

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

HIDROQUÍMICA E CONTAMINAÇÃO EM AQUÍFEROS SEDIMENTARES E
ROCHOSOS FRATURADOS DA BACIA DO ALTO RIO NEGRO –
AMAZONAS/BRASIL

Lucindo Antunes Fernandes Neto

Manaus-AM

Abril/2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

HIDROQUÍMICA E CONTAMINAÇÃO EM AQUÍFEROS SEDIMENTARES E
ROCHOSOS FRATURADOS DA BACIA DO ALTO RIO NEGRO –
AMAZONAS/BRASIL

Lucindo Antunes Fernandes Neto

Orientador: Prof. Dr. Ingo Daniel Wahnfried

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Geociências da Universidade
Federal do Amazonas, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Geociências,
área de concentração em Geologia e
Meio Ambiente.

Manaus-AM

Abril/2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F363h	Fernandes Neto, Lucindo Antunes Hidroquímica e contaminação em aquíferos sedimentares e rochosos fraturados da bacia do Alto Rio Negro - Amazonas/Brasil / Lucindo Antunes Fernandes Neto . 2023 52 f.: il. color; 31 cm. Orientador: Ingo Daniel Wahnfried Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Amazonas. 1. Aquífero freático. 2. Contaminação geogênica . 3. Contaminação antrópica . 4. Amazônia. 5. Rio Negro. I. Wahnfried, Ingo Daniel. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título
-------	---

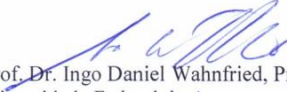
LUCINDO ANTUNES FERNANDES NETO


HIDROQUÍMICA E CONTAMINAÇÃO EM AQUÍFEROS SEDIMENTARES E
ROCHOSOS FRATURADOS DA BACIA DO ALTO RIO NEGRO –
AMAZONAS/BRASIL


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Geociências, área de concentração em Geociências.

Aprovado em: 28 de abril de 2023.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Ingo Daniel Wahnfried, Presidente.
Universidade Federal do Amazonas, PPGEO


Prof.^a Dr.^a Tereza Cristina Souza de Oliveira, Membro.
Universidade Federal do Amazonas, PPGQ


Prof.^a Dr.^a Alderlene Pimentel de Brito, Membro.
Universidade do Estado do Amazonas

RESUMO

A região Amazônica possui a maior rede hidrográfica do Planeta. Entretanto, as cidades e comunidades ao longo dos rios obtêm água a partir de poços tubulares sem o estudo da qualidade química e, conseqüentemente, da potabilidade de suas águas. Em contextos geológicos específicos, existe probabilidade significativa de contaminação natural por arsênio em águas subterrâneas da região, já atestada em trabalhos anteriores nas calhas dos rios Solimões, Madeira e Amazonas, mas ainda não testemunhou na bacia do rio Negro. Sendo o rio Negro o segundo maior rio da Bacia Amazônica, tornou-se necessário o estudo da qualidade química das suas águas subterrâneas relacionando-a com a geologia da região. Neste trabalho, foram coletadas amostras de água de 21 poços e 4 fontes nascentes de água para consumo humano, seguindo os protocolos propostos pela US - EPA. Em campo, foram medidos os parâmetros físico-químicos das águas in-situ e foram feitos os testes de alcalinidade nas amostras. Os cátions foram analisados pelo INPA e os ânions pelo LAMIN, do SGB. Dos 16 pontos de analisados 12 apresentaram contaminações, sendo encontrados As, Mn, Al, Pb e Fe em concentrações acima do valor máximo permitido (VMP). A presença de valores abaixo do permitido, mas acima do considerado normal, de NO_3^- em 66% dos pontos contaminados, associados profundidade rasa da maioria dos poços, instalados em áreas de depósitos sedimentares recentes e que não apresentam nenhum ou poucos sinais de cuidado evidenciam que a contaminação nestas localidades é de origem antrópica. Duas amostras (16% das amostras contaminadas) são de poços profundos instalados em aquíferos fraturados, que nesse caso indicam contaminação de origem geogênica. O arsênio foi encontrado em associação com ferro e alumínio em um poço instalado em reservatórios aluvionares o que indica para esse ponto em específico são necessários mais estudos para saber a qualidade dessa água. Para as demais localidades e cidades, são necessárias medidas de curto, médio e longo prazo para retirar os contaminantes da circulação e evitar que surjam mais focos de contaminação.

Palavras-chave: Aquífero freático. Contaminação geogênica, Contaminação antrópica, Amazônia, Rio Negro.

ABSTRACT

The Amazon region has the largest hydrographic network on the planet. However, cities and communities along rivers obtain water from tube wells without studying the chemical quality and, consequently, the potability of their water. In specific geological contexts, there is a significant probability of natural contamination by arsenic in groundwater in the region, already attested in previous works in the gutters of the Solimões, Madeira and Amazonas rivers, but not yet witnessed in the Rio Negro basin. As the Negro River is the second largest river in the Amazon Basin, it has become necessary to study the chemical quality of its groundwater, relating it to the geology of the region. In this work, water samples were collected from 21 wells and 4 sources of water for human consumption, following the protocols proposed by the US - EPA. In the field, the physicochemical parameters of the in-situ water were measured, and alkalinity tests were carried out on the samples. The cations were analyzed by the INPA and the anions by the Laboratory of Mineral Analysis (LAMIN), of the Geological Survey of Brazil (SGB). Of the 16 points analyzed, 12 showed contamination, with As, Mn, Al, Pb and Fe found in concentrations above the maximum allowed value (MPV). The presence of values below the permitted level, but above what is considered normal, of NO_3^- in 66% of the contaminated points, associated with the shallow depth of most of the wells, installed in areas of recent sedimentary deposits and that do not show any or few signs of care demonstrate that the contamination in these localities is of anthropic origin. Two samples (16% of the contaminated samples) are from deep wells installed in fractured aquifers, which in this case indicate contamination of geogenic origin. Arsenic was found in association with iron and aluminum in a well installed in alluvial reservoirs, which indicates that more studies are needed for this specific point to know the quality of this water. For other locations and cities, short, medium and long-term measures are needed to remove contaminants from circulation and prevent further outbreaks of contamination.

Keywords: Groundwater aquifer. Geogenic contamination, Anthropic contamination Amazon, Rio Negro.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mapa de risco de contaminação geogênica por Arsênio (AMINI et al., 2008).....	3
Figura 2: Disposição dos contaminantes geogênicos em aquíferos recentes na Amazônia peruana (DE MEYER et al., 2017).....	3
Figura 3: Compartimentação da Província Rio Negro. Modificado de CPRM (2006) por (VERAS 2012).	4
Figura 4. Áreas de afloramento das formações Içá, Solimões e Ater do Chão, nas bacias sedimentares do Solimões e do Amazonas.....	6
Figura 5. Pontos de coleta ao longo dos rios Negro e Uaupés.....	9
Figura 6. Disposição dos instrumentos utilizados para fazer as medições e coletas das amostras de água.....	10
Figura 7. Sondas multiparamétricas usadas em campo.....	11
Figura 8. Instrumentos utilizados no teste de alcalinidade em campo.....	12
Figura 9. Espectômetro de emissão ótica com plasma (ICP-OES).....	13
Figura 10. Cromatógrafo iônico.....	14
Figura 11. Gráfico de dispersão pH x Eh, mostrando as características das águas onde foram encontrados contaminantes (pontos vermelhos).....	16
Figura 12. Diagrama de Piper com as divisões das amostras nos 3 tipos de aquíferos vistos em campo.....	17
Figura 13. Diagramas de Stiff distribuídos em planta nas localidades de coleta das amostras. A: Comunidade Taraquá; B: São Gabriel da Cachoeira; C: Comunidades Duraka e Mercês (da esquerda para a direita); D: Taracuá Mirim; E: Santa Isabel do Rio Negro; F: Barcelos; G: Carvoeiro e Rorainópolis (da esquerda para a direita); H: Diagrama de Stiff utilizado como modelo para produção das imagens.....	18
Figura 14. Exemplos de alguns dos poços amostrados. A: Poço particular em São Gabriel da Cachoeira; B: Poço ao ar livre sem proteções em SGC; C: Nascente de comunidade com lixo ao redor (fraldas, sacolas plásticas, pilhas, garrafas de bebidas e pneus); D: Poço sem proteções em Santa Isabel do Rio Negro.....	21
Figura 15. Diagrama de Piper com amostras divididas em aquíferos sedimentares, cristalinos e contaminados e não contaminados.....	22

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo Geral	4
1.2. Objetivos Específicos	4
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	4
3. CONTEXTO HIDROLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO	7
3.1. Aquífero Cristalino Fissural	7
3.2. Aquífero Içá	8
3.3. Sistema Aquífero Aluvionares	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1. Aquisição de dados em SIG e levantamentos de poços para amostragem 8	
4.2. Amostragem de água subterrânea	9
4.3. Análises químicas	11
4.3.1. Alcalinidade	11
4.3.2. Cátions	12
4.3.3. Ânions	13
4.4. Compilação e análise dos resultados	14
4.4.1. Avaliação da qualidade dos resultados	14
4.4.2. Análise de qualidade química das águas	15
5. RESULTADOS	15
5.1. Resultados do balanço iônico	15
5.2. Parâmetros físicos	15
5.3. Classificação das águas subterrâneas	16
5.4. Contaminações	19
6. DISCUSSÃO	20

7. CONCLUSÃO	22
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
9. ANEXOS	28
10. MANUSCRITO	33
1 Introduction	34
2 Geological framework.....	36
3 Hydrogeological Framework	37
4 Materials and methods	38
4.1 Data acquisition in GIS and survey of wells for sampling	38
4.2 Groundwater sampling.....	39
4.3 Chemical analyses.....	40
5. Results and Discussion	41
6 Conclusion.....	49
7 Acknowledgments.....	50
8 References	50

1. INTRODUÇÃO

O estado do Amazonas é o maior estado da região Norte do Brasil e apresenta uma alta taxa de preservação de sua floresta. Pelo estado passam dois dos maiores rios do mundo, os rios Negro e Solimões. Apesar da natureza de grande aporte hídrico desses dois rios a população da amazonense e da região amazônica em sua maioria utiliza os poços tubulares como alternativa para o abastecimento de água potável.

Nas grandes cidades ainda há um controle da qualidade química da água feita pelas empresas que exploram os recursos hídricos, mas no interior do estado, em cidades menores e comunidades ribeirinhas a exposição há possíveis contaminantes antrópicos ou geogênicos é muito alta devido à falta de fiscalização, saneamento e má construção dos poços. A interação da água subterrânea com o meio ao seu redor influencia na sua composição, definindo as suas características químicas. Para ser considerada uma água potável, os elementos químicos dissolvidos devem estar dentro de um limite de concentração definido pelo Ministério da Saúde, em sua Portaria consolidação 5/2017, para que não seja prejudicial à saúde humana. Dentre os principais contaminantes potencialmente prejudiciais da água, estão: arsênio, mercúrio, chumbo, cádmio, bário, cobre, flúor, cromo e zinco. Caso a contaminação da água tenha causas humanas, essa contaminação é denominada de contaminação antrópica. Se ela não tiver origem em ação humana, é considerada uma contaminação natural, ou geogênica.

A qualidade química dos aquíferos da região amazônica não ser bem estudada é preocupante por conta de indicações científicas que mostram que as águas subterrâneas da região podem estar contaminadas geogenicamente por arsênio em ambiente redutor (Amini et al., 2008). O arsênio possui quatro estados de oxidação (-3, 0, +3, +5) as quais podem ter origem orgânica e inorgânica. Para muitas regiões o arsênio pode ser encontrado em quantidade baixa, mas contaminações de origem antrópica como rejeitos de mineração, indústrias químicas e falta de saneamento podem gerar concentrações anômalas que podem ser prejudiciais à saúde.

O arsênio pode se tornar móvel em ambientes de pH e Eh extremos, seja ele ácido ou básico, redutor ou oxidante, em associação com óxidos de ferro, alumínio, zinco e manganês e ainda podendo a contaminação acontecer em conjunto. Quando o arsênio

adsorvido nos minerais presentes no meio hidrogeológico é liberado por esse conjunto de características ele pode causar uma contaminação de origem geogênica (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

Segundo Smedeley e Kinninurgh (2002), a contaminação geogênica de arsênio foi primeiramente estudada em 1989 nas regiões dos deltas de rios em Bangladesh, Índia e em 1998 no Vietnã e estima-se que milhões de pessoas utilizam água contaminada por arsênio. Yoshida et al. (2004) mostram que, caso seja consumido de forma contínua e acima do limite estipulado pela Organização Mundial da Saúde de 10 µg/L, o arsênio é altamente tóxico, podendo causar desde doenças de pele até agressivos tipos de câncer.

