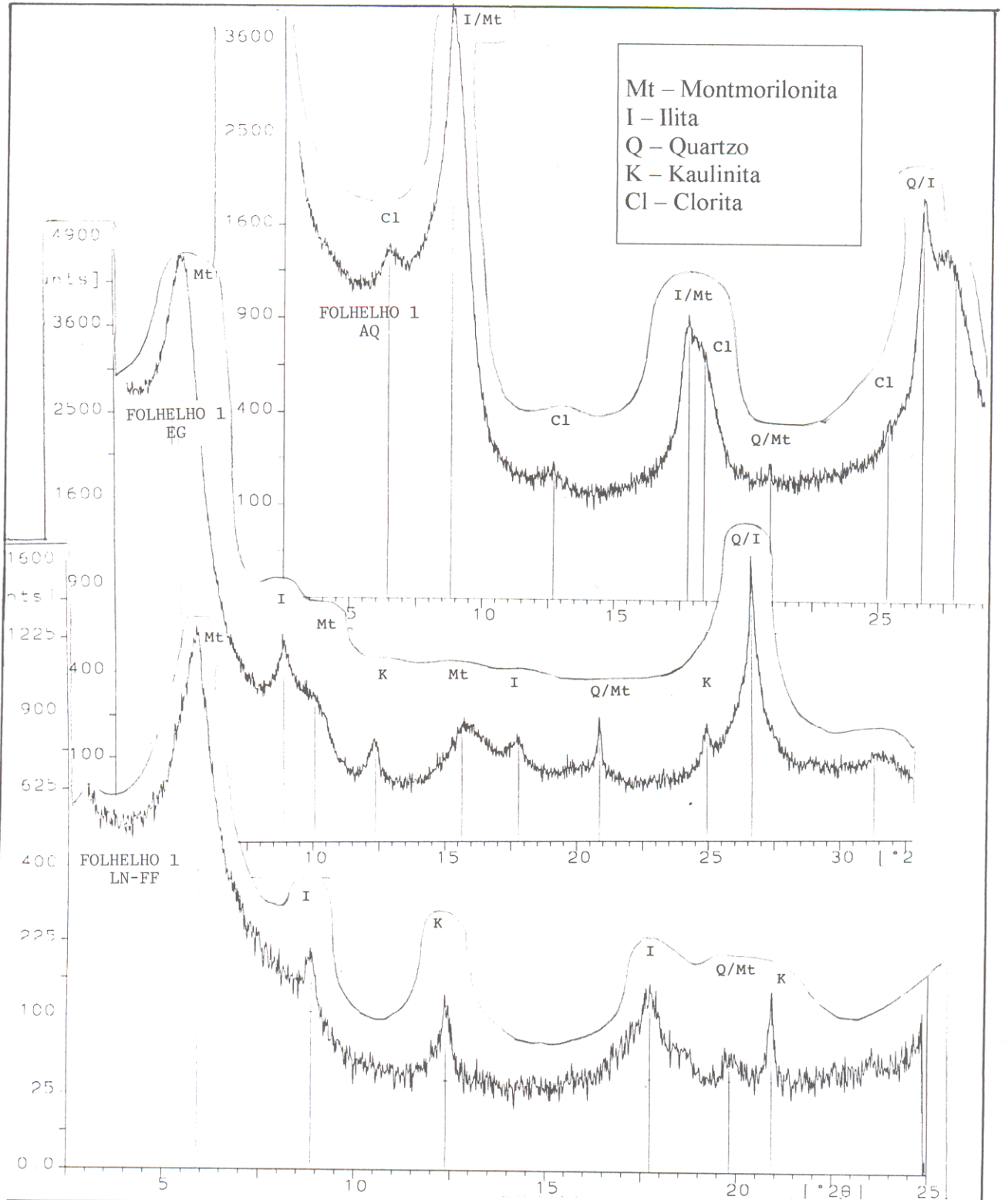


Figura 19 – Difractogramas da amostra FOL 1 (folhelho 1) em 3 tipos de lâminas: lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

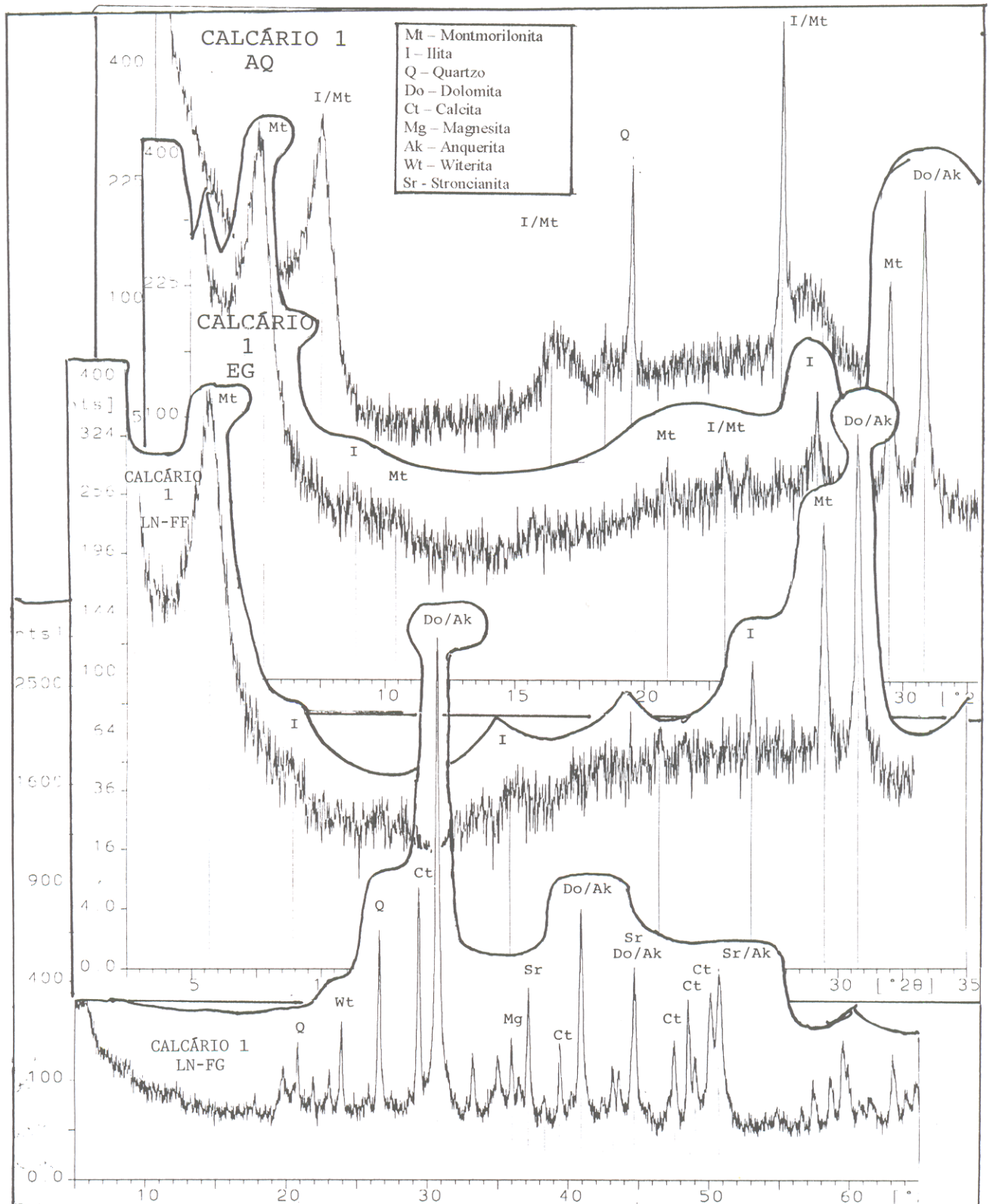


Figura 20 – Difratogramas da amostra CAC 1 (calcário 1) em 4 tipos de lâminas: lâmina normal fração grosseira (LN-FG), lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

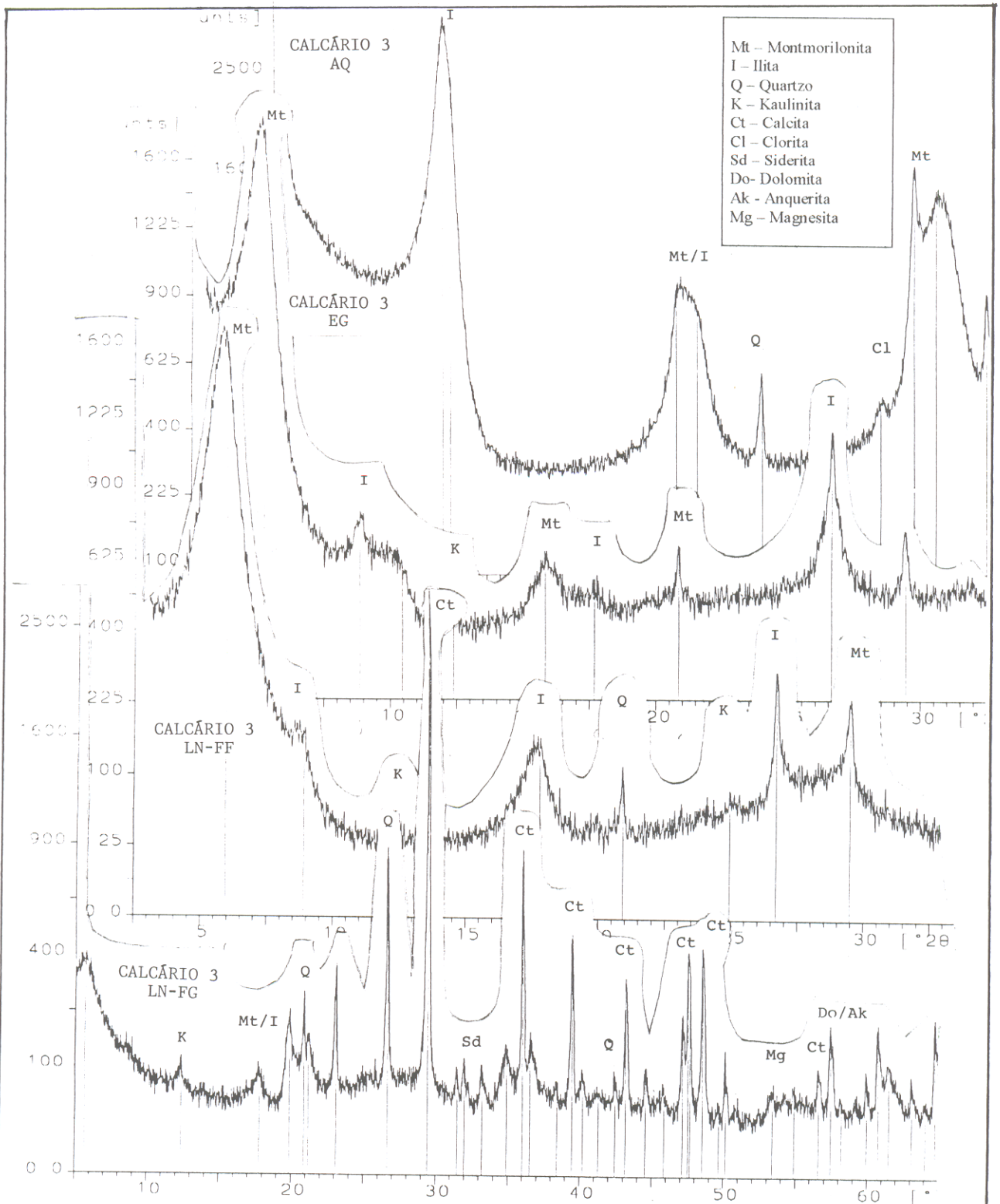


Figura 21- Difratogramas da amostra CAC 3 (calcário 3) em 4 tipos de lâminas: lâmina normal fração grosseira (LN-FG), lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

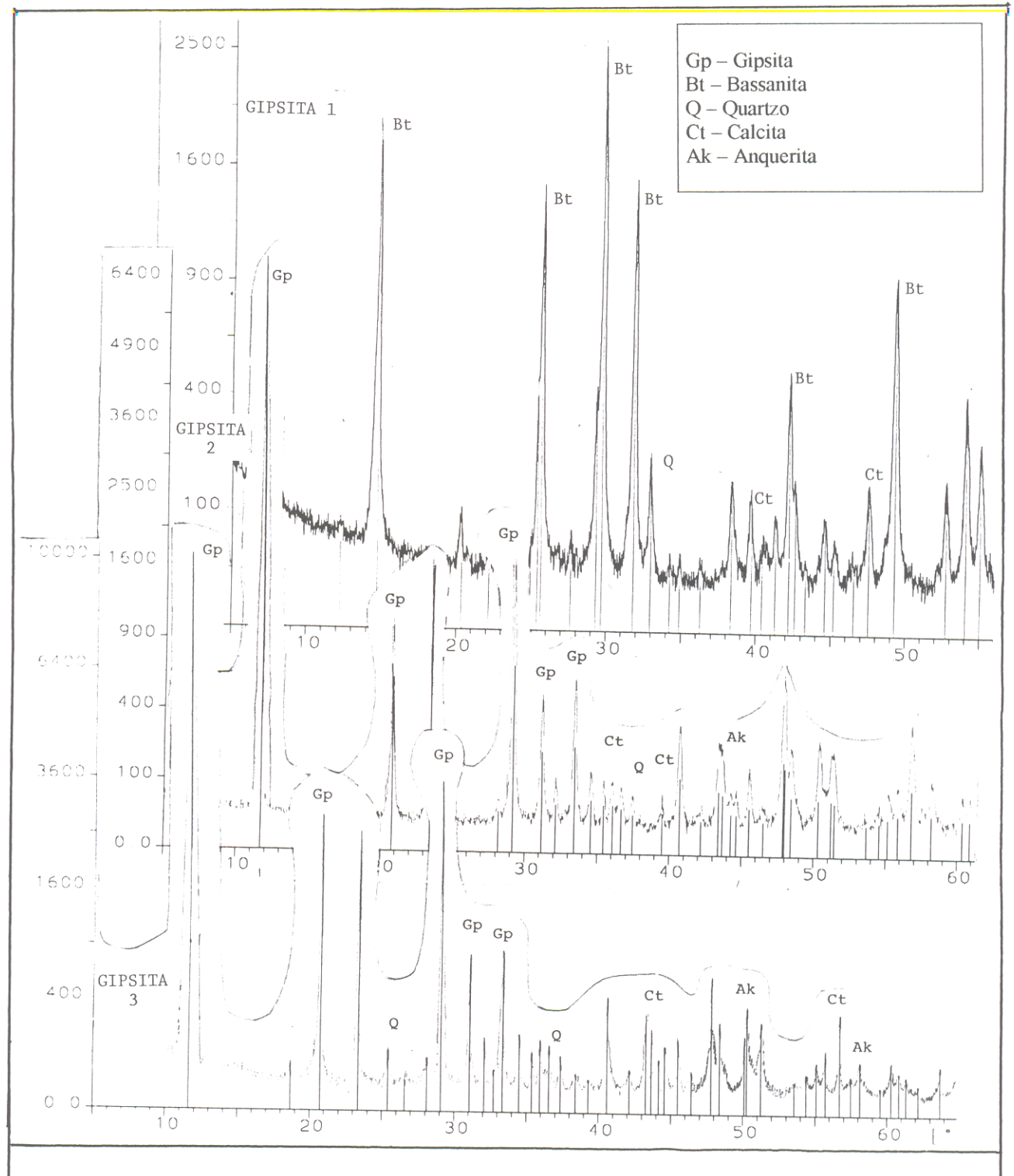


Figura 22 – Difractogramas das amostras GIP 1, GIP 2 e GIP 3 (gipsitas 1, -2 e 3: lâmina normal fração grosseira (LN-FG)).

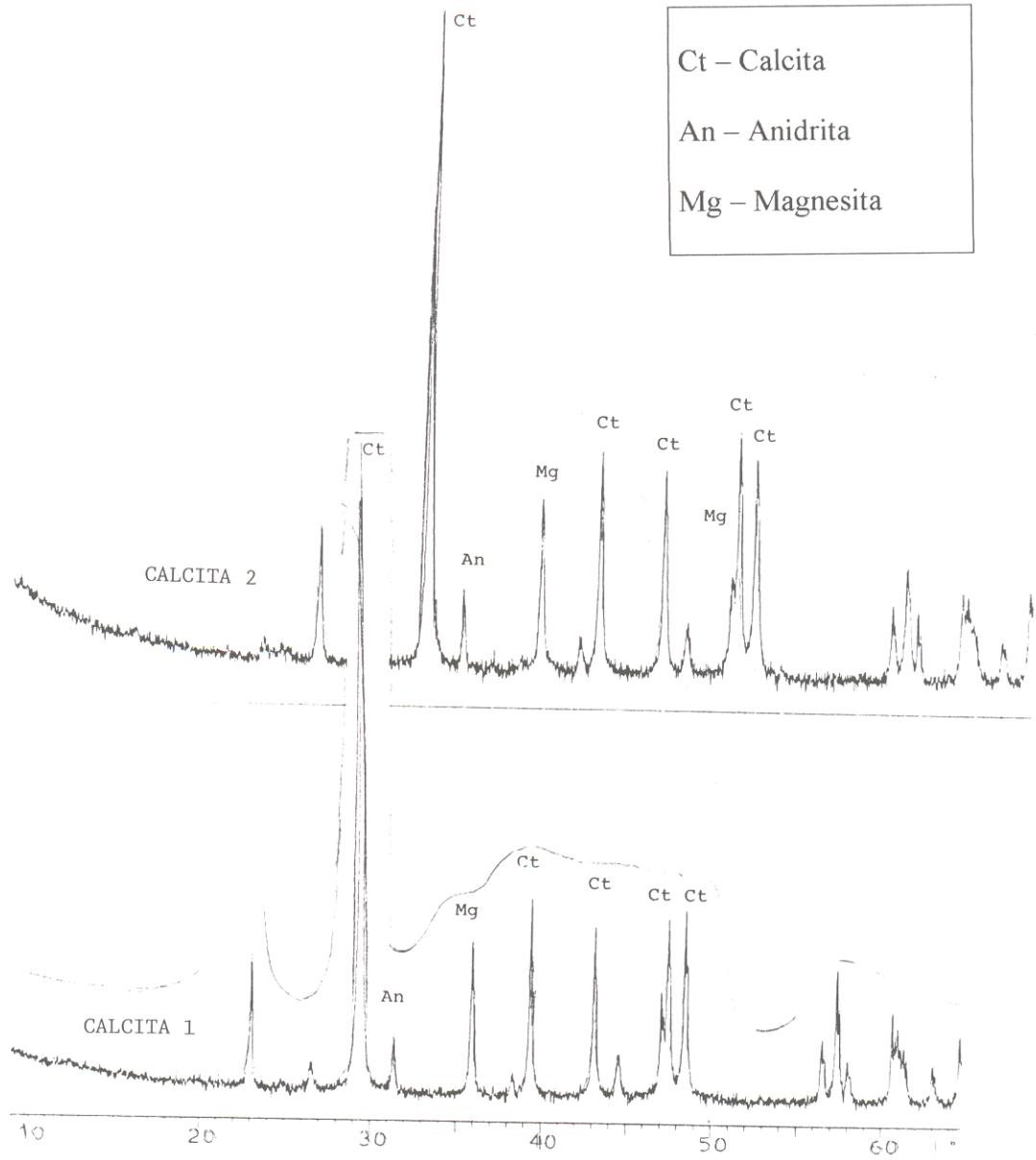


Figura 23 – Difractogramas das amostras CTA 1 e CTA 2 (calcitas 1 e 2): lâmina normal fração grosseira (LN-FG).

## 4.2.1.3 – Cálculo estequiométrico

O uso do cálculo estequiométrico convencional pressupõe a existência de formulação mais aceita para a espécie química (mineral), bem como disponibilidade de resultados analíticos expressos segundo determinado constituinte. Tais cálculos somente são possíveis para os casos em que existam interrelações numéricas entre constituintes químicos como por exemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e composição química definida (fórmula química do mineral). Os percentuais mineralógicos apresentados nas Tabelas 19 e 20 foram calculados por estequiometria a partir dos resultados obtidos com a difração de raios-X e análise química.

Tabela 19 - Composição mineralógica centesimal\* de amostras de calcários e minerais associados, ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó – MA).

	CAC. 1	CAC. 2	CAC. 3	CAC. 4	CAC. 5	CAC. 6
Calcita	62,74	81,00	68,97	63,16	79,21	76,45
Dolomita	20,51	5,80	12,19	10,67	6,85	12,97
Siderita	3,62	2,13	2,14	2,51	1,56	1,11
Caulinita/montmorillonita**	10,42	5,90	6,27	4,85	5,28	4,80
Quartzo	1,92	5,42	3,87	5,30	3,18	3,46
Gipsita	0,30	0,26	5,13	11,72	0,38	0,34
Soma (%)	99,51	100,51	98,57	98,21	96,46	99,13

\* Composição centesimal obtida por cálculo estequiométrico

\*\* Expresso como caulinita

Tabela 20 - Composição mineralógica centesimal\* de amostras de folhelhos e minerais associados, ocorrentes na Formação Codó – área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial (Codó – MA).

	FOL. 1	FOL. 2	FOL. 3	FOL. 4	FOL. 5	FOL. 6
Caulinita/montmorillonita**	34,27	34,65	38,52	31,54	45,55	33,36
Quartzo	30,92	37,32	39,42	29,90	35,85	45,77
Siderita	4,71	5,36	6,67	9,05	10,64	9,83
Calcita	1,36	-	1,93	-	-	-
Dolomita	8,42	10,67	10,58	16,37	11,41	11,45
Gipsita	2,15	1,98	0,09	2,15	0,15	0,03
Soma (%)	81,83	89,98	97,21	89,01	103,6	100,44

\* Composição centesimal obtida por cálculo estequiométrico

\*\* Expresso como caulinita

Embora a composição química possa ser determinada com relativa facilidade, a constituição mineralógica é, às vezes, mais difícil de ser estabelecida com precisão. Sob o microscópio, segundo SUGUIO (1980), podem ser identificados somente as partículas de diâmetro superior a cerca de 0,01 mm.

A fração mais grosseira das rochas lutáceas comuns é mais rica em quartzo e feldspato, e, na fração fina, predominam os minerais de argila. Acredita-se que mais de 50% dos minerais em rochas sedimentares são constituídos por minerais de argila. (SUGUIO, 1980).

A tabela abaixo apresenta a composição química média de folhelhos partindo de duas fontes, onde se observa que cerca de um terço é constituído de quartzo, um terço de minerais de argila e um terço de mistura de vários outros minerais como carbonatos, óxidos de ferro, etc.

Tabela 21. Composição mineralógica média calculada de folhelhos, de PETTIJOHN, 1957, apresentada por SUGUIO, 1980.

COMPONENTES		COMPOSIÇÃO MÉDIA DE FOLHELHOS (%)			
		LEITH & MEAD (1915)		CLARKE (1924)	
		Subtotal		Subtotal	
Q u a r t z o		32	32	22,3	22,3
Minerais de Argila	Caulinita	10		25,0	
	Sericita/Paragonita	18		-	
	Clorita/Serpentina	6	34	-	25,0
Outros Minerais	Limonita,Hematita e Pirita	5		5,6	
	Calcita e Dolomita	8		5,7	
	Feldspatos	18		30,0	
	Titanita e Rutilo	1		-	
	Matéria Orgânica	1		-	
	Outros Minerais	-	33	11,4	52,7
S O M A (%)			99		100

Estabelecendo-ser uma comparação entre as duas fontes (Tabela 21), conclui-se que os folhelhos ali estudados tiveram origem bem distintas, dadas as acentuadas diferenças de percentuais entre os três grupos (quartzo, minerais de argila e outros minerais).

Na amostragem dos folhelhos estudados neste trabalho (Tabela 20), ocorrentes na Formação Codó, os teores de quartzo se apresentaram inferiores a 22%; os minerais de argila ultrapassaram os 50%. Estes teores estão dentro das médias, observadas em literaturas anteriores, como por exemplo as citadas por SUGUIO (1980), quando estudou a composição química dessas rochas a partir de outros autores; e uma mistura de vários outros minerais ficam na faixa de 31 %. Os folhelhos em estudo são portanto constituídos majoritariamente de minerais de argila, seguido de um percentual expressivo da mistura de vários outros minerais e de um percentual menor de quartzo, perfazendo menos de um terço do total da rocha.

A composição mineralógica dos calcários estudados, ficou assim constituída: calcita e dolomita são os minerais principais, perfazendo uma média de 85%, minerais de argila, apenas 6%; quartzo – 4% e os outros 5% restantes, constituídos de siderita e outros minerais.

No anexo D, estão apresentados os cálculos efetuados para a determinação dos teores de minerais presentes nas amostras. Esses valores representam uma aproximação do real, uma vez que se observa a inserção de um mesmo elemento ou outra espécie química em mais de um tipo de mineral.

#### 4.2.1.4. Análises espectrométricas de infravermelho

Todas as amostras sólidas selecionadas para análises de difração de raios-X foram submetidas a análises de absorção no infravermelho. Na identificação de um composto, deve ser lembrado que apesar do espectro no infravermelho ser característico da molécula como um todo, alguns grupamentos químicos dão origem a bandas que ocorrem com certa frequência. A identificação no I.V. é feita principalmente pelo estudo destas bandas características de grupamentos de átomos.

Visando a um melhor entendimento na interpretação dos espectros, adotou-se a seguinte disposição: os números representam em que região do infravermelho (faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) aquele determinado grupo foi absorvido; segue-se a caracterização do grupo e, entre parênteses,

está a abreviatura do mineral para o qual o grupamento molecular ou radical pertence. Ex: 3420 H-OH (Mt), significa que nessa região ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ), são encontrados grupamentos OH que são da água na montmorilonita. As Figuras enumeradas de 24 a 30 discriminam uma sequência de espectros de amostras de folhelhos, calcários, gipsita e calcita.

As interpretações dos espectros previamente conhecidos pelo tipo de rocha ou mineral, foram aperfeiçoadas a partir de espectros padrões, registrados na literatura para efeito de comparação (VAN DER MAREL & BEUTELSPACHER, 1976), como por exemplo, montmorilonita de Atzacapozalco, de fórmula  $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entre outros como a caulinita e a illita.

Observou-se que em todos os espectros ocorreu uma certa fidelidade quanto a determinadas bandas, para todos os grupos de minerais e de rochas.

