

INFLUÊNCIA DA TROCA CATIONICA NO QUIMISMO DA ÁGUA NO AQUÍFERO CRETÁCICO DE AVEIRO

Teresa I. F. OLIVEIRA⁽¹⁾; Fernando T. ROCHA⁽²⁾ & Manuel A. MARQUES DA SILVA⁽²⁾

RESUMO

As águas exploradas no Cretácico de Aveiro mostram uma nítida evolução entre a área de recarga e o litoral: um importante abrandamento e, também, um incremento em sódio, por vezes elevadíssimo. Foi investigada a relação entre a capacidade de troca cationica e os cationes de troca determinados em três níveis argilosos, com expressão regional, e esta evolução do quimismo. Pode concluir-se existir tal relação, pelo que se trata de um fenómeno de flushing, pelo menos nas actuais condições, apesar de existir, junto ao litoral, fluxo de mar a terra.

Palavras-chave: troca cationica, hidroquímica, aquífero cretácico, Aveiro

¹ Eng^a Geóloga, Bolseira JNICT

² Professor Associado, Universidade de Aveiro
Projecto PRAXIS XXI, financiamento FEDER

INFLUÊNCIA DA TROCA CATIONICA NO QUIMISMO DA ÁGUA NO AQUÍFERO CRETÁCICO DE AVEIRO

Teresa I. F. OLIVEIRA⁽¹⁾; Fernando T. ROCHA⁽²⁾ & Manuel A. MARQUES DA SILVA⁽²⁾

RESUMO ALARGADO

As formações cretácicas de Aveiro constituem um importante sistema multiaquífero por serem a principal fonte de água da região. É formado por três conjuntos multicamada, de litologia essencialmente gresosa com intercalações argilosas, conjuntos esses que apresentam piezometrias, quimismos e produtividades diferentes.

Como resultado da intensa exploração destes recursos hídricos, observa-se um decréscimo significativo dos níveis piezométricos, principalmente na zona central e mais próxima do litoral, verificando-se já inversão local do sentido do fluxo natural, actualmente de mar a terra, o que poderá conduzir a problemas de intrusão marinha na faixa litoral

Estudando o quimismo destas águas, constata-se uma evolução hidrogeoquímica segundo a direcção geral de fluxo SE-NW, caracterizada principalmente pelo abrandamento junto ao litoral, acompanhado pelo aumento dos teores em sódio e, embora menos significativo, em cloretos.

O objectivo deste trabalho foi o de investigar se a capacidade de troca cationica das intercalações argilosas, poderia justificar tal evolução no quimismo das águas do Cretácico desta região.

Foram identificados três níveis argiloso-margosos, escuros e quase sempre micáceos, com expressão regional, que se podem considerar correspondentes aos denominados “black shales”, relacionados com a abertura e desenvolvimento do Oceano Atlântico.

Em 34 amostras de cuttings de sondagens representativas desses três níveis argilosos, foi determinanda a capacidade de troca cationica (CTC) global da fracção <63 mm, assim como os cationes de troca individuais: sódio, potássio, cálcio e magnésio.

Os valores da CTC global obtidos são, de um modo geral, relativamente baixos, variando entre 2.6 e 30.2 meq/100g, correspondendo ao que seria de esperar para a fracção granulométrica analisada (fracção fina) e estando de acordo com as associações de minerais argilosos presentes nestes níveis. Verifica-se que os valores são mais baixos na parte norte da zona estudada, enquanto que os valores mais altos são os dos níveis a sul de Aveiro, o que pode ser explicado pela variabilidade lateral das associações de minerais argilosos, mais cauliniticas a norte, evoluindo para mais ilitico-esmectíticas a sul.

É também a sul que se registam as variações verticais mais significativas, já que a norte os valores são mais homogéneos, o que será devido à ocorrência de uma associação de

¹ Eng^a Geóloga, Bolseira JNICT

² Professor Associado, Universidade de Aveiro
Projecto PRAXIS XXI, financiamento FEDER

minerais argilosos mais dominada pela esmectite em alguns níveis (em regra, o nível 2) das sondagens situadas a sul.

Os valores da CTC em muitas amostras representativas dos níveis 1 e 2 a sul de Aveiro são muito menores que a soma dos catiões de troca determinados. Este facto poderá ser explicado pela dissolução de calcite já que os níveis 1 e 2 se encontram, respectivamente, na base e no topo da Formação Carbonatada, extinguindo-se esta lateralmente para N/NW da região.

Outra hipótese para explicar o “excesso” de cálcio na parte sul é haver transferência lateral de águas carbonatadas, provenientes do Jurássico, possibilidade que vai no mesmo sentido da hipótese anterior.

Na parte norte a soma dos catiões de troca é ligeiramente inferior ao valor da CTC, pelo que julgamos que a diminuição da dureza das águas captadas junto ao litoral, associado ao “excesso” de sódio que apresentam, se pode explicar como resultado deste importante fenómeno modificador, conhecido por *intercâmbio de bases*.