O arsênio geogênico encontra-se adsorvido em superfícies intemperizadas dos sedimentos, associado aos óxidos e hidróxidos de ferro (SMEDELEY e KINNINURGH 2002). Os autores afirmam que o elemento se torna móvel na água em condições de pH entre 6,5-8,5, Eh negativo e ambiente anóxico (ricos em matéria orgânica). Amini et al. (2008) construiu mapas de risco de contaminação por arsênio utilizando modelos estatísticos (Figura 1), os quais indicaram que a Bacia Amazônica é uma das áreas de potencial presença de arsênio em água subterrânea. Em função destes resultados, o instituto federal de pesquisas em águas da Suíça (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz - EAWAG) iniciou suas pesquisas sobre contaminação por arsênio na Amazônia, tanto no Peru, em cooperação com a Universidade Nacional de Ingenieria (UNI), quanto no Brasil, com a Universidade Federal do Amazonas (UFAM), em 2015, tendo descoberto contaminantes geogênicos em poços rasos ao longo do Rio Amazonas desde Tefé até Manaus.

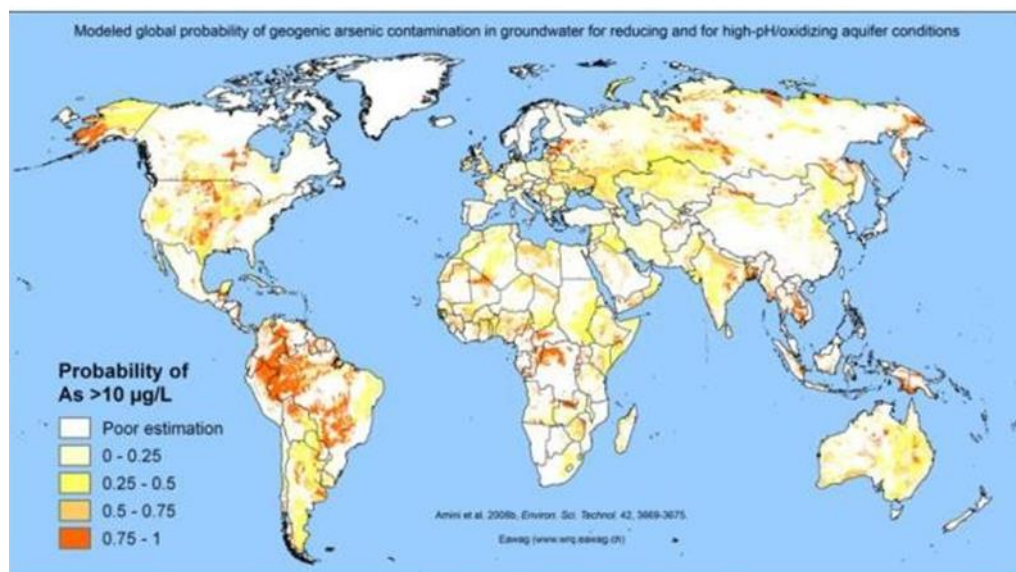


Figura 1: Mapa de risco de contaminação geogênica por Arsênio (AMINI et al., 2008)

Segundo de Meyer et al. (2017), níveis elevados de concentração de arsênio, manganês e alumínio foram encontrados em poços tubulares rasos na Amazônia peruana, indicando o alto risco de contaminação geogênica na região (Figura 2).

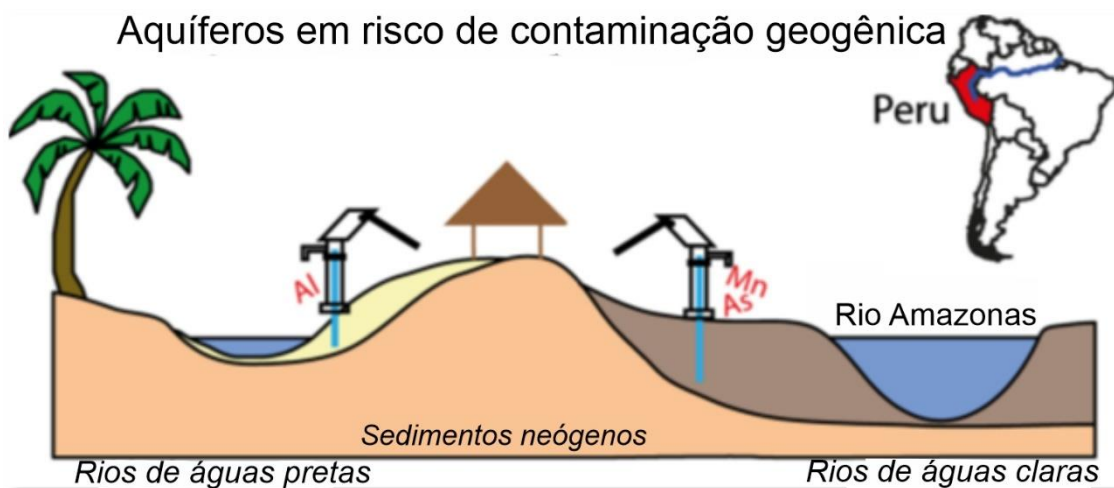


Figura 2: Disposição dos contaminantes geogênicos em aquíferos recentes na Amazônia peruana (DE MEYER et al., 2017)

Sendo o Rio Negro o segundo maior rio da região amazônica, se faz necessária a elaboração de um trabalho semelhante ao trabalho supracitado, para investigar o comportamento hidroquímico das águas subterrâneas da região

1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é investigar a qualidade química das águas subterrâneas e verificar a ocorrência de contaminação geogênica em aquíferos freáticos ao longo do rio Negro

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Comparar a geologia com a hidrogeoquímica da região;
- Investigar fatores que influenciem as características químicas da água;
- Verificar a existência de contaminação da água subterrânea;
- Confirmada a existência de contaminações, verificar os possíveis fatores que as geram.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

O rio Negro passa por diversas unidades geológicas até o encontro com o rio Solimões, passando pelas rochas do embasamento rochoso do estado do Amazonas e pelas bacias paleozoicas sedimentares do Solimões e do Amazonas.

A Província Rio Negro está localizada na porção NW do Cráton Amazônico e estado do Amazonas, é limitada a leste e a sul pelas Províncias Tapajós – Parima e Rondônia – Juruena, respectivamente. A Província Rio Negro perfaz uma das maiores áreas de embasamento rochoso do estado do Amazonas e comporta dois domínios tectono-estratigráficos, Imeri a leste e Uaupés oeste (CPRM 2006). Trabalhos de mapeamento realizados pelo Serviço Geológico do Brasil resultaram em 2006 em um mapa geológico para o estado do Amazonas. De acordo com essa proposta, a Província Rio Negro registra intensa e variada granitogênese de idade paleo e mesoproterozóica (Figura 3) (VERAS 2012).

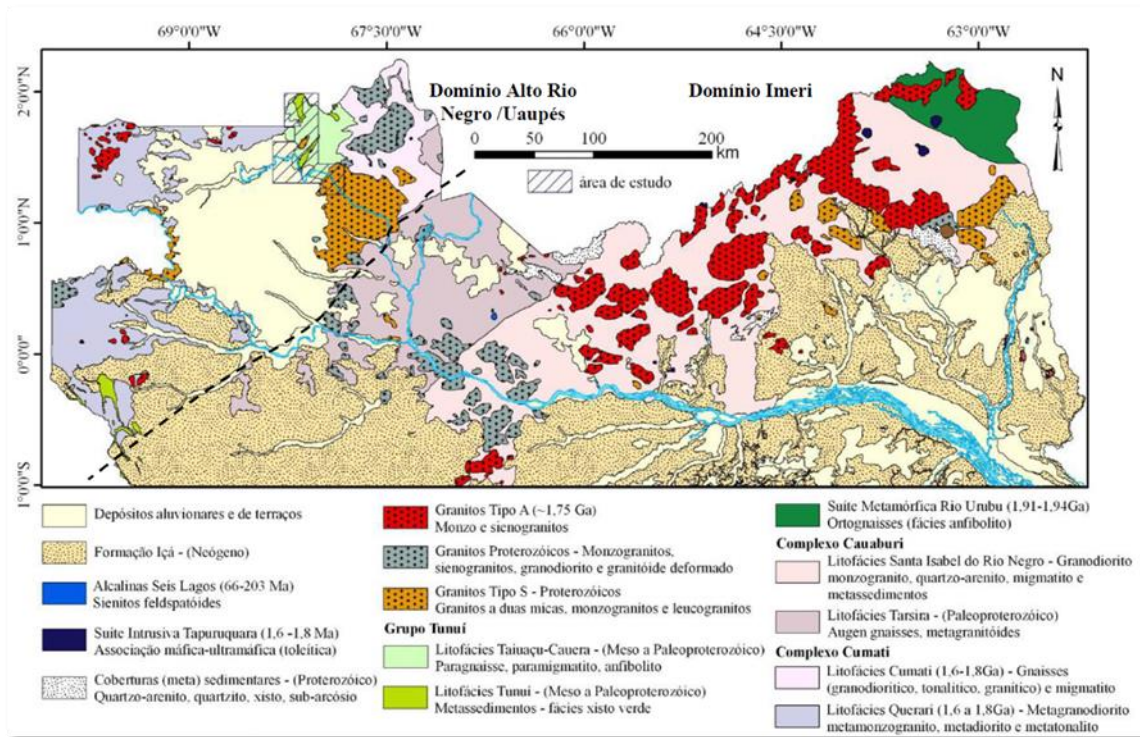


Figura 3: Compartimentação da Província Rio Negro. Modificado de CPRM (2006) por (VERAS 2012)

A Bacia Paleozoica Sedimentar do Solimões ocupa uma área de aproximadamente 948.600 km² (BARATA e CAPUTO, 2007). Desse total, afloram cerca de 576.300 km² de sedimentos pertencentes à Formação Içá, enquanto nos 372.300 km² restantes afloram os sedimentos da Formação Solimões (Figura 4). Essa bacia se desenvolveu em rochas cristalinas e sedimentares proterozóicas da Província Amazônia Central. O limite com a Bacia do Amazonas é feito através do Arco de Purus (EIRAS et al., 1994).

O arcabouço estratigráfico da Bacia do Solimões divide-se em seis sequências: Ordoviciano, Siluriano-Devoniano, Devoniano-Carbonífero, Carbonífero-Permiano, Cretáceo e Terciário-Quaternário, na qual se encerra a sedimentação nessa bacia. Com relação aos ambientes deposicionais das formações em estudo, a sequência Cretácea é caracterizada por um sistema fluvial de alta energia, responsável pela deposição da Formação Alter do Chão, sob clima úmido, enquanto a sequência Terciário-Quaternário, discordante sobre a Formação Alter do Chão, e representada pelas formações Solimões e Içá, forma uma cunha sedimentar desde o Arco de Purus até as bacias subandinas (BARATA e CAPUTO, 2007). Os ambientes de deposição dessas duas formações foram interpretados como fluvial meandrante e fluvial deltaico, respectivamente (Silveira, 2005).

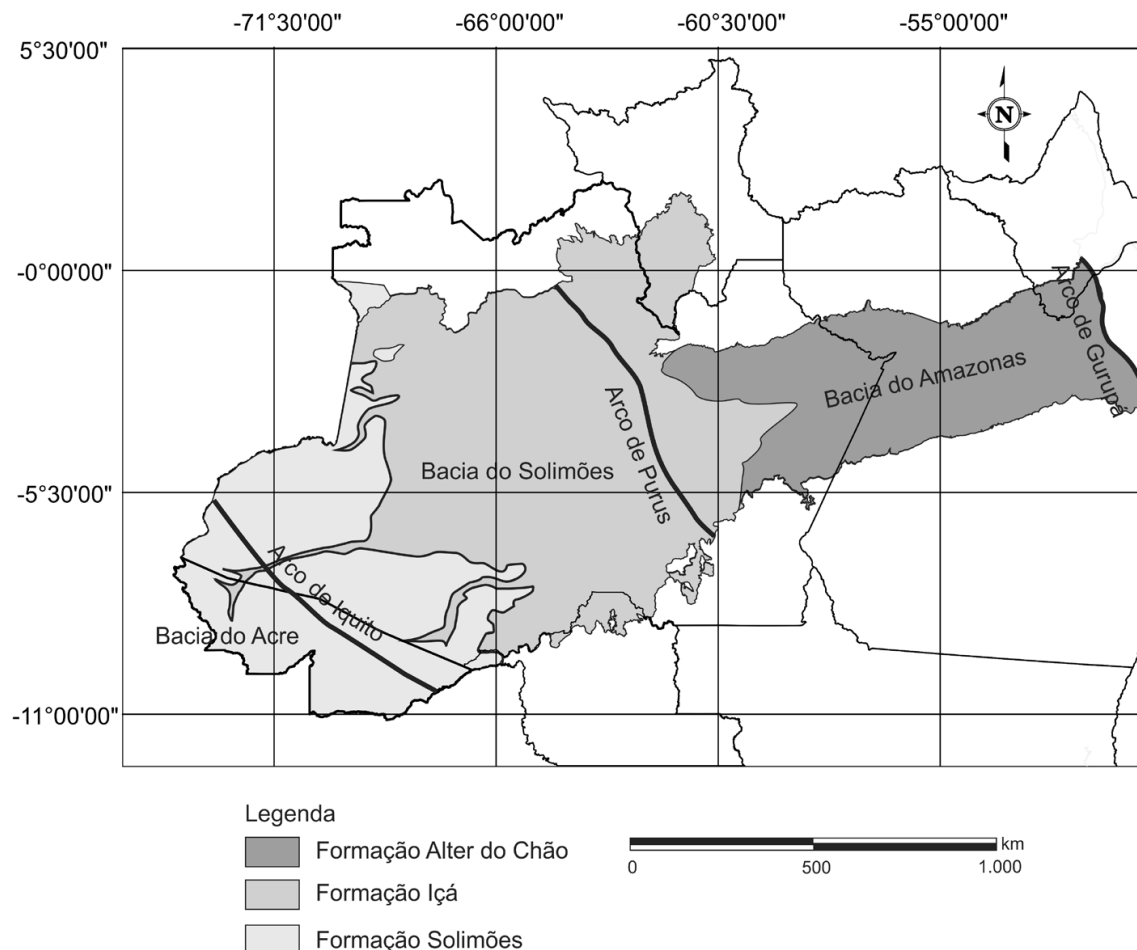


Figura 4: Áreas de afloramento das formações Içá, Solimões e Ater do Chão, nas bacias sedimentares do Solimões e do Amazonas.