Nos folhelhos, as bandas relativas ao estiramento Si-O se apresentaram deslocadas em mais de uma região diferente. Na região  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ , como banda típica da caulinita (ver Tabela 17), na região às proximidades de  $800\text{ cm}^{-1}$  – banda típica do quartzo; às proximidades de  $520\text{ cm}^{-1}$  – banda típica da muscovita e ainda às proximidades de  $470\text{ cm}^{-1}$ , como banda típica tanto de quartzo quanto de montmorilonita. O mesmo acontece para outros estiramentos como Al—OH, Si-O-Si, Si-O-Al, H-OH. Os espectrogramas estão discriminando as regiões de vibração dos estiramentos possíveis, identificando ao lado o possível mineral presente.

#### 4.2.2 - Comportamento dos elementos maiores nos horizontes de folhelhos e calcários

A composição química de rocha total das amostras de folhelhos e calcários, foi mostrada nas Tabelas 8 e 10. Embora os resultados das concentrações desses elementos tenham se transformado em percentuais de seus respectivos óxidos, para uma análise geral da composição de cada tipo de rocha como um todo, os elementos se comportam diferentemente entre si. A presente discussão trata de avaliar a variação desses diferentes teores (em percentuais) com observação das médias já discutidas na literatura, e o comportamento desses elementos por tipo de rocha em diferentes profundidades nos 3 perfis. Essa discussão ainda permite estabelecer comentários acerca do que aconteceu durante o intemperismo químico com um estudo paralelo de interpretação dos resultados das análises desses mesmos elementos nas águas.

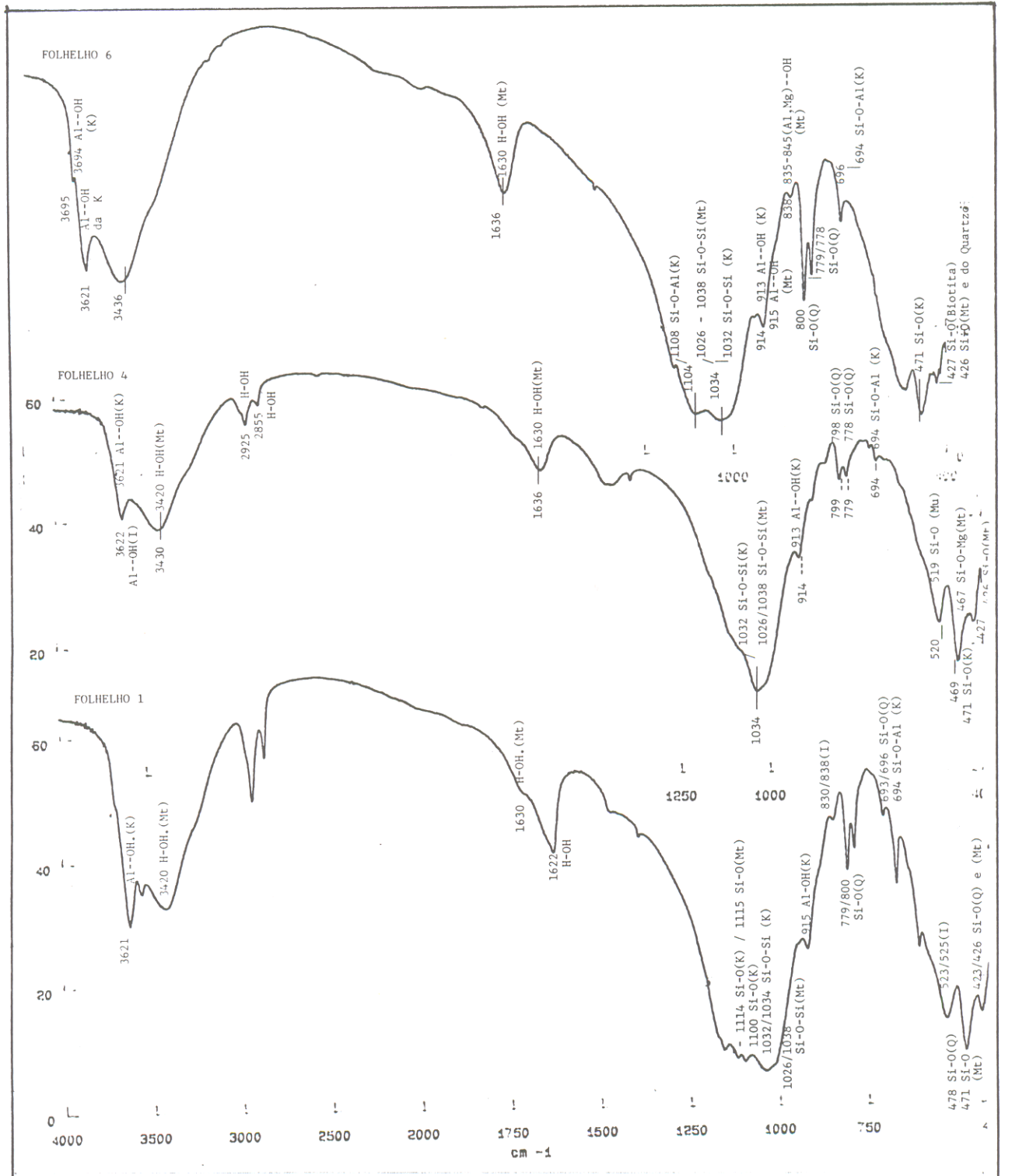


Figura 24 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras FOL 1, FOL 4 e FOL 6 (folhelhos 1, 4 e 6).



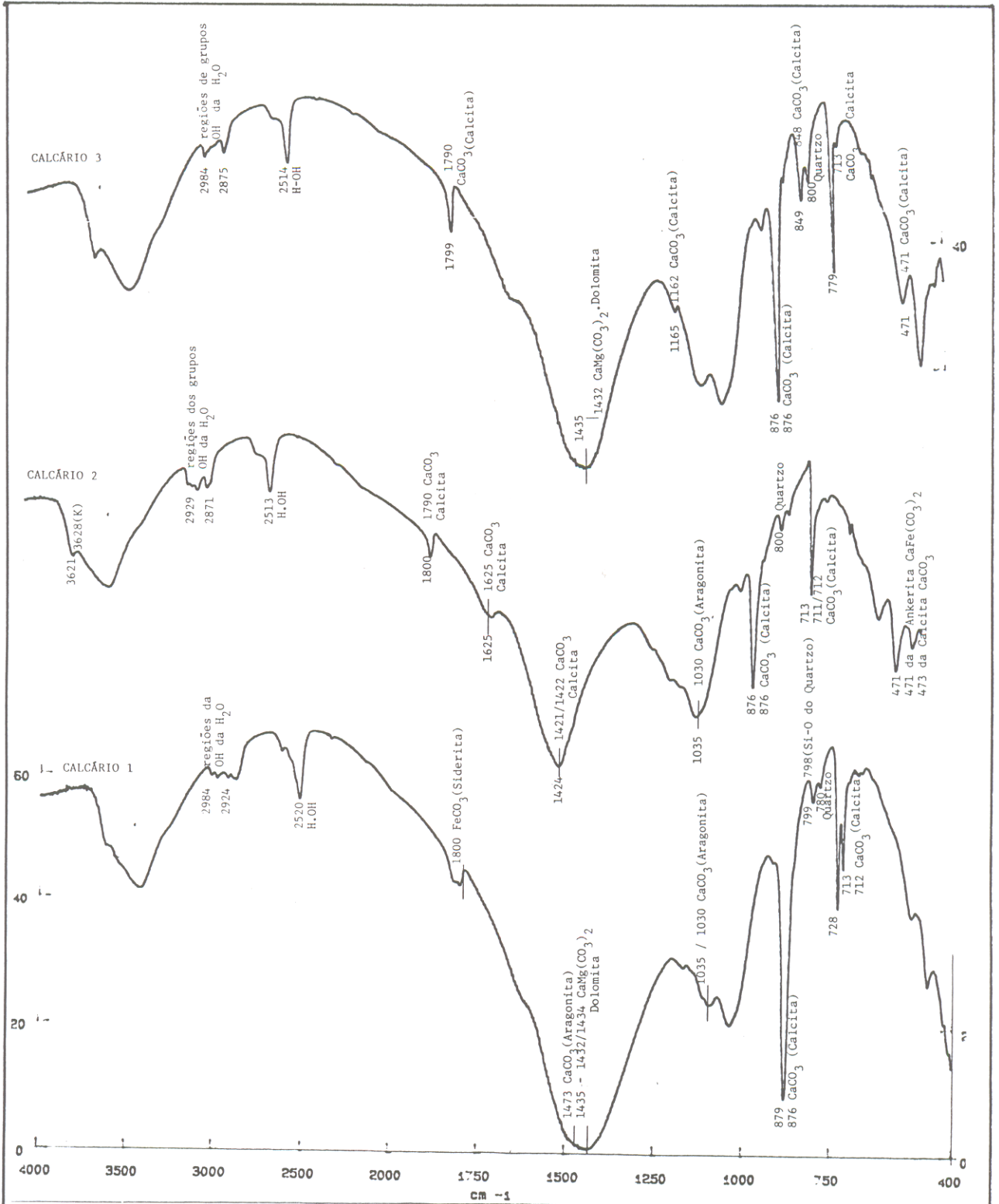
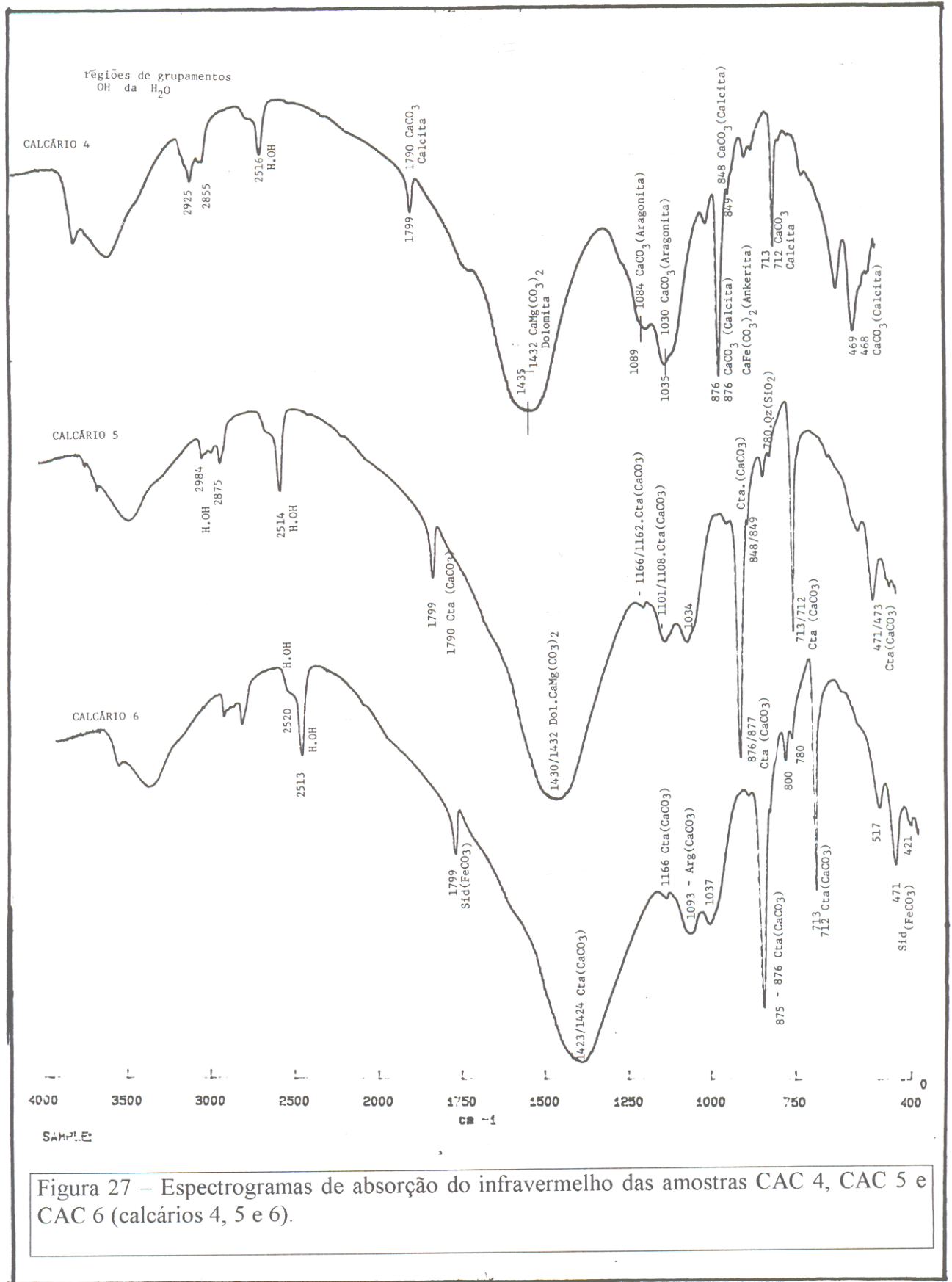


Figura 26 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CAC 1, CAC 2 e CAC 3 (calcários 1, 2 e 3).



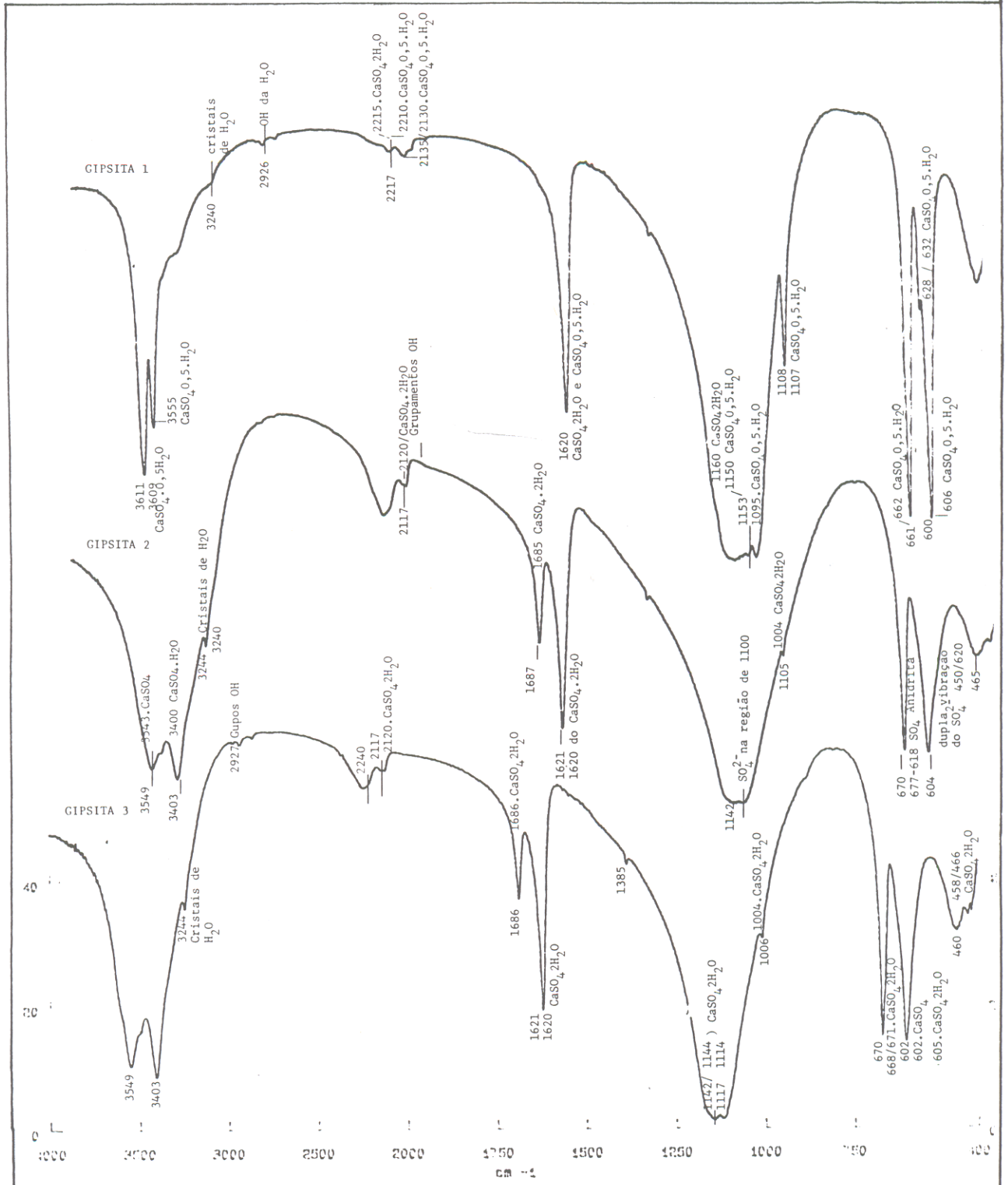


Figura 28 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras GIP 1, GIP 2 e GIP 3 (gipsita 1, 2 e 3).

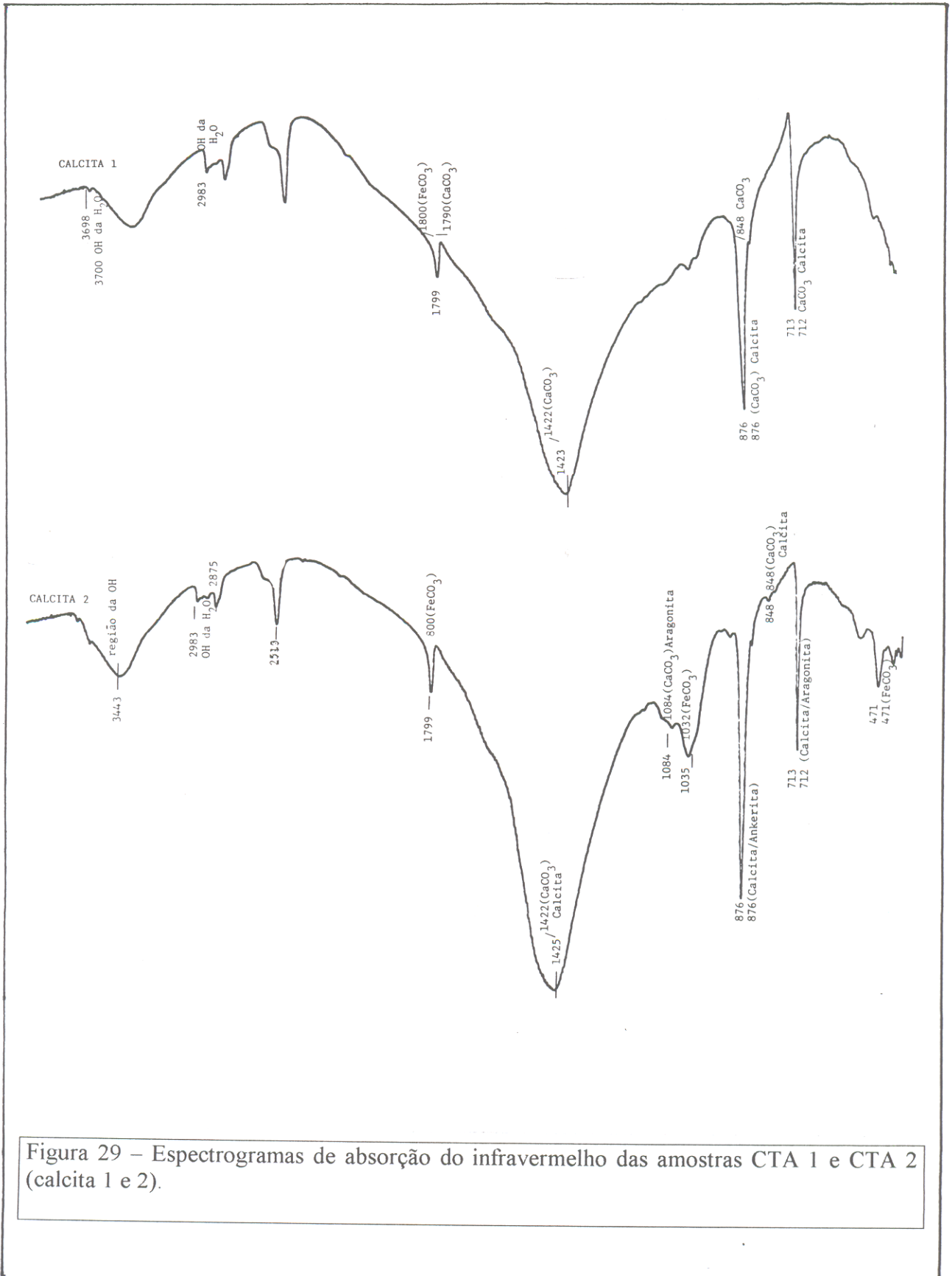


Figura 29 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CTA 1 e CTA 2 (calcita 1 e 2).

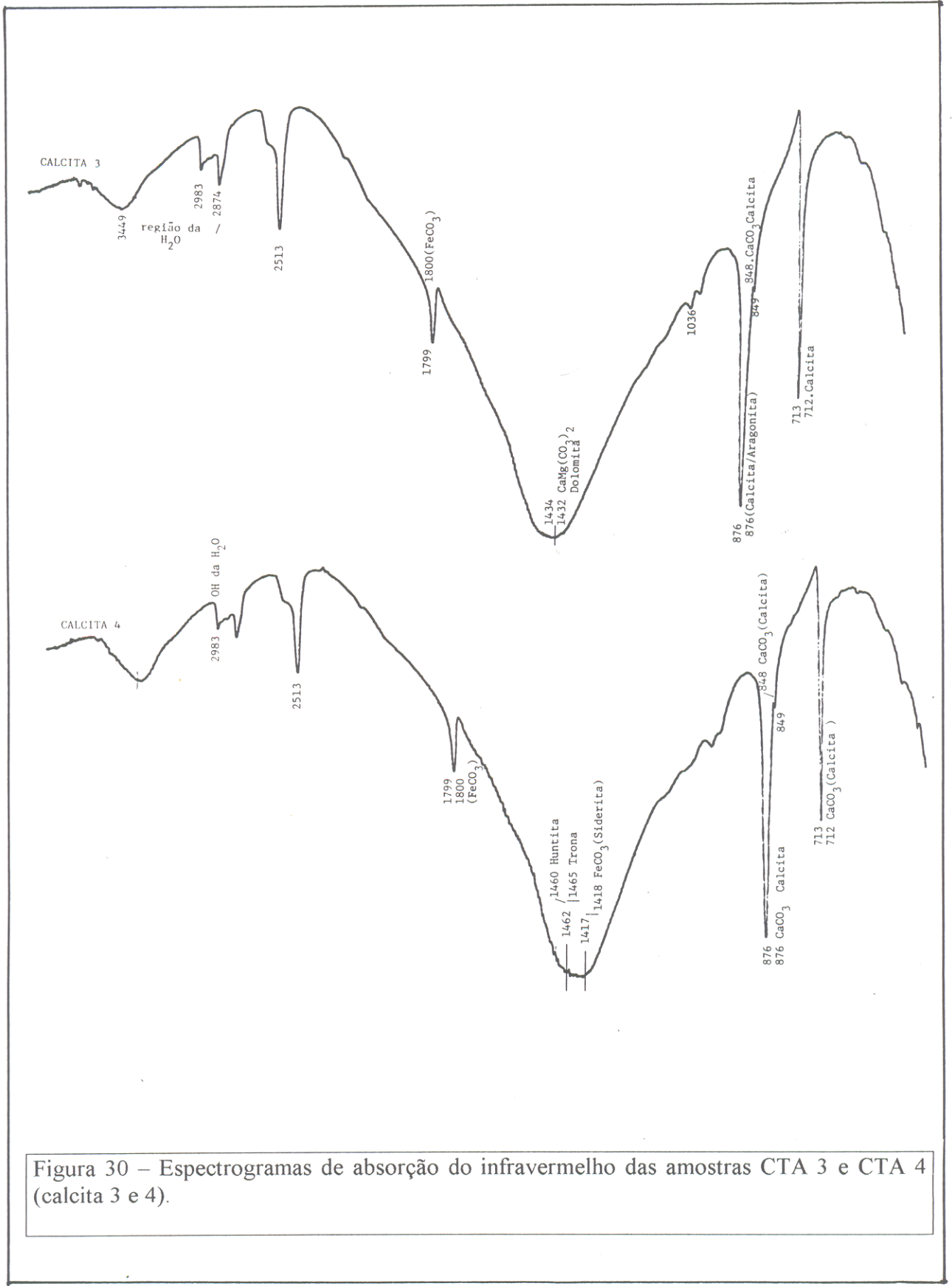


Figura 30 – Espectrogramas de absorção do infravermelho das amostras CTA 3 e CTA 4 (calcita 3 e 4).

#### a) Alumínio e Ferro

A média dos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos folhelhos é de 15,4% segundo KLEIN & HURLBUT (1995) e de 15,11% segundo FÖRSTNER (1984). Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos folhelhos estudados variou de 12,47 a 18,01%, com média em 14,36%. Quanto ao conteúdo de alumínio, são folhelhos comuns, pois os folhelhos aluminosos são aqueles cujo conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  excede a 22%, segundo SUGUIO (1980). Os teores de ferro como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nos folhelhos, em média de 5,32%, estão entre as duas médias citadas na literatura, ou seja 6,72% e 4,02%.

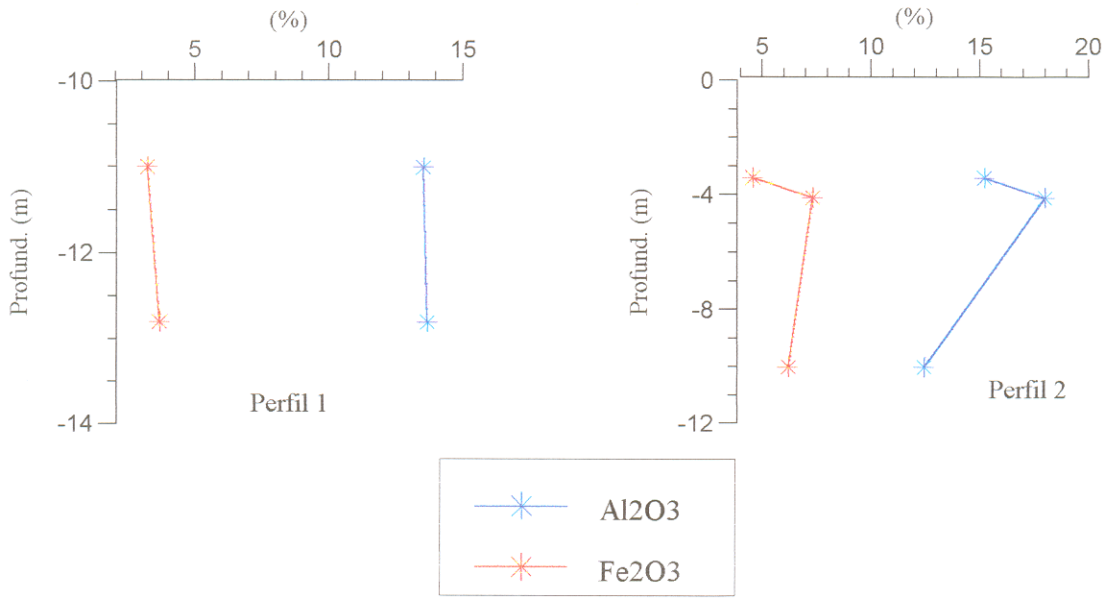
Os teores de alumínio nos folhelhos e nos calcários, quase sempre aumentaram de baixo para cima ao longo dos 2 perfis (Figura 31), o que significa que o alumínio quase não foi lixiviado durante o intemperismo. Não foram determinadas concentrações de alumínio nas amostras de águas devido a que a solubilidade do alumínio em águas na faixa do pH observado: média de 6,4 para as águas estudadas, é praticamente nula.