Neste caso, existirá um processo de *flushing* e não de intrusão marinha, pelo menos nas condições actuais, embora o sentido do fluxo subterrâneo hoje existente na zona litoral, nitidamente de mar a Terra, possa provocar no futuro entrada de água marinha. O desconhecimento das condições de fronteira nesse sector litoral (por falta de dados da porção submarina), não permite, por enquanto, responder a este problema.

Em resumo, foi possível concluir que:

- na parte norte da área estudada, a CTC dos três níveis argilosos é menor do que a sul devido ao predomínio do mineral argiloso caulinite, sendo os valores obtidos para os três níveis bastante homogéneos;
- na parte sul, existe discrepância entre os valores de CTC e a soma dos catiões de troca obtidos para os três níveis argilosos que se poderá atribuir à dissolução de minerais carbonatados ou à transferência subterrânea de águas carbonatadas do Jurássico;
- na parte norte, ao não existir a Formação Carbonatada nem entrada de águas carbonatadas, pode concluir-se que o abrandamento das águas poderá ser atribuído à reacção das águas continentais com a matriz argilosa. Estamos em presença de um processo de *flushing*, que consiste na expulsão de águas marinhas congénitas, com importante intercâmbio de bases: as águas doces continentais cedem à fracção argilosa iões cálcio e magnésio, tornam-se muito brandas e recebem, em troca, sódio.

1- INTRODUÇÃO E METODOLOGIA

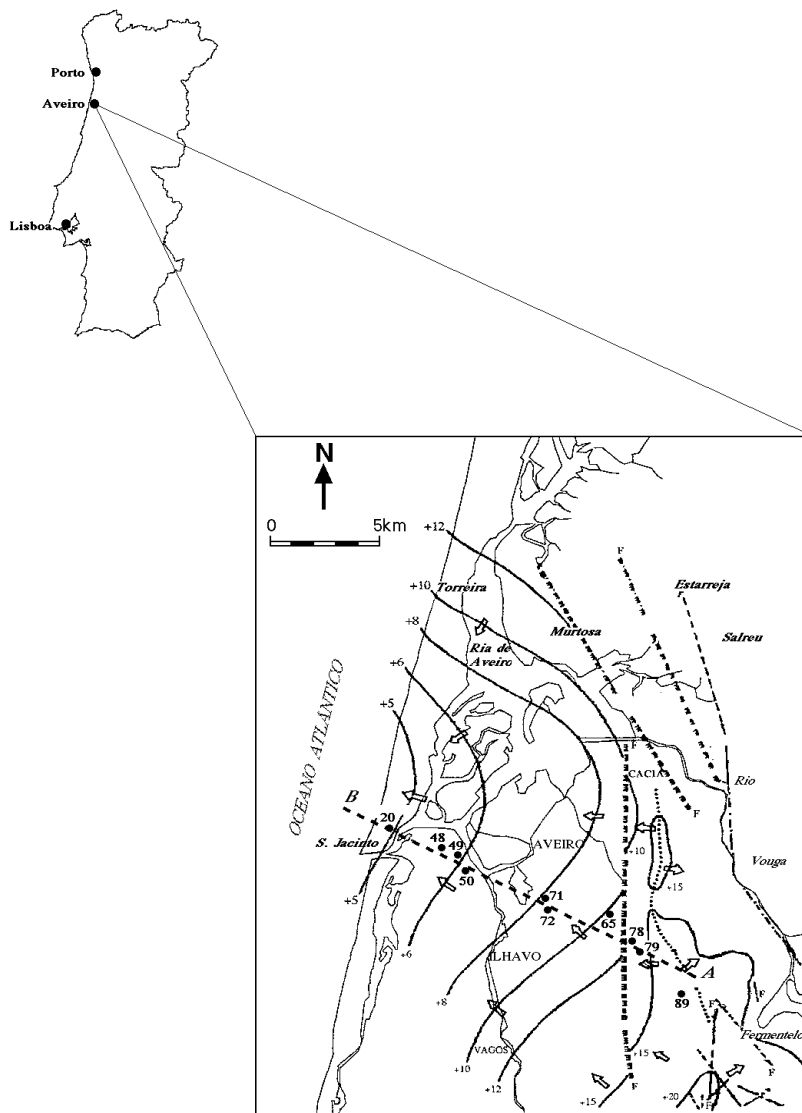
Na região de Aveiro, as formações cretácicas constituem um sistema multiaquífero que assume grande importância regional pelo facto de, nos últimos 40 anos, serem a principal fonte de água para uso urbano, industrial e agrícola de toda a zona do Baixo Vouga. Este sistema é formado por três conjuntos multicamada, de litologia essencialmente gresosa com intercalações argilosas, conjuntos esses que apresentam piezometrias, quimismos e produtividades diferentes.