A Bacia Paleozoica do Amazonas ocupa uma área sedimentar total de aproximadamente 615.600 km², com as superfícies de afloramentos das Formações Alter

do Chão e Içá correspondendo a 410.000 e 205.000 km², respectivamente. O preenchimento sedimentar da bacia atinge espessuras superiores a 5.000 m e os seus limites geológicos são definidos pelo Arco de Purus a oeste, pelo Arco de Gurupá a leste, pelo Escudo das Guianas ao norte e pelo Escudo Brasil Central ao sul (BARATA e CAPUTO, 2007). Segundo esses autores, a evolução da Bacia do Amazonas compreende as sequências deposicionais Ordoviciano-Devoniana, Devoniana-Carbonífera, Permo-Carbonífera e, por fim, a sequência Cretáceo-Terciário, que encerra a sedimentação nessa bacia; a sequência Cretáceo-Terciário é inicialmente caracterizada pela deposição da Formação Alter do Chão, sob condições climáticas úmidas e sistema fluvial arenoso de alta energia. Com o soergimento da Cadeia Andina, os rios cretáceos transformaram-se em lagos doces e rasos, alimentados por rios de baixa energia, responsáveis pela deposição da Formação Solimões, que grada para o topo da Formação Alter do Chão. O Magmatismo Penatecaua (SANTOS, 1978), representado pela intrusão de soleiras de diabásio, ocorreu durante o Triássico.

3. CONTEXTO HIDROLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

As características físico-químicas das águas dependem da interação com o meio geológico. Utilizando os mapas hidrogeológicos cedidos pela CPRM, os poços que foram amostrados situam-se em 3 tipos de unidades: Aquífero Içá, Depósitos Aluvionares e Cristalino Fissural.

3.1. Aquífero Cristalino Fissural

Basicamente granitoides, gnaisses, granulitos, migmatitos, básicas e ultrabásicas, que constituem o denominado tipicamente como aquífero fissural. Como quase não existe porosidade primária nestes tipos de rochas, a ocorrência de água subterrânea é condicionada por uma porosidade secundária representada por fraturas e fendas, o que se traduz por reservatórios aleatórios, descontínuos e de pequena extensão. As vazões produzidas por poços são pequenas, e a água em função da falta de circulação e do tipo de rocha é na maior das vezes salinizada. Devido a extensão dos litotipos este é o aquífero que apresenta a menor possibilidade de acúmulo de água (CPRM 2007).

3.2. Aquífero Içá

Segundo Nogueira *et al.*, (2003) a Formação Içá é constituída por arenitos finos a médios e siltitos, localmente com conglomerados argilosos de colorações amarelo avermelhadas (Nogueira *et al.*, 2003). Segundo Galvão *et al.* (2012), na região da Urucu/AM a espessura do aquífero chega a 50 m e é considerado conectado hidráulicamente com o Aquífero Solimões. As águas são classificadas como bicarbonatadas-sódicas, porém pouco mineralizadas, o que reflete na condutividade elétrica média de 12 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.3. Sistema Aquífero Aluvionares

Segundo Maia (2010) o Sistema Aquífero Aluvionar relaciona o aquífero da região amazônica com os depósitos formados pela deposição dos rios ao longo do tempo. Depósitos aluvionares são constituídos por sedimentos de granulometrias variando desde argila, areia, até seixos, além de conter matéria orgânica. Esse sistema aquífero é classificado como livre, com porosidade intergranular (PEREIRA e CAJAZEIRAS, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Aquisição de dados em SIG e levantamentos de poços para amostragem

Para a seleção da região de monitoramento dos poços utilizou-se também o modelo de Amini *et al.*, (2008), o qual indica áreas com maior probabilidade para a ocorrência de contaminação geogênica segundo os seguintes parâmetros:

- Áreas com grande aporte de sedimentos orgânicos;
- Eh redutor;
- pH próximo de neutro
- Longe de fontes de contaminação antrópicas

O Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS), da CPRM, foi utilizado para encontrar informações sobre localização e características construtivas dos poços na região de São Gabriel da Cachoeira até Rorainópolis. Informações geológicas, geomorfológicas e geográficas que auxiliassem na produção de mapas, contexto regional e nas etapas de campo, foram obtidas no geoSBG, também da CPRM.

Somado a essas informações a logística do trabalho de campo foram selecionados os principais poços que apresentavam as características adequadas para o estudo, ao final foram 21 poços e 4 nascentes amostradas (Figura 5).

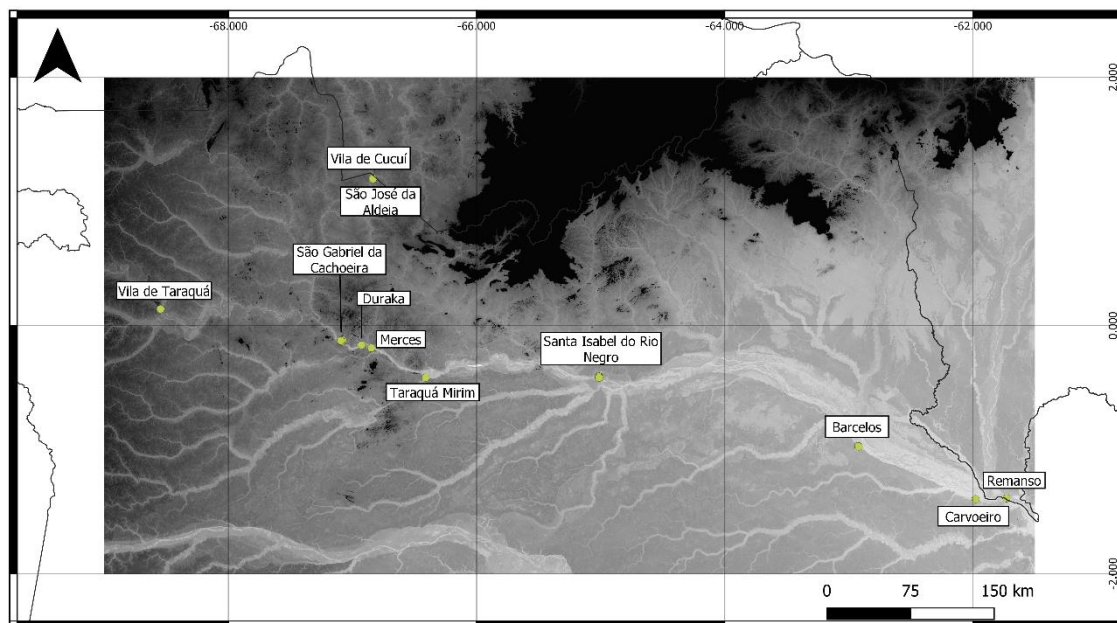


Figura 5: Pontos de coleta ao longo dos rios Negro e Uaupés.

4.2. Amostragem de água subterrânea

As coletas foram realizadas seguindo os protocolos propostos pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (United States Environmental Protection Agency – USEPA, 2015). O ponto de coleta das amostras de água sempre esteve o mais próximo possível do poço, diminuindo assim o risco de contaminação na tubulação, oxidação da água por contato com a atmosfera, precipitação de íons ou outros tipos de alteração nos constituintes originais da água. Utilizou-se tubos e conexões para desviar parte da água para um recipiente aberto no qual foram inseridos sensores de pH, potencial de oxirredução (Eh), temperatura (t), condutividade elétrica (CE) e oxigênio dissolvido (OD), os quais são fundamentais para a caracterização físico-química da água (Figura 6). Para não haver contato com o ar atmosférico antes da leitura com as sondas, a ponta do tubo de água foi colocada no fundo do recipiente, gerando um fluxo ascendente de água (Figura 1). As sondas multi-paramétricas utilizadas foram a YSI 30, HANNA HI 9146 e JANWEY (Figura 7).



Figura 6: Disposição dos instrumentos utilizados para fazer as medições e coletas das amostras de água.

A partir do início do bombeamento manteve-se a sonda multi-paramétrica medindo para acompanhar a variação dos parâmetros em intervalos de 5 minutos até que ficassem estáveis. Com a estabilização, indicou-se que a água que estava saindo era originada do aquífero e não mais a água estagnada no poço, podendo-se garantir que a água coletada é representativa do aquífero e que já poderia ser coletada (Figura 7)



Figura 7: Sondas multi-paramétricas usadas em campo.

Para análises químicas de cátions e ânions foram coletados frascos de 50 mL distintos, destinados às análises de água utilizando seringas descartáveis com filtros de 45 μm , evitando assim, a passagem de partículas sólidas e também foram coletados 200 mL de água não filtrada para a determinação de alcalinidade em recipientes adequados e numerados (Figura 5). Para a conservação das amostras nas quais foram feitas as análises dos cátions, foram adicionadas 6 gotas de ácido nítrico para a redução do pH a 2, a fim de evitar a sua oxidação e precipitação dos elementos e conservá-los em solução. Ao final, as amostras que foram previamente numeradas foram armazenadas em um freezer no barco e ao chegar em Manaus foram armazenadas na geladeira do laboratório de geoquímica da UFAM.

4.3. Análises químicas

4.3.1. Alcalinidade

A primeira análise a ser executada durante o trabalho foi a determinação da alcalinidade por titulação. Ela foi realizada em um período máximo de 24 h após a coleta para evitar alterações causadas pelo contato com o ar atmosférico. O indicador ácido-base vermelho de metila ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) foi utilizado devido à sua atuação na faixa de pH entre

4,4 e 6,2, correspondente aos valores encontrados em campo. Foram adicionadas 6 gotas deste indicador de metila em 50 mL de amostra de água, resultando em um tom laranja para a amostra. Utilizando uma bureta graduada foi adicionado lentamente um ácido de composição conhecida (HNO_3 a 0,01M), até que a cor da amostra passasse para vermelho, indicando a mudança do pH da amostra (Figura 8).

Utilizando o volume de ácido adicionado (V_{ac}), molaridade do ácido (M), massa molar (MM) do elemento em que a alcalinidade será expressa e volume da amostra (V_{am}), é possível obter a alcalinidade da amostra através da equação:

$$[\text{alcalinidade}] = (V_{ac} * M * MM) / V_{am} \quad (1)$$



Figura 8: Instrumentos utilizados no teste de alcalinidade em campo.

4.3.2. Cátions

As amostras em frascos separados e numerados para análise de cátions foram enviadas para análise ao INPA, onde foram analisados As, Mn, Na, Al, Ba, Cu, K, Mg, Ca, Cr, Ni, Co, B, Zn, Pb, Sr, Ti, Be, Sb, Tl, V, Mo, W, Cd, Fe, Li, por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), da marca Thermo Scientific modelo iCAP 7000 SERIES (Figura 9).

A técnica analítica aplicada consiste na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta.



Figura 9: Espectrômetro de emissão óptica com plasma (ICP-OES)

4.3.3. Ânions

As análises dos ânions NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , Br^- e Cl^- , foram feitas por cromatografia iônica no cromatógrafo Dionex ICS-5000 (Figura 10) no LAMIN da CPRM. A técnica consiste no transporte da alíquota por um eluente líquido até a coluna de separação, tendo cada íon um determinado tempo de chegada. Na célula supressora, onde ocorre a retirada da condutividade do eluente, a amostra segue para a fase de detecção na célula de condutividade. Ao final da etapa de detecção, os picos de condutividade elétrica formados no cromatograma são identificados com base em uma curva elaborada com uma amostra padrão.