Os teores de ferro em função da profundidade, tanto nas amostras de folhelhos quanto nas de calcários, revelam um considerável acréscimo de  $\text{Fe}^{2+}$  em direção à superfície, mais acentuadamente nas amostras de folhelhos. Isto reflete principalmente a transformação do  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ . Como as concentrações de ferro nas águas subterrâneas analisadas foram muito pequenas, inferiores a 1 ppm, é mais favorável que tenha ocorrido a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  do que a lixiviação do elemento para fora do perfil.

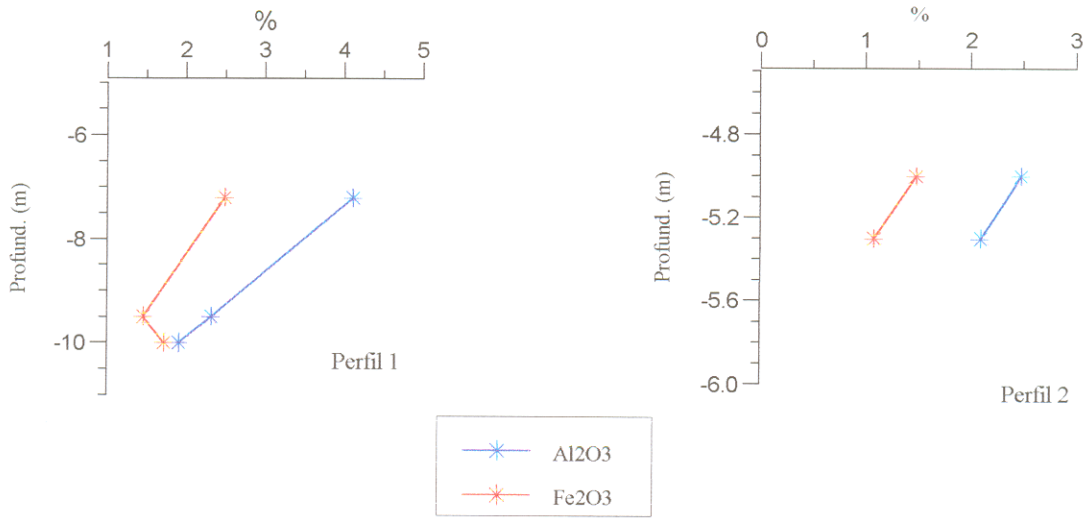
#### b) Cálcio e Magnésio

De acordo com GOLDSCHIMDT (1954), durante o intemperismo químico, o cálcio entra em solução como bicarbonato e o magnésio na forma de  $\text{MgCl}_2$  ou  $\text{MgSO}_4$ . Outra parte do magnésio é transportado mecanicamente em partículas minerais finamente divididas e parcialmente associadas a minerais argilosos de magnésio.

Nas amostras de folhelhos e calcários estudadas, o magnésio teve comportamento alternado, ora aumentando ora diminuindo com a profundidade (Figura 32). O cálcio teve esse mesmo comportamento nos calcários, entretanto nos folhelhos mostrou uma leve tendência em aumentar seus teores de cima para baixo nos perfis. De qualquer forma, o  $\text{Ca}^{2+}$  apesar de apresentar ligações iônicas fortes, é um dos elementos mais comuns nas águas naturais, devido a sua grande disponibilidade em rochas sedimentares.



(I)



(II)

Figura 31 – Concentrações em percentuais de alumínio e ferro vesus profundidade nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).

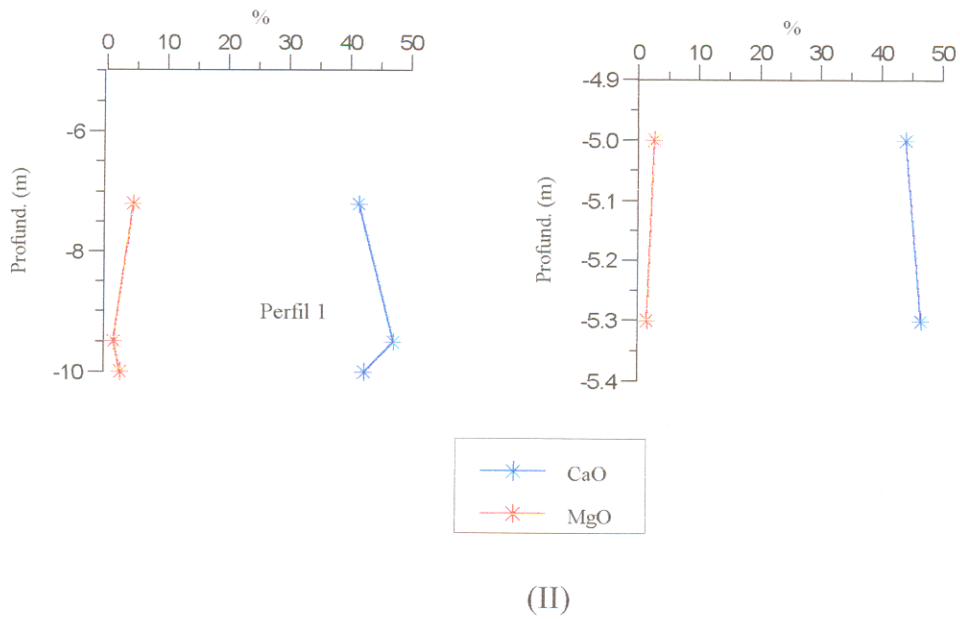
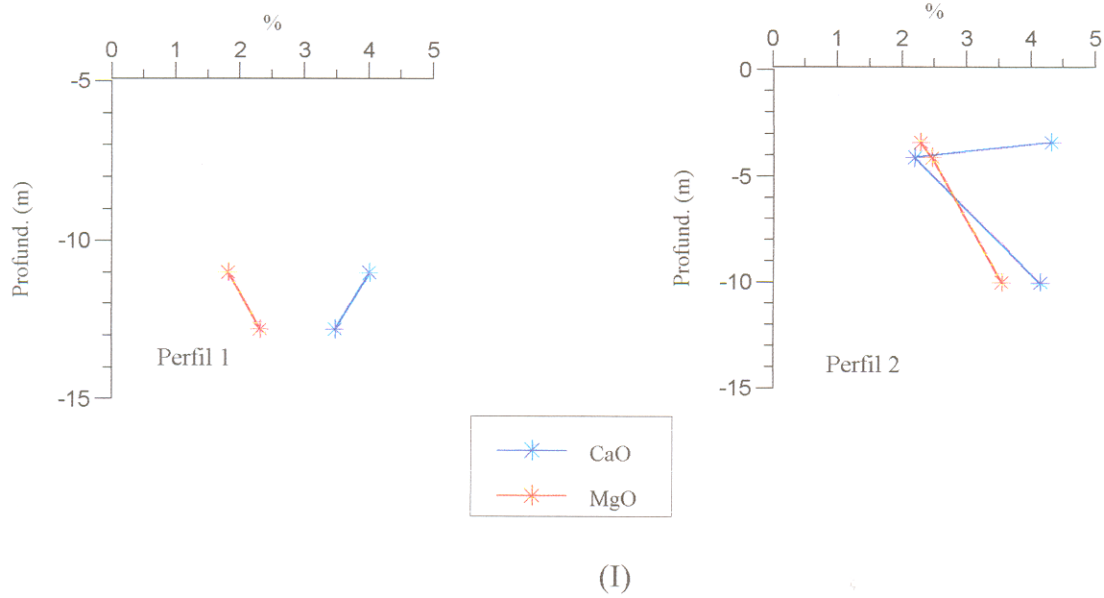


Figura 32 – Concentrações em percentuais de cálcio e magnésio versus profundidade, nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).

### c) Sódio e Potássio

Estes elementos são muito solúveis em água e, portanto, facilmente liberados em solução durante o intemperismo.

As análises químicas dos folhelhos tanto frescos como os mais intemperizados revelaram conteúdo de potássio ligeiramente superior aos de sódio (Figura 33). O mesmo acontece para os calcários, com exceção de duas amostras, onde o conteúdo de potássio foi levemente inferior ao conteúdo de sódio.

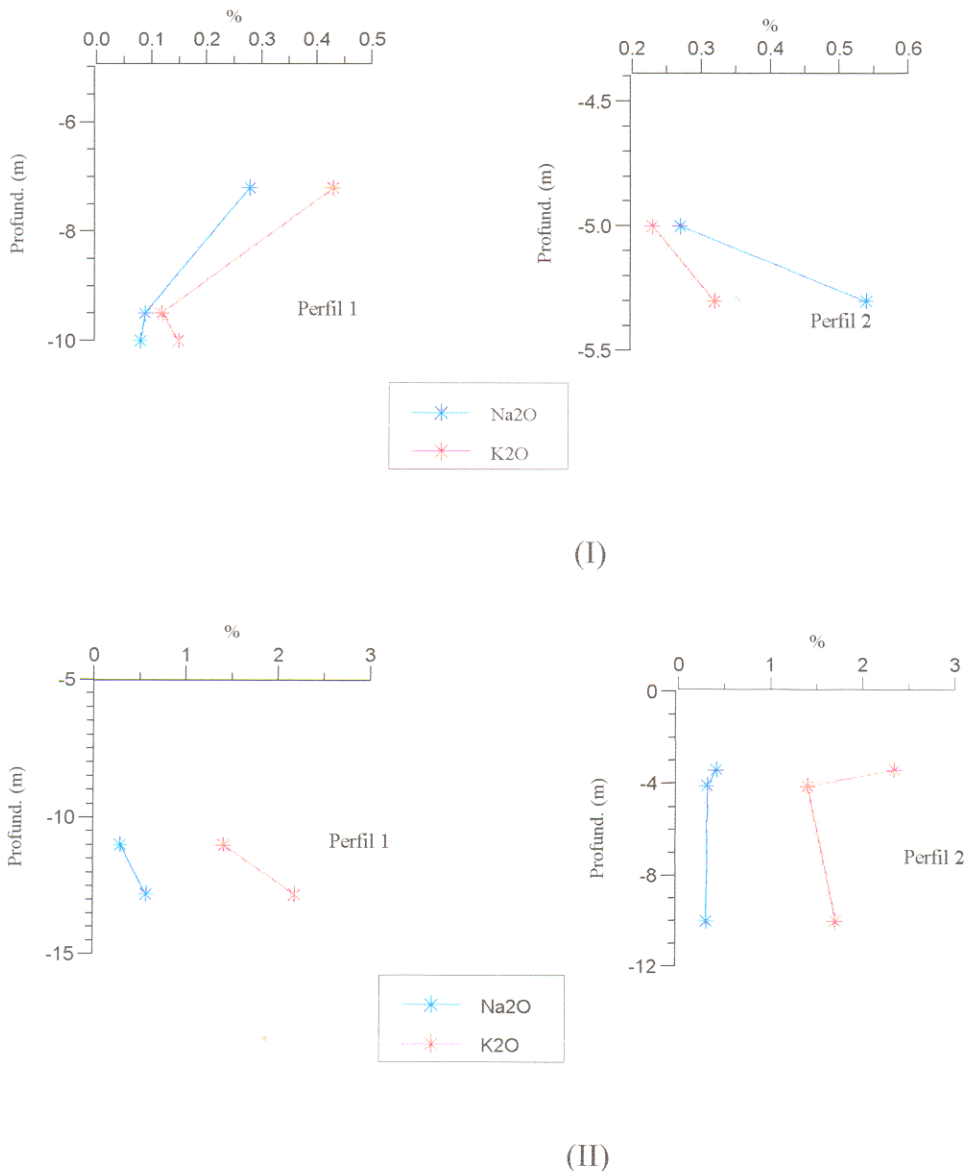


Figura 33 – Concentrações em percentuais de sódio e potássio versus profundidade, nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).

As rochas sedimentares apresentam um enriquecimento relativo de potássio por efeitos de adsorção e altas concentrações podem ser encontradas nos evaporitos, como silvita (KCl) e carnalita (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). As análises químicas desses elementos nas águas superficiais e subterrâneas estudadas mostraram que as concentrações de potássio são menores, o que significa que o potássio ficou retido na zona de intemperismo, formando parte da estrutura dos argilo-minerais. O mesmo acontece para os calcários, com exceção de duas amostras, onde o conteúdo de potássio foi levemente inferior ao conteúdo de sódio.

#### d) Fósforo, Titânio e Enxofre

O titânio é um elemento que na forma de seu principal óxido TiO<sub>2</sub> (anatásio ou rutilo) é um composto completamente insolúvel, posto que durante o intemperismo permanece por um longo período nos resistatos. Observou-se que esse elemento mostrou uma leve tendência em aumentar suas concentrações em direção ao topo dos perfis, tanto nos folhelhos como nos calcários.

O fósforo teve suas concentrações alternadas tanto nos calcários quanto nos folhelhos (Figura 34). Nas rochas sedimentares, é menos expressivo nos precipitados e evaporitos do que nos resistatos e hidrolisatos. Apesar de ser um elemento geoquimicamente comum, suas concentrações nas águas são geralmente baixas.

O enxofre está representado como SO<sub>3</sub>. A média desse óxido nos folhelhos segundo KLEIN & HURLBUT (1989), é de 0,64%. Em 3 amostras do material estudado, os valores ultrapassaram essa média, isso porque os folhelhos da região estão quase sempre associados a lentes de gipsita. O enxofre na forma de SO<sub>3</sub> também teve suas concentrações alternadas com relação à profundidade nos perfis, mais precisamente nos calcários e com uma leve tendência em aumentar de cima para baixo nos horizontes de folhelhos (Figura 34). Os folhelhos encontrados em regiões mais profundas ainda estão mais associados às lentes de gipsita do que os da superfície. Os calcários também mostraram concentrações de SO<sub>3</sub> expressivamente acima da média. A explicação também se dá pelo fato de se encontrar calcários argilosos com cristais de gipsita.

#### 4.2.3 - Comportamento dos elementos traços nos horizontes de folhelhos e calcários

A maioria dos elementos raros apresenta maior enriquecimento nos folhelhos do que nos arenitos e nos calcários. As exceções mais notáveis são o estrôncio e o manganês, que estão mais acentuadamente enriquecidos nos sedimentos de carbonato (KRAUSKOPF & BIRD, 1995). O

enriquecimento de estrôncio em calcários é mais facilmente explicado pela suposição de que o  $\text{Sr}^{2+}$  seria facilmente substituído pelo íon  $\text{Ca}^{2+}$ , muito semelhante ao primeiro. As concentrações menores, porém apreciáveis, de manganês e bário em sedimentos de carbonatos são atribuídas provavelmente às semelhanças no tamanho iônico (KRAUSKOPF & BIRD, 1995).

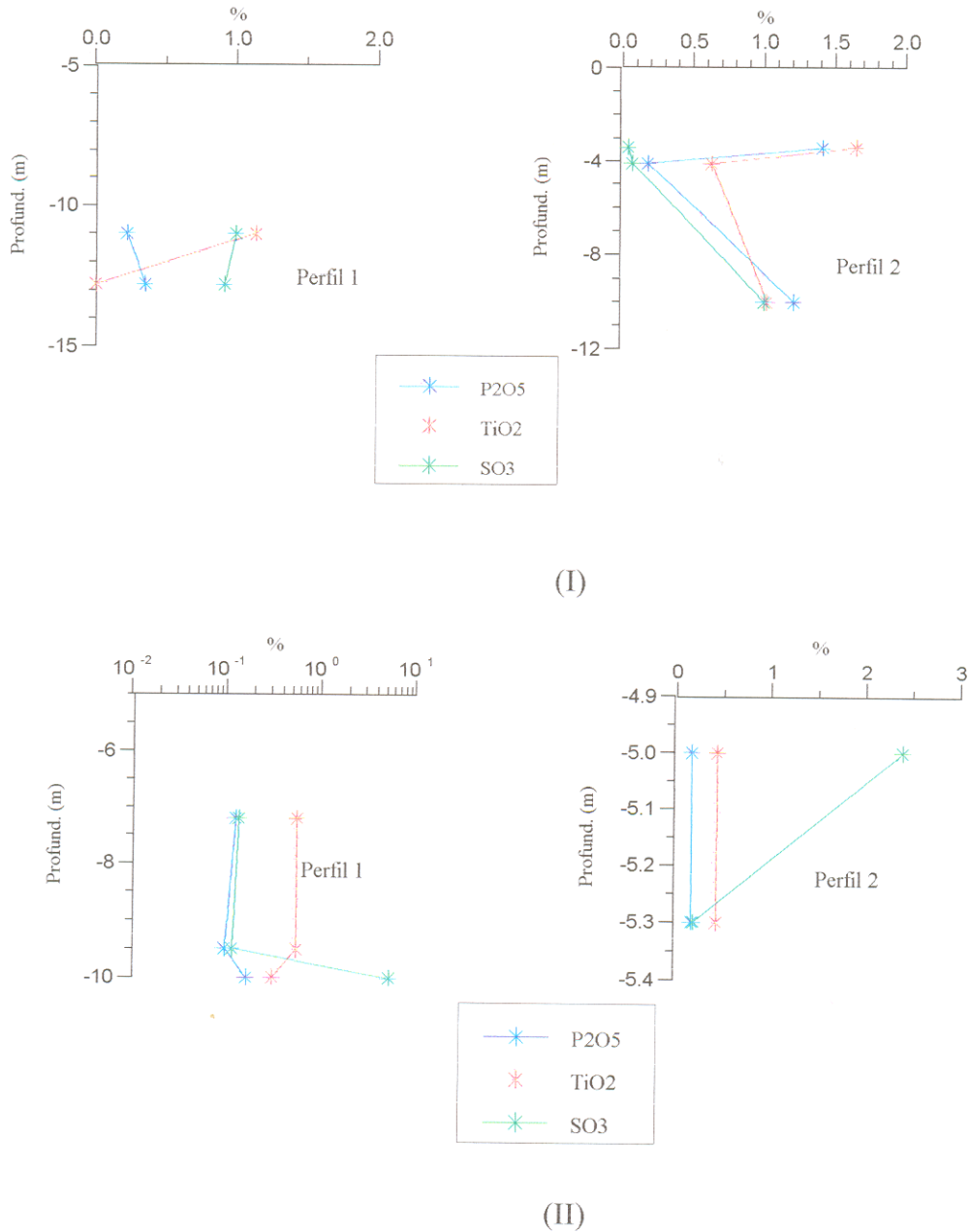


Figura 34 – Concentração em percentuais de fósforo, titânio e enxofre versus profundidade nos perfis 1 e 2 de folhelhos (I) e calcários (II).

Na amostragem dos folhelhos, encontrou-se 3 amostras enriquecidas em bário, com concentrações acima de 580 ppm e 3 amostras enriquecidas em estrôncio, com concentrações acima de 140 ppm (Figura 35). A adsorsão é provavelmente o principal processo que conduz ao enriquecimento de elementos traços em argilas e folhelhos. A ordem dessa adsorsão vai depender da natureza do adsorvente e das condições sob as quais se dá a adsorsão, mas em geral é de se esperar que sedimentos finamente granulados tenham suficiente variedade de pequenas partículas e que tenham sofrido suficientes variações de ambiente durante a deposição e a diagênese, de modo que elementos raros de todos os tipos possam ser firmemente mantidos.

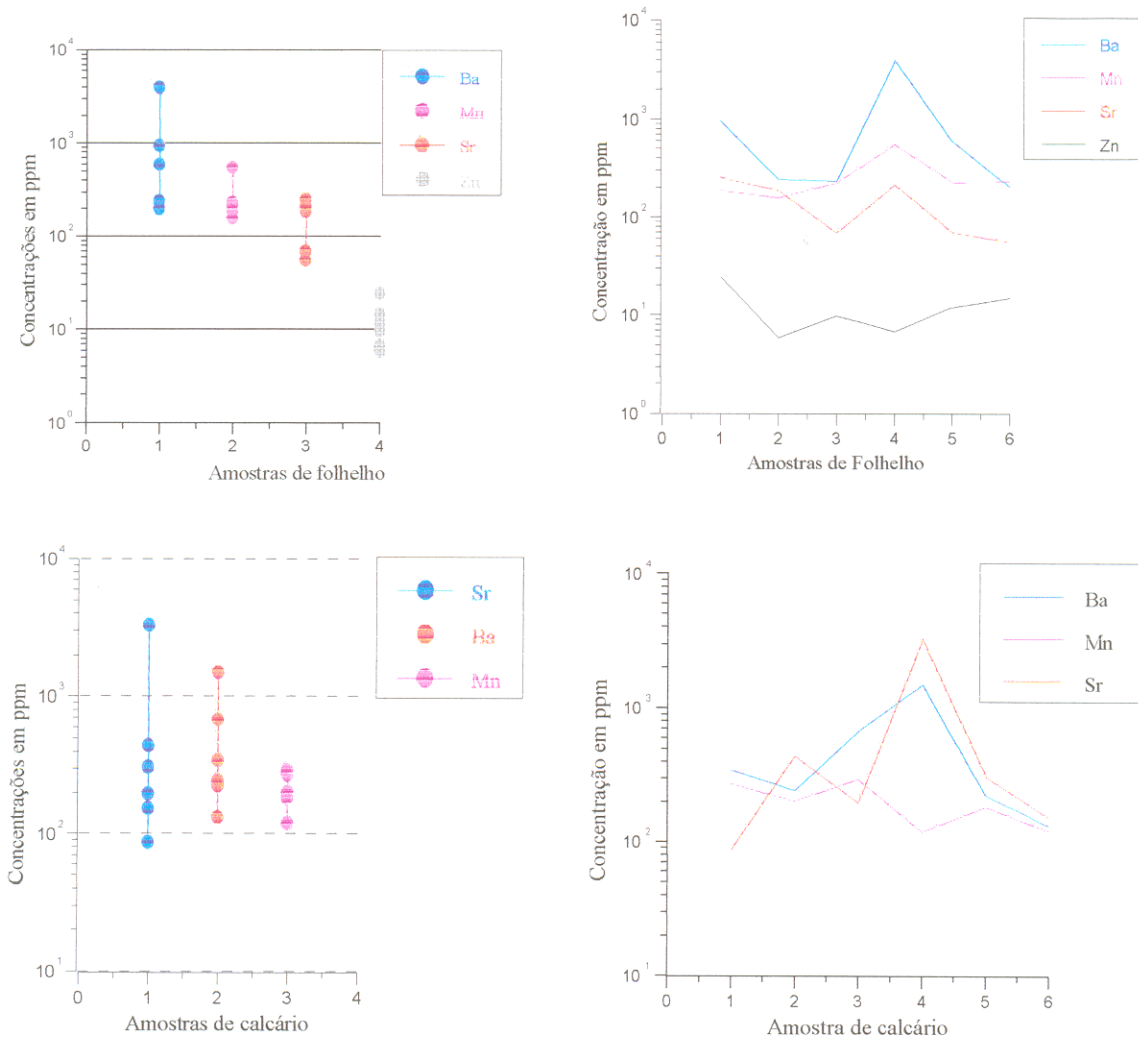


Figura 35 – Concentrações em ppm, dos elementos traços: Mn, Zn, Ba e Sr nos perfis de folhelhos e calcários.

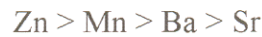
Nos calcários estudados, encontrou-se enriquecimento de bário em todas as amostras – concentrações bem acima de 90 ppm e de estrôncio, em apenas uma amostra – concentração bastante acima de 610 ppm.

O enriquecimento do estrôncio em calcários tem sua explicação baseada no que já foi citado antes – íons Sr substituindo íons cálcio por serem semelhantes e as concentrações apreciáveis de bário em sedimentos de carbonatos são atribuídas provavelmente às semelhanças no tamanho iônico.

O Zn e Mn, nos folhelhos apresentaram teores normais, dentro das faixas referidas na literatura (FÖRSTNER, 1984) e até menores em algumas amostras. Não foi observado enriquecimento de manganês, mas em quatro amostras, o zinco ultrapassou, consideravelmente a média citada pela literatura (KRAUSKOPF & BIRD, 1995; FÖRSTNER, 1984). Com relação aos processos de intemperismo químico, esses dois elementos são classificados como camuflados por apresentarem raio iônico e carga similares (FÖRSTNER, 1984), podendo portanto substituir o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  nos silicatos de ferro. No que diz respeito ao zinco, este elemento ainda se classifica como fissural, isto é, sendo adsorvido nas superfícies dos cristais. Um exemplo típico do zinco como elemento fissural é o concentrado nas biotitas (silicatos contendo o  $\text{Fe}^{2+}$ ). Os folhelhos em estudo, muito embora não sejam ricos em biotita, são ricos em outros silicatos contendo ferro como a montmorilonita.

Nos calcários, o Mn apareceu em concentrações bastante expressivas, com enriquecimento em todas as amostras. Geoquimicamente, o Mn é considerado um metal pesado com grande capacidade de troca catiônica. A afinidade dos íons metais pesados é maior do que a dos íons alcalinos e alcalinos terrosos. Os calcários estudados mostraram teores entre 31,54% a 45,55% de caulinita/montmorilonita, calculados em termos de caulinita. A montmorilonita é um silicato do grupo das esmectitas e estas são exemplos típicos de silicatos que contêm elementos compensadores, fracamente associados, ou elementos em posição octaédrica, fortemente associados. O manganês tanto pode substituir os compensadores (Ca, Na, Mg), neste caso é um elemento móvel, como substituir os de posição octaédrica (Al, Fe), passando a ser imóvel.

Para os elementos traços analisados nas amostras de sedimentos, pode-se agrupá-los numa ordem decrescente de capacidade de troca catiônica, merecendo a seguinte disposição:



Constata-se, portanto, que os metais pesados (Zn, Mn) são preferencialmente adsorvidos.

Valores alterados de Ba, de Sr ou de ambos, nas amostras dos sedimentos estudados, vêm registrar que esses elementos são prováveis indicadores de ambiente lagunar (ambiente marinho) já caracterizado no modelo deposicional da Formação Codó, em estudos anteriores.