As intercalações argilosas, ora lenticulares, ora apresentando-se muito mais desenvolvidas, são resultado dos vários ambientes deposicionais, principalmente de transição, que ocorreram durante a instalação da coluna cretácica, devido às constantes oscilações do nível do mar que tiveram lugar entre o Aptiano/Albiano e o Senoniano. Foram identificados três níveis argiloso-margosos, escuros e quase sempre micáceos, com expressão regional, tendo dois deles sido considerados como camadas-guia (MARQUES DA SILVA, 1990, 1992). Estes níveis podem considerar-se correspondentes aos denominados “black shales”, relacionados com a abertura e desenvolvimento do Oceano Atlântico.

Como resultado da intensa exploração dos recursos hídricos do sistema Cretácico, observa-se um decréscimo significativo dos níveis piezométricos, principalmente na zona central e mais próxima do litoral, verificando-se já inversão local do sentido do fluxo natural, actualmente de mar a terra, o que, numa perspectiva futura, poderá conduzir a problemas de intrusão marinha na faixa litoral. Na Figura 1 encontra-se representada a superfície piezométrica elaborada por MARQUES DA SILVA (1990), correspondente ao possível regime natural (não influenciado). A linha A-B representa uma linha de fluxo nessas condições naturais, sobre a qual existem furos de captação onde foram recolhidas amostras para estudo da evolução da composição química das águas desde a zona de recarga até ao litoral.

Ao comparar o quimismo dessas águas, verifica-se que existe uma evolução hidrogeoquímica de uma a outra zona, segundo a direcção geral de fluxo SE-NW, como se pode verificar na Figura 3. Esta evolução é caracterizada principalmente pelo abrandamento da água explorada junto ao litoral, acompanhado pelo aumento dos teores em sódio e, embora menos significativo, em cloretos.

Dada a natureza da matriz do sistema multiaquífero, foi decidido investigar se a composição química da água poderia ser o resultado de fenómenos modificadores naturais como é o caso da troca catiónica. A existirem, estas reacções ocorreriam entre a água e os sedimentos onde circula, mas muito particularmente com os níveis argilosos intercalados. Os sedimentos litorais, instalados em ambientes com forte influência marinha e, portanto, saturados em águas sódicas, facilmente trocariam o sódio pelo cálcio e magnésio das águas continentais que neles tenham circulado posteriormente. Ao longo do seu percurso subterrâneo, estas águas perderiam cálcio e magnésio e ganhariam sódio, pelo que as águas captadas junto ao litoral seriam mais brandas e mais sódicas do que as da zona de recarga. Assim, estaríamos perante um fenómeno de “*flushing*”, ou seja, a expulsão de águas marinhas congénitas por águas doces continentais.



**Figura 1 - Superfície Piezométrica Em Regime Natural
(adaptado de Marques da Silva, 1990)
Linha De Fluxo A-B
20-Número De Inventário Dos Furos Amostrados**

O objectivo do trabalho que agora se apresenta foi o de saber, basicamente, se a capacidade de troca catiónica das intercalações argilosas, poderia justificar a evolução que se verifica no quimismo das águas exploradas no Cretácico desta região. A metodologia seguida, consistiu na determinação da capacidade de troca catiónica dos três níveis argilosos cretácicos com expressão regional, assim como dos respectivos catiões de troca: sódio, potássio, cálcio e magnésio. Após estas determinações foram realizadas comparações entre os valores obtidos, os parâmetros químicos das análises de águas provenientes de furos de captação e, ainda, com a composição mineralógica das unidades supra e subjacentes a estes níveis, assim como com a composição mineralógica dos próprios níveis.

2- LITOESTRATIGRAFIA DA COLUNA CRETÁCICA

Na região de Aveiro a coluna sedimentar cretácica apresenta-se muito condensada, o que, conjuntamente com outros factores, tem constituído importante dificuldade para a sua sistematização estratigráfica. Desde Choffat (1900), vários foram os investigadores que tentaram uma sistematização cronoestratigráfica para estas formações. Nos últimos anos optou-se pela definição de unidades litoestratigráficas e, neste trabalho, consideraremos, da base para o topo, as seguintes: (1) **Grés da Palhaça**, constituído por várias sequências de grés médios a grosseiros, sub-arcósicos, (2) **Formação Carbonatada**, constituída por calcários margosos, margas e grés margosos, (3) **Grés Micáceo**, sequência arenítica granocrescente limitada na base e no topo por níveis argilo-margosos muito micáceos; (4) **Grés de Oiã**, formado por grés grosseiros, argilosos e argilas arenosas; (5) **Grés de Verba**, constituído por grés margosos e margas gresosas; e (6) **Argilas de Aveiro**, constituídas por argilas, arenitos muito finos e margas, com níveis de margas dolomíticas e dolomias.