Figura 10: Cromatógrafo iônico

4.4. Compilação e análise dos resultados

4.4.1. Avaliação da qualidade dos resultados

As reações químicas ocorrem sempre em busca do equilíbrio entre os cátions e ânions. A fim de verificar se alguns dos íons não foram detectados por algum motivo nas análises, é feito o cálculo do balanço iônico dos elementos para determinar o erro das amostras. Para realizar o balanço iônico das análises foram utilizadas duas equações. A equação 1 de Custódio & Llamas (1983) e a equação 2 de Logan (1965, apud QUALIGRAF), utilizando a somatória dos ânions bicarbonato, carbonato, cloreto, sulfato, e a somatória dos cátions Ca, K, Na e Mg.

$$Ep(\%) = \frac{(|\sum \text{ânions} - \sum \text{cátions}|)}{(|\sum \text{ânions} + \sum \text{cátions}|)} * 200 \quad (1)$$

$$Ep(\%) = \frac{(|\sum \text{ânions} - \sum \text{cátions}|)}{(|\sum \text{ânions} + \sum \text{cátions}|)} * 100 \quad (2)$$

4.4.2. Análise de qualidade química das águas

A partir dos resultados enviados pelo LAMIN da CPRM, e do INPA foram construídas tabelas com as concentrações dos elementos analisados a fim de comparação dos resultados com os limites de potabilidade propostos pela OMS e portaria GM/MS nº 888/2021 do Ministério da Saúde.

Para as classificações químicas das águas usou-se o software Qualigraf, o qual é disponibilizado gratuitamente pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME). Foram construídos diagramas de Piper, Stiff e Schoeller para classificar as amostras de acordo com os teores dos íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO^{-3} e SO_4^{-2} , previamente analisados e visualizar a variação da concentração desses íons nos poços visitados no trabalho.

5. RESULTADOS

5.1. Resultados do balanço iônico

A partir dos resultados das análises de balanço iônico, que resultaram em 9 amostras reprovadas em ambos os testes (Anexo 1), as demais 16 amostras foram selecionadas para a produção dos dados e construção dos gráficos, tabelas e interpretações por terem atendido pelo menos um dos testes ou os dois.

5.2. Parâmetros físicos

Do total de 25 amostras coletadas, 32% vieram de poços rasos (até 30 m), 8% vieram de poços de profundidade intermediária (31 a 60 m) e 20% vieram de poços profundos (mais de 60 m). Três poços não apresentavam informações de profundidade e quatro amostras provinham de nascentes naturais (16%). Temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido foram medidos em campo. As temperaturas variaram de 26,9 a 29,2 °C. Os valores de pH variaram entre 3,47 e 5,46 Eh variaram de -74 mV a 41 mV. A condutividade elétrica variou de 6,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 239,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e não tivemos leituras confiáveis para oxigênio dissolvido (Anexo 2)

Com objetivo de visualizar a distribuição das águas coletadas em relação com o ambiente de oxirredução e seus contaminantes, construiu-se um gráfico de pH x Eh (Figura 11).

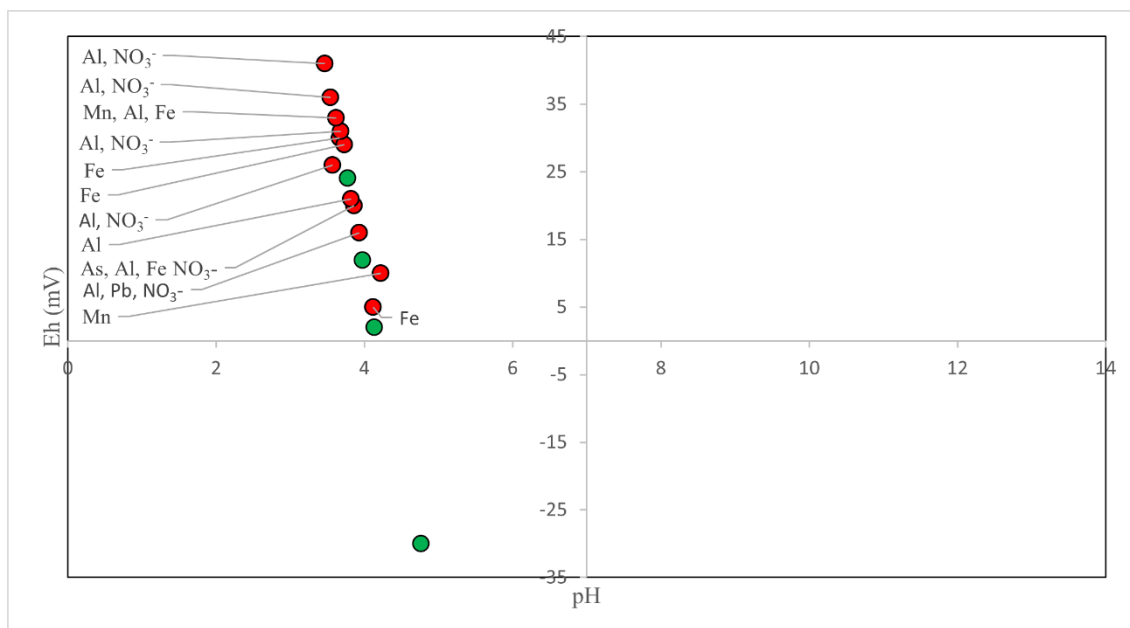


Figura 11: Gráfico de dispersão pH x Eh, mostrando as características das águas onde foram encontrados contaminantes (pontos vermelhos).

Através dele é possível identificar que há uma correlação negativa entre os valores de pH e Eh, o que significa que o aumento do valor de um dos parâmetros resulta na diminuição do valor do outro. Nesse caso, 15 das 16 amostras ficaram no primeiro quadrante, indicando que os contaminantes estão, em sua totalidade, em aquíferos de ambiente redutor.

5.3. Classificação das águas subterrâneas

Para a classificação das águas foram utilizadas as mesmas 16 amostras. Através do software gratuito Qualigraf foram construídos diagramas de Piper onde as amostras foram agrupadas seguindo os aquíferos dos quais elas foram coletadas.

O primeiro diagrama abaixo indica a disposição das amostras agrupadas de acordo com o provável aquífero que elas representam (Figura 12).

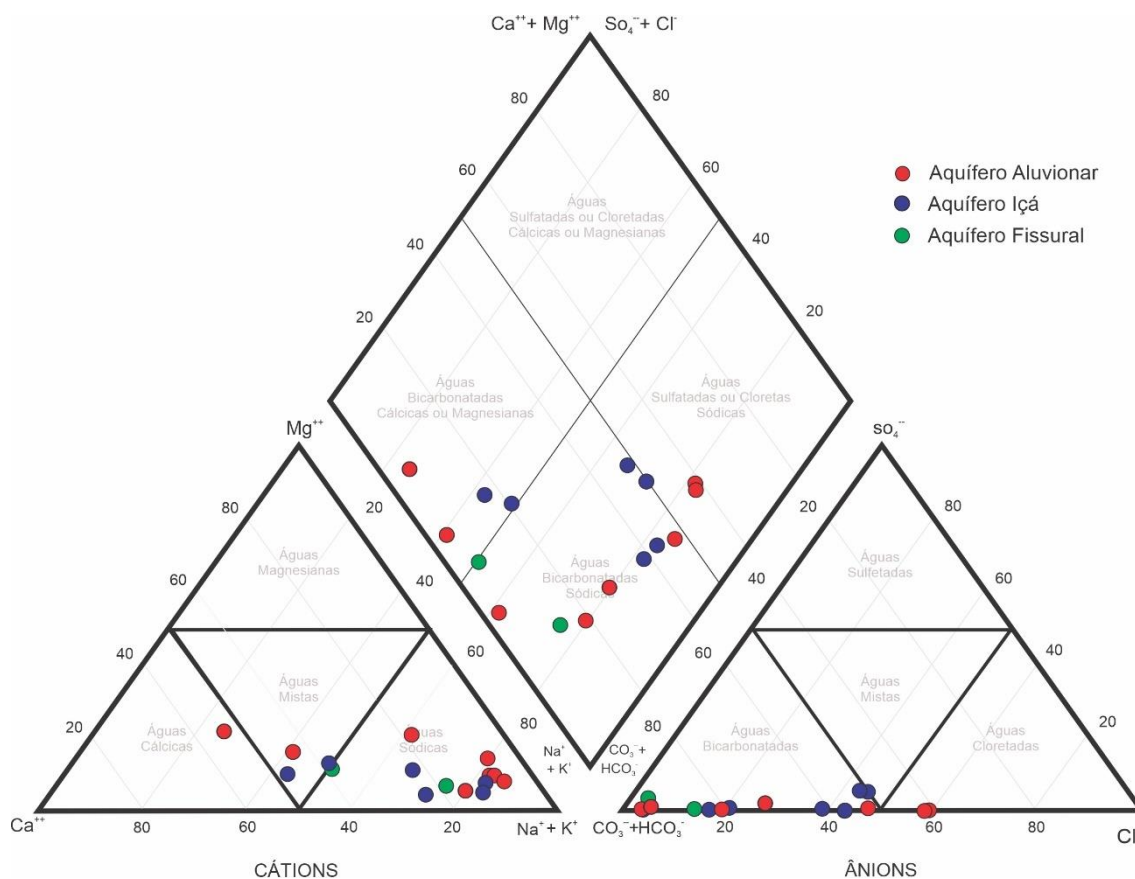


Figura 12: Diagrama de Piper com as divisões das amostras nos 3 tipos de aquíferos vistos em campo.

Das 16 amostras coletadas uma foi classificada como cálcicas bicarbonatadas, três como mistas bicarbonatadas, dez como sódicas bicarbonatadas e duas como sódicas cloretadas, totalizando assim, quatro classificações distintas para as amostras

Quanto ao agrupamento das amostras em tipos de aquífero a disposição das amostras não conseguiu evidenciar nenhum padrão.

Para uma visualização em um mapa da distribuição dos aquíferos e suas características foram construídos diagramas de Stiff, que utilizam os mesmos cátions e ânions dos gráficos de Piper, produzindo uma forma geométrica distinta para cada um dos pontos amostrados (Figura 13).

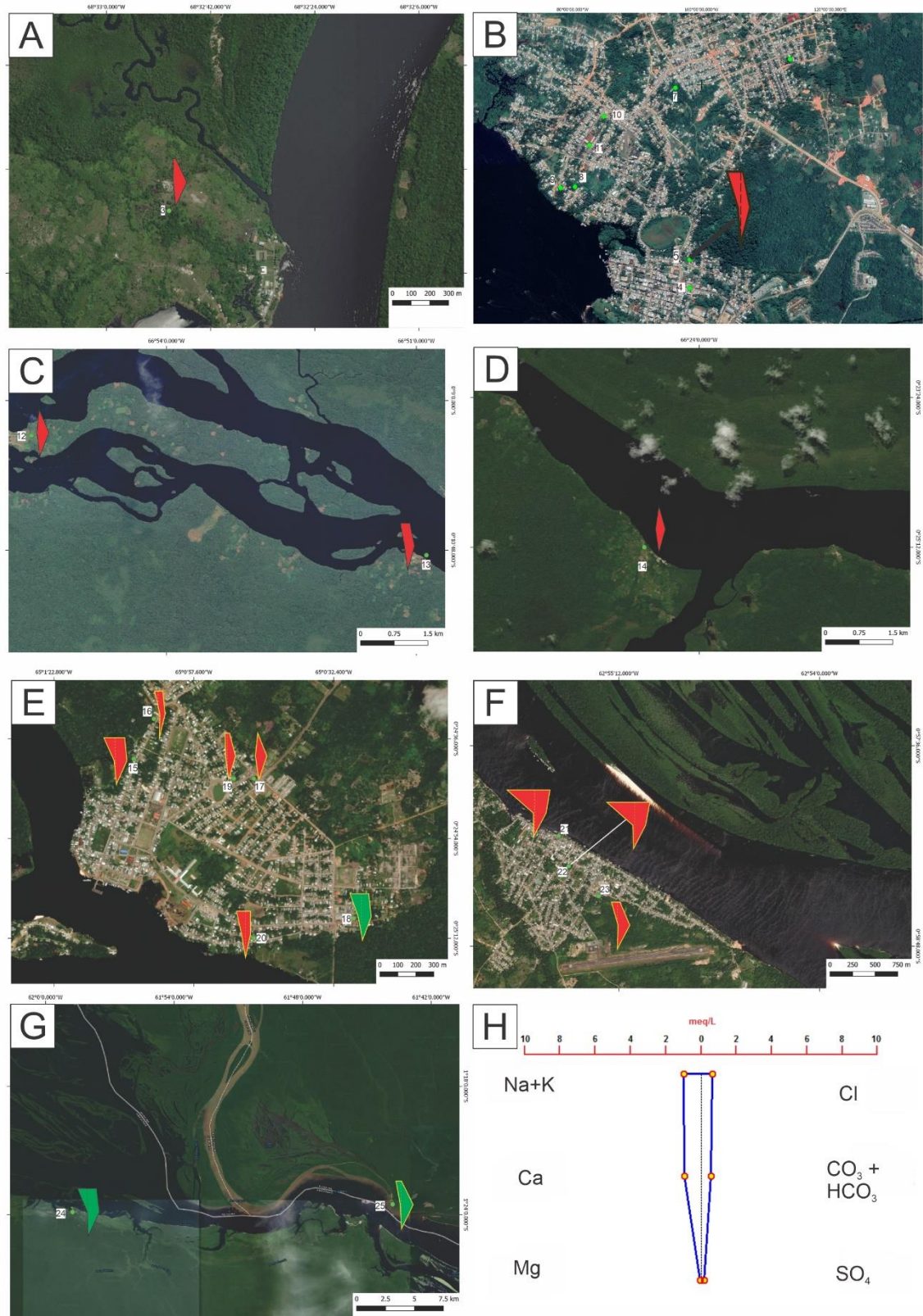


Figura 13: Diagramas de Stiff distribuídos em planta nas localidades de coleta das amostras. A: Comunidade Taraquá; B: São Gabriel da Cachoeira; C: Comunidades Duraka e Mercês (da esquerda para a direita); D: Taracú Mirim; E: Santa Isabel do Rio

Negro; F: Barcelos; G: Carvoeiro e Rorainópolis (da esquerda para a direita); H: Diagrama de Stiff utilizado como modelo para produção das imagens.