O sistema dominante no início da deposição foi o fluvial, mas o sistema lagunar (marinho) foi progredindo e hoje se observa uma variação de seqüências verticais e horizontais, explicada pelas sucessivas contrações e expansões do ambiente ora lacustrino (com ocasionais períodos de evaporação intensa), ora fluvial (HUFF, 1988).

#### **4.2.4 - Matéria orgânica associada aos folhelhos e calcários**

O carbono elementar ocorre em rochas sedimentares apenas sob a forma de detritos granulares de diamante e grafita. A maior parte do carbono sedimentar está sob a forma de carbonatos, mas uma grande quantidade ocorre em várias misturas de compostos orgânicos. O termo betume é com frequência utilizada de forma livre, praticamente para qualquer material orgânico em rochas. Um outro nome frequentemente aplicado a material orgânico sólido, especialmente aos constituintes do xisto negro ou folhelho negro é sapropel, que pode abranger tanto substâncias carboníferas como betuminosas, mas é predominantemente um betume (KRAUSKOPF & BIRD, 1995).

Quase todos os sedimentos contêm matéria orgânica perceptível, com média geral por volta de 2% e, nos folhelhos betuminosos, essa percentagem pode ser muito mais alta. (KRAUSKOPF & BIRD, 1995).

Segundo SUGUIO (1980), enquanto o folhelho comum contém cerca de 1% de matéria carbonosa, os folhelhos negros apresentam entre 3 % a 15%.

Tabela 22 – Teores de carbono orgânico, nitrogênio orgânico, matéria orgânica e relação carbono/nitrogênio em amostras de folhelhos e calcários ocorrentes na Formação Codó-MA, área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.

	C. Orgânico (%)	N. Orgânico (%)	M.O. (%)	C/N
FOL 1	0,42	0,157	0,724	2,68
FOL 2	0,37	0,106	0,638	3,49
FOL 3	0,06	0,045	0,103	1,33
FOL 4	0,55	0,202	0,948	2,72
FOL 5	0,07	0,039	0,121	1,79
FOL 6	0,06	0,00	0,103	--
CAC 1	0,062	0,061	0,107	1,02
CAC 2	0,053	0,056	0,091	0,95
CAC 3	0,037	0,034	0,064	1,09

Obs. M. O. – matéria orgânica

C/N – razão carbono/nitrogênio

Neste trabalho, o carbono orgânico analisado (ver resumo da técnica em anexo A) apresentou teor mínimo de 0,06% e máximo de 0,55% para os folhelhos e valor mínimo de 0,04% e máximo de 0,062% para os calcários. Dentro dessa faixa, os folhelhos são portanto folhelhos comuns por não ter ultrapassado 1% de matéria carbonosa. Os valores ainda menos expressivos nos calcários são apenas vestígios de algas calcárias, principais materiais esqueléticos, que acompanham as rochas carbonáticas.

A matéria orgânica, embora presente nessas amostras, mostrou-se pouco representativa. Seus percentuais não atingiram 1%, exceto para uma amostra de folhelho (FOL 4) que alcança 0,948 %.

A matéria orgânica nitrogenada, quando comparada aos compostos não-nitrogenados, apresentou-se algo expressiva, embora com percentuais baixos, resultados esses coerentes para toda matéria orgânica, conforme já foi discutido.

Entretanto, a julgar pelos valores numéricos calculados para a razão C/N, sempre baixos (máximo em cerca de 3,5), significa dizer que os compostos orgânicos nitrogenados são expressivos, embora predominem os compostos não-nitrogenados (carboidratos principalmente).

Tais resultados levam a induzir sobre a origem dessa matéria orgânica que parece associada a resíduos de espécies animais, que são algo mais ricos em material nitrogenado.

A julgar pelos resultados obtidos, as amostras de folhelhos aqui estudadas não pertencem à classe dos folhelhos betuminosos.

#### 4.3 - ÁGUAS

Foram analisadas amostras de águas superficiais encontradas em forma de lagos nos bolsões das jazidas em atividade; de um rio (rio Saco), o único às proximidades da área de estudo e águas subterrâneas de poços escavados e tubulares. Os poços são de profundidades variáveis, o que em conjunto com as diversas feições litológicas atravessadas por cada poço, fazem com que essas águas, embora guardem semelhanças entre si, apresentam concentrações diferentes entre seus constituintes químicos.

Para uma melhor visão dessas águas superficiais e subterrâneas, as Tabelas 23, 24, 25, 26 e 27, mostram os valores máximos e mínimos observados de parâmetros físico-químicos, bioquímicos e químicos no período de dezembro/96 a novembro/98.

##### 4.3.1 - **Interpretação hidrogeoquímica das águas superficiais e subterrâneas**

Os resultados analíticos das águas superficiais e subterrâneas permitem as seguintes considerações.

###### 4.3.1.1 - Parâmetros determinados

###### a) temperatura

A temperatura média nas águas das jazidas foi de 30°C entre dezembro e abril (período chuvoso) e de 34°C entre agosto e novembro (período de estiagem) e de 29°C em média para o rio. Esses valores revelam características de ambiente equatorial. Nos poços tubulares e escavados, os valores de temperatura acusaram em média 29°C, com mínimo de 28°C e máximo

Tabela 23 - Águas superficiais em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros físico-químico e bioquímicos (dezembro/96 a novembro/97).

Pontos de coleta	Temp °C		pH		Eh (mV)		Cond (µs.cm <sup>-1</sup> )		Cor (UC)		Turb (UNT)		OD (ppm O <sub>2</sub> )		DQO(ppm O <sub>2</sub> )	
	máx	min	máx	min	máx	min	máx	min	máx	min	máx	min	máx	min	máx	min
JA 1	34	28	7,54	6,72	353	249	3020	1045	25,0	5,0	5,0	0,5	5,7	3,2	28,8	9,6
JÁ 2	34	29	7,93	6,72	358	235	699	260	20,0	2,5	9,10	0,25	4,4	3,4	28,8	19,2
RS 1	30	28	6,67	6,51	440	246	55,5	42,6	20,0	7,5	6,25	0,5	4,1	2,6	28,8	9,6

OBS: JA 1 – Jazida de gipsita e calcário, área Q da Itapicuru Agro Industrial;

JA 2 – Jazida de calcário, área CD – 6 da Itapicuru Agro Industrial;

RS 1 – Rio Saco, as proximidades da ponte Beíço Caído, sobre a estrada que liga Codó a BR – 316;

Temp – temperatura; Cond – condutância específica; Turb – turbidez;

OD – oxigênio dissolvido; DQO – demanda química de oxigênio.

máx. – valor máximo observado

min – valor mínimo observado

Tabela 24 - Águas superficiais em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros químicos (dezembro/96 a novembro/97).

Pontos de coleta	Acid (ppm CaCO <sub>3</sub> )		Alcal (ppm CaCO <sub>3</sub> )		Ca <sup>2+</sup> (ppm)		Mg <sup>2+</sup> (ppm)		Na <sup>+</sup> (ppm)		K <sup>+</sup> (ppm)		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)		Cl <sup>-</sup> (ppm)		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	
	máx.	min	máx.	min	máx.	min	máx.	min	máx.	min	máx.	min	máx.	min	máx.	min	máx.	min
JA 1	116	28	270	118	275	109	62,4	26,54	73,2	31,8	9,92	4,39	330	144	266	201	816	119
JÁ 2	210	8	142	63	53,19	19,1	18,8	8,43	24,78	10,54	5,85	4,02	173	76,86	107	43,66	55,68	16,32
RS 1	22	8	15	9	3,81	3,12	1,31	1,04	5,50	3,41	3,19	1,96	8,71	8,54	10,2	9,51	6,57	3,00

OBS: JÁ 1 – Jazida de gipsita e calcário, área Q da Itapicuru Agro Industrial;

JÁ 2 – Jazida de calcário, área CD – 6 da Itapicuru Agro Industrial;

RS 1 – Rio Saco, as proximidades da ponte Beíço Caído, sobre a estrada que liga Codó a BR – 316;

Acid – acidez; Alcal – alcalinidade.

máx. – valor máximo observado

min – valor mínimo observado

Tabela 25 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros físico-químicos e bioquímicos (dezembro/96 a novembro/97).

Pontos de coleta	Temp (°C)		PH		Eh (mV)		Cond Esp ( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )		Cor (UC)		Turbidez (UNT)		OD (ppm O <sub>2</sub> )		DQO (ppm O <sub>2</sub> )	
	máx.	min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.	min.
PE. 1	28	28	6,78	5,97	431	251	56,36	50,30	7,5	2,5	0,50	0,25	2,4	1,5	19,2	9,6
PE. 2	29	28	7,83	6,46	368	235	529,00	411,00	7,5	2,5	0,75	0,40	1,8	0,6	28,8	9,6
PT. 1	31	28	7,45	6,61	367	222	485,30	414,00	5,0	2,5	0,40	0,25	4,4	0,9	38,4	9,6
PT. 2	32	29	5,79	4,45	497	347	245,00	194,50	7,5	2,5	0,50	0,30	2,7	2,2	9,6	9,6
PT. 3	30	29	5,33	4,36	503	332	161,00	139,00	2,5	0,0	0,30	0,25	3,7	2,5	48,0	38,4
PT. 4	30	28	6,66	4,45	498	322	144,00	119,50	5,0	2,5	1,20	0,25	3,9	2,9	19,2	19,2
PT. 5	32	29	6,49	3,84	528	407	174,00	133,5	5,0	2,5	0,40	0,25	3,3	2,7	28,8	9,6
PT. 6	31	29	7,25	5,76	445	287	551,00	319,5	5,0	2,5	0,40	0,25	3,7	1,5	9,6	9,2
PT. 7	30	28	6,82	5,68	448	275	44,78	33,70	7,5	2,5	0,80	0,40	4,7	3,6	19,2	9,2
PT. 8	32	29	6,58	4,53	508	306	51,40	37,55	5,0	0,0	0,40	0,30	4,2	2,9	38,4	9,2
PT. 9	32	29	6,70	4,72	484	298	45,60	32,40	7,5	0,0	0,33	0,25	3,9	3,0	9,6	0,0
PT. 10	31	29	6,54	4,67	517	323	32,55	24,25	7,5	0,0	0,40	0,25	4,0	2,6	18,4	0,0
PT. 11	31	28	6,53	5,08	487	333	65,86	49,75	5,0	2,5	0,30	0,25	3,5	2,4	28,8	27,6
PT. 12	30	29	6,60	5,28	449	287	64,81	52,80	2,5	0,0	0,30	0,22	5,2	3,0	28,8	27,6
PT. 13	30	28	7,49	7,36	248	247	1330,65	1164,00	2,5	0,0	0,40	0,30	2,1	1,2	28,8	28,8

Obs: Temp – temperatura

PE – poço escavado

Cond Esp – condutância específica

PT – poço tubular

OD – oxigênio dissolvido

DQO – demanda química de oxigênio

máx. – valor máximo observado

min – valor mínimo observado

Tabela 26 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores máximos e mínimos observados de parâmetros químicos (dezembro/96 a novembro/97).

Pontos de coleta	Acid (ppm CaCO <sub>3</sub> )		Alcal. (ppm CaCO <sub>3</sub> )		Ca <sup>2+</sup> (ppm)		Mg <sup>2+</sup> (ppm)		Na <sup>+</sup> (ppm)		K <sup>+</sup> (ppm)		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)		Cl <sup>-</sup> (ppm)		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	
	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.
PE. 1	76,00	30,00	45,00	23,46	13,30	4,71	3,06	0,63	2,92	0,54	1,74	0,23	54,90	28,62	11,42	5,70	5,68	2,50
PE. 2	66,00	30,00	299,00	244,00	52,75	19,23	30,85	3,02	16,86	3,11	4,27	1,74	364,78	297,68	133,22	3,81	15,00	6,00
PT. 1	87,00	34,00	218,00	132,00	60,77	38,31	10,14	3,66	12,82	8,39	3,97	1,82	265,90	161,04	32,90	25,00	44,00	8,27
PT. 2	72,00	40,00	40,00	6,00	6,03	1,93	4,09	1,75	27,69	6,84	22,32	3,63	48,80	7,32	47,60	32,35	5,90	1,37
PT. 3	60,00	23,32	24,00	6,00	4,44	1,10	3,38	2,00	18,78	10,45	16,28	4,55	29,28	7,32	27,03	19,03	7,18	5,00
PT. 4	79,00	38,00	150,00	7,00	3,11	0,46	3,17	0,62	14,10	3,48	13,20	1,64	183,00	8,54	25,00	17,13	5,69	1,00
PT. 5	53,00	22,00	21,00	6,00	4,44	0,83	3,43	1,12	16,26	7,17	16,02	3,22	25,62	7,32	25,00	17,13	16,57	2,00
PT. 6	89,00	10,00	138,77	23,00	51,43	4,49	9,19	1,77	11,02	3,39	8,32	0,94	179,30	28,06	33,26	17,13	33,92	18,72
PT. 7	38,80	6,00	29,00	5,00	2,80	0,36	0,85	0,32	4,51	2,37	3,86	1,18	35,38	6,10	10,40	7,60	16,86	5,00
PT. 8	20,00	5,00	23,00	5,00	1,75	0,29	2,61	0,32	4,15	1,55	7,62	1,36	28,06	6,10	8,30	2,00	10,00	3,00
PT. 9	70,00	19,40	21,00	8,00	1,06	0,46	0,85	0,34	5,77	1,06	5,35	1,13	25,62	9,76	7,60	3,80	17,14	1,00
PT. 10	56,00	22,00	20,40	9,00	6,98	0,83	2,87	0,24	3,97	1,74	5,47	1,92	24,88	10,98	7,60	2,10	5,52	2,04
PT. 11	55,00	20,00	40,80	15,00	2,22	0,27	1,24	0,25	6,56	1,49	10,43	1,46	49,77	18,30	11,40	5,70	9,58	4,00
PT. 12	97,10	20,00	40,00	13,26	6,35	2,00	1,20	0,43	4,57	1,33	7,81	1,44	37,80	16,17	14,53	7,60	4,37	2,00
PT. 13	77,00	46,00	333,00	248,00	63,14	7,39	25,47	17,16	39,00	30,90	7,45	2,68	406,26	302,50	214,15	116,45	738,00	500,00

Obs: Acid – acidez

Alcal – alcalinidade

máx. – valor máximo observado

PE – poço escavado

PT – poço tubular

mín – valor mínimo observado

Tabela 27 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó –MA). Valores máximos e mínimos observados para ferro total, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SiO<sub>2</sub> (dezembro/96 a novembro/97).

Pontos de Coleta	Fe total (ppm)		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ppm)		SiO <sub>2</sub> (ppm)	
	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.
PE 1	0,28	<LDM	0,028	0,017	1,33	0,19
PE 2	-	-	0,22	0,03	1,80	0,63
PT 1	0,014	0,013	0,78	0,05	1,43	0,40
PT 2	0,025	0,08	0,19	<LDM	0,85	0,12
PT 3	-	-	0,047	0,019	2,10	0,15
PT 4	-	-	0,06	<LDM	1,11	0,19
PT 5	0,04	<LDM	0,22	0,028	1,93	0,16
PT 6	-	-	0,33	0,042	0,96	0,13
PT 7	0,037	<LDM	0,024	0,004	0,70	0,13
PT 8	0,013	0,007	0,004	<LDM	0,92	0,14
PT 9	-	-	0,018	0,009	1,70	0,14
PT 10	-	-	0,009	<LDM	0,12	0,02
PT 11	-	-	0,014	0,009	0,13	0,03
PT 12	0,013	0,007	0,16	0,009	0,94	0,12
PT 13	-	-	0,014	<LDM	2,65	2,56

Obs.: PE – poço escavado  
 PT – poço tubular  
 <LDM – menor que o limite de detecção do método  
 máx – valor máximo observado  
 mín – valor mínimo observado

de 32°C. A temperatura das águas superficiais (jazidas e rio) são inerentes às condições climáticas da região, e quanto as águas subterrâneas registrou-se amplitude térmica baixa (1 a 2° C), o mais comum para qualquer tipo de água subterrânea.

#### b) pH

O pH das águas subterrâneas refere-se a atividade do íon hidrogênio devido a sua concentração, e indica balanço entre os ácidos e as bases na água. Na região estudada, há uma predominância de pH ácidos para a maioria das águas subterrâneas, com valores situados entre 3,8 e 7,5 e média em 5,5. A água de rio apresentou pH entre 6,2 e 6,7 e das jazidas entre 6,7 e 7,9, conferindo assim pH levemente ácido para água de rio e acentuadamente alcalino nas jazidas.

O pH das águas naturais ainda reflete até certo grau, a natureza geológica e a composição geoquímica do solo e subsolo; é um dos parâmetros decisivos na mobilidade de alguns elementos em ambientes alcalinos em comparação a alguns ambientes ácidos (LIVINGSTONE, 1963).

Observou-se que a maioria das águas com valores mais altos de pH, também apresentaram altos valores de bicarbonato, pois estes elevam o pH das águas pelo sistema tampão ácido carbônico-bicarbonato.

As águas naturais contém geralmente CO<sub>2</sub> dissolvido (gás), íons HCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> livre, que juntos formam um sistema tampão, razão pela qual as variações do pH são relativamente pequenas nas águas naturais, entre 5,0 e 8,0 (FENZL, 1988). Outros autores costumam mencionar essa faixa de pH entre 4,0 e 9,0. Valores mais elevados de pH, geralmente se encontram em águas ricas em bicarbonatos (CUSTODIO & LLAMAS, 1976).

#### c) cor

A cor da água pode derivar de íons metálicos, principalmente ferro e manganês, de plâncton, de algas, de humus, de ligninas e produtos de sua decomposição, como taninos e ácidos húmicos. A cor da água também depende do pH da mesma e aumenta com a elevação deste. (CETESB, 1978).

A cor das águas das jazidas variou de 5 a 25 UC, com média em 10 UC. Quando os valores ultrapassaram essa média foi devido à presença de material argiloso em suspensão, proveniente da lixiviação das rochas que carrearam esse material para as águas ou de material húmico. O rio apresentou em média 15 UC, conferindo também algum material em suspensão, que

foi lixiviado das margens. Nos poços, os valores foram relativamente baixos, máximo de 7,5 e mínimo de 0,0 UC, isto é, dentro do limite estabelecido para águas potáveis

d) turbidez

A turbidez na água é causada pela presença de materiais em suspensão, tais como argila, sílica, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida e organismos microscópicos. Turbidez excessiva reduz a fotossíntese dos organismos do fitoplâncton, algas e vegetação submersa. (CETESB,1978). As águas das jazidas apresentaram valores entre 0,25 a 9,10 UNT (unidade nefelométrica de turbidez), com valores médios de 3,0 UNT e água do rio com valor médio de 2,25 UNT. As jazidas não apresentaram águas tão turvas considerando-se a média. Uma água só apresenta turbidez insatisfatória se ultrapassar 5,0 unidades, segundo a OMS. As águas de poços escavados e tubulares apresentaram águas transparentes, com valores baixos de turbidez, a saber: valor máximo-1,20 UNT; valor mínimo-0,20 UNT e valor médio-0,40 UNT.

e) condutância específica

Condutância específica é o parâmetro que se usa para determinar a condutividade elétrica de uma substância em solução ou em outro tipo de dispersão. A condutividade elétrica para águas de composição iônica normal, indica as concentrações de substâncias minerais em solução, sendo portanto, diretamente proporcional à concentração dos cátions e ânions principais (HEM, 1985; CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976).

Os valores de condutância específica foram determinados em campo, através de medições diretas com o condutímetro e confirmados com resultados de laboratório. Nas jazidas o valor médio para as águas é de 1316  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , com o mínimo de 260  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e máximo de 3020  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; uma faixa muito alta, porém a média vem confirmar alto grau de concentração de sais dissolvidos. Essas águas estavam em contato direto com lavra de gipsita (sulfato de cálcio hidratado) e outros sais. O rio apresenta valor médio de 51,21  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mínimo de 42,65  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e máximo de 55,50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o que caracteriza baixo grau de concentração de sais dissolvidos. Os dois poços escavados tiveram valores diferenciados. O poço escavado 1 (PE.1), com condutância específica média em torno de 53  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e o poço escavado 2 (PE.2), com condutância específica de 454  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em média. As concentrações de sais dissolvidos bem maiores no poço escavado 2 (com STD mínimo de 334,59 ppm e máximo de 617,73 ppm) em relação ao poço escavado 1 (STD mínimo de 42,93

ppm e máximo de 93,02 ppm), confirma a razão da acentuada diferença dessa propriedade (ver Tabela 23).

Para os poços tubulares, ocorreu de maneira idêntica aos poços escavados. Os poços de numeração 1 a 6 apresentaram condutância específica acentuadamente superior aos poços enumerados de 7 a 12 em todos os 4 períodos sazonais, e as concentrações iônicas, tanto dos cátions como dos ânions nesses poços, também acusaram valores acentuadamente maiores do que os 6 últimos poços tubulares (PT 7 a PT 12). O poço tubular 13 (PT.13), revelou condutância específica muito alta (entre 1164 e 1330  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) em relação a todos os outros poços. Os valores das concentrações de alguns íons como cloretos (116 a 214 ppm), sulfato (500 a 738 ppm), bicarbonato (302 a 406 ppm), cálcio (63 ppm) e sódio (30 a 39 ppm) nesse poço são bem superiores aos demais.

#### f) Eh -potencial de oxi-redução

O Eh é um parâmetro físico-químico capaz de avaliar a tendência de um meio aquoso, natural ou não, causar qualquer reação de oxidação e redução. O potencial de oxidação é em muitos casos análogo ao pH, pois mede a capacidade de um ambiente fornecer elétrons a um agente redutor, da mesma forma que o pH de um ambiente mede sua capacidade de fornecer prótons (íons hidrogênio) a uma base ou retirar prótons de um ácido (KRAUSKOPF & BIRD, 1995).

O agente oxidante comumente mais forte, encontrado na natureza é o oxigênio da atmosfera. Agentes mais fortes do que estes não existem e o principal motivo é que eles reagirão com a água para liberar oxigênio. Deste modo, o limite superior de potenciais de oxiredução segundo KRAUSKOPF & BIRD (1995), é:

$$Eh = 1,22 - 0,059 \text{ pH} \quad (1)$$

Os potenciais de oxidação medidos na natureza estão sempre abaixo deste limite, de maneira que a equação empírica de BAAS BECKING et al, (1960), é um limite superior mais realista.

$$Eh = 1,04 - 0,059 \text{ pH}. \quad (2)$$

O potencial de oxidação limite é o da reação de eletrodo de hidrogênio (KRAUSKOPF & BIRD, 1995).



Por conseguinte

$$Eh = 0,00 + 0,03 \log [H^+]^2 - 0,03 \log [H_2] \quad (4)$$

$$Eh = - 0,059 pH - 0,03 \log [H_2] \quad (5)$$

Desde que a pressão do gás hidrogênio em ambientes próximos a superfície não exceda a 1 atm, o máximo possível de potencial redutor presente na água será:

$$Eh = - 0,059 pH - 0,03 \log 1. \quad (6)$$

$$Eh = - 0,059 pH \quad (7)$$

Os limites de Eh e pH podem ser representados graficamente com os valores de Eh como coordenadas e os valores de pH como abcissas (KRAUSKOPF & BIRD, 1995).

Os diagramas de Eh-pH são importantes para descrição e explicação das características de várias espécies químicas sob certas condições. A variação do pH é de 4 a 9 em águas naturais, pois é nesse intervalo que muitas reações ocorrem no ambiente intemperizado (KRAUSKOPF & BIRD, 1995; LEVINSON, 1974).

Os diagramas Eh – pH (Figura 36), são de águas superficiais (jazidas e rio) e de poços escavados e tubulares. Estes diagramas mostram valores dentro do intervalo de ambiente intemperizado.

#### g) acidez

Acidez é a capacidade de uma água para neutralizar bases. Tal capacidade se deve à presença de ácidos minerais, gases dissolvidos, ácidos orgânicos, sais oriundos de ácidos fortes com bases fracas (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976).

As águas aqui estudadas apresentam acidez máxima de 97 ppm e mínima de 5 ppm CaCO<sub>3</sub> nos poços escavados e tubulares (águas subterrâneas) e valores máximos de 22 ppm e mínimos de 8 ppm CaCO<sub>3</sub> para o rio e máximo de 210 ppm e mínimo de CaCO<sub>3</sub> para águas de bolsões escavados das jazidas.

#### h) alcalinidade

A alcalinidade relaciona-se com a capacidade da água para neutralizar um ácido e indica a presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos na água, sendo afetada pelo pH, temperatura e outros fatores.