Os três níveis argilosos, escuros, cuja capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca individuais foram objecto do estudo que ora se apresenta, ocupam as seguintes posições na coluna litoestratigráfica: - o nível 3 é considerado como sendo a base do Grés de Oiã/topo do Grés micáceo; - o nível 2 posiciona-se na base do Grés Micáceo; - e o nível 1 separa o Grés da Palhaça da Formação Carbonatada propriamente dita, traduzindo o início da transgressão cenomaniana.

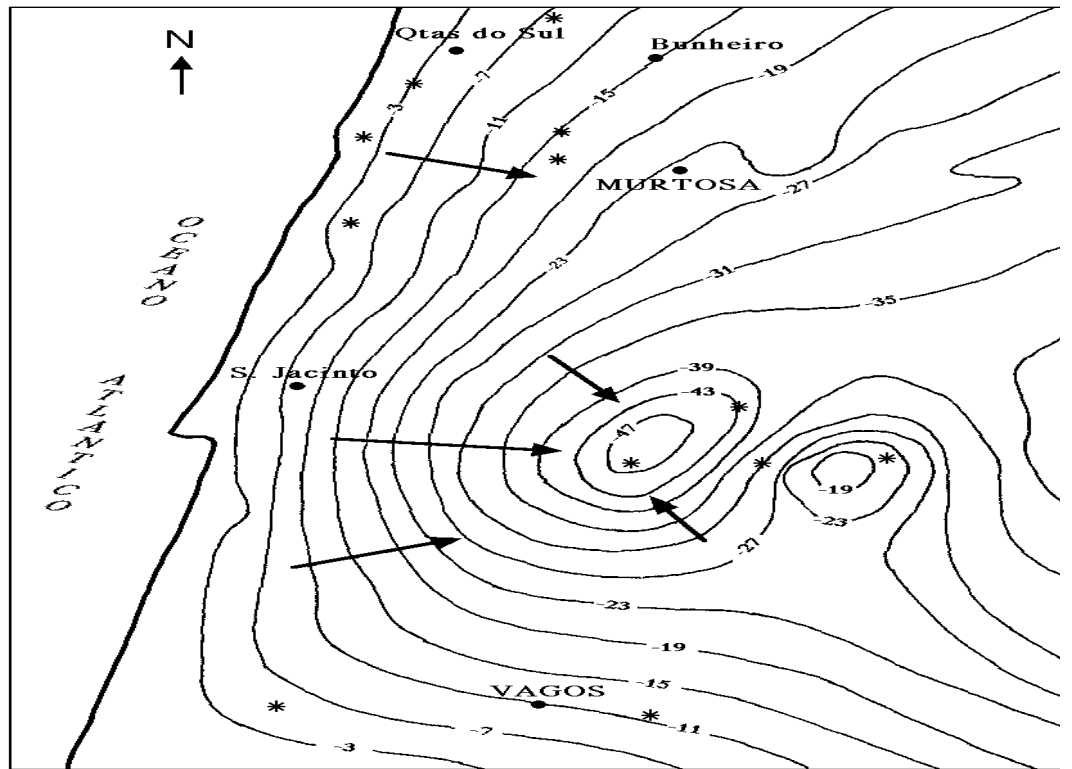
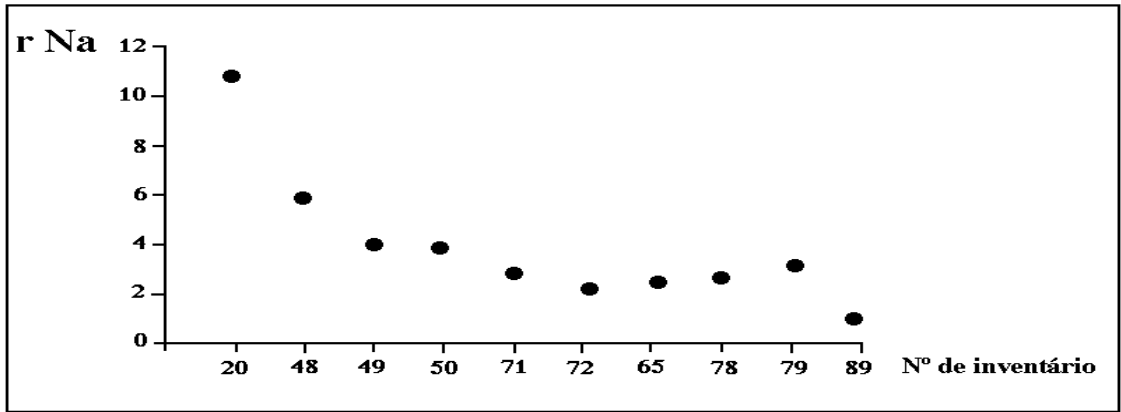
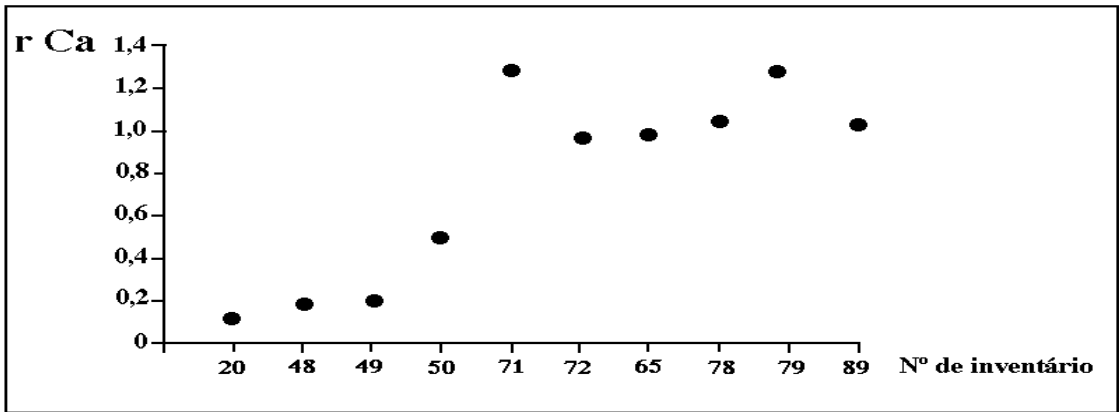