Através do mosaico é possível visualizar em planta as diferentes características das águas subterrâneas da região. As figuras vermelhas indicam a presença de contaminantes geogênicos, e as verdes indicam ausência destes contaminantes. O contorno amarelo nas figuras indica a presença de nitrato em concentrações acima do normal, o que indica uma possível fonte de contaminação antrópica, mas seus valores ainda estão dentro do valor máximo permitido.

5.4. Contaminações

O nitrato está comumente presente em baixas concentrações nas águas subterrâneas. Utilizando os dados do valor de prevenção de 5 mg/L (CETESB, 2022) e o valor máximo permitido de 44 mg/L (Brasil, 2021), foi criado um intervalo de investigação que pudesse indicar valores de nitrato que mostrassem indícios de contaminação antrópica nas águas subterrâneas. Juntamente com os valores máximos permitidos de todas as amostras analisadas, foi produzida uma tabela com os dados dos contaminantes.

Os dados apresentados na tabela do anexo 2 foram comparados com os VMP pela portaria GM/MS nº 888/2021. Sendo utilizados os dados de 16 das 25 amostras coletadas. Das 16 amostras coletadas, 4 amostras encontram-se dentro dos limites de concentração permitidos para consumo humano, 10 apresentaram concentrações de NO₃⁻ mais altas do que o normal, mas ainda abaixo do VMP. As demais amostras apresentam concentração acima do permitido de Mn, Fe, Al, Pb e As Os contaminantes se apresentam em grupos de As+Al+Fe (uma amostra), Al (cinco amostras), Al+Mn+Fe (uma amostra), Al+Pb (uma amostra), Fe (três amostras) e Mn (uma amostra).

Das quatro amostras coletadas de nascentes das duas foram consideradas próprias para o consumo, tendo uma apresentado valores de NO₃⁻ acima do normal, mas ainda dentro dos limites para consumo.

6. DISCUSSÃO

Das amostras 16 amostras analisadas apenas 4 foram classificadas como potáveis, isso representa 75% das águas como impróprias para o consumo humano, apresentando pelo menos um contaminante e uma das amostras (18-RN-023), localizada na cidade de Barcelos-AM apresentou As como um de seus contaminantes.

Juntando os dados das análises químicas com as informações coletadas em campo é possível destacar que das 12 amostras contaminadas, 10 foram coletadas de poços ou nascentes em unidades sedimentares e apenas 2 amostras foram coletadas em poços construídos em unidades cristalinas. E das 10 amostras com valores alterados de NO_3^- , 100% são de unidades sedimentares e por consequência, áreas com maior probabilidade de ter contaminação antrópica pela proximidade do poço com a superfície.

A observação do entorno dos poços coletados indicou uma significativa presença de fontes de contaminação antrópica. Indícios como a localização dos poços perto de fossas sépticas, lixo jogado nos arredores dos poços, falta de uma estrutura de proteção, manutenção e limpeza dos poços corroboram para uma interpretação de possíveis fontes de contaminação antrópica. Justamente pelo ânion NO_3^- ser, assim como as observações acima, um indicador de contaminação antrópica, a sua separação dos demais elementos contaminantes se fez necessária (Figura 14).



Figura 14: Exemplos de alguns dos poços amostrados. A: Poço particular em São Gabriel da Cachoeira; B: Poço ao ar livre sem proteções em SGC; C: Nascente de comunidade com lixo ao redor (fraldas, sacolas plásticas, pilhas, garrafas de bebidas e pneus); D: Poço sem proteções em Santa Isabel do Rio Negro.

Foi construído um outro gráfico de Piper onde as amostras foram agrupadas utilizando a geologia da área junto da qualidade química das águas (Figura 15).

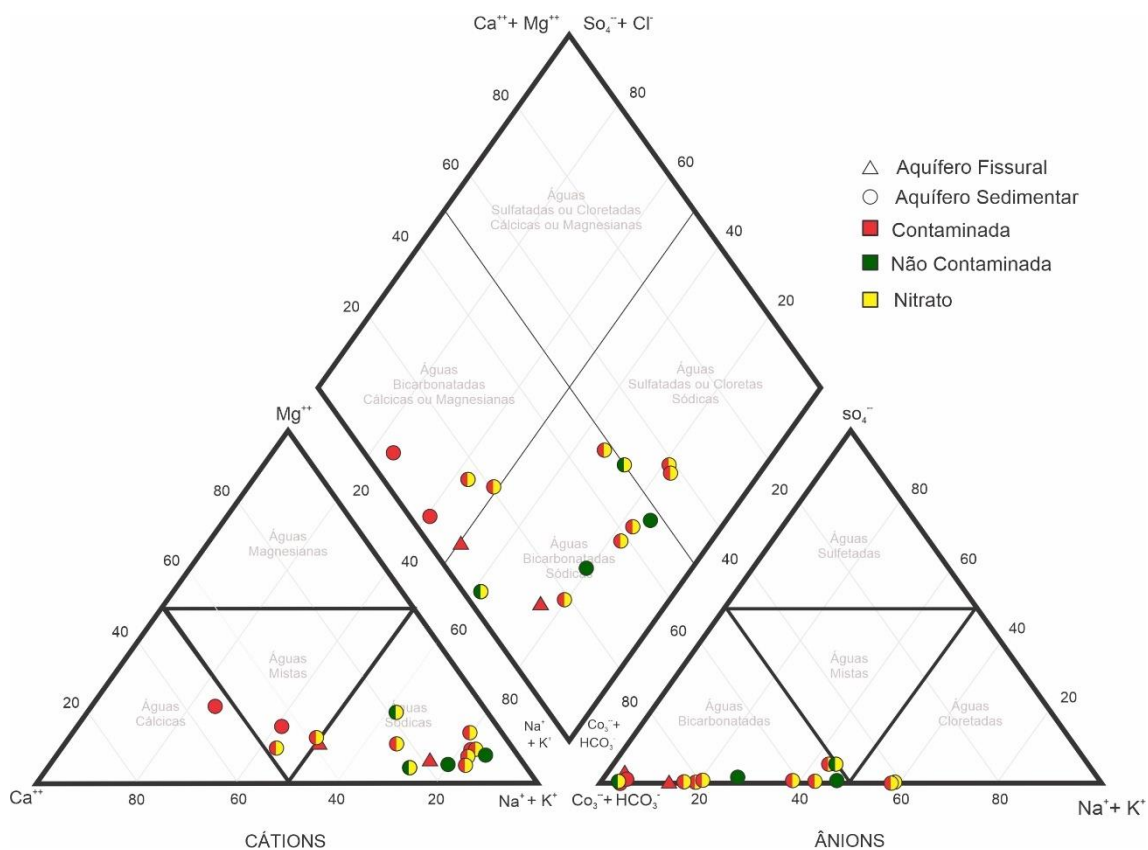


Figura 15: Diagrama de Piper com amostras divididas em aquíferos sedimentares, cristalinos e contaminados e não contaminados.

Esse agrupamento dos pontos através de seus contaminantes e aquíferos foi construído para a avaliação das interações e correlações entre as amostras e suas características.

O arsênio que é um elemento que possui um VMP muito baixo, foi encontrado como contaminante apenas no poço 18-RN-022, um poço de aproximadamente 60 metros, que está em aparente bom estado de conservação e é utilizado pela prefeitura de Barcelos para abastecimento público.

Os valores de NO_3^{-} encontrado acima do esperado para ambientes naturais indicam que sua origem deve ser de fontes de contaminação antrópica, no poço 18-RN-009 em São Gabriel da Cachoeira que se encontra em propriedade particular e apresenta diversos sinais de contaminação antrópica, como pode ser visualizado na Figura 14A.

7. CONCLUSÃO

Das 16 amostras estudadas, 12 apresentam pelo menos um dos contaminantes As, Fe, Mn, Al e Pb em concentrações acima do máximo permitido. 75% dos contaminantes foram

investigados em poços de abastecimento ou mananciais que servem para consumo das comunidades ribeirinhas. 2 amostras (16% das amostras contaminadas) provêm de poços profundos instalados em aquíferos de rocha fraturada. NO_3^- com valores acima do normal, mas abaixo do máximo permitido, aparece junto com amostras contaminadas em ambientes sedimentares, sem vestígios em poços mais profundos. Isso deve chamar a atenção para a qualidade das águas subterrâneas utilizadas para consumo humano em todas as cidades e comunidades ribeirinhas do Rio Negro, muitas das quais dependem exclusivamente das águas subterrâneas como fonte de água potável e principalmente em comunidades que não possuem poços profundos para captação de água. água.

O nitrato é um indicador da contaminação antropogênica das águas subterrâneas. Sua presença em concentração anômala em 10 dos 16 pontos de evolução indica que há evidente falha no cuidado com a proteção ao redor dos poços (Figura 14), havendo registro neste trabalho da falta de limpeza na maioria dos poços e nascentes estudadas.

Sugere-se um melhor acompanhamento dos poços construídos na região, com profissionais capacitados para uma boa execução das obras e evitar focos de contaminação no poço. E é necessário tomar medidas de proteção e saneamento em torno de poços e fontes de água para evitar quebras que possam criar fontes de contaminação e evitar que a própria comunidade contamine a água.

O arsênio geogênico presente em um dos poços amostrados se enquadra na descrição de Amini et al., (2008), localizado em poço de 60 metros, características de depósitos aluviais recentes, apresentando pH ácido e Eh positivo e em associação com Al e Fe como contaminantes. Assim, por conter um contaminante como o As, mais estudos devem ser realizados quanto à qualidade de sua água, que, por ser utilizada para abastecimento público, deve ser potável, sob pena de trazer sérios riscos à saúde.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMINI, M. ABBASPOUR, C, K. BERG, M. WINKEL, L. HUG, S, J. HOEHN, E. YANG, H. JOHNSON, C, A. Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* Vol.42, p.3669– 3675. 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. ATLAS BRASIL. Disponível em: <http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/Atlas.aspx>.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Conjuntura dos recursos hídricos do Brasil. Disponível em: <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/conjunturaRecursosHidricos.pdf>

BERG, M. Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat. *Environ. Sci. Technol.* Vol 35 (13). p 2621–2626. 2001.

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Carta Hidrogeológica da Cidade de Manaus. Relatório Preliminar. Manaus: CPRM, 2002.

CUNHA, P. R. C., MELO, J. H. G., SILVA, O. B. Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2). p.227-251. 2007.

DE MEYER, Caroline MC et al. Arsenic, manganese and aluminum contamination in groundwater resources of Western Amazonia (Peru). **Science of the Total Environment**, v. 607, p. 1437-1450, 2017.

EIRAS, J, F. BECKER, C, R. SOUZA, E, M. GONZAGA, F, G. SILVA J, G, F. DANIEL, L, M, F. MATSUDA, N, S. FEIJÓ, F, J. Bacia do Solimões. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro: CENPES, v. 8, n. 1, p. 17-45, 1994.

FUNCEME. Qualigraf. Disponível em: <http://www.funceme.br>.

GALVÃO, P. H. F.; DEMÉTRIO, J. G. A.; SOUZA, E. L.; PINHEIRO, C. S. S.; BAESSA, M. P. M. Hidrogeologia e Geometria dos Aquíferos das Formações Cretáceas Içá e Solimões, Bacia Paleozóica do Solimões, na Região de Urucu/ AM. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 42, suppl 1, p. 141- 152, 2012.

HORBE, A, M, C. QUEIROZ, M, M, A. MOURA, C, A, V. TORO, M, A, G. 29 Geoquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais 30 tributários – Amazonas – Brasil. *Acta Amazonica*. Vol. 43(4), p.489 – 504. 2013.

HORBE, A.M.C.; NOGUEIRA, A.C.R.; HORBE, M.A.; COSTA, M.L.; SUGUIO, K. A lateritização na gênese das superfícies de aplanamento da região de Presidente Figueiredo -Balbina, nordeste do Amazonas. In: Costa, M.L. & Angélica, R.

S. (org.) Contribuições a Geologia da Amazônia. Sociedade Brasileira de Geologia Núcleo Norte, Belém, Pará. Vol 2. p.148-176. 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. “Censo 2010”. Disponível em: <http://indigenas.ibge.gov.br/graficos-e-tabelas-2.html>.

MAIA, M. A. M. Geodiversidade do estado do Amazonas. Manaus: CPRM. p. 59-71, 2010.