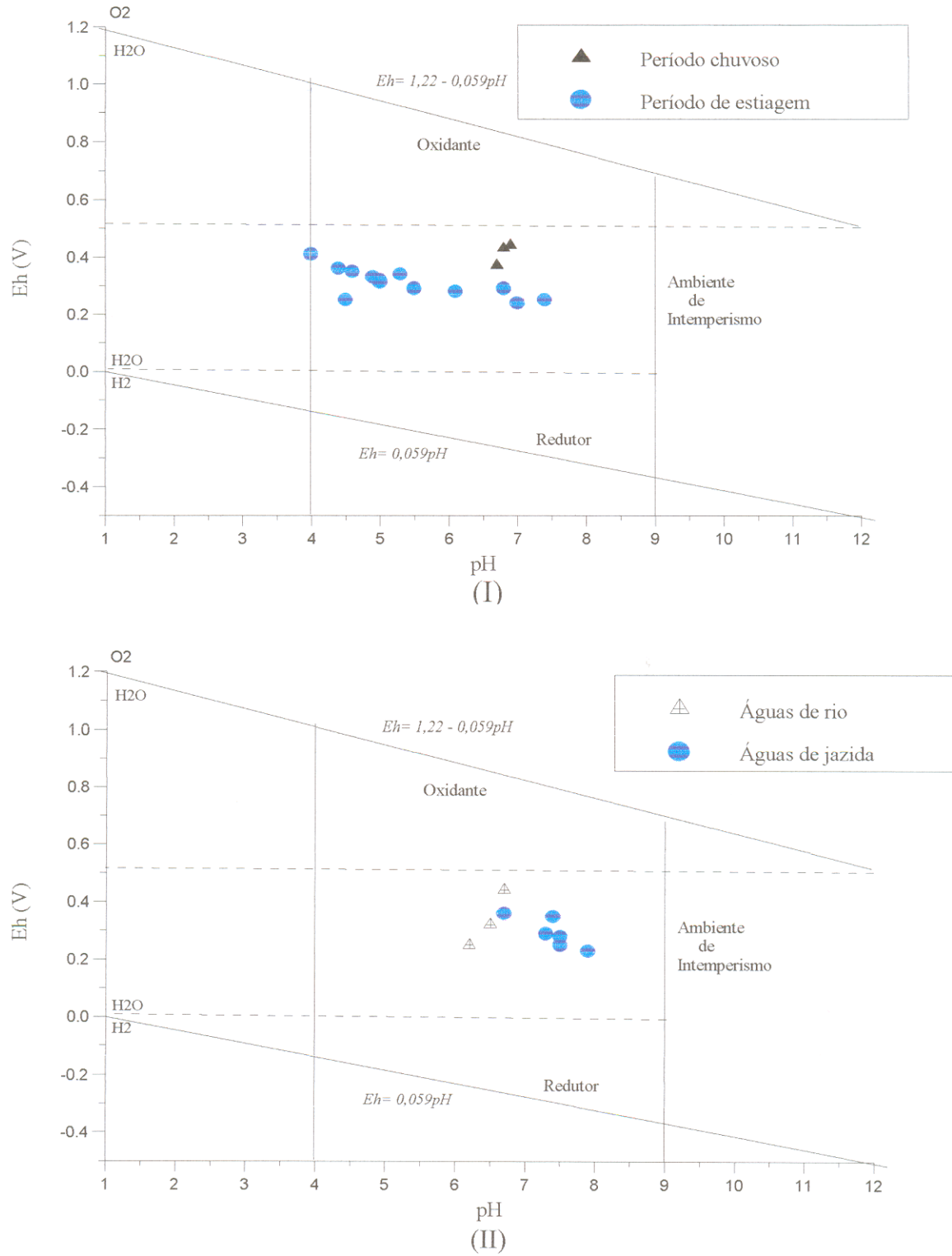


Figura 36 – Diagramas Eh-pH para águas subterrâneas (poços escavados e tubulares - I) associadas a sedimentos da Formação Codó-MA e águas superficiais (rio e bases das jazidas - II)- área fisiográfica Itapecuru Agro-Industrial – Codó-MA

Em águas naturais, outros íons podem influir na alcalinidade tais como os derivados de sílica dissolvida, fosfatos, boratos, fluoretos e às vezes arseniatos, aluminatos, hidróxidos de ferro e certos compostos orgânicos, mas estes exercendo pequena influência (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976).

Os valores da alcalinidade nas análises estão compreendidos entre 8 ppm  $\text{CaCO}_3$  (valor mínimo) e 22 ppm  $\text{CaCO}_3$  (valor máximo) para o rio. Nas águas de poços, foram encontrados valores de 5 ppm  $\text{CaCO}_3$  (valor mínimo) a 33 ppm  $\text{CaCO}_3$  (valor máximo). Os 5 poços que apresentam alcalinidade mais alta, também apresentam valores mais altos de pH (ver Tabelas 25 e 26). No item pH já foi dito que águas com valores elevados de bicarbonato elevam o pH. O mesmo comentário é válido para a alcalinidade que é expressa em ppm de  $\text{CaCO}_3$ , uma vez que os valores de bicarbonatos são diretamente proporcionais aos de carbonatos. Toda a amostragem de águas subterrâneas caracterizou água de boa potabilidade com relação à alcalinidade total, apresentando concentrações dentro da faixa aceitável, isto é, entre 30 a 250 ppm  $\text{CaCO}_3$  (CETESB, 1978), com exceção do poço tubular 13, cujos valores ficaram na faixa de 248 a 333 ppm  $\text{CaCO}_3$ .

i) sólidos totais dissolvidos

O total de sólidos totais dissolvidos é um índice da quantidade de substâncias dissolvidas na água. Os valores são dados em ppm, sendo que para consumo humano o desejável deve ser < 500 ppm (McNEELY *et al.*, 1979). A variação na região estudada é bastante acentuada. Como cada ponto de coleta dispõe de mais de um valor devido a sazonalidade, tem-se os valores máximos e mínimos.

No rio (água sódica bicarbonatada) tem-se STD máximo de 38,99 ppm e mínimo de 30,58 ppm. Nos poços escavados encontrou-se valor máximo de até 617,7 ppm e mínimo de 42,93 ppm, enquanto que nos poços tubulares observou-se valores de STD máximo de 1493,46 ppm e STD mínimo de 22,93 ppm.

As águas subterrâneas em estudo são consideradas doces pela classificação de sólidos totais dissolvidos em relação aos valores médios, pois apresentaram STD até 1000 ppm. O único poço que registrou água do tipo ligeiramente salobra, segundo McNEELY *et al.*, (1979), foi o poço tubular 13 (PT 13), do setor de Geologia da Itapicuru Agro-Industrial, com STD mínimo de

919 ppm e STD máximo de 1493,46 ppm. Uma água é considerada salobra quando apresenta sólidos totais dissolvidos na faixa de 1000 a 10.000 mg/L

j) oxigênio dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas é procedente da dissolução do ar pelas águas das chuvas e pelas águas superficiais, da dissolução dos gases de terreno não saturado e do processo de fotossíntese no seio das águas superficiais. Tem um papel muito importante nos processos redox. O conteúdo de oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas profundas é pequeno ou até nulo, devido ao fato de se consumir facilmente sem possibilidade de renovação (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976). É um importante indicador de poluição, mostrando a redução de substâncias orgânicas e a intensidade de auto-depuração. Alterações nas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) podem originar-se a partir de mudanças bruscas na temperatura da água, bem como de processos físico-químicos (corrosão de metais) e bioquímicos (oxidação aeróbica de substâncias orgânicas) (APHA, 1975).

No que se refere às concentrações de OD neste trabalho, registrou-se valores na faixa de 0,6 a 5,2 ppm  $O_2/L$  para as águas subterrâneas e valores entre 2,6 a 5,7 ppm de  $O_2/L$  para águas superficiais, isto é valores menores que 4 ppm de  $O_2/L$  são valores bem inferiores aos admitidos para manutenção dos peches e outras espécies aquáticas, segundo resolução nº 20, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, para águas destinadas ao abastecimento público após tratamento simplificado ou convencional (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

l) demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio é a capacidade da água em consumir oxigênio durante processos químicos. É por consequência um indicador para medir o teor em matéria orgânica oxidável e de outras substâncias redutoras não orgânicas (APHA, 1975).

Em águas não suspeitas de contaminação, os teores devem se encontrar na faixa de 1 a 5 ppm  $O_2/L$ . A depender do nível de contaminação os valores podem ser superiores a estes, como por exemplo em águas contaminadas por resíduos industriais, ricas em Fe e Mn (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976). As águas estudadas acusaram valores médios de 9,6 ppm  $O_2/L$ , porém as águas subterrâneas mostraram valores superiores a média, chegando até a 48 ppm  $O_2/L$  e as águas superficiais, chegando a valores máximos de 28,8 ppm  $O_2/L$ .

De acordo com as normas de potabilidade da Organização Mundial de Saúde – (OMS, 1963), a concentração máxima admissível para a demanda química de oxigênio (DQO) em mg/L de O<sub>2</sub>, como um indicador químico de poluição é de 10 mg/L O<sub>2</sub>. Uma pequena amostragem das águas em estudo, fica passível de controle, uma vez que as amostras com valores elevados de DQO não apresentaram teores elevados de ferro. Pode-se avaliar que devido a distancia do local de coleta até o laboratório tenha de alguma forma comprometido a amostragem

#### 4.3.1.2 - Classificação das águas através de diagramas de fácies para cátions e ânions

Nessa classificação, aquele íon (cátion ou ânion) que perfizer mais de 50% do total de cátions ou ânions, a água leva sua denominação e quando nenhum íon supera os 50%, entram os dois mais abundantes na denominação da água (CUSTODIO & LLAMAS, 1976).

Para uma melhor caracterização, as amostras foram agrupadas de acordo com a origem da água, ou seja superficiais e subterrâneas. A predominância nas águas subterrâneas ocorrentes na Formação Codó caiu no tipo bicarbonatada sódica, com 40%. Os grupos menores constituem-se em águas do tipo cloretada sódica – 26,7%; bicarbonatada cálcica – 26,7% e sulfatada cálcica - 6,7%. As Figuras 37, 38 e 39, demonstram os tipos de águas superficiais e subterrâneas segundo fácies hidroquímicas – diagramas triangulares simples.

#### 4.3.1.3 - Índices hidrogeoquímicos

Nos estudos hidrogeoquímicos, algumas relações iônicas (teores em meq/L) tais como Cl/Na, Cl/(Na+K), HCO<sub>3</sub>/Ca e HCO<sub>3</sub>/(Ca+Mg) podem auxiliar na resolução de problemas como a origem de solutos. Nas áreas com predominância de rochas silicáticas é mais difícil identificar a origem dos íons (SOUZA, 1996). Essa dificuldade advém da incongruência da maioria das reações envolvidas no intemperismo dos silicatos, principalmente argilo-minerais (SOUZA, 1996).

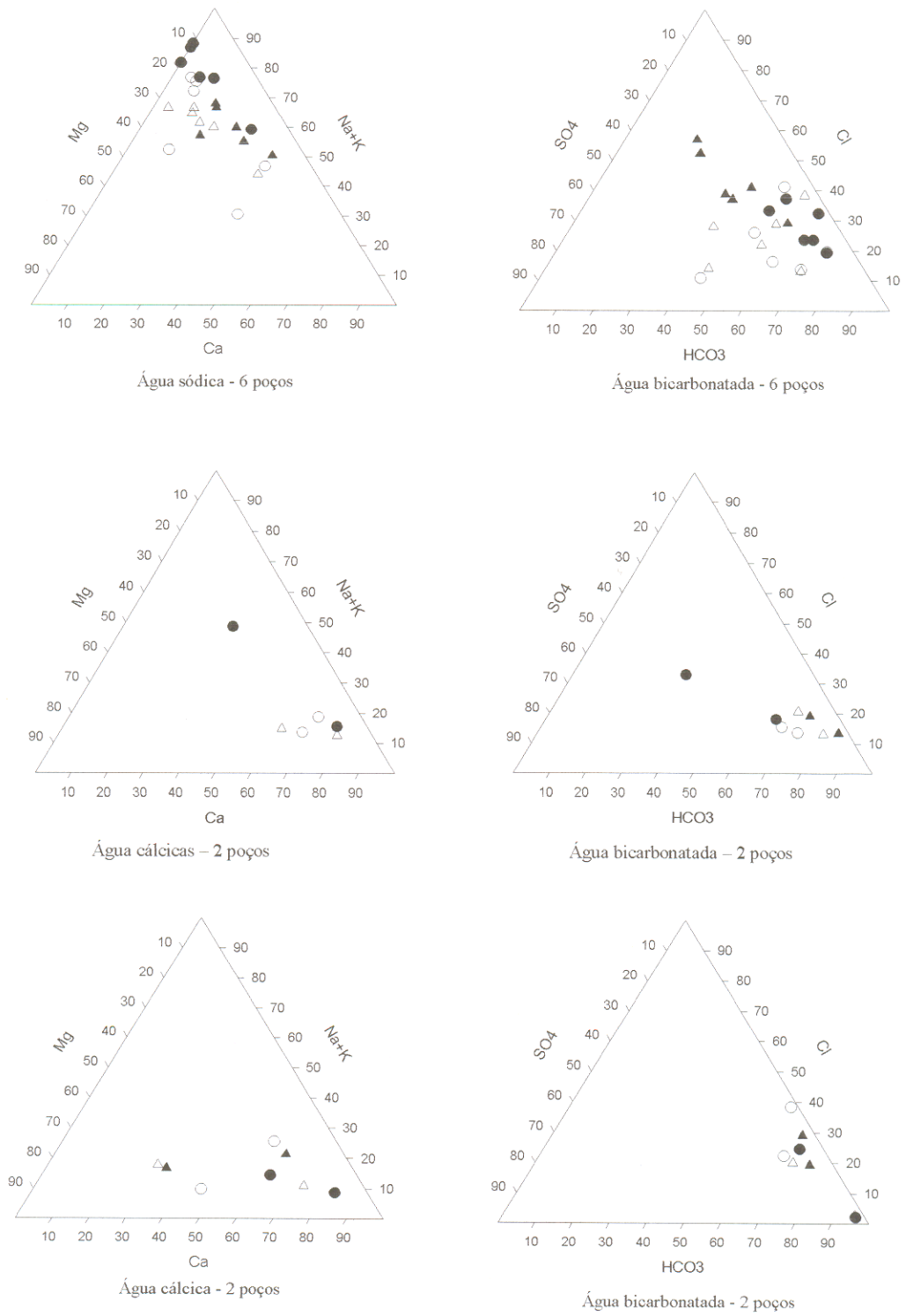


Figura 37 – Diagramas Triangulares Simples de íons predominantes, para classificação de águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA.

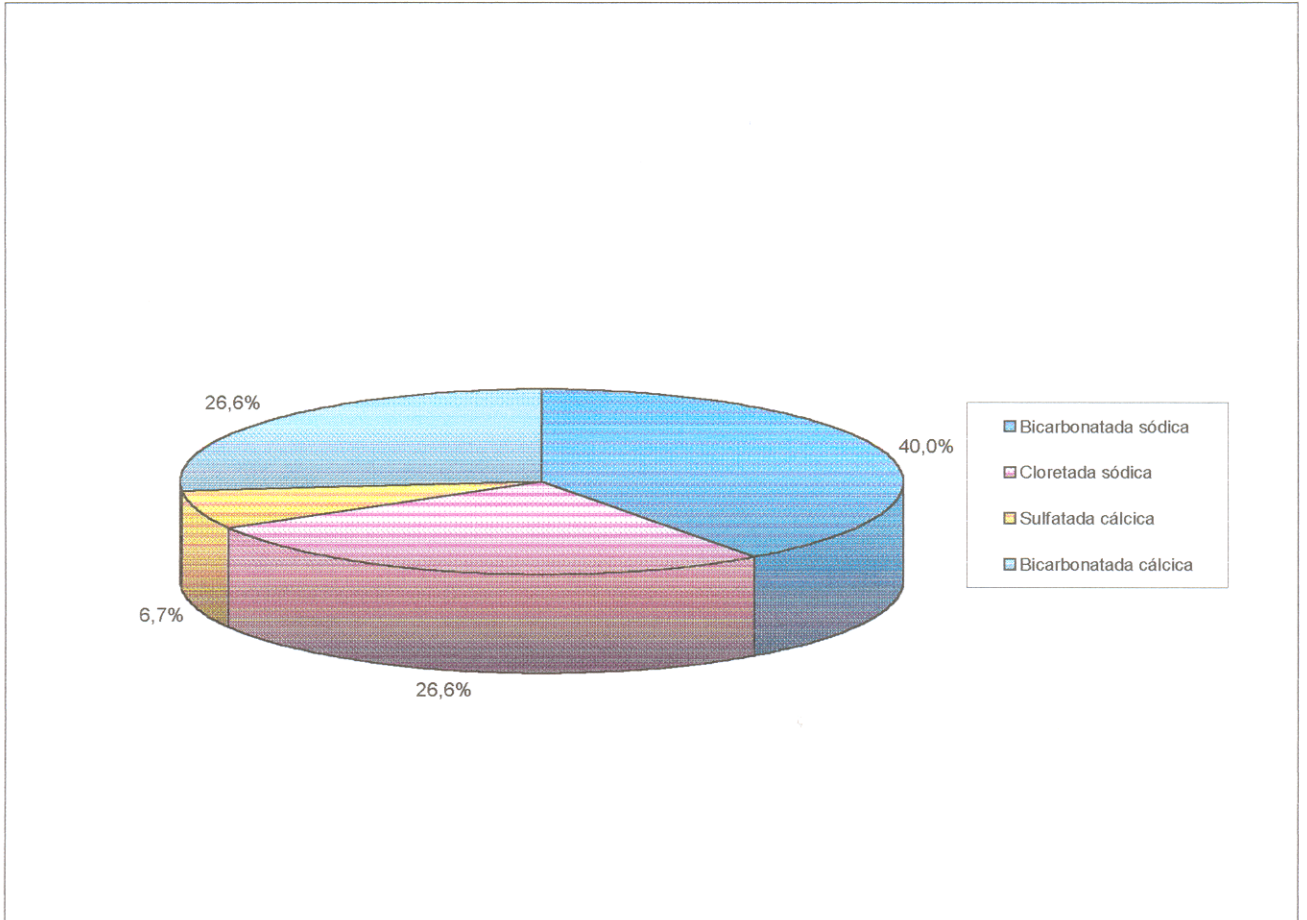


Figura 38 – Gráfico de setores, classificando toda a amostragem das águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA.

Á G U A S				
O R I G E M		T I P O S		
		C Á T I O N S		Â N I O N S
SUPERFICIAIS	JAZIDAS	CÁLCICA		SULFATADA
	RIO	SÓDICA		BICARBONATADA
SUBTERRÂNEAS	POÇOS ESCAVADOS	CÁLCICA		BICARBONATADA
	POÇOS TUBULARES	SÓDICA CÁLCICA		BICARBONATADA CLORETADA SULFATADA
	TOTAL	Bicarbonatada Sódica 40,0%	Bicarbonatada Cálcica 26,6%	Cloretada Sódica 26,6%

Figura 39 – Organograma de classificação das águas superficiais e subterrâneas quanto aos íons predominantes em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA.

Obs.: os percentuais correspondem à amostragem de águas subterrâneas.

Algumas das relações iônicas comumente avaliadas são Mg/Cl, para identificar a provável origem das águas oceânicas, continentais, de terrenos calcários ou dolomíticos, de terrenos ricos em silicatos magnesianos e de terrenos basálticos (CUSTODIO & LLAMAS, 1976). As relações Cl/HCO<sub>3</sub>, Cl/Na, Mg/Ca, Na/K e Cl/SO<sub>4</sub> são úteis na caracterização de influência marinha sobre águas continentais. Águas com razão Na/Cl > 1 podem refletir a influência de minerais ricos em sódio como Na-plagioclásio ou albita (Na Al Si<sub>3</sub> O<sub>8</sub>). As Tabelas 28 e 29 mostram os valores de algumas relações iônicas, calculadas para as águas subterrâneas estudadas.

De acordo com a relação iônica Mg/Ca, as águas subterrâneas estudadas são águas continentais, uma vez que a maioria apresentou valores na faixa de 0,3 a 1,5 meq/L. As relações iônicas Cl/HCO<sub>3</sub>, Cl/SO<sub>4</sub> e Na/Ca também confirmam influência marinha nas águas, desde que estejam dentro das seguintes faixas

$$r_{\text{Na/Ca}} > 15$$

$$r_{\text{Cl/HCO}_3} \geq 20$$

$$r_{\text{Cl/SO}_4} \geq 5$$

$$r_{\text{Mg/Ca}} > 2$$

Para os valores de Na/Ca e Cl/HCO<sub>3</sub>, nenhuma amostra de água subterrânea confirmou influência marinha e apenas uma amostra (poço tubular 2 – PE 2) apresentou valor de rCl/SO<sub>4</sub> = 6,19 (acima de 5 meq/L) e mínimo de 0,26 meq/L; entretanto, uma grande maioria apresentou valores entre 0,26 e 3,86 meq/L. Todos os demais poços confirmaram por essa relação, águas de origem continental. Ainda de acordo com a relação iônica Mg/Ca, as águas subterrâneas da Formação Codó são águas originárias de terrenos calcários ou dolomíticos na grande maioria, mas ainda se encontram outras com concentrações de magnésio bem mais expressivas do que as concentrações de cálcio. Se essas águas não percolaram terrenos basálticos, ricos em silicatos magnesianos, isso pode refletir flutuações no nível do mar. A área estudada (Formação Codó), tem como produto deposicional, um sistema fluvio-lacustrino segundo HUFF (1988).

Para a relação Na/Cl, um pequeno conjunto de amostras das águas apontou valores superiores a 1 meq/L. Apenas 5 poços (PE 2, PT 3, PT 8, PT 9 e PT 10) registraram na coluna

Tabela 28 – Águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó (adjacências de Codó – MA). Valores numéricos observados para relações iônicas mais comuns.

Pontos de Coleta	Profundidade (m)	R e l a ç õ e s				I ô n i c a s			Classificação da Água	Inferência Sobre o aquífero
		Ca/Na	Ca/Mg	Na/Mg	HCO <sub>3</sub> /Cl	HCO <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub>	Cl/SO <sub>4</sub>			
PE. 1	9	2,33	1,93	0,82	3,51	6,32	1,80	Bicarbonatada cálcica	Itapecuru	
PE. 2	11	4,73	2,77	0,58	55,06	46,06	0,83	Bicarbonatada cálcica	idem	
PT. 1	23	4,97	5,83	1,17	8,45	12,84	1,52	Bicarbonatada cálcica	Idem	
PT. 2	24	0,26	1,38	5,32	1,13	7,03	6,19	Cloretada sódica	Idem	
PT. 3	40	0,29	1,57	5,41	1,16	4,43	3,81	Cloretada sódica	Idem	
PT. 4	31	0,23	0,99	4,18	1,22	4,58	3,76	Cloretada sódica	Idem	
PT. 5	38	0,24	1,06	4,48	1,28	3,92	3,06	Cloretada sódica	Idem	
PT. 6	15	4,33	6,27	1,44	7,00	10,11	1,44	Bicarbonatada cálcica	Idem	
PT. 7	100	0,14	0,73	5,23	2,74	4,54	1,66	Bicarbonatada sódica	Idem	
PT. 8	36	0,55	0,81	1,48	3,70	3,19	0,86	Bicarbonatada sódica	Idem	
PT. 9	39	0,18	0,98	5,27	4,89	7,53	1,59	Bicarbonatada sódica	Idem	
PT. 10	32	0,24	1,43	5,91	4,24	4,34	1,02	Bicarbonatada sódica	Idem	
PT. 11	22	0,42	1,80	4,32	3,06	4,23	1,38	Bicarbonatada sódica	Idem	
PT. 12	53	1,29	6,08	4,70	4,20	9,54	2,27	Bicarbonatada sódica	Idem	
PT. 13	60	1,80	2,47	1,37	2,14	0,57	0,26	Sulfatada cálcica	Idem	

Obs. PE – poço escavado

PT – poço tubular

Tabela 29 – Intervalo de valores para as relações iônicas Na/Ca, Na/Cl, Cl/HCO<sub>3</sub> e Mg/Ca de águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó.

Pontos de Coleta	R E L A Ç Õ E S		I Ô N I C A S		Mg/Ca	
	V. máximo	V. mínimo	V. máximo	V. mínimo	V. máximo	V. mínimo
PE. 1	0,19	0,10	0,39	0,14	0,36	0,38
PE. 2	0,27	0,14	1,26	0,19	0,63	0,97
PT. 1	0,19	0,18	0,60	0,52	0,26	0,27
PT. 2	3,99	3,08	0,89	0,32	7,59	1,51
PT. 3	8,26	3,67	1,07	0,84	4,46	3,03
PT. 4	6,57	3,94	0,87	0,31	3,44	2,24
PT. 5	7,51	3,18	1,00	0,64	4,02	2,24
PT. 6	0,65	0,18	0,51	0,30	1,05	0,65
PT. 7	5,72	1,40	0,67	0,48	2,14	1,47
PT. 8	4,62	2,05	1,19	0,77	0,56	2,48
PT. 9	4,71	2,00	1,16	0,43	0,67	1,34
PT. 10	1,80	0,49	1,27	0,80	0,52	0,68
PT. 11	4,81	2,56	0,88	0,40	0,53	1,55
PT. 12	0,62	0,58	0,48	0,27	0,81	0,36
PT. 13	0,63	0,54	0,41	0,28	0,90	0,67

OBS: PE – poço escavado

PT – poço tubular

V. máximo – valor máximo observado

V. mínimo – valor mínimo observado

de valores máximos, relação iônica Na/Cl um pouco superior a 1 meq/L, revelando uma pequena influência de minerais ricos em sódio como o plagioclásio sódico ou albita ( $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ ).

#### 4.3.1.4 - Águas associadas aos calcários

As águas naturais em função de seus meios específicos, apresentam composições quantitativas variadas e são caracterizadas fundamentalmente pela sua salinidade, pela natureza dos íons que nelas predominam ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Fe total, etc) e pelos pH e Eh a determinadas temperaturas e pressões (LEVINSON, 1974).

Para se determinar a origem dos componentes da água é necessário o conhecimento de diversos parâmetros como tipo de solo e/ou rochas percoladas, matéria orgânica no perfil, entre outros. Muito embora as espécies químicas presentes na água possam ter mais de uma fonte, a maior parte é resultante da alteração de minerais; e os constituintes originados dessa forma são denominados litogênicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (CARVALHO, 1995); distinguem-se ainda os constituintes vulcanogênicos, derivados de atividades vulcânicas como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; biogênicos, resultantes de atividades biológicas como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ; atmosféricos, gases dissolvidos e sais presentes em aerossóis, e cosmogênicos, referentes à poeira cósmica ou material derivado de corpos como meteoritos; além disso, diversas espécies podem ser provenientes de atividades industriais, agrícolas ou domésticas (CARVALHO, 1995).

As águas subterrâneas estudadas neste trabalho (área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó-MA) estão associadas tanto aos calcários quanto aos folhelhos. Os resultados médios, máximos e mínimos com relação às concentrações de cátions e ânions maiores, permitiram inferir que essas águas estão mais expressivamente associadas a calcários, depois de estabelecida uma comparação com composições químicas de águas subterrâneas associadas a calcários e folhelhos já apresentadas e aceitas na literatura (ver Tabela 30).

As concentrações médias de Na, Mg, Cl e  $\text{SiO}_2$  das águas subterrâneas em contato com sedimentos da Formação Codó indicam que as águas estão associadas a calcários; as concentrações máximas e médias dos demais íons (K, Ca,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e pH permitem inferir que essas águas estão nas mesmas condições, associadas tanto aos calcários quanto aos folhelhos.

Tabela 30 – Composição química de águas subterrâneas em área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó em comparação com a composição química de águas subterrâneas associadas a calcários e folhelhos segundo LEVINSON, (1974) e WHITE *et al.*, (1963).