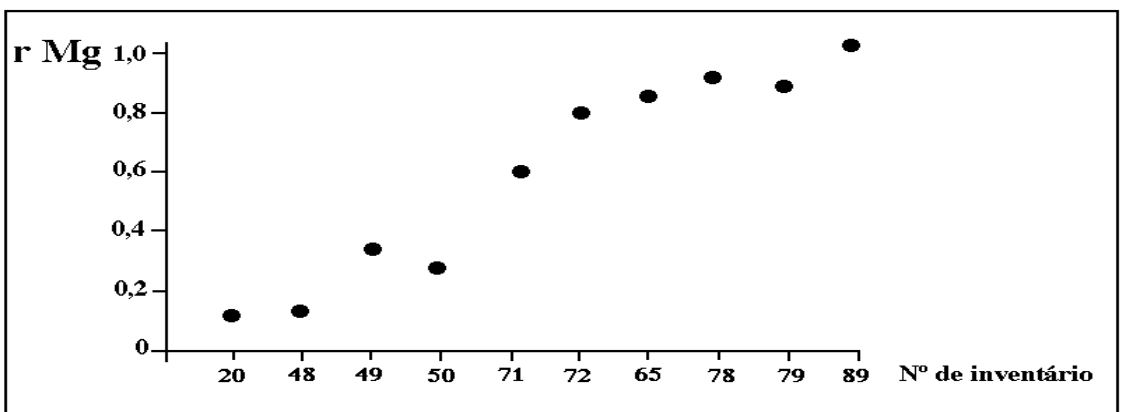
Figura 2 - SUPERFÍCIE PIEZOMÉTRICA EM MARÇO DE 1996
(adaptado de DRAC, 1997)



Evolução em Na



Evolução em Ca



Evolução em Mg

Figura 3 - Evolução Em Na, Ca E Mg Ao Longo Da Linha De Fluxo A-B
(In Oliveira, 1997).

3- CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA

Segundo MARQUES DA SILVA (1990), o conjunto das unidades litoestratigráficas cretácicas da região de Aveiro constituem um *sistema multiaquífero*, uma vez que se verifica a combinação de formações hidrogeológicas permeáveis, semipermeáveis e impermeáveis, formando vários subsistemas sobrepostos. Este sistema é constituído por três conjuntos multicamada, com piezometria e produtividades distintas, contendo águas com diferentes graus de mineralização. Há a possibilidade de existirem conexões hidráulicas entre os três conjuntos, embora, a existirem, sejam muito lentas (MARQUES DA SILVA, 1990).

A parte inferior do sistema é constituída por dois aquíferos multicamada, pouco permeáveis, correspondendo às partes inferior e média do Grés da Palhaça. Dada a baixa produtividade destes conjuntos inferiores e à alta mineralização que as suas águas apresentam (consequência das reduzidas condições de permeabilidade e do elevado tempo de trânsito), é muito restrita a sua exploração. Segue-se, para o topo, o outro conjunto, também multicamada, designado por *Conjunto Aquífero Principal*, e constituído pela sequência superior do Grés da Palhaça, pela Formação Carbonatada, pelo Grés Micáceo e base do Grés de Oiã). Sobrepõe-se-lhe um aquitardo (parte superior do Grés de Oiã e Grés de Verba), e, na parte superior do sistema, as Argilas de Aveiro, a efeitos práticos consideradas como um tecto impermeável.