MATHEUS, J G M. Análise de contaminações em águas subterrâneas nas regiões de Manaus e Humaitá/AM. Trabalho Final de Graduação (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

NOGUEIRA, A. C. R.; ARAI, M.; HORBE, A. M. C.; HORBE, M. A.; SILVEIRA, R. R.; SILVA, J. S.; MOTTA, M. BA Influência Marinha nos Depósitos da Formação Solimões na Região de Coari (Amazonas): Registro da Transgressão Miocênica na Amazônia Ocidental. VIII Simpósio de Geologia da Amazônia, sessão temática: Sedimentologia e Estratigrafia, CR-ROM. 2003.

PEREIRA, L. A. C.; CAJAZEIRAS, C. C. A. Caracterização dos principais aquíferos da região sudoeste da Amazônia Ocidental. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 17. São Paulo: ABAS, p. 1- 4. 2012.

REIS, N. J. Geologia e recursos minerais do Estado do Amazonas. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. CPRM p. 35-96. 2006. 31

ROSSETO, M. Proveniência sedimentar das areias holocênicas do rio Madeira, Amazonas, Brasil. Tese (mestrado). Instituto de Geociências – USP. 2013.

SMEDLEY, P.L. & KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem. 17(5): p.517–568. 2002.

SISTEMA DE INFORMAÇÕES DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. “SIAGAS”. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/>.

VERAS, R S et al. Petrologia de granitóides dos arredores da Missão Tunuí, NW do Amazonas, Província Rio Negro, Cráton Amazônico. 2012.

YOSHIDA, T.; YAMAUCHI, H. & SUN, G.F. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198(3): p.243-52. 2004.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. “GROUNDWATER SAMPLING”. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/Groundwater-Sampling.pdf>.

9. ANEXOS

ANEXO 1: Tabela com dados de parâmetros físicos e de balanço iônico

Nome da Amostra	Na + K (meq/L)	Ca (meq/L)	Mg (meq/L)	Cl (meq/L)	CO ₃ + HCO ₃ (meq/L)	SO ₄ (meq/L)	C.E. (meq/L)	∑ Cátions (meq/L)	∑ Ânions (meq/L)	B.I. 1 (%)	B.I. 2 (%)	Observações
18-RN-003	0,0308	0,033	0,0123	0,0062	0,1755	0,0008	6,9	0,0762	0,1826	82,26	41,13	Não atende B.I. 2
18-RN-005	0,2136	0,0525	0,0197	0,0192	0,1239	0,0006	35,3	0,2859	0,1437	66,18	33,09	Não atende B.I. 2
18-RN-012	0,043	0,0325	0,0099	0,0045	0,1446	0,0054	15,7	0,0853	0,1545	57,69	28,84	Não atende B.I. 2
18-RN-013	0,1291	0,025	0,009	0,0378	0,1033	0,0029	22,2	0,1631	0,144	12,47	6,24	OK
18-RN-014	0,0166	0,0365	0,0148	0,0065	0,1342	0,0017	18,1	0,0679	0,1424	70,91	35,45	Não atende B.I. 2
18-RN-015	0,2349	0,0345	0,0148	0,1461	0,1962	0,0025	66,1	0,2842	0,3448	19,26	9,63	OK
18-RN-016	0,0954	0,012	0,009	0,0702	0,1136	0,0015	38,3	0,1165	0,1853	45,62	22,81	Não atende B.I. 2
18-RN-017	0,0444	0,0495	0,0107	0,0302	0,1549	0,0008	12,2	0,1046	0,1859	56	28	Não atende B.I. 2
18-RN-018	0,2134	0,07	0,0132	0,1275	0,1446	0,0154	45,1	0,2966	0,2875	3,11	1,56	OK
18-RN-019	0,0644	0,05	0,0173	0,031	0,1239	0,0015	25	0,1317	0,1564	17,15	8,58	OK
18-RN-020	0,1918	0,066	0,0329	0,0767	0,0929	0,01	49,6	0,2907	0,1797	47,22	23,61	Não atende B.I. 2
18-RN-021	0,465	0,0495	0,0551	0,2762	0,1927	0,001	120	0,5696	0,47	19,18	9,59	OK
18-RN-022	0,5581	0,052	0,0658	0,2858	0,2065	0,0004	128,9	0,6758	0,4927	31,35	15,67	Não atende B.I. 1
18-RN-023	0,1133	0,0095	0,0206	0,0406	0,1755	0,001	33,8	0,1434	0,2172	40,95	20,47	Não atende B.I. 2
18-RN-024	0,18	0,014	0,0173	0,1563	0,1755	0,0027	35	0,2113	0,3345	45,15	22,57	Não atende B.I. 2
18-RN-025	0,1011	0,03	0,0345	0,0062	0,1962	0,001	17,5	0,1656	0,2034	20,49	10,24	OK

ANEXO 2: Tabela com dados das amostras com contaminantes e valores de NO₃, com os seus respectivos valores máximos permitidos (VMP) e valor de prevenção (VP).

Amostras	As (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Pb (mg/L)	Fe (mg/L)	NO ₃ ⁻	Contaminações	Profundidade
18-RN-003	0,00050	0,22466	0,05367	0,00215	0,10342	1,07	Mn	0
18-RN-005	0,00071	0,02160	0,02642	0,00029	0,31234	1,76	Fe	86
18-RN-012	0,00009	0,00824	0,09908	0,00312	0,72168	1,57	Fe	80
18-RN-013	0,00083	0,02028	0,08053	0,00039	0,01814	2,53		0
18-RN-014	0,00231	0,01389	0,10345	0,00036	0,37468	2,28	Fe	0
18-RN-015	0,00028	0,00351	0,72329	0,00179	0,01588	19,54	Al	28
18-RN-016	0,00000	0,00268	0,37372	0,00109	0,00867	10,13	Al	30
18-RN-017	0,00233	0,00232	0,25699	0,00152	0,03373	18,41	Al	28
18-RN-018	0,00075	0,00340	0,16908	0,00126	0,01510	8,90		18
18-RN-019	0,00124	0,19533	0,28217	0,00153	1,76664	5,84	Mn, Al, Fe	24
18-RN-020	0,00292	0,00644	0,44501	0,00207	0,01408	14,13	Al	18
18-RN-021	0,00532	0,04669	1,45643	0,02504	0,08087	27,73	Al, Pb	60
18-RN-022	0,02558	0,05459	1,06603	0,00669	0,70244	28,25	As, Al, Fe	60
18-RN-023	0,00035	0,01596	0,26059	0,00106	0,03818	7,70	Al	42
18-RN-024	0,00038	0,02384	0,07128	0,00126	0,05072	3,38		30
18-RN-025	-0,00001	0,02023	0,03346	0,00060	0,04075	15,99		0
VMP (mg/L)	0,01	0,1	0,2	0,2	0,3	44		
PV (mg/L)						5		

Mínimo de quantificação

As, Mn, Al: 0,001 mg/L

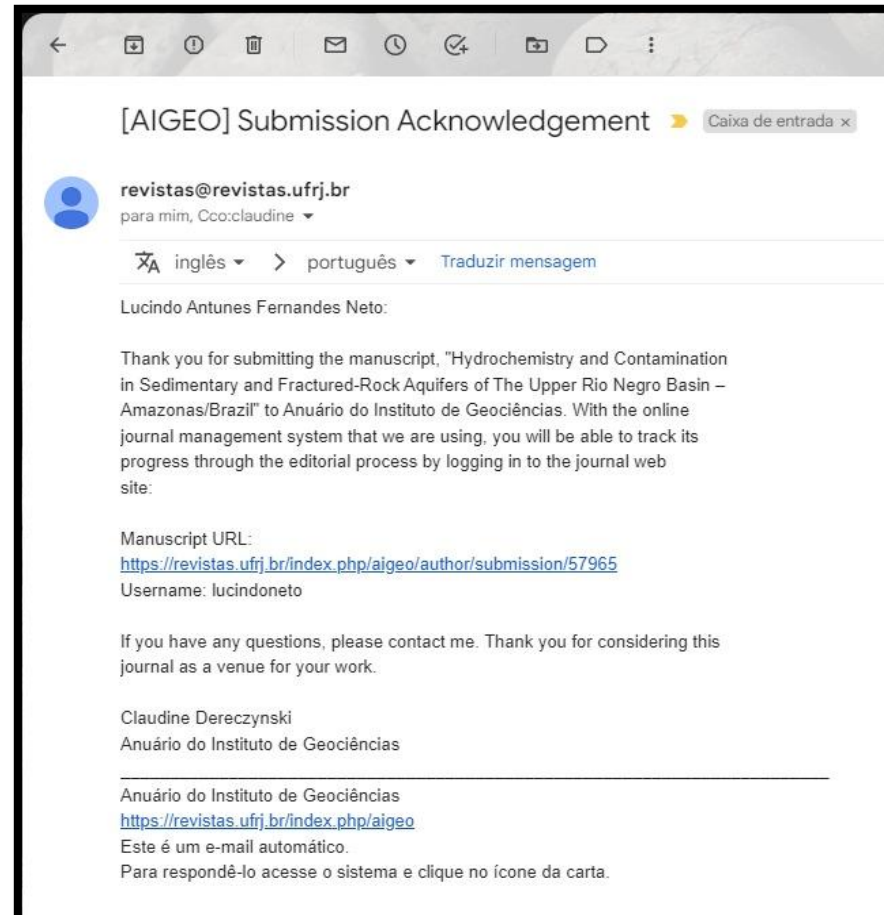
Pb, Fe: 0,0005 mg/L

NO₃⁻: 0,01 mg/L

ANEXO 3: Tabela de dados dos pontos de coleta aprovados pelos balanços iônicos e seus respectivos dados de campo de geologia, profundidade e parâmetros físicos.

Amostras	Cidade/ Comunidade	Profundidade	Unidade de origem	Unidade	pH	Eh (mV)	cond elétrica (μS)	OD (%)	temperatura (°C)
18-RN-003	Comunidade Taraquá	0	Depósitos Aluvionares	Içá	4,22	10	6,9	13	26,9
18-RN-005	SGC	86	Rio Uaupés	cristalino	4,12	5	35,3	102,1	29,2
18-RN-012	Camanaus	80	Rio Uaupés	cristalino	3,67	30	15,7	49,1	27,8
18-RN-013	Mercês	0	Santa Isabel do Rio Negro	aluvionar	4,13	2	22,2	26,8	27,5
18-RN-014	Taraquá Mirim	0	Santa Isabel do Rio Negro	aluvionar	3,73	29	18,1	42,9	27,1
18-RN-015	Santa Isabel	28	Formação Içá	Içá	3,68	31	66,1	11,6	27,4
18-RN-016	Santa Isabel	30	Formação Içá	Içá	3,47	41	38,3	11,2	27,2
18-RN-017	Santa Isabel	28	Formação Içá	Içá	3,54	36	12,2	9,9	27,7
18-RN-018	Santa Isabel	18	Formação Içá	Içá	3,77	24	45,1	3,8	27,2
18-RN-019	Santa Isabel	24	Formação Içá	Içá	3,62	33	25	15,1	28,2
18-RN-020	Santa Isabel	18	Formação Içá	Içá	3,57	26	49,6	17	28,1
18-RN-021	Barcelos	60	Depósitos Aluvionares	aluvionar	3,93	16	120	0	28
18-RN-022	Barcelos	60	Depósitos Aluvionares	aluvionar	3,86	20	128,9	8,3	28,5
18-RN-023	Barcelos	42	Depósitos Aluvionares	aluvionar	3,82	21	33,8	4	27,7
18-RN-024	Carvoeiro - Barcelos	30	Depósitos Aluvionares	aluvionar	3,97	12	35	7,5	28
18-RN-025	Remanso - Rorainópolis	0	Depósitos Aluvionares	aluvionar	4,76	-30	17,5	4,7	27,5

ANEXO 4: Confirmação de submissão do manuscrito



10. MANUSCRITO

Hydrochemistry and Contamination in Sedimentary and Fractured-Rock Aquifers of The Upper Rio Negro Basin – Amazonas/Brazil

Hidroquímica e Contaminação em Aquíferos Sedimentares e Rochosos
Fraturados da Bacia do Alto Rio Negro – Amazonas/Brasil

Abstract

The Amazon region has the largest hydrographic network on the planet. However, cities and communities along rivers obtain water from tube wells without studying the chemical quality and, consequently, the potability of their water. In specific geological contexts, there is a significant probability of natural contamination by arsenic in groundwater in the region, already attested in previous works in the gutters of the Solimões, Madeira and Amazonas rivers, but not yet witnessed in the Rio Negro basin. As the Negro River is the second largest river in the Amazon Basin, it has become necessary to study the chemical quality of its groundwater, relating it to the geology of the region. In this work, water samples were collected from 21 wells and 4 sources of water for human consumption, following the protocols proposed by the US - EPA. In the field, the physicochemical parameters of the in-situ water were measured, and alkalinity tests were carried out on the samples. The cations were analyzed by the INPA and the anions by the Laboratory of Mineral Analysis (LAMIN), of the Geological Survey of Brazil (SGB). Of the 16 points analyzed, 12 showed contamination, with As, Mn, Al, Pb and Fe found in concentrations above the maximum allowed value (MPV). The presence of values below the permitted level, but above what is considered normal, of NO₃⁻ in 66% of the contaminated points, associated with the shallow depth of most of the wells, installed in areas of recent sedimentary deposits and that do not show any or few signs of care demonstrate that the contamination in these localities is of anthropic origin. Two samples (16% of the contaminated samples) are from deep wells installed in fractured aquifers, which in this case indicate contamination of geogenic origin. Arsenic was found in association with iron and aluminum in a well installed in alluvial reservoirs, which indicates that more studies are needed for this specific point to know the quality of this water. For other locations and cities, short, medium and long-term measures are needed to remove contaminants from circulation and prevent further outbreaks of contamination.