	Valores máximos, médios e mínimos de pH e íons maiores de águas subterrâneas ocorrentes na Formação Codó - MA				Composição química de águas subterrâneas associadas a calcários. Valores médios (ppm)		Composição química de águas subterrâneas associadas a folhelhos. Valores médios (ppm)	
	Máximo (ppm)	Médio (ppm)	Mínimo (ppm)	Bayport/Michigan	Bahia	Pernambuco	Europa	
pH	7,8	6,2	3,8	7,3	7,3	7,3	6,3	
Na	39	10,7	0,54	8,1	35,0	21,0	362,0	
K	22,3	6,3	0,23	5,7	5,6	4,5	14,00	
Mg	30,8	16,7	0,24	28,0	26,0	14,0	143,0	
Ca	63,1	26,6	1,06	79,0	127,0	14,0	416,0	
HCO <sub>3</sub>	406,2	126,1	6,1	267,0	336,0	150,0	104,0	
SO <sub>4</sub>	738,0	13,8	1,00	51,0	40,0	4,3	2107,0	
Cl	214,1	30,4	2,00	29,0	115,0	8,9	38,0	
SiO <sub>2</sub>	36,7	2,5	0,12	8,4	--	--	26,0	

Rochas carbonáticas tais como calcários e dolomitos são facilmente dissolvidas em águas ácidas, resultando que águas em contato com essas rochas apresentam altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Apesar dos teores médios de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{HCO}_3^-$  nas águas em estudo não se mostrarem relativamente altos, os teores mais altos desses dois parâmetros se aproximaram mais dos valores de águas associadas a calcários, e as águas em estudo são na maioria do tipo ácida. Passa-se portanto a constatar que as concentrações de bicarbonato reflete exemplos de águas ácidas percolando através de um calcário, que pode ser representado pela reação:

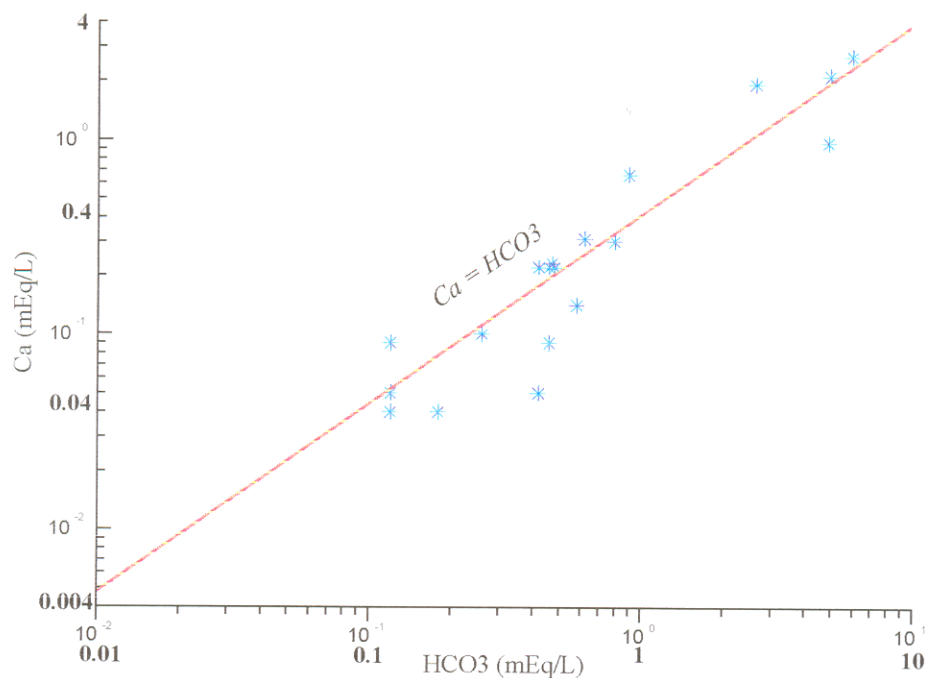


Figura 40 – Diagrama correlacionando Ca x  $\text{HCO}_3$  em águas subterrâneas associadas a calcários ocorrentes na Formação Codó – MA.

Os valores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , das águas da Formação Codó, plotados no diagrama acima, correlacionam as concentrações desses íons em mEq/L. A reta traçada representando  $\text{Ca} = \text{HCO}_3$  é uma relação típica de águas em contato com calcários.

Alguns tipos de águas da Formação Codó estão em contato com calcários uma vez que se situaram próximo ou sobre a reta representativa da relação  $Ca = HCO_3$ .

Os íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) podem ser provenientes de sulfetos como a pirita ( $FeS_2$ ) normalmente presente nos calcários, mas esses íons nas águas subterrâneas têm quase sempre origem a partir do gipso e da anidrita (SOUZA,1996). É mais provável que essas águas estejam associadas a esses sais (sulfatos de cálcio), uma vez que a área estudada se constitui em ambientes de gipsita, anidrita e outros evaporitos.

#### 4.3.1.5. Comportamento sazonal das concentrações de cátions e ânions maiores nas águas subterrâneas

As águas subterrâneas em estudo foram coletadas em quatro períodos, dentro de um ano, durante uma estação chuvosa (abril/97), uma estação seca (novembro/97), início de estação chuvosa (dezembro/96) e início de estação seca (agosto/97).

Sabe-se que o quimismo das águas subterrâneas é fortemente dependente do tipo de material percolado. Em itens anteriores já foi ressaltado que as águas subterrâneas, constantes deste trabalho, estão associadas a calcários e folhelhos, não se descartando a possibilidade de haver águas de aquíferos constituídos por arenitos, uma vez que na litologia de outras formações geológicas em contato com a Formação Codó, a exemplo da Formação Corda, são encontrados arenitos variados em granulometria e outras características, mas também porque foram encontradas águas com valores baixos de pH e STD, isto é, com poucas bases em solução.

É fato conhecido também, que águas associadas com um mesmo tipo de rocha podem apresentar características distintas de uma região para outra, dependendo de fatores como clima, fontes de recarga, entre outros.

Fica constatado mais uma vez, que as águas estão associadas com calcários, pela predominância dos íons  $HCO_3^-$  e  $Ca^{2+}$  e em menor escala de  $Mg^{2+}$ , provenientes da dissolução de carbonatos de cálcio e magnésio. As águas também estão associadas com os folhelhos, porque se observou períodos em que as concentrações de sódio foram até maiores do que as de cálcio. Esse sódio pode ser proveniente de argilo-minerais, onde existem as argilas trocadoras de bases (argilas sódicas que trocam  $Na^+$  por  $Ca^{2+}$  e/ou  $Mg^{2+}$  e as argilas cálcicas que trocam o  $Ca^{2+}$  por

Na<sup>+</sup> e/ou Mg<sup>2+</sup>), também porque o modelo deposicional na área já foi anteriormente reconhecido como sabkha continental formado por ambiente de supra maré (SCHNEIDER & SAD, 1979).

#### 4.3.1.6 – Caracterização das águas subterrâneas para consumo humano

Os padrões de uso da água para consumo humano no Brasil, estão estabelecidos na Portaria N° 56-BSB de 14 de março de 1977 (CETESB, 1978), na Portaria 36 do Ministério da Saúde e na Resolução n° 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

As características que delimitam o modelo de água destinada ao abastecimento doméstico, denominadas padrões de potabilidade, compreendem critérios essenciais e critérios complementares. Os primeiros dizem respeito à proteção contra a contaminação por microorganismos patogênicos e contra a poluição por substâncias tóxicas ou venenosas. Os critérios complementares visam o controle da qualidade da água nos aspectos organoléticos, econômicos, etc, que embora desejáveis, não são obrigatoriamente essenciais à proteção da saúde pública como cor, sabor, odor, turbidez (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

As águas geralmente são consideradas potáveis quando podem ser consumidas pelo homem sem ocasionar prejuízos à sua saúde. Os órgãos responsáveis apresentam padrões de potabilidade para o consumo humano, e variam em cada região, em função das peculiaridades locais; entretanto, há uma pendência mundial de padronização das normas existentes da Organização Mundial de Saúde (OMS).

A evolução das técnicas de análises químicas, físico-químicas, biológicas e radiológicas ao longo de tempo, permitiu o aprimoramento dos padrões de potabilidade da água para consumo humano.

As águas subterrâneas aqui estudadas, muito embora não tenham resultados de parâmetros bacteriológicos, apresentam um demonstrativo de resultados que cobre as características físicas e organoléticas e alguns parâmetros químicos.

A título de comparação, a Tabela 31, apresenta as características de uma água potável, segundo a EPA (Environmental Protection Agency).

Tabela 31 – Características de uma água potável segundo a EPA (in SZIKSZAY, 1993)

<b>Características físicas</b>	
Aspecto	Límpida e transparente
Odor	Inodora
Sabor	Agradável ao paladar
Turbidez	0,2 – 10 ppm (escala sílica)
Cor	5 – 30 UC (escala Pt – Co)
<b>Características químicas</b>	
pH.	6,5 – 8,0 ou 5,0 – 9,0
Alcalinidade de CO <sub>3</sub>	Até 200 ppm de CaCO <sub>3</sub>
Alcalinidade de HCO <sub>3</sub>	Até 250 ppm de CaCO <sub>3</sub>
Alcalinidade total	30 – 250 ppm de CaCO <sub>3</sub> (normal); 400 ppm de CaCO <sub>3</sub> (excessivo)
Resíduo seco	250 – 500 ppm
Dureza total	40 – 80 ppm CaCO <sub>3</sub> ; 1000 ppm (máximo)
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Até 200 ppm
Fosfatos (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	Até 0,5 ppm
Cloretos (Cl)	Até 250 ppm

Os resultados das análises das águas subterrâneas associadas a sedimentos da Formação Codó – MA, área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial, estão dispostas na Tabela 32.

Tabela 32 – Características físicas e químicas das águas subterrâneas associadas a sedimentos da Formação Codó-MA, área fisiográfica Itapicuru Agro-Industrial.

<b>Características físicas</b>	
Aspecto	Límpida e transparente
Odor	Inodora
Sabor	Agradável ao paladar e pequena amostragem levemente salobra
Turbidez	0,22 – 1,20 UNT
Cor	2,5 – 7,5 UC (escala Pt – Co)
<b>Características químicas</b>	
PH	3,84 – 7,83
Alcalinidade de CO <sub>3</sub> (ppm de CaCO <sub>3</sub> )	5,00 – 218,00 ppm CaCO <sub>3</sub> . Acima de 218,00 ppm (2 poços) – 244,00 a 333,00 ppm CaCO <sub>3</sub>
Alcalinidade de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	6,10 – 265,90 ppm HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Acima de 265,00 ppm (2 poços) – 297,68 a 406,26 ppm HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Sulfatos	1,00 – 44,00 ppm SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> . Extrapolação: apenas 1 poço (500 – 738 ppm SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
Fosfatos	0,004 – 0,22 ppm PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 0,78 ppm PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (apenas 1 poço)
Cloretos	2,10 – 116,45 ppm Cl <sup>-</sup> 214,15 ppm Cl <sup>-</sup> (apenas 1 poço)
Demanda química de oxigênio (DQO)	0,00 – 28,8 ppm O <sub>2</sub> . Acima de 28,8 ppm, (3 amostras ficaram entre 28,8 – 48,0 ppm de O <sub>2</sub> )

Os valores discordantes de pH (abaixo de 5,0), alcalinidade de CO<sub>3</sub> (acima de 200 ppm), alcalinidade de HCO<sub>3</sub> (acima de 250 ppm), sulfatos (acima de 200 ppm) e DQO acima de 10 ppm de O<sub>2</sub>, representaram para todo o trabalho, uma pequena amostragem, quase sempre nos mesmos poços (PE 2 e PT 13). Considerando apenas os parâmetros analisados nesta pesquisa, as águas se encontram em boas condições de uso para consumo humano. Indicadores como coliformes fecais,

compostos nitrogenados e outros, também significativos para uma avaliação mais completa da qualidade da água para consumo humano, merecem ser analisados em estudos posteriores.

#### 4.3.1.7 – Caracterização das águas para irrigação e pecuária

##### a) irrigação

Os padrões da água para uso na irrigação são mais simples, por que o número de parâmetros a serem considerados são menores. A classificação das águas para fins agrícolas é determinada pela concentração de alguns íons tais como o sódio, potássio, cloreto, sulfato e parâmetros como os sais dissolvidos, condutividade elétrica e a concentração total de cátions, que influenciam de maneira diferenciada, no crescimento de cada espécie vegetal, (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

Existem alguns critérios de classificação da água para a agricultura, sendo atualmente mais aceita e utilizada a classificação do United States Salinity Laboratory (USSL). Essa classificação baseia-se na razão de adsorção de sódio (RAS), calculada pela equação:

$$RAS = \frac{rNa^+}{\sqrt{\frac{r(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{2}}}$$

Quanto > RAS, menos apropriada será a água para fins de irrigação.

As categorias de águas da classificação do USSL, são em número de 6 a saber: C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>. Somente os dois primeiros tipos podem ser utilizados sem restrição para a irrigação.

C<sub>0</sub> – Águas de muito baixa salinidade

C<sub>1</sub> – Águas de muito baixa salinidade (100 a 250  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 25°C).

Uma outra classificação simples é a que relaciona o teor de sódio em mEq/L com a soma de Ca e Mg em mEq/L, (McNEELY *et al*, 1979). Para essa classificação tem-se mais quatro tipos de água: S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> – Águas pobres em Na e que se prestam à irrigação de qualquer tipo de solo e ao cultivo de quase todos os vegetais. Os outros tipos, águas que caem nas áreas S<sub>3</sub> e S<sub>4</sub> vão se

distanciando do bom uso para irrigação. S<sub>3</sub> – águas utilizadas para a maioria das culturas, com pequenos riscos de incidentes e S<sub>4</sub> – águas impróprias para irrigação.

Todas as águas subterrâneas ocorrentes na área estudada, área de ocorrência de sedimentos da Formação Codó, se encontram em boas condições de uso para irrigação, de acordo com qualquer critério anteriormente citado. Todavia, escolheu-se a razão de adsorção de sódio para mostrar um diagrama onde estão incluídas as águas de todos os poços tubulares que entraram na pesquisa. A Figura 41, mostra um diagrama com as quatro áreas que localizam diferentes tipos de águas em condições de uso para irrigação.

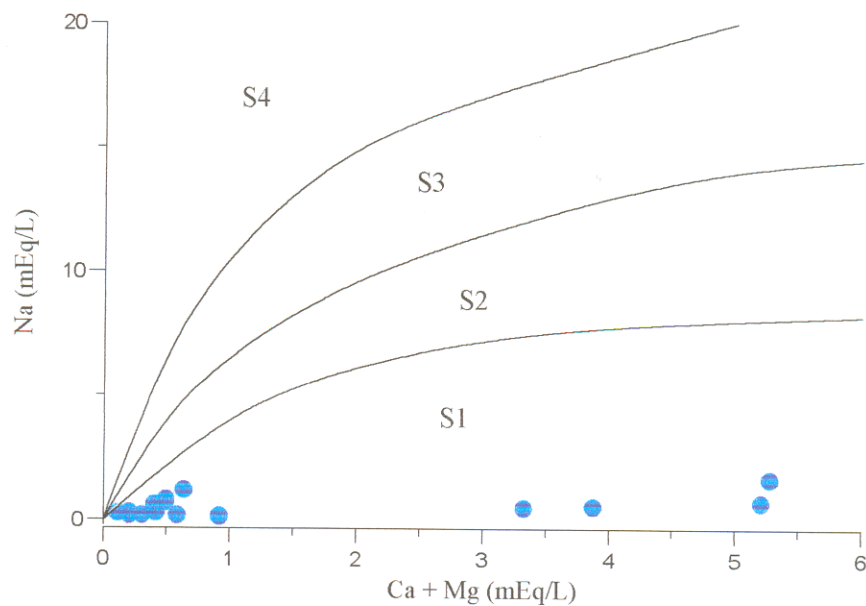


Figura 41 – Diagrama classificando as águas estudadas para condições de irrigação, com base na razão de adsorção de sódio, segundo o modelo proposto por McNEELY *et al.* (1979).

As águas estudadas se classificaram na área S<sub>1</sub>, caracterizada como a de melhores condições de utilização das águas para fins de irrigação.

b) pecuária

Os padrões de uso para consumo animal não são genericamente adotados, em consequência da diversidade das espécies de animais e suas variedades de raças, além de serem

influenciados pelo clima, cadeia alimentar, tamanho, sexo (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

A água para o consumo animal, antes de ser fornecida deverá ser avaliada nos aspectos químico, físico-químico, biológico e radiológico, para evitar contaminações, intoxicações e até a morte do animal, (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

São citados na literatura, alguns padrões para consumo animal, uns com critérios baseados nos Sólidos Totais Dissolvidos e outros no Resíduo Seco. A Figura 42 mostra 2 tabelas que discriminam a faixa de concentração desses parâmetros, aceita por cada espécie animal.

As águas subterrâneas assim como a água do rio que entraram nesta pesquisa, se encontram todas elas em boas condições para consumo animal. As faixas de concentrações de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e de resíduo Seco (RS), estão dispostas na Tabela 33.

STD (mg/L)	ANIMAL	RESÍDUO SECO mg/L	CONSUMO ANIMAL
2.860	Aves	5.000 – 6.250	Cavalos consomem bem
4.220	Porcos	6.250 – 7.800	Suportável por cavalos
6.435	Cavalos	7.800 – 9.375	Suportável pelo gado
7.180	Gado (leite)	9.375 – 15.605	Suportável por ovelhas
10.000	Gado (corte)	≥ 15.605	Nenhum herbívoro consome
12.900	Carneiro		

Figura 42 - Classificação das águas para consumo animal quanto aos parâmetros STD e Resíduo Seco.

Fonte: FEITOSA & MANOEL FILHO, (1997).

Tabela 33 – Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e Resíduo Seco (RS) de águas em áreas de ocorrência da Formação Codó – MA, para critério de consumo animal.

FONTE	STD (mEq/L)	RS (mEq/L)	Condições para consumo animal
Rio Saco	30 – 39	26 – 35	Ótima
Poços Escavados	43 – 618	29 – 435	Ótima
Poços Tubulares	15 – 1493	12 - 1290	Ótima

As águas estudadas, de acordo com os teores de Sólidos Totais Dissolvidos e Resíduo Seco, estão em ótimas condições para consumo de qualquer animal.

## 5 - CONCLUSÕES

A caracterização químico-mineralógica dos constituintes litológicos dos perfis geológicos estudados neste trabalho, basicamente formados por folhelhos, calcários e gipso, foi realizada com base em análises de rocha total, identificação mineralógica e determinação dos elementos Mn, Sr, Ba e Zn, como principais elementos traços nas amostras de sedimentos consolidados e minerais. A interpretação dos dados, permitiu concluir que os folhelhos são constituídos por caulinita/montmorilonita e illita/muscovita, como principais minerais de argila, quartzo, calcita/dolomita e gipsita; e os calcários, constituídos por calcita, dolomita, siderita, caulinita/montmorilonita e quartzo.

A composição química média de gipsita, mostrou que os seus constituintes estão concordando com a composição química de gipsita da Formação Codó, de análises já existentes na literatura. Expressivos teores de dolomita, calcita, gipsita e, possivelmente, anidrita e magnetita, nos sedimentos analisados são minerais comuns nos evaporitos marinhos.

Os folhelhos estudados, podem estar associados a arcósios, em função da abundância de caulinita. Quanto à origem, são folhelhos de água doce, porque se encontram ricos em montmorilonita; e quanto ao conteúdo de sílica, constatou-se ser de tipo comum – teor de  $\text{SiO}_2$  abaixo de 58% e médios – teor de  $\text{SiO}_2$  em torno de 58%; com relação ao conteúdo de  $\text{CO}_2$ , conclui-se que esses folhelhos são calcíticos – média de  $\text{CO}_2$  na ordem de 2,72% (acima da média, isto é, 2,63%).

Na Formação Codó, há registros de calcários lacustres, de água doce, bem como depósitos lagunares, que refletem as ocasionais conexões de bacia de sedimentação com o mar aberto. É comum a ocorrência de calcários argilosos, tipo marga. Há também formação de eflorações ou exsudações, isto é, acumulação de cristais à flor do solo e das rochas, devido à precipitação de sais carreados em soluções ascendentes por capilaridade, características de solos de climas áridos a semi-áridos em áreas com taxas de evaporação maior que a de precipitação pluviométrica.

Nos folhelhos, os teores de carbono orgânico, variando entre 0,06% a 0,55%, permitem classificá-los como comuns, porque não ultrapassaram 1% de matéria carbonosa; nos calcários os teores variando de 0,04% a 0,062% refletem vestígios de algas calcárias, principais materiais esqueléticos, que acompanham as rochas carbonáticas. Os resultados da matéria orgânica, pouco

representativos, não atingindo 1%, e valores da razão C/N também sempre baixos (máximo de 3,5), confirmaram que os folhelhos estudados não pertencem à classe dos folhelhos pirobetuminosos.

Apesar das concentrações dos elementos traços nos folhelhos e calcários estarem dentro das médias para essas rochas, encontrou-se nos folhelhos enriquecimento de bário (3 amostras com concentrações superiores a 580 ppm) e de estrôncio (3 amostras com concentrações superiores a 140 ppm); nos calcários foi encontrado enriquecimento de bário (todas as amostras – concentrações bastante acima da média: 90 ppm) e de estrôncio (apenas uma amostra com concentração de 3273 ppm, bem superior à média de 610 ppm). O enriquecimento do Sr em calcário é mais facilmente explicado pela suposição de que o  $\text{Sr}^{2+}$  seria facilmente substituído pelo íon semelhante  $\text{Ca}^{2+}$ , da mesma forma que em rochas ígneas. As concentrações apreciáveis de bário em sedimentos de carbonatos, tanto quanto nos folhelhos, são atribuídas provavelmente às semelhanças no tamanho iônico. O Sr e o Ba são indicativos de ambiente evaporítico. Embora o vulcanismo básico ao longo da bacia deposicional da Formação Codó tenha importância relativamente pequena, a presença significativa de Ba e Sr nesses sedimentos, também pode registrar ocorrência desses elementos como oriundos de rochas vulcânicas.

As concentrações de Mn e de Zn nos calcários e folhelhos se encontram inferiores às concentrações médias nessas rochas. O manganês, tal como o ferro, teve suas concentrações crescentes em direção à superfície, na escala dos perfis litológicos. O Mn precipita e se concentra nos carbonatos substituindo o Ca porque tem carga e raio iônico semelhante a este.

As águas coletadas estão dentro de uma grande área na qual ocorrem três aquíferos: o Itapecuru, com grande distribuição em superfície, o Corda, que constituir-se a primeira opção para captação dada sua profundidade e, características litológicas e hidrogeológicas; e o Codó, aquífero menor, de baixa potencialidade para captação, mas com condições para atender a pequenas populações.

Nas águas naturais estudadas, especialmente as subterrâneas, encontrou-se em parte, águas expressivamente associadas aos calcários, dadas as concentrações significativas de Na, Mg, Cl,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{HCO}_3$ . As concentrações de K, Ca,  $\text{HCO}_3$  e  $\text{SO}_4$  e os valores médios de pH agrupam essas águas como associadas nas mesmas condições tanto aos calcários quanto aos folhelhos. Pela

composição mineralógica dos perfis geológicos, uma outra explicação favorável para a associação dessas águas com os folhelhos é a predominância da caulinita, argilomineral pobre em bases e com baixa capacidade de adsorção e troca iônica.

Em águas onde foram encontrados valores expressivos de sulfato, conclui-se ter esses íons origem no gipso e anidrita, minerais muito presentes na área estudada, dado ao ambiente propício.

As águas em estudo, revelam situações condizentes com a localização geográfica da área estudada (clima tropical úmido com inverno seco) e os parâmetros ambientais químicos e físico-químicos, tais como temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, alcalinidade, acidez e oxigênio dissolvido, mostraram valores favoráveis, quase sempre normais, com poucas discordâncias para águas naturais continentais. A condutância específica, STD e demanda química de oxigênio (DQO) se constituíram nos únicos parâmetros discriminadores nessas águas, apontando índices mais elevados em poucas amostras (valores de condutância específica em torno de  $1330 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e de STD em torno de 1493 ppm), classificaram águas como ligeiramente salobras em relação às demais que se encontram em boas condições de potabilidade e algumas com suspeita de contaminação, por apresentarem valores de DQO chegando a índices da ordem de 30 ppm  $\text{O}_2/\text{L}$ .

Os cálculos das relações iônicas Na/Ca, Cl/SO<sub>4</sub>, e Mg/Ca caracterizaram águas continentais sob influência dos sedimentos da Formação Codó. Resultados de relações iônicas Mg/Ca incluem águas subterrâneas originárias de terrenos calcários ou dolomíticos. Pela relação Na/Cl, uma pequena amostragem das águas revelou influência de minerais ricos em sódio, como os plagioclásios sódicos.

O comportamento do ferro nos perfis geológicos reflete mais precisamente a transformação de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  do que a lixiviação desse elemento, dada a revelação de um considerável acréscimo de  $\text{Fe}^{3+}$  em direção à superfície. Tal fenômeno pode ser comparado com relação às concentrações de ferro nas águas subterrâneas analisadas, cujos valores são muito inferiores a 1 ppm.

As concentrações de fosfato, sempre muito baixas, entre 0,004 a 0,33 ppm, conferem valores compatíveis com águas amazônicas, em geral pobres em fosfato.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. AWWA. WPCF. 1975. *Standard methods for the examination of water and waste water*. Washington, D. C, American Health Association. 1193 p.
- AZAROFF, L. V. & BUERGUER, J. M. 1958. *Power Methods in x-ray cristallography*. New York, Mc Graw-Hill. 342 p.
- BAAS BECKHING, L. G.; KAPLAN, I. R.; MOORG, D. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation – redution – potentials. *Jour. Geol. Chicago*, 68: 243 – 289.
- BECKEL, J. 1981. *Bacia do Parnaíba - Projeto Sulfetos Codó - Parte II - Avaliação Geoquímica Preliminar*. Belém, PETROMISA. (Relatório Técnico).
- BRASIL. DNPM. A. 1977. *Avaliação Regional do Setor Mineral – Maranhão*. BADARANE, M., col; WOLF, F. A. M., col; SERFATY, Abraham, col; RIBEIRO, I. N. A., col; Brasília. DNPM, 144 p.
- BRASIL. DNPM. 1988. *Balanço mineral brasileiro*. NEVES, C.R., col; Copyrigh DNPM, 388 p.
- BROWN, G. 1972. *The X - ray identification and crystal structures clay minerals mineralogical*. London, Society Clay Mineral Group. 544 p.
- CAPUTO, T. V. 1984. *Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology e paleogeography of northern basin of Brazil*. Santa Barbara: University of California. 583 p (Tese de Doutorado).
- CARVALHO, I. G. 1995. *Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos*. Salvador, Ed. Bureal. 213 p.
- CETESB, 1978. *Normalização Técnica NT – 07, Análise Físico-Química de Águas*. São Paulo, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo.
- CETESB, 1985. *Determinação do nitrogênio amoniacal e total (Kjeldahl) pelo método do fenato e determinação do fosfato total pelo ácido ascórbico*. Projeto de norma técnica (minuta). São Paulo, Companhia de tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo.
- CLARKE, G. 1924. *Data of Geochemistry*. 5. ed, Bull. 770, U.S. Geol. Surv.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. 1976. *Hidrologia subterrânea*. Barcelona, Ediciones Omega. Tomo 1. 1157 p.