Este Conjunto Aquífero Principal comporta-se hidraulicamente como confinado, com um sector livre periférico, na parte oriental, onde afloram as formações permeáveis que o constituem (área de recarga natural). Tem uma produtividade elevada e águas de boa qualidade, pelo que constitui a principal fonte de água da região.

A intensa exploração a que tem sido sujeito, associado ao facto da recarga natural ser escassa, principalmente pela reduzida área de infiltração, conduziu à inversão do fluxo natural em toda a zona costeira, como facilmente se pode concluir pela análise das Figuras 1 (regime não influenciado, antes de 1960) e 2 (superfície piezométrica, em Março de 1996).

4- DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC) E DOS CATIONES DE TROCA.

Foram seleccionadas 34 amostras de cuttings de sondagens representativas dos três níveis argilosos da coluna cretácica, determinando-se a capacidade de troca cationica (CTC) global da fracção <63 mm destes sedimentos, assim como os cationes de troca individuais: sódio, potássio, cálcio e magnésio.

No Quadro I apresenta-se a composição mineralógica da fracção argilosa das amostras estudadas, referidas aos três níveis, em cada sondagem. No mesmo quadro incluem-se os resultados da determinação dos cationes de troca (somatório) e da CTC.

Os cationes de troca foram determinados a partir do lavado da amostra, sendo o cálcio e o magnésio obtidos por espectrofotometria de absorção atómica e o sódio e o potássio por fotometria de chama. A determinação da CTC foi realizada pelo método de saturação com acetato de amónio a pH 7.

QUADRO I
Mineralogia Da Fracção Argilosa, Catiões De Troca E Ctc

Kt - Caulinite; Ill - Illite; Sm - Esmectite; ML - Interstratificados

Furo- Nºinv. *	Nível	Kt (%)	Ill (%)	Sm (%)	ML (%)	Catiões **	CTC **
ACCP3-2	3	70	25	0	5	4.03	5.0
ACCP3-2	2	70	25	0	5	7.91	7.9
ACCP3-2	1	70	28	0	2	75.29	9.4
AC1-4	3	65	30	2	3	6.62	6.0
AC1-4	2	76	20	4	0	7.85	5.6
AC1-4	1	72	28	5	0	4.29	4.0
JK1-5	3	61	37	2	0	14.52	2.6
JK1-5	2	74	22	4	0	11.65	3.6
JK1-5	1	55	42	3	0	14.57	4.4
ACCP1-6	3	70	28	0	2	5.25	6.8
ACCP1-6	2	73	27	0	0	10.69	8.7
ACCP1-6	1	68	30	1	1	50.48	5.3
JK4-35	3	70	20	0	10	2.65	8.0
JK4-35	2	74	25	1	0	5.07	7.0
JK4-35	1	66	33	1	0	20.25	5.0
AC2-52	3	32	66	2	0	248.40	12.2
AC2-52	2	17	80	0	3	272.95	20.0
AC2-52	1	15	80	0	5	496.09	8.8
JK9-59	3	65	30	5	0	19.26	12.6
JK9-59	2	10	30	58	2	239.97	30.2
JK9-59	1	66	32	2	0	31.65	3.6
JK6-62	3	65	25	5	5	25.12	16.2
JK6-62	1	73	18	9	0	143.31	12.8
AC6-65	3	55	30	10	5	48.75	17.4
AC6-65	2	25	15	60	0	472.01	11.6
AC6-65	1	55	30	15	0	161.74	11.9
JK2-66	3	26	26	46	2	53.27	25.2
JK2-66	2	30	30	35	5	295.40	17.8
JK2-66	1	52	48	0	0	224.14	7.9
JK1-88	3	60	30	5	5	26.16	15.1
JK1-88	1	45	50	0	5	18.78	8.6
JK8-97	3	68	25	7	0	110.19	12.3
JK8-97	2	65	20	10	5	71.95	16.9
JK8-97	1	20	20	56	4	86.84	28.1

* Referência dos furos nos mapas e figuras.

** unidades: meq/100 g.

No mapa da Figura 4 representam-se graficamente os mesmos valores de CTC obtidos para cada um dos níveis argilosos analisados.

Os valores da CTC global obtidos são, de um modo geral, relativamente baixos, variando entre 2.6 e 30.2 meq/100g, correspondendo ao que seria de esperar para a fracção granulométrica analisada (fracção fina) e estando de acordo com as associações de minerais argilosos presentes nestes níveis.