Keywords: Groundwater aquifer; Anthropic contamination; Amazon

Resumo

A região Amazônica possui a maior rede hidrográfica do Planeta. Entretanto, as cidades e comunidades ao longo dos rios obtêm água a partir de poços tubulares sem o estudo da qualidade química e, conseqüentemente, da potabilidade de suas águas. Em contextos geológicos específicos, existe probabilidade significativa de contaminação natural por arsênio em águas subterrâneas da região, já atestada em trabalhos anteriores nas calhas dos rios Solimões, Madeira e Amazonas, mas ainda não testemunhou na bacia do rio Negro. Sendo o rio Negro o segundo maior rio da Bacia Amazônica, tornou-se necessário o estudo da qualidade química das suas águas subterrâneas relacionando-a com a geologia da região. Neste trabalho, foram coletadas amostras de água de 21 poços e 4 nascentes fontes de água para consumo humano, seguindo os protocolos propostos pela US - EPA. Em campo, foram medidos os parâmetros físico-químicos das águas in-situ e foram feitos os testes de alcalinidade nas amostras. Os cátions foram analisados pelo INPA e os ânions pelo LAMIN, do SGB. Dos 16 pontos de analisados 12 apresentaram contaminações, sendo encontrados As, Mn, Al, Pb e Fe em concentrações acima do valor máximo permitido (VMP). A presença de valores abaixo do permitido, mas acima do considerado normal, de NO₃⁻ em 66% dos pontos contaminados, associados profundidade rasa da maioria dos poços, instalados em áreas de depósitos sedimentares recentes e que não apresentam nenhum ou poucos sinais de cuidado evidenciam que a contaminação nestas localidades é de origem antrópica. Duas amostras (16% das amostras contaminadas) são de poços profundos instalados em aquíferos fraturados, que nesse caso indicam contaminação de origem geogênica. O Arsênio foi encontrado em associação com ferro e alumínio em um poço instalado em reservatórios aluvionares o que indica para esse ponto em específico são necessários mais estudos para saber a qualidade dessa água. Para as demais localidades e cidades, são necessárias medidas de curto, médio e longo prazo para retirar os contaminantes da circulação e evitar que surjam mais focos de contaminação.

Palavras-chave: Aquífero subterrâneo; Contaminação antrópica; Amazônia

1 Introduction

The state of Amazonas is the largest in northern Brazil. It has a high rate of preservation of its forest. Two of the main rivers in the world flow through the state, the Negro and Solimões. Despite the vast surface water availability, the population of the Amazon and the Amazon region mostly uses tubular wells as an alternative for the supply of drinking water.

In big cities, there is still a control of the chemical quality of the water carried out by companies that exploit water resources, but in the interior of the state, in smaller cities and riverside communities, the exposure to possible anthropic or geogenic contaminants is very high due to lack of inspection, sanitation and poor construction of wells. The interaction of groundwater with the environment around it influences its composition,

defining its chemical characteristics. To be considered potable water, the dissolved chemical elements must be within a concentration limit defined by the Brazilian Health Ministry Ordinance nr. 888/2021 (Brasil, 2021), so that it is not harmful to human health. Among the main potentially harmful contaminants of water are arsenic, mercury, lead, cadmium, barium, copper, fluorine, chromium and zinc. If water contamination is caused by human activities, it is called anthropogenic contamination. If it is not originated by human activities, it is considered a natural, or geogenic, contamination.

The fact that the chemical quality of aquifers in the Amazon region is not well studied is worrying because of scientific indications that show that groundwater in the region may present geogenic contamination by arsenic in a reducing environment (Amini et al., 2008). Arsenic has four oxidation states (-3, 0, +3, +5), and can be of organic and inorganic origin. For many regions, arsenic can be found in low concentrations, but contaminations of human origin such as mining tailings, chemical industries and lack of sanitation can generate anomalous concentrations that can be harmful to health.

Arsenic can become mobile in extreme pH and Eh environments, whether acidic or basic, reducing or oxidizing, in association with oxides of iron, aluminum, zinc and manganese, and contamination can occur together. When arsenic adsorbed on minerals present in the hydrogeological environment is released by this set of characteristics, it can cause contamination of geogenic origin (Smedley et al., 2002). According to Smedley et al. (2002), geogenic arsenic contamination was first studied in 1989 in the river delta regions of Bangladesh and India, and in 1998 in Vietnam. It is estimated that millions of people use water contaminated by arsenic. Yoshida et al. (2004) show that, if consumed continuously and above the limit stipulated by the World Health Organization of 10 µg/L, arsenic is highly toxic and can cause from skin diseases to aggressive types of cancer.

Geogenic arsenic is adsorbed on weathered sediment surfaces, associated with iron oxides and hydroxides (Smedley et al., 2002). The authors state that the element becomes mobile in water under pH conditions between 6.5-8.5, negative Eh values and an anoxic environment (rich in organic matter). Amini et al. (2008) constructed risk maps of arsenic contamination using statistical models, which indicated that the Amazon Basin is one of the areas with potential presence of arsenic in groundwater. Based on these results, the Swiss Federal Water Research Institute (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz - EAWAG) started its

research on arsenic contamination in the Amazon, both in Peru, in cooperation with the National University of Ingenieria (UNI) in Lima, and in Brazil, with the Federal University of Amazonas (UFAM), in 2015.

According to De Meyer et al. (2017), high levels of arsenic, manganese and aluminum concentrations were found in shallow tubular wells in the Peruvian Amazon, indicating the high risk of geogenic contamination in the region. Arsenic contamination with iron, manganese, aluminum and barium in groundwater was also found in Humaitá - AM (Matheus 2017). Arsenic, iron, manganese and barium contaminants were found above the maximum allowed value in the region of Careiro da Várzea - AM (Fernandes Neto 2018). And in the lowland regions of the middle Solimões, arsenic, iron and manganese were the contaminants found (Brito 2018).

2 Geological framework

The Negro River passes through several geological units until it meets the Solimões River, passing through the rocks of the rocky basement of the state of Amazonas and through the Paleozoic sedimentary basins of the Solimões and Amazonas.

It is in the NW portion of the Amazonian Craton and Amazonas state, it is limited to the east and south by the Provinces of Tapajós – Parima and Rondônia – Juruena, respectively. The Rio Negro Province makes up one of the largest areas of rocky basement in the state of Amazonas and comprises two tectono-stratigraphic domains, Imeri to the east and Uaupés to the west (Reis et al., 2006). Mapping work carried out by the Geological Survey of Brazil resulted in 2006 in a geological map for the state of Amazonas. According to this proposal, granite genesis in the Rio Negro Province was intense and varied, with Paleo and Mesoproterozoic ages.

The Paleozoic Solimões sedimentary basin occupies an area of approximately 948,600 km² (Souza et al., 2013). Of this total, about 576,300 km² of sediments belonging to the Içá Formation surface, while the remaining 372,300 km² of sediments of the Solimões Formation appear. This basin developed in Proterozoic crystalline and sedimentary rocks of the Central Amazon Province. The boundary with the Amazon basin is made through the Purus Arch (Eiras et al., 1994).

The stratigraphic framework of the Solimões basin is divided into six sequences: Ordovician, Silurian-Devonian, Devonian-Carboniferous, Carboniferous-Permian, Cretaceous and Tertiary-Quaternary, in which the sedimentation in this basin ends. Regarding the depositional environments of the formations under study, the Cretaceous sequence is characterized by a high energy fluvial system, responsible for the deposition of the Alter do Chão Formation, under humid climate, while the Tertiary-Quaternary sequence, discordant over the Alter do Chão Formation, and represented by the Solimões and Içá formations, forms a sedimentary wedge from the Purus Arch to the sub-Andean basins (Souza et al., 2013). The deposition environments of these two formations were interpreted as meandering fluvial and deltaic fluvial, respectively (Silveira, 2005).

The Paleozoic Amazonas sedimentary basin occupies a total area of approximately 615,600 km². Alter do Chão and Içá Formations are at the surface of the sedimentary sequence, with an area of respectively 410,000 and 205,000 km². Souza et al., 2013 describe its geological limits as the Purus Arch to the west, the Gurupá Arch to the east, the Guiana Shield to the north and the Central Brazil Shield to the south. According to these authors, the evolution of the Amazonas Basin comprises the Ordovician-Devonian, Devonian-Carboniferous, Permo-Carboniferous depositional sequences and, finally, the Cretaceous-Tertiary sequence, which ends the sedimentation in this basin; the Cretaceous-Tertiary sequence is initially characterized by the deposition of the Alter do Chão Formation, under humid climatic conditions and a high energy sandy fluvial system. With the uplift of the Andean Chain, the Cretaceous rivers became shallow freshwater lakes, fed by low-energy rivers, responsible for the deposition of the Solimões Formation, which grades towards the top of the Alter do Chão Formation.

3 Hydrogeological Framework

The principal constituents of the fractured-rock aquifers are granitoids, gneisses, granulites, migmatites, basic and ultrabasic rocks. These aquifers are discontinuous, rendering low water production is mostly saline. Due to the extension of the lithotypes, this is the aquifer that presents the least possibility of water accumulation (CPRM, 2007).

The Içá Formation consists of fine to medium sandstones and siltstones, locally with reddish yellow clayey conglomerates (Nogueira et al., 2003). According to Galvão

et al. (2013), in the region of Urucu/AM, the aquifer thickness reaches 50 m and is considered hydraulically connected with the Solimões Aquifer. The waters are classified as bicarbonate-sodic, with low ion concentration, which reflects in the average electrical conductivity of 12 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

According to Maia & Marmos (2010) the Alluvial Aquifer System is formed by recent fluvial sedimentary deposits that are at the river channel margins. Alluvial deposits are made up of sediments with granulometries ranging from clay, sand, to pebbles, in addition to containing organic matter. These are local, shallow phreatic aquifers (Pereira and Cajazeiras., 2012).

4 Materials and methods

4.1 Data acquisition in GIS and survey of wells for sampling

Areas with greater probability for the occurrence of geogenic contamination where the initial focus of this work. Therefore, the model by Amini et al. (2008) was used to select sampling priorities. The Brazilian Geological Survey's (SGB) Groundwater Information System (SIAGAS) was used to find information on the location and constructive characteristics of wells in the upper Negro River region. Geological, geomorphological, and geographic information that would help in the production of maps, regional context and in the field stages, were obtained from geoSBG, also from SGB (Figure 1).

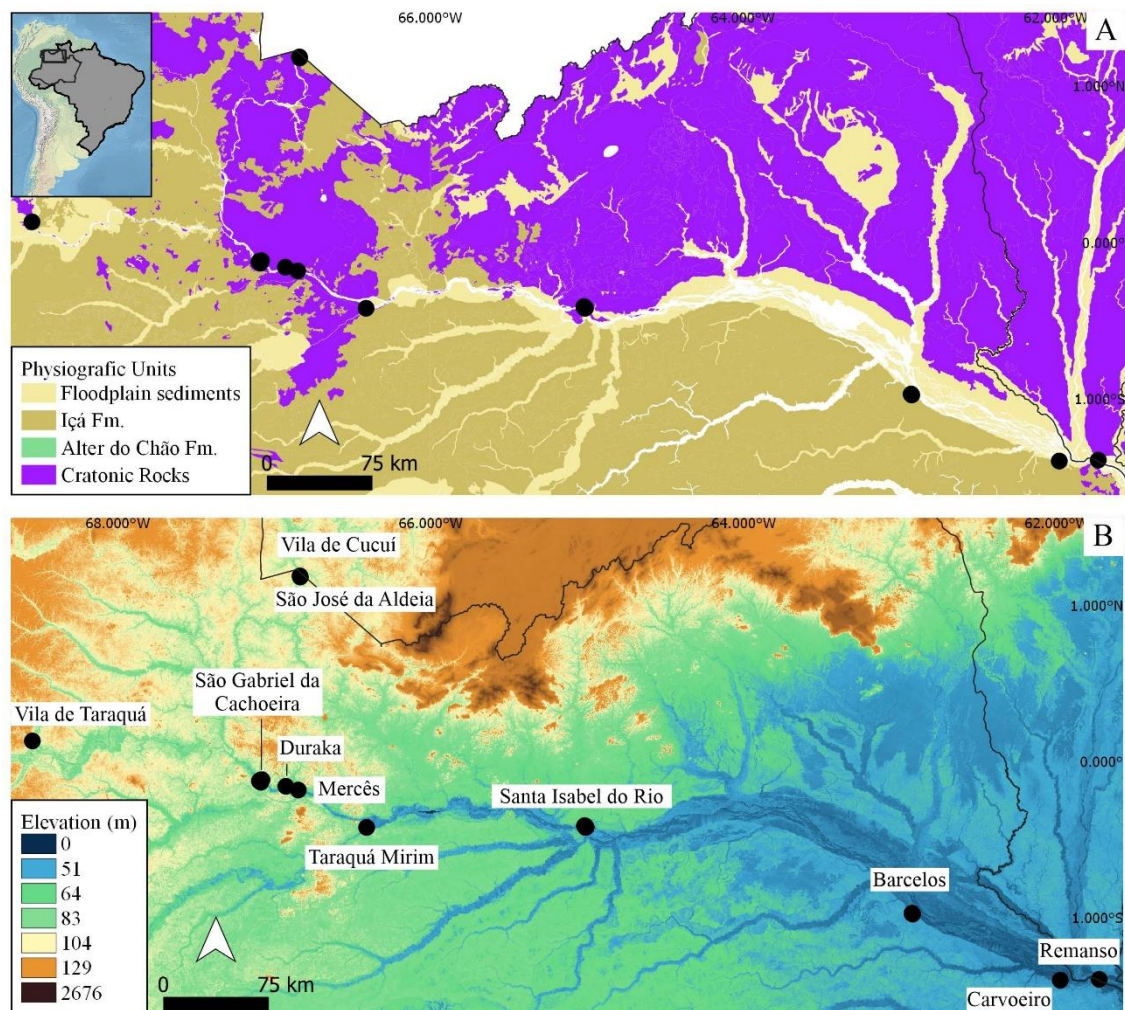


Figure 1 (A) Geological map of the upper Rio Negro region, highlighting the areas of the floodplain sediments, Içá Formation and cratonic rocks. (B) Digital elevation model of the study area and collection points.