- FEITOSA, F. A. C. & MANOEL FILHO, J. 1997. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. Fortaleza, CPRM/LABHID – UFPE, 412 p.
- FENZL, N. 1988. *Introdução à hidrogeoquímica*. Belém. Gráfica e Editora Universitária, 189 p.
- FÖRSTNER, W. S. U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. New York Springer – Verlag, 349 p.
- GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L.; FOLGE, D.W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Jour. Sedim. Petrol*, 44 (1): 249 – 253.
- GOLDSCHMIDT, V. M. 1954. *Geochemistry*. London, Oxford University Press. 730 p.
- HANNAH, R.M. & SWINEHART, J.S. 1974. *Experiments in techniques of infrared spectroscopy*. Norwalk, Conn; Perkin Elmer. n.p.
- HEM, J.D. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3.ed. Washington, Geol. Surv. Water Supply Paper. 363 p.
- HUFF, S. de C. 1988. *Petrologia e modelo deposicional das áreas de Igarapé do Inferno e Anjo da Guarda - Formação Codó*. PETROBRÁS 36 p. (Relatório Final).
- IBGE, 1997. *Contagem da população*. Rio de Janeiro. V. 1. IBGE, 724 p.
- JEFERRY, P. G. 1975. *Chemical methods of rock analysis*. Oxford, Pergamon Press. 522 p.
- KLEIN, C. & HURLBUT JR, C. S., 1995. *Manual of Mineralogy*. 21. ed. New York, John Wiley and Sons. 681 p.
- KLEIN, C.; CORNELIUS, J.R.; HURLBUT, S. 1989. *Manual of mineralogy*. New York. John Wiley & Sons. 681 p.
- KRAUSKOPF, K. B. & BIRD, D. K. 1995. *Introduction to geochemistry*. New York, Mc Graw-Hill. 647 p.
- LEITH, C.K. & MEAD, W.J. 1915. *Metamorphic Geology*. New York, Holt.
- LEVINSON, A. A. 1974. *Introduction to Exploration Geochemistry*. Calgary, Applied, Publ. Ltd. 612 p.
- LIMA, E. de A. M. & LEITE, J. F. 1978. *Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar do Parnaíba; integração geológico-metalogenética*. Recife, DNPM/CPRM. 16 v. (Relatório técnico final – etapa III).

- LIVINGSTONE, D. A. 1963. *Chemical composition of rivers and lakes*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, (440/G).
- LOVATO, O. G. 1995. *Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil: Itapecuru-Mirim*. Folha AS 23 – 2.C. Brasília. CPRM. 100 p.
- MAXWELL, J. A. 1968 - *Rock and mineral analysis*. New York, John Wiley, 584 p.
- McNEELY, R.N.; NEIMANIS, V.P.; DWYER, L. 1979. *Water quality sourcebook; A guide to water quality parameters*. Canada, Ottawa,. 89 p.
- MÜLLER, H. 1962. *Report on palynological result of samples examined from well*. Rio de Janeiro, PETROBRAS – RENOR. 1546. 44 p. (Relatório técnico).
- MURPHY, J. & RILEY, L.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*. 27: 31-36.
- PETTIJOHN, F. J. 1957. *Sedimentary rocks*. New York, Harper, 628 p.
- PETTIJOHN, F. J. 1970. *Rochas sedimentarias*. Buenos Aires. Editorial Universitária de Buenos Aires, 731 p.
- REEVES, R. D.; BROOKS, R. R. 1978. *Trace elements analysis of geological materials*. New York, John Wiley, 412 p.
- RESENDE, N. M. 1981 - *Projeto Codó: área I – Grajaú*. Belém, PETROMISA, v. 1. (Relatório técnico).
- RESENDE, N. M. 1997. *Projeto argilas nobres na Bacia do Parnaíba*. Belém, CPRM, 138 p.
- RESENDE, N. M.; CALDERARO, R. C. B.; BECKEL, J. E. BRUNI, D.C. 1982. *Projeto Sulfetos Bacia do Parnaíba - Formação Codó*. Belém, PETROMISA v. 1. (Relatório técnico das etapas I e II).
- ROLLINSON, H. R. 1993. *Using geochemical data – evaluation, presentation, interpretation*. New York, Longman Scientific & Technical, p. 64-65 e 206-214.
- SANDELL, E. B. 1959. *Colorimetric determinations of trace of metals*. New York, Intercience Publishing, 872 p.
- SCHNEIDER, R. L. . 1979. *Depositional systems and potential mineral fairways - Parnaíba basin*. Brazil, PETROMISA (Relatório técnico).

- SCHNEIDER, R. L. & SAD, A. R. E. 1979. *Sulfetos metálicos da Formação Codó*: Programa de Avaliação Preliminar. PETROMISA (Relatório técnico).
- SILVA, M. O. S. A. 1977. *Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos*. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, 226 p.
- SOUZA, E. L. de. 1996. *Curso de especialização em hidrogeologia – módulo: qualidade das águas*. Belém: UFPA. CG. 6p (Apostila).
- SOUZA, A. S. de; ARAÚJO, C.C de; VERÍSSIMO, L. S. 1990. *Projeto especial mapas de recursos minerais, de solos e vegetação para a área do Programa Grande Carajás – subprojeto recursos minerais, Imperatriz-folha SB. 23-VC*. Brasília, DNPM/CPRM, 75 p.
- SUDAM. 1990. *Atlas Climatológico da Amazônia Brasileira*. Belém. 125 p. (Publicação 39).
- SUGUIO, K. 1980. *Rochas sedimentares – propriedades, gênese e importância econômica*. São Paulo, Edgard Blucher, 500 p.
- SZIKSZAY, M. 1993. *Geoquímica das águas*. Bol. IG-USP, São Paulo, Série ditática, 166 p.
- THOREZ, J. 1976. *Practical identification of clay minerals*. Belgique, G. Lelotte. 90 p.
- VAN DER MAREL, H. W. & BEUTELSPACHER, H. 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 396 p.

## ANEXOS

## ANEXO A - Descrição dos métodos utilizados para determinação de amostras sólidas.

### Identificação de minerais

Difração de raios-X – método do pó. Aparelho: difratômetro marca Philips, modelo PW 1729. Difratogramas registrados em papel de registrador x-y sob as seguintes condições: faixa de varredura =  $4 - 4\theta$ ; constante de tempo = 0,5 s.; sensibilidade = 1000 imp/Seg; intensidade =  $2 \times 10^3$  (THOREZ, 1976; BROWN, 1972).

Espectroscopia do infravermelho – aparelho: espectrômetro marca Perkin Elmer FT-IR, modelo 1760 x ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ). Condições: Pastilhas – 0,2000 g KBr + 0,0007 g da amostra e pressão 1,8 Kbar (HANNAH, 1974).

Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) – método gravimétrico: fusão e evaporação em banho de areia (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – método titrimétrico com EDTA. A solução-estoque (filtrado da sílica) é atacada com os indicadores azul de bromofenol e KOH, aquecida em banho de areia, gotas de HCl, EDTA, solução tampão de acetato de amônio – Ebulição e resfriamento em gelo. Etanol, ditizona e finalmente titulada com solução padrão de zinco (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – método espectrométrico com ortofenantrolina (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968) – aparelho: espectrofotômetro marca Beckman, modelo DU – 6, região do visível em  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .

$\text{P}_2\text{O}_5$  – método espectrométrico pelo azul de molibdênio para elementos traços, aparelho: espectrofotômetro marca Beckman, modelo DU – 6, região do visível em  $\lambda = 830 \text{ nm}$  (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

$\text{TiO}_2$  – método espectrométrico com peróxido de hidrogênio (elementos maiores e traços). aparelho: espectrofotômetro marca Beckman, modelo DU – 6, região do visível em  $\lambda = 410 \text{ nm}$  (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

Elementos maiores (Na, K, Ca, Mg) – método espectrométrico por absorção atômica. aparelhos: espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo 400 e espectrômetro marca ZEISS, modelo FMD4. (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

Elementos traços (Mn, Zn) – método espectrométrico por absorção atômica. aparelhos espectrômetro marca ZEISS, modelo FMD4 e espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo 400 (REEVS, 1978, SANDELL, 1959 ).

Perda ao Fogo (P.F.) – método gravimétrico (perda ao fogo por calcinação). aparelhagem: estufa a 110 °C e forno mufla (900 – 1000°C) (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

Carbono orgânico total – método titulométrico. 0,5g da amostra é oxidada com 10 ml de solução de  $K_2Cr_2O_7$  (1N), e o excesso de dicromato é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal (0,5N), em meio ácido, utilizando difenilamina como indicador (GAUDETTE *et al.*, 1974).

Nitrogênio orgânico total – determinado pelo método do fenato, pela digestão em conjunto, utilizando balão de Kjeldahl; a intensidade do complexo azul de indofenol é formado pela reação de amônio, hipoclorito e fenol, catalizado com nitroprussiato de sódio. A leitura foi feita em espectrofotômetro PMG-Zeiss,  $\lambda = 630$  nm (CETESB, 1985).

Elementos traços (Ba, Sr) – Espectrometria de fluorescência de raios-X. Utilização da técnica - disco de pó prensado. Baseia-se na excitação de uma amostra por raios-X. Um raio-X primário emite excitações aos raios-X secundários, o qual tem comprimentos de onda característicos dos elementos presentes na amostra. A intensidade dos raios-X secundários é usada para determinar as concentrações dos elementos presentes, tomando como referência, padrões de calibração. Equipamento utilizado: espectrômetro Philips – modelo PW 1480, gerador de 100 KV.

Enxofre na forma de  $SO_3$  – análise processada no laboratório Lakefield Research no Canadá, utilizando forno de combustão LECO com sistema de detecção infravermelho.

ANEXO B - Descrição dos métodos analíticos utilizados para determinação de parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e bioquímicos nas águas.

pH – Determinado “in loco”, pelo método potenciométrico, utilizando-se potenciômetro de campo Schott Gerate, modelo Cg. 817.

Temperatura – determinado “in loco”, utilizando-se termômetro de mercúrio.

Condutância específica – determinada “in loco”, pelo método condutimétrico, utilizando condutivímetro YSY de campo.

Turbidez – determinada pelo método nefelométrico, utilizando-se turbidímetro de Hellige. O método se aplica para determinação a partir de zero (CETESB, N.T. L5. 156, 1978).

Cor – determinada pelo método colorimétrico, com Aqua-Tester Hellige, faixa de aplicação de 1 a 500 mg.Pt/L (CETESB, L5.117, 1978).

Acidez – determinada pelo método volumétrico – titulação com o hidróxido de sódio e fenolftaleína como indicador, (SILVA, 1977).

Alcalinidade – determinada pelo método volumétrico – titulação total com ácido sulfúrico e como indicadores, a fenolftaleína e o metilorange, (SILVA, 1977).

Oxigênio dissolvido (OD) – determinado pelo método titrimétrico de Winkler com a modificação pela azida de sódio. O oxigênio oxida os sais manganosos em sais mangânicos (reagente: solução de sulfato manganoso), que são titulados indiretamente pelo tiosulfato de sódio (SILVA, 1977).

Cloreto – determinado pelo método mercurimétrico, por titulação com solução diluída de nitrato de mercúrio. A amostra é atacada pelo indicador misto (uma mistura de difenil carbazona + azul de bromofenol) e acidificada com ácido nítrico 0,1 N, antes de ser titulada com nitrato de mercúrio 0,0141 N até cor púrpura permanente (CETESB, 1978).

Sulfato - determinado pelo método turbidimétrico. O íon sulfato é precipitado como cloreto de bário em meio ácido (HCl), formando-se cristais de tamanho uniforme. Suspende-se o precipitado numa solução condicionante e determina-se a absorbância da suspensão em espectrofotômetro. A leitura foi feita em espectrofotômetro Beckman DU – 6,  $\lambda=420\text{nm}$ , (CETESB, 1978).

Bicarbonato – obtido por cálculo a partir da alcalinidade total, de acordo com a seguinte fórmula:  $\text{HCO}_3^- (\text{ppm}) = 1,22 \times \text{alcalinidade total em ppm de CaCO}_3$  (CUSTODIO & LLAMAS, 1976).

Demanda química de oxigênio (DQO) – determinada pelo método volumétrico-oxidimétrico por dicromato de potássio em meio ácido, com sulfato de prata como catalisador. Amostra e branco são refluidos e titulados com sulfato ferroso amoniacal. Em presença do indicador ferroin. Faixa de utilização - 5 a 50 mg/L (CETESB, 1978).

Ferro total – método colorimétrico, utilizando-se a ortofenantrolina com adição de cloridrato de hidroxilamina e citrato de sódio. Leitura em Espectrofotômetro Beckman DU – 6,  $\lambda = 510\text{nm}$ , (CETESB, 1978).

Eh - determinado por método potenciométrico, utilizando-se potenciômetro WTW, modelo 523 e solução padrão Redox para calibração do aparelho em 475 mV ou na faixa de 465 a 485 mV (diferença de  $\pm 10$  mV tomando-se como referência a solução calibrada inicial de 475 mV).

Fosfato – determinado por método colorimétrico. O fosfato a ser determinado é convertido em ortofosfato solúvel por digestão ácida; o ortofosfato reage com o molibdato de amônio e tartarato duplo de potássio e amônio em meio ácido, reduzindo o ácido fosfomolibdílico a azul de molibdênio. Leitura feita em espectrofotômetro Beckman DU – 6,  $\lambda = 830$  nm em cubeta de 1 cm. (MURPHY & RILEY, 1962).

Elementos maiores (Na, K, Ca, Mg) – analisados por absorção atômica, utilizando-se espectrômetros ZEIS FMD4 e PERKIN ELMER 400. As amostras foram nebulizadas em chama ar/acetileno. Para as dosagens de Na e K usou-se o céσιο, na forma de cloreto de céσιο como tampão espectral e para as dosagens de Ca e Mg usou-se o estrôncio na forma de cloreto de estrôncio como tampão espectral. Em cada campanha foi preparada uma curva de calibração (padrões de diferentes concentrações) a partir de uma solução padrão de concentração conhecida. (JEFFERY, 1975; MAXWELL, 1968).

ANEXO C - Técnicas de separação do material argiloso e preparo de lâminas usadas na difração de raios-X, para estudo de argilas nas amostras de sedimentos.

#### 1 – Separação do material argiloso

A amostra é seca ao ambiente ou a 50°C

- Pesa-se de 15 a 30 g da amostra
- Desagrega-se a amostra em becker no aparelho de ultrason
- Peneira-se em peneira de 250 mesh para separação da fração areia
- No material livre de areia, contendo silte + argila (lama) é observado se ocorre a presença de floculação. Não havendo floculação, adiciona-se pirofosfato de sódio
- A amostra lamosa é centrifugada a 1000 rpm para separar a fração silte da fração argila
- Se foi adicionado pirofosfato, lava-se a fração argilosa e centrifuga-se por 3 vezes a 1500 rpm
- Seca-se a fração argilosa a 50°C.

#### 2 - Preparação de lâminas

- Pesa-se 200mg da fração argilosa, completa-se o volume em balão de 10 ml e desagrega-se no aparelho de ultrason
- Pipeta-se a solução sobre uma lâmina de vidro e deixa-se secar por 24 h. Lê-se no aparelho de raios-X
- Após a difração de raios-X para lâmina orientada submete-se a mesma lâmina a uma atmosfera de etileno-glicol por 24 h e lê-se no aparelho de raios-X
- Após a leitura, a lâmina é submetida a um aquecimento de 510°C em forno mufla por 2h e faz-se a leitura em aparelho de raios-X.

## ANEXO D - Cálculo Estequiométrico

Para uma melhor compreensão do uso do cálculo estequiométrico na obtenção de percentuais minerais, tomou-se as amostras FOL 1 e CAC 1 como exemplos ilustrativos. A principal composição mineralógica no folhelho é de caulinita/montmorilonita, quartzo, dolomita, siderita, gipsita e calcita.

De acordo com a tabela 8, a composição química da amostra é dada por:

SiO <sub>2</sub> - 46,86%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 13,55%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,25%
CaO - 4,02%
MgO - 1,83%
Na <sub>2</sub> O - 0,30%
K <sub>2</sub> O - 1,42%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 0,23%
TiO <sub>2</sub> - 1,14%
P.F. - 26,52%
SO <sub>3</sub> - 1,00%
SOMA - 100,12%

## Cálculo do teor de caulinita

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Al}_2\text{O}_3 & \text{-----} & \text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \\
 102\text{g} & \text{-----} & 258\text{g} \\
 13,55\% & \text{-----} & x \quad \quad \quad x = 34,27\%
 \end{array}$$

E os teores dos demais constituintes da amostra de folhelho (FOL 1), são obtidos por relações semelhantes, quais sejam:

Cálculo do teor de quartzo



$$120\text{g} \text{ ----- } 258\text{g}$$

$$x' \text{ ----- } 34,27\% \quad x' = 15,94\%$$

Sílica da rocha total - quartzo da caulinita = quartzo na amostra de folhelho

$$46,86 - 15,94 = 30,92\%$$

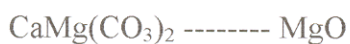
Cálculo do teor de siderita



$$232\text{g} \text{ ----- } 160\text{g}$$

$$y \text{ ----- } 3,25\% \quad y = 4,71\%$$

Cálculo do teor de dolomita



$$184\text{g} \text{ ----- } 40\text{g}$$

$$z \text{ ----- } 1,83\% \quad z = 8,42\%$$

Cálculo do teor de gipsita



$$172\text{g} \text{ ----- } 80\text{g}$$

$$u \text{ ----- } 1\% \quad u = 2,15\%$$

Cálculo do teor de calcita

Teor de calcita na dolomita :  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2 \text{ ----- } \text{CaO}$

$$184\text{g} \text{ ----- } 56\text{g}$$

$$8,42\% \text{ ----- } v \quad v = 2,56\%$$

Teor de calcita na gipsita :  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ ----- } \text{CaO}$

$$172\text{g} \text{ ----- } 56\text{g}$$

$$2,15\% \text{ ----- } v' \quad v' = 0,7\%$$

$$2,56\% + 0,7\% = 3,26\%$$

4,02% de CaO na amostra tem 3,26% de CaO na dolomita e gipsita

$$4,02\% - 3,26\% = 0,76\%$$

Teor de calcita



$$100\text{g} \text{ ----- } 56\text{g}$$

$$w \text{ ----- } 0,76\% \quad w = 1,36\%$$

A principal composição mineralógica no calcário é de calcita, dolomita, caulinita/montmorilonita, siderita, quartzo, gipsita.

De acordo com a tabela 10, a composição química da amostra CAC 1 é dada por:

SiO <sub>2</sub> - 6,76%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4,12%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2,50%
CaO - 41,47%
MgO - 4,46%
Na <sub>2</sub> O - 0,28%
K <sub>2</sub> O - 0,43%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 0,13%
TiO <sub>2</sub> - 0,57%
P.F. - 38,25%
SO <sub>3</sub> - 0,14%
SOMA - 99,11%

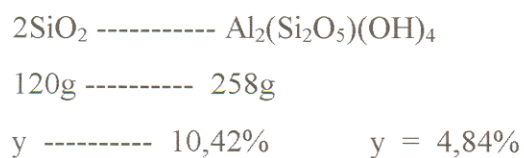
Cálculo do teor de caulinita/montmorilonita



$$102\text{g} \text{ ----- } 258\text{g}$$

$$4,12\% \text{ ----- } x \quad x = 10,42\%$$

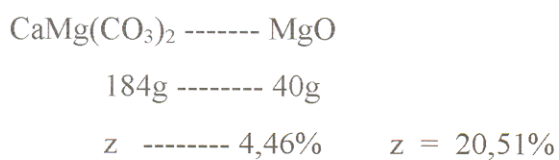
Cálculo do teor de quartzo



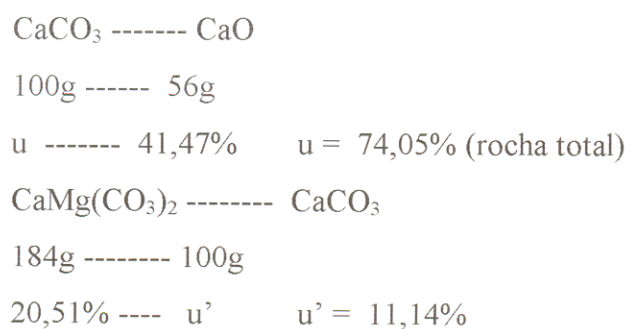
Sílica da rocha total - quartzo na caulinita = quartzo na amostra de calcário

$$6,76\% - 4,84\% = 1,92\%$$

Cálculo do teor de dolomita

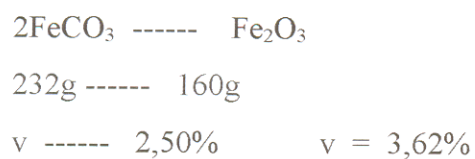


Cálculo do teor de calcita



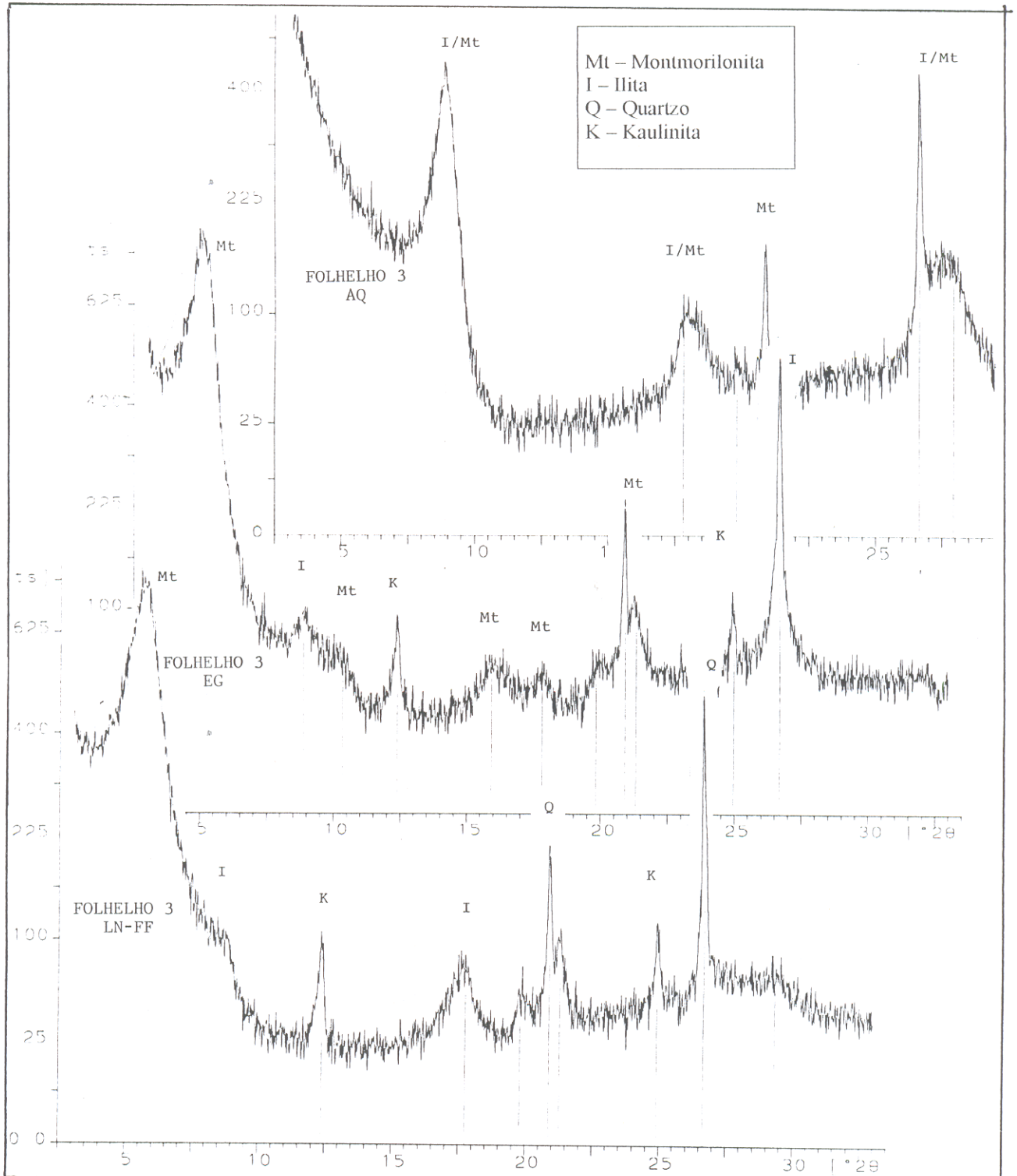
Teor de calcita:  $u - u' = 74,05\% - 11,14\% = 62,91\%$