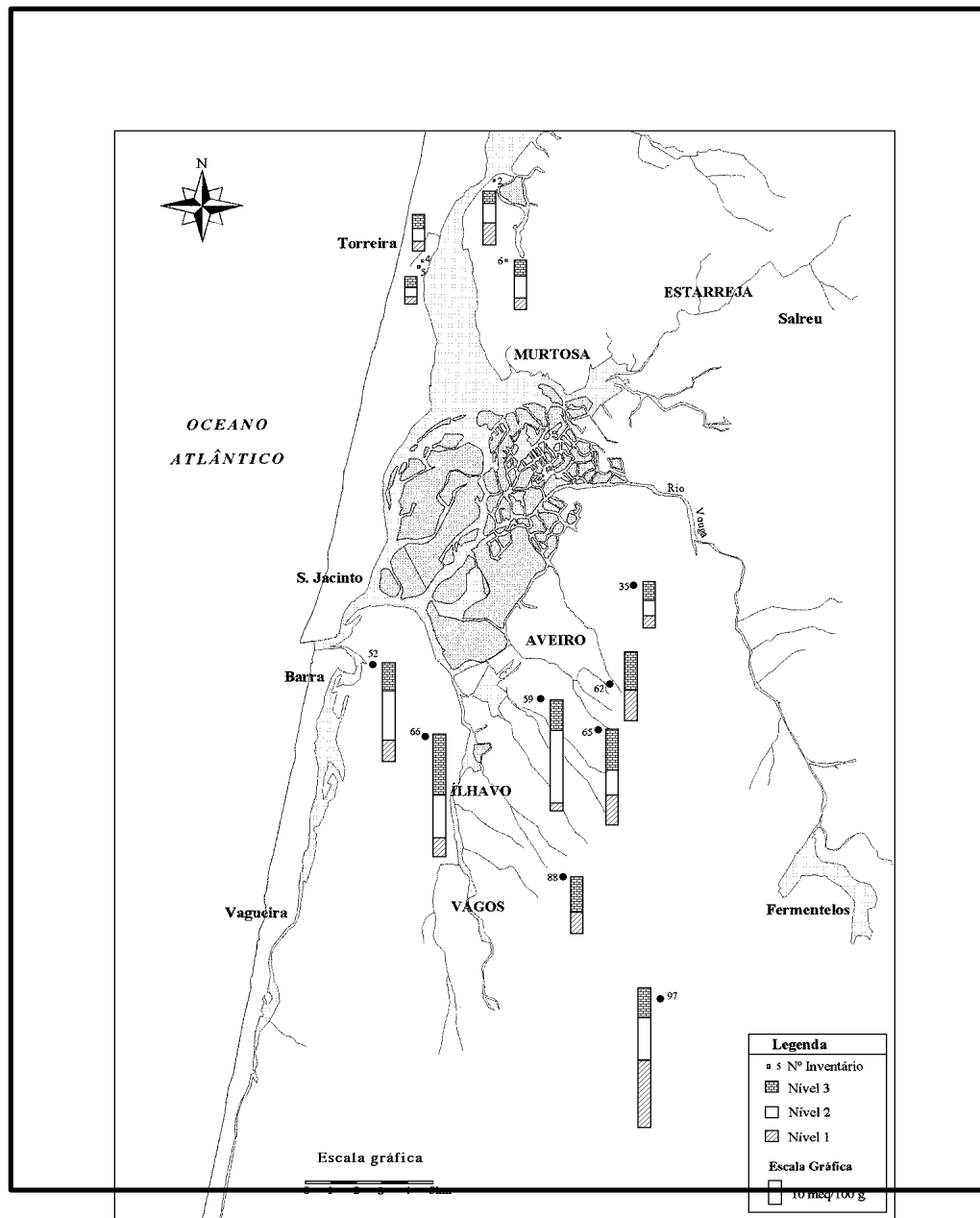


Figura 4 - Capacidade De Troca Catiónica Dos Três Níveis Argilosos (In Oliveira, 1997).

Verifica-se que os valores determinados para os três níveis são mais baixos na parte norte da zona estudada, enquanto que os valores mais altos são os dos níveis a sul de Aveiro. Tal comportamento explica-se pela variabilidade lateral das associações de minerais argilosos, mais caulínicas a norte, evoluindo para mais ilítico-esmectíticas para sul.

Também aqui se registam as variações verticais mais significativas, enquanto que a norte os valores obtidos são bastante homogéneos. Tal é devido à ocorrência de uma associação de minerais argilosos mais dominada pela esmectite em alguns níveis (em regra, o nível 2) das sondagens situadas a sul, em particular as referenciadas na Figura 4 pelos números de inventário: 52, 59, 66 e 97, que assim aparentam definir um sector no qual a CTC, ainda que apresentando sempre valores mais elevados que a norte (pelos motivos atrás expostos), tende a diminuir de SE para NW. Uma vez mais, isto está de acordo com a variabilidade lateral das associações de minerais argilosos, mais ilíticas a NW enquanto que mais esmectíticas para SE.

É interessante notar que, frequentemente, os valores mais altos de CTC, na generalidade das sondagens estudadas, correspondem a amostras do nível 2.

Comparando os valores da CTC obtidos com a soma dos catiões de troca determinados, é possível constatar que existe um grande número de amostras representativas do nível 1 e do nível 2 a sul de Aveiro em que a soma dos catiões de troca dá um valor muitíssimo mais elevado do que o valor de CTC global. Este facto poderá ser explicado admitindo que ocorreu dissolução de calcite, tendo neste caso sido contabilizados catiões de cálcio como catiões de troca quando eram provenientes da dissolução dessa espécie mineral. Esta hipótese é suportada no facto dos níveis 2 e 1 se encontrarem, respectivamente, no topo e na base, em contacto com a Formação Carbonatada, unidade constituída essencialmente por calcários e margas (Rocha, 1993). A não ocorrência deste efeito na parte norte da região estudada seria devido ao facto da Formação Carbonatada se extinguir lateralmente para N/NW da região.

Uma outra hipótese para explicar o “excesso” de cálcio na parte sul da região contemplada neste estudo, seria ter-se verificado a transferência lateral de águas carbonatadas, provenientes das formações jurássicas que ocorrem na base do Cretácico neste sector. Mas esta possibilidade não elimina a hipótese anterior, vai até no mesmo sentido.

Como na parte norte a soma dos catiões de troca determinados é ligeiramente inferior (ou mesmo muito próxima) do valor da CTC obtido para cada um dos níveis argilosos, julgamos que a diminuição da dureza das águas captadas junto ao litoral, associado ao “excesso” de sódio que apresentam, se pode explicar como resultado deste importante fenómeno modificador, conhecido por *intercâmbio de bases*.

Estamos, portanto, perante um processo de *flushing* e não de intrusão marinha, pelo menos nas condições actuais. O sentido do fluxo subterrâneo hoje existente na zona litoral, nitidamente de mar a Terra, como se pode apreciar na Figura 2, deverá, contudo, deixar em aberto a possibilidade futura de haver entrada de água marinha. O desconhecimento das condições de fronteira nesse sector litoral (por falta de dados da porção submarina das formações aquíferas), não permite, por enquanto, responder a este problema.

5- CONCLUSÕES

Do estudo comparado dos valores de CTC obtidos, da soma dos catiões de troca, mineralogia da fracção argilosa e das análises químicas de águas, pode-se concluir que:

- na parte norte da área estudada, a CTC dos três níveis argilosos é menor do que a sul devido ao predomínio do mineral argiloso caulinite, sendo os valores obtidos para os três níveis bastante homogêneos;
- na parte sul, existe discrepância entre os valores de CTC obtidos para os três níveis argilosos, apresentando estes tendência para a diminuição do seu valor em profundidade. A discrepância verificada entre a soma dos catiões de troca e o valor de CTC determinado poderá ser atribuída à dissolução de minerais carbonatados ou à transferência subterrânea de águas provenientes de formações carbonatadas, o que explicará a maior presença de cálcio;
- na parte norte, ao não existir a Formação Carbonatada e não haver entrada de águas de outras proveniências, pode concluir-se que o abrandamento das águas poderá ser atribuído à reacção das águas continentais com a matriz argilosa. Estamos em presença de um processo de *flushing*, que consiste na expulsão de águas marinhas congénitas, com importante intercâmbio de bases: as águas doces continentais cedem à fracção argilosa iões cálcio e magnésio, tornam-se muito brandas e recebem, em troca, sódio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHOFFAT, P. - Recueil de monographies stratigraphiques sur le système crétacique du Portugal. Deuxième étude: Le Crétacique supérieur au Nord du Tage. *Mém. Dir. Serv. Geol. Portugal*, 1990 - Lisboa.

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE DO CENTRO - *Piezometria da Região Centro*. Divisão dos Recursos Hídricos - Ministério do Ambiente (F. Peixinho Cristo, coordenador) - Coimbra, 1997.

MARQUES DA SILVA, M. A. - *Hidrogeologia del sistema multiacuifero Cretácico del Bajo Vouga - Aveiro (Portugal)*. Dissertação de Doutoramento. Facultad de Geologia, Univ. Barcelona, 1990.

MARQUES DA SILVA, M. A. - Camadas-Guia do Cretácico de Aveiro e sua importância hidrogeológica. *Geociências*, Univ. Aveiro, 7 (1-2); 111-124, 1992.

OLIVEIRA, T. I. F. - *Capacidade de Troca Catiónica no Cretácico de Aveiro e sua influência no Quimismo da Água*. Tese de Mestrado. Departamento de Geociências, Univ. Aveiro, 1997.

ROCHA, F. J. T. & GOMES, C. S. F. - Litoestratigrafia das formações cretácicas da região da “Ria de Aveiro”. Contribuição dos estudos químicos e mineralógicos relativos às fracções argilosas dos sedimentos. *Geociências*, Rev. Univ. Aveiro, 6(1-2); 47-58, 1991.

ROCHA, F. J. F. T. (1993) - *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro*. Dissertação de Doutoramento, Univ. Aveiro, 1993.