Cálculo do teor de siderita



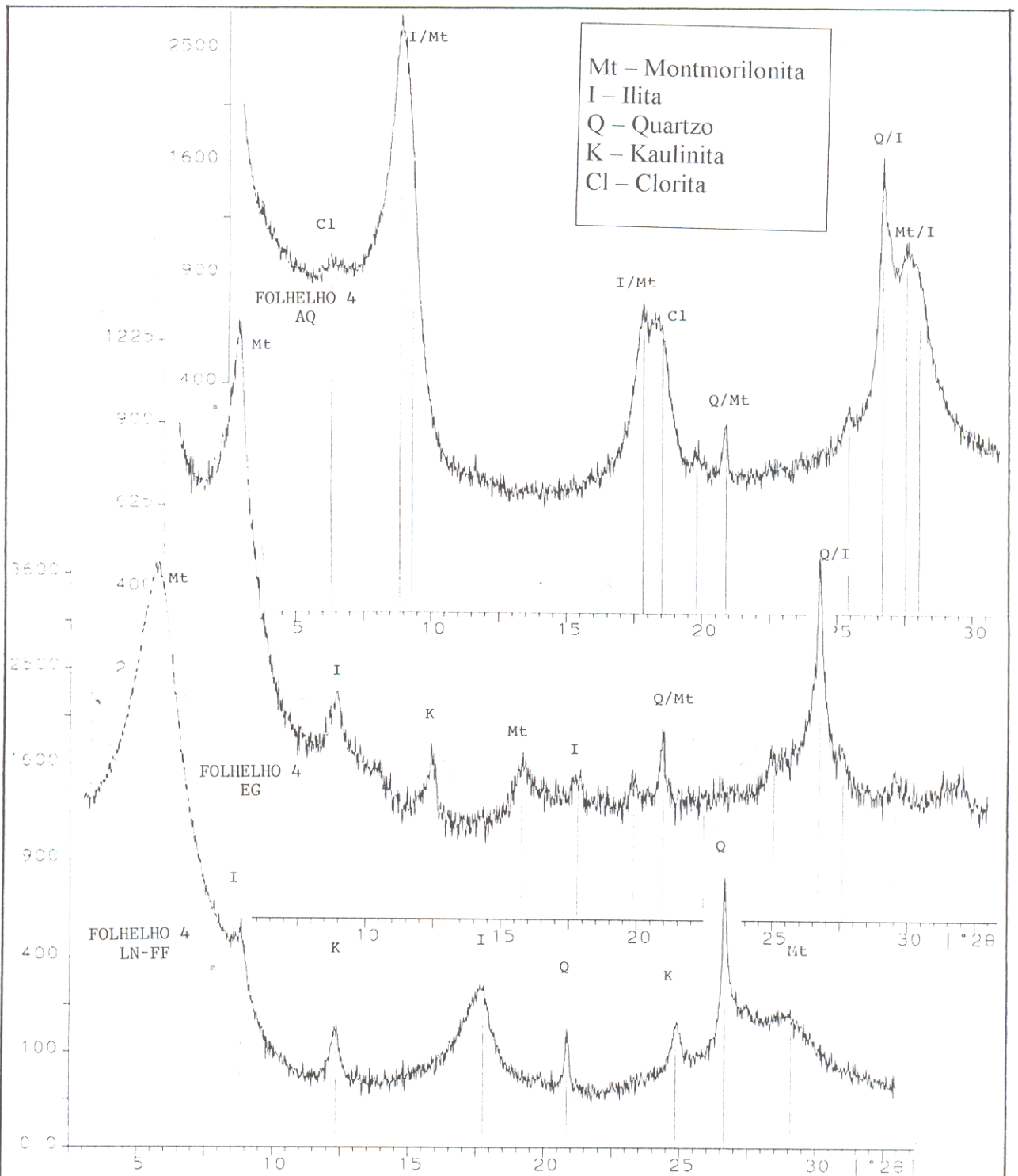


## ANEXO E (continua)



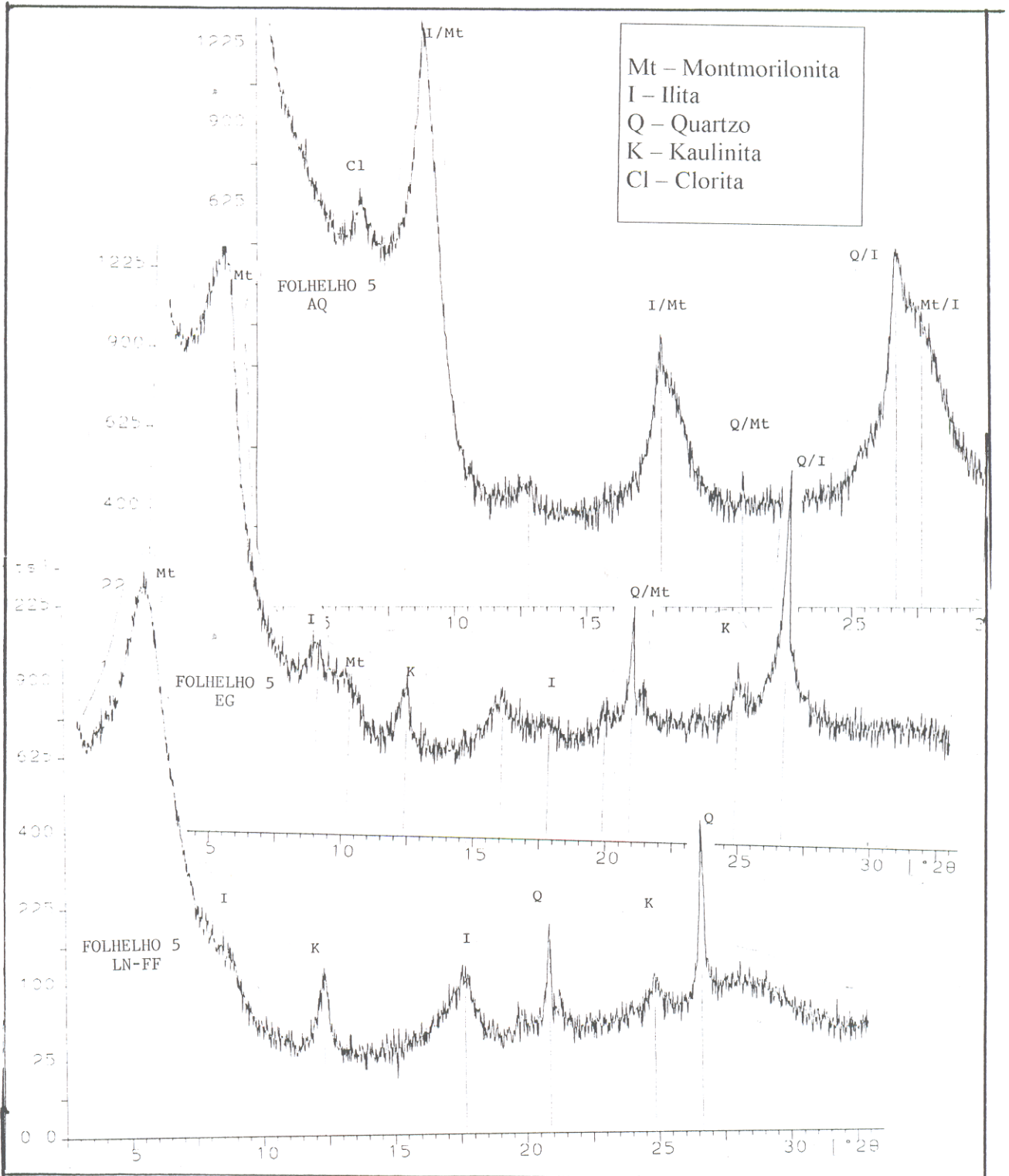
Difratogramas da amostra FOL 3 (folhelho 3) em 3 tipos de lâminas: lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

## ANEXO E (continua)



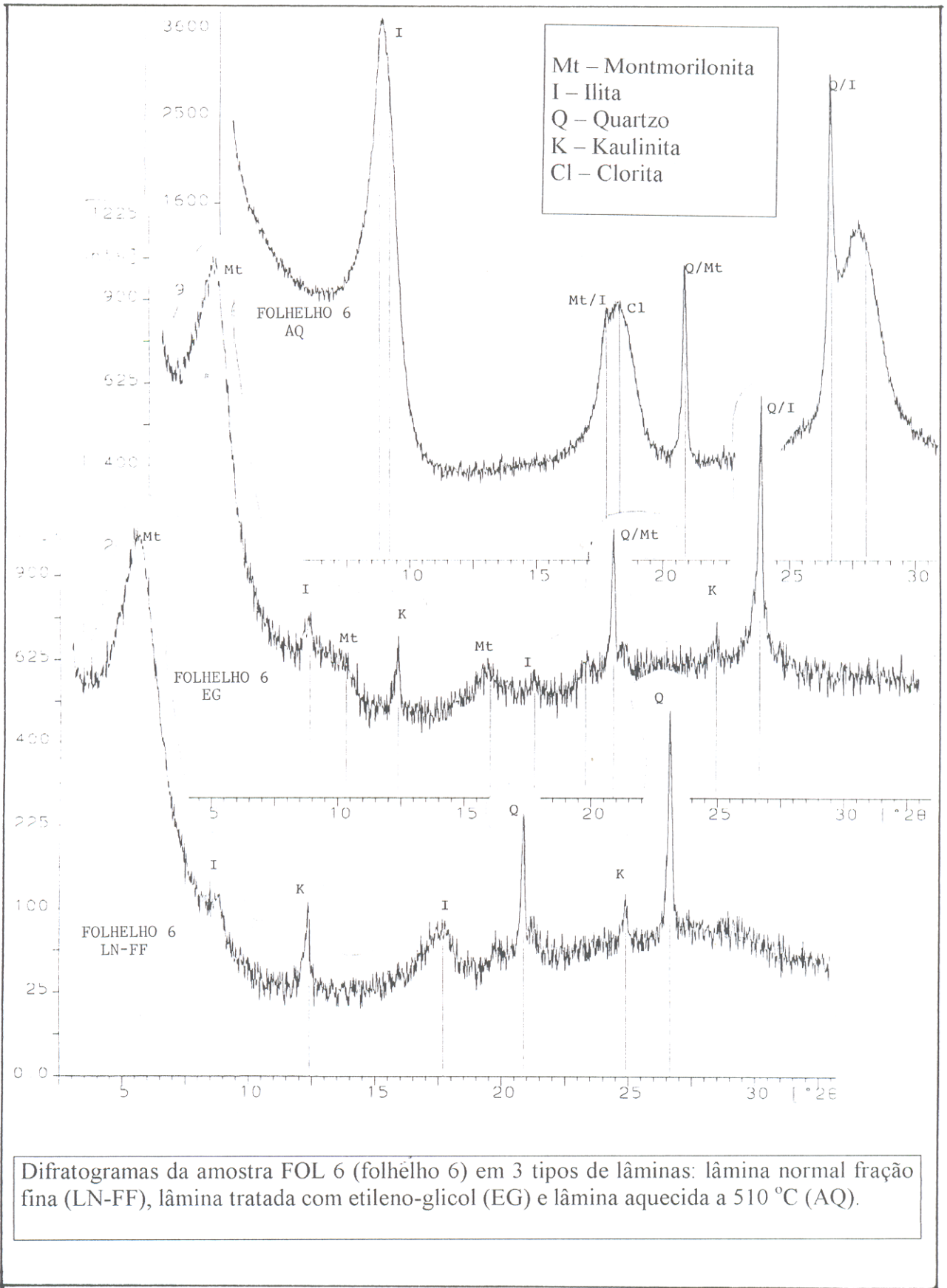
Difratogramas da amostra FOL 4 (folhelho 4) em 3 tipos de lâminas: lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

ANEXO E (continua)

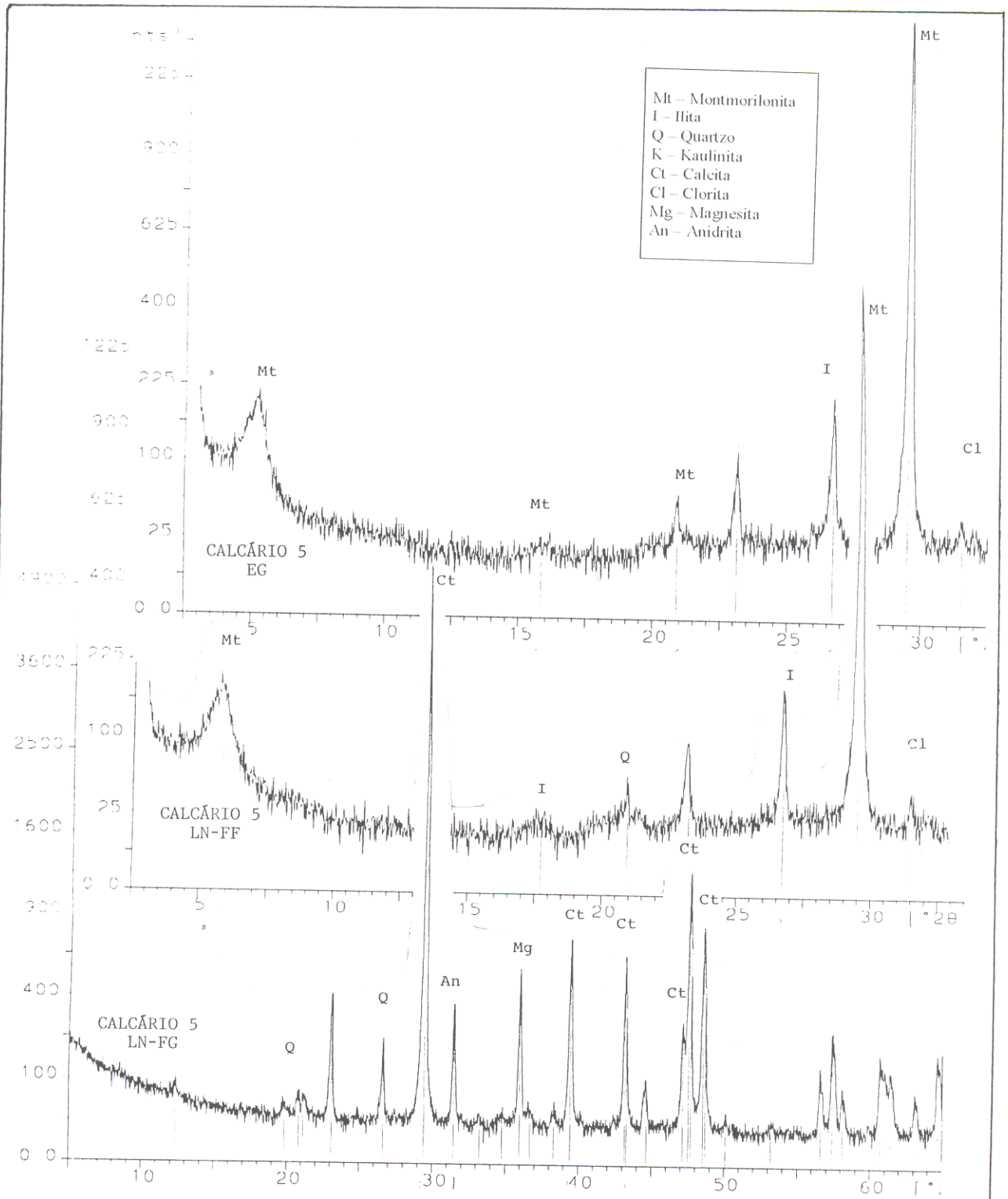


Difratogramas da amostra FOL 5 (folhelho 5) em 3 tipos de lâminas: lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

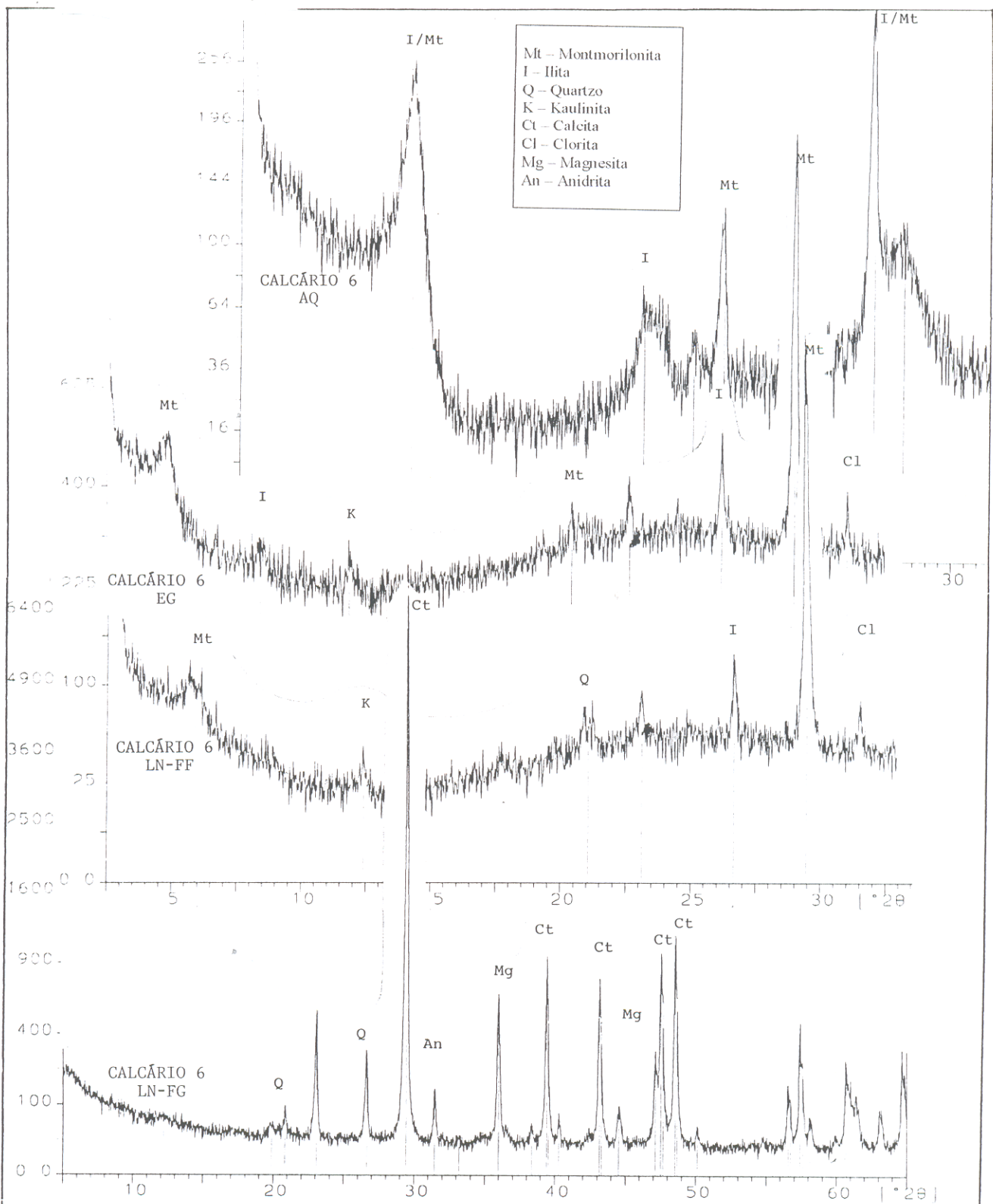
## ANEXO E (continua)



ANEXO E (continua)

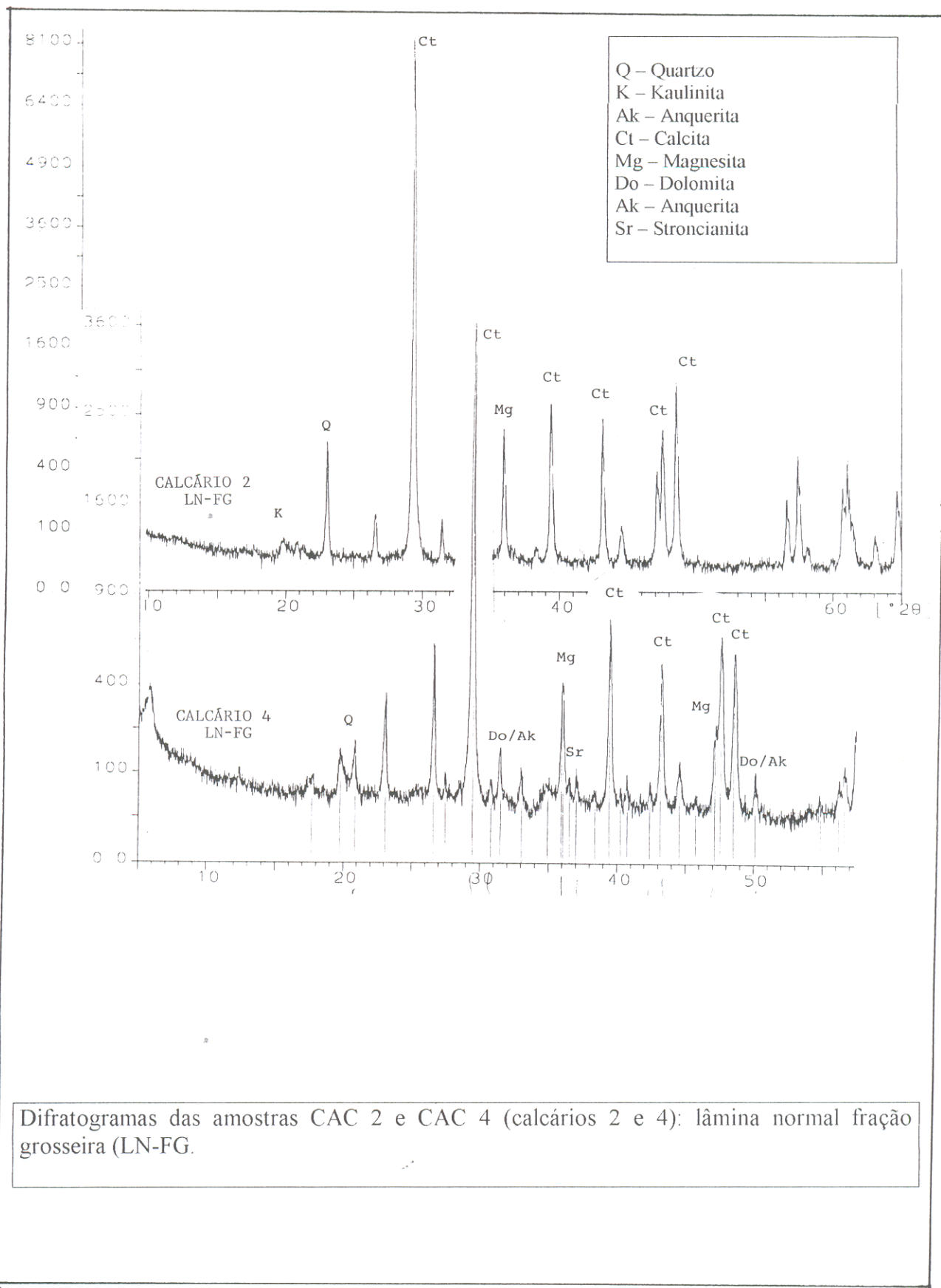


Difratogramas da amostra CAC 5 (calçário 5) em 3 tipos de lâminas: lâmina normal fração grosseira (LN-FG), lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG).

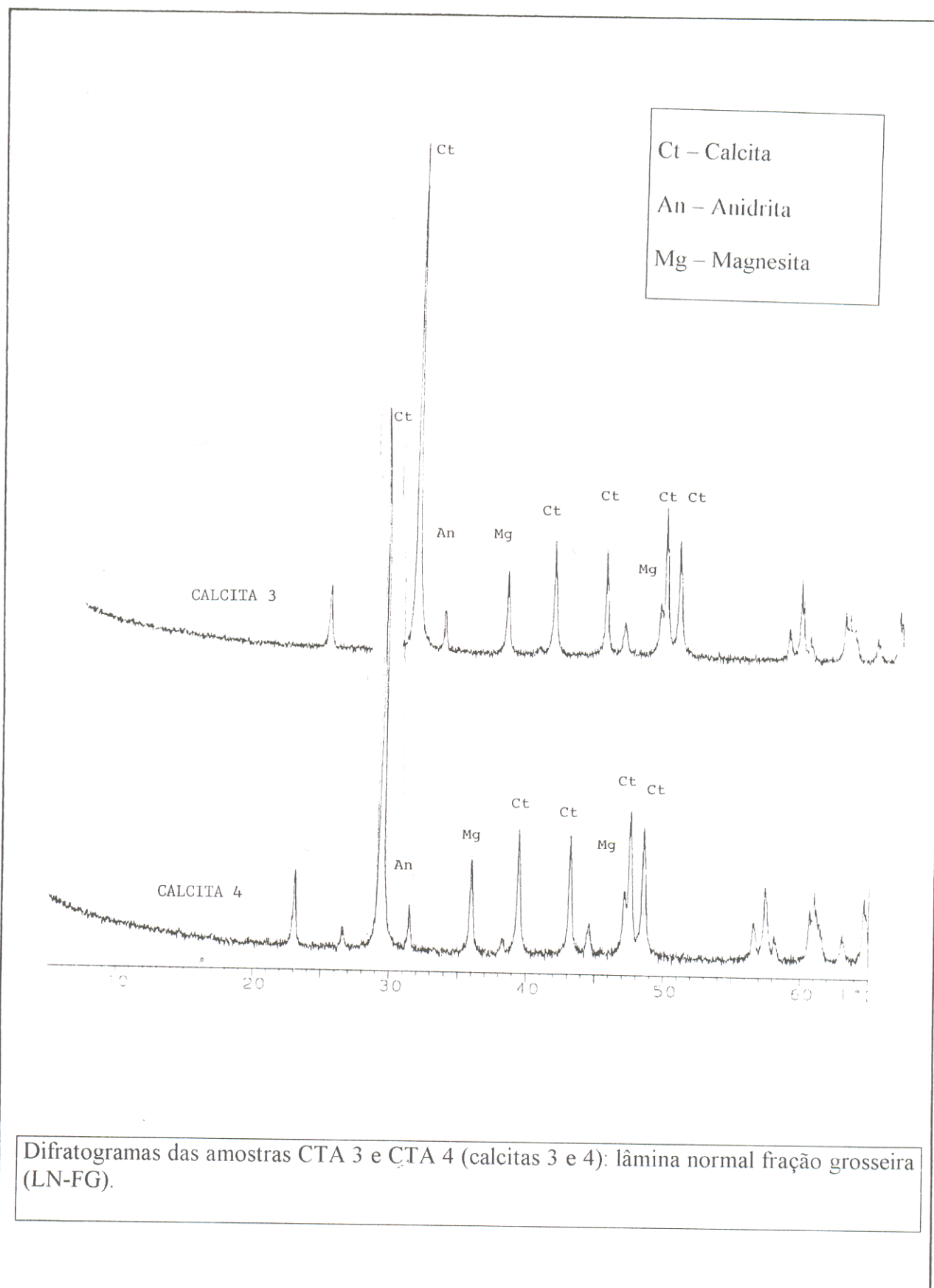


Difratogramas da amostra CAC 6 (calcário 6) em 4 tipos de lâminas: lâmina normal fração grosseira (LN-FG), lâmina normal fração fina (LN-FF), lâmina tratada com etileno-glicol (EG) e lâmina aquecida a 510 °C (AQ).

## ANEXO E (continua)



## ANEXO E (conclusão)





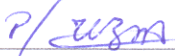
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS  
DIVISÃO DE DOCUMENTAÇÃO  
BIBLIOTECA GEOL. RAIMUNDO M. G. DE MONTALVÃO

No. 02/99

## ATESTADO

Atesto para fins de homologação que a tese de **MESTRADO** de **NESTOR EVERTON MENDES FILHO** está de acordo com as normas para editoração de teses do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Belém, 21 de janeiro de 1999

  
\_\_\_\_\_  
ROSEMARIE DE ALMEIDA COSTA  
Diretora da Div. de Documentação do CG



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS  
DIVISÃO DE DOCUMENTAÇÃO  
BIBLIOTECA GEÓL. RAIMUNDO M. G. DE MONTALVÃO

No.02/99

## DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins, que o(a) aluno(a) **NESTOR  
EVERTON MENDES FILHO** encontra-se em dias com o empréstimo na  
biblioteca Geól. Raimundo M. G. de Montalvão do Centro de Geociências.

Belém, 21 de janeiro de 1999

---

ROSEMARIE DE ALMEIDA COSTA  
Diretora da Div. de Documentação do CG