In addition to this information, the fieldwork logistics were selected the main wells that had the appropriate characteristics for the study, in the end there were 21 wells and 4 sampled springs

4.2 Groundwater sampling

Water sampling was carried out following US EPA protocols (US-EPA, 2015). The point of collection was usually at the wellhead, and always during pumping, thus avoiding water that was stored in reservoir or tubes. A small diameter flexible PVC tube was used to divert part of the water from the pumping well to an open container, where the pH, Eh, temperature, electric conductivity and dissolved oxygen probes were inserted. The multi-parametric probes used were the YSI 30, HANNA HI 9146 and JANWEY. To avoid collecting water that was stagnant in the well, the parameters were measured at 5-

minute intervals during pumping, and the samples were collected when readings became stable (Table 1).

4.3 Chemical analyses

Alkalinity was measured in the field, the same day the samples were collected, to avoid changes caused by contact with air. Titration with methyl red acid-base indicator ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) was used, since all samples had a pH below 5.5. Six drops were added to 50 mL of water sample. Total alkalinity is calculated using equation (1):

$$[\text{alkalinity}] = (V_{ac} * M * MM) / V_{am} \quad (1)$$

Where:

- V_{ac} : volume of added acid,
- M : molarity of the acid
- MM : molar mass of the element in which the alkalinity will be expressed
- V_{am} : sample volume

Cations were analyzed at Instituto de Pesquisas da Amazônia in an optical plasma emission spectrometer (ICP-OES) from Thermo Scientific, model iCAP 7000 SERIES. The analyzed elements were As, Mn, Na, Al, Ba, Cu, K, Mg, Ca, Cr, Ni, Co, B, Zn, Pb, Sr, Ti, Be, Sb, Tl, V, Mo, W, Cd, Fe, Li.

The anions were analyzed by ion chromatography on the Dionex ICS-5000 chromatograph in the LAMIN lab, from SGB in Manaus. The analyzed anions were NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , Br^- and Cl^- .

Analytical results were checked by ionic balance error. The equations from Custodio & Llamas (1983) (equation 2) and Logan (1965, apud Mobus) (equation 3) were used, based on the sum of bicarbonate, carbonate, chloride, sulfate anions and the sum of Ca, K, Na and Mg cations. Results that did not comply with the admissible error margin for

$$Ep(\%) = (|\sum \text{anions} - \sum \text{cations}|) / (|\sum \text{anions} + \sum \text{cations}|) * 200 \quad (2)$$

$$Ep(\%) = \frac{(|\sum \text{anions} - \sum \text{cations}|)}{(|\sum \text{anions} + \sum \text{cations}|)} * 100 \quad (3)$$

The results were compared with the potability limits proposed by the WHO and Consolidation Ordinance n° 888/2021 of the Brazilian Ministry of Health.

For the chemical classification of the waters, the Qualigraf freeware was used. It was developed by the Ceará Foundation for Meteorology and Water Resources (Mobus, 2014). Piper, Stiff and Schoeller diagrams were constructed to classify the samples according to the content of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} previously analyzed and visualize the variation of the concentration of these ions in the wells visited in the work.

5. Results and Discussion

From the total 25 collected samples, 32% came from shallow wells (up to 30 m), 8% came from intermediate depth wells (31 to 60 m), and 20% came from deep wells (deeper than 60 m). Three wells had no depth information, and four samples came from natural springs (16%). Temperature, pH, Eh, electrical conductivity and dissolved oxygen were measured in the field. Temperatures ranged from 26.9 to 29.2 °C. Values for pH varied between 3.47 and 5.46 Eh ranged from -74 mV to 41 mV. Electrical conductivity ranged from 6.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 239.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and we did not have reliable readings for dissolved oxygen (Table 1).

Table 1 Location data and measurements of physical-chemical parameters measured in the field.

Sample ID	Long	Lat	Depth (m)	pH	Eh (mV)	Electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
18-RN-001	-66.837	1.189	99	4.32	-12	50.2	28.9
18-RN-002	-66.835	1.182	94	5.46	-74	100.3	28
18-RN-003	-68.547	0.133	0	4.22	10	6.9	26.9
18-RN-004	-67.087	-0.131		5.31	-64	239.4	28
18-RN-005	-67.087	-0.129	86	4.12	5	35.3	29.2
18-RN-006	-67.080	-0.115	45	4.71	-35	51.9	26.6
18-RN-007	-67.088	-0.117	76	5.41	-70	155.2	27.7
18-RN-008	-67.095	-0.123914	18-20	3.81	21	58.7	28.6
18-RN-009	-67.096	-0.124	18-20	3.74	27	140.6	27.2
18-RN-010	-67.093	-0.119		4.98	-44	151.6	28.6
18-RN-011	-67.094	-0.121		3.81	21	170.1	27.1
18-RN-012	-66.927	-0.157	80	3.67	30	15.7	27.8
18-RN-013	-66.848	-0.181	0	4.13	2	22.2	27.5
18-RN-014	-66.411	-0.420	0	3.73	29	18.1	27.1
18-RN-015	-65.019	-0.411	28	3.68	31	66.1	27.4
18-RN-016	-65.018	-0.409	30	3.47	41	38.3	27.2
18-RN-017	-65.013	-0.412	28	3.54	36	12.2	27.7
18-RN-018	-65.008	-0.419	18	3.77	24	45.1	27.2
18-RN-019	-65.014	-0.412	24	3.62	33	25	28.2
18-RN-020	-65.013	-0.420	18	3.57	26	49.6	28.1
18-RN-021	-62.926	-0.969	60	3.93	16	120	28
18-RN-022	-62.925	-0.972	60	3.86	20	128.9	28.5
18-RN-023	-62.922	-0.975	42	3.82	21	33.8	27.7
18-RN-024	-61.979	-1.398	30	3.97	12	35.0	28
18-RN-025	-61.730	-1.392	0	4.76	-30	17.5	27.5

From the 25 samples, 16 had the ionic balance within the limits defined by both Custodio & Llamas (1983) and Logan (1965). These were used for hydrochemical interpretations, and for considerations about contaminations.

Nitrate is commonly present in low concentrations in groundwater. Using the prevention value data of 5 mg/L (CETESB, 2022) and the maximum allowed value of 44 mg/L (Brasil, 2021), an investigation interval was created that could indicate nitrate values that showed signs of anthropogenic contamination in groundwater. Together with the maximum allowed values of all the analyzed samples, a table with the data of the contaminants was produced. (Table 2).

Table 2 Data from the analyzed elements that showed values above the allowed for consumption and NO₃⁻ with concentration above the prevention value and below the maximum allowed.

Sample ID	As (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Pb (mg/L)	Fe (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
18-RN-003	0,000497	0,22466	0,05367	0,00215	0,1034	1,0694
18-RN-005	0,000708	0,0216	0,02642	0,00029	0,3123	1,7629
18-RN-012	8,68E-05	0,00824	0,09908	0,00312	0,7217	1,5662
18-RN-013	0,000834	0,02028	0,08053	0,00039	0,0181	2,5257
18-RN-014	0,002305	0,01389	0,10345	0,00036	0,3747	2,2806
18-RN-015	0,000278	0,00351	0,72329	0,00179	0,0159	19,5432
18-RN-016	-2,7E-06	0,00268	0,37372	0,00109	0,0087	10,1291
18-RN-017	0,002334	0,00232	0,25699	0,00152	0,0337	18,412
18-RN-018	0,000754	0,0034	0,16908	0,00126	0,0151	8,9033
18-RN-019	0,001236	0,19533	0,28217	0,00153	1,7666	5,83595
18-RN-020	0,002922	0,00644	0,44501	0,00207	0,0141	14,1328
18-RN-021	0,005324	0,04669	1,45643	0,02504	0,0809	27,7267
18-RN-022	0,025578	0,05459	1,06603	0,00669	0,7024	28,2461
18-RN-023	0,000348	0,01596	0,26059	0,00106	0,0382	7,7041
18-RN-024	0,000375	0,02384	0,07128	0,00126	0,0507	3,38465
18-RN-025	-5,8E-06	0,02023	0,03346	0,0006	0,0408	15,9929
GV (mg/L)	0,01	0,1	0,2	0,2	0,3	44
PV (mg/L)						5

To visualize the distribution of the collected waters in relation to the oxidation/reduction potential and its contaminants, a pH x Eh graph was constructed (Figure 2).

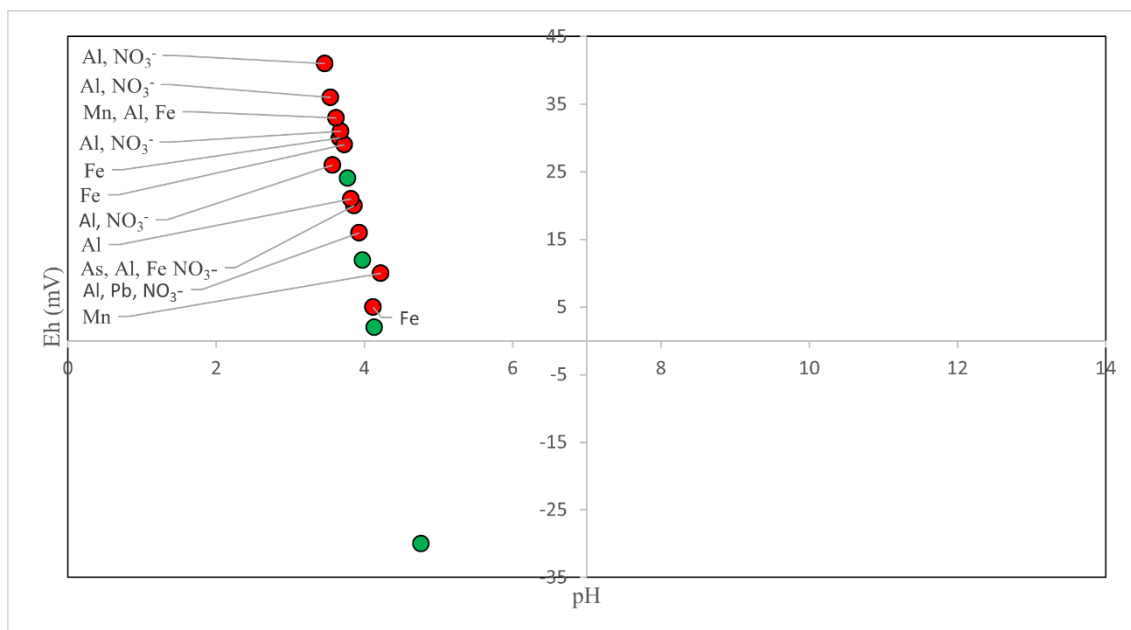


Figure 2: pH x Eh plot indicating the characteristics of the waters where values in excess of were found (red dots).

With it, it is possible to identify that there is a negative correlation between the values of pH and Eh, which means that the increase in the value of one of the parameters results in a decrease in the value of the other. In this case, 15 of the 16 samples were in the first quadrant, indicating that the contaminants are, in their entirety, in aquifers with a reducing environment.

The hydrochemical classification using Piper diagrams indicate the arrangement of the grouped samples according to the probable aquifer they represent (Figure 3). Of the 16 samples collected, two were classified as sodium chloride type, four as magnesium bicarbonate type and ten as sodium bicarbonate type, totaling Three distinct classifications for the samples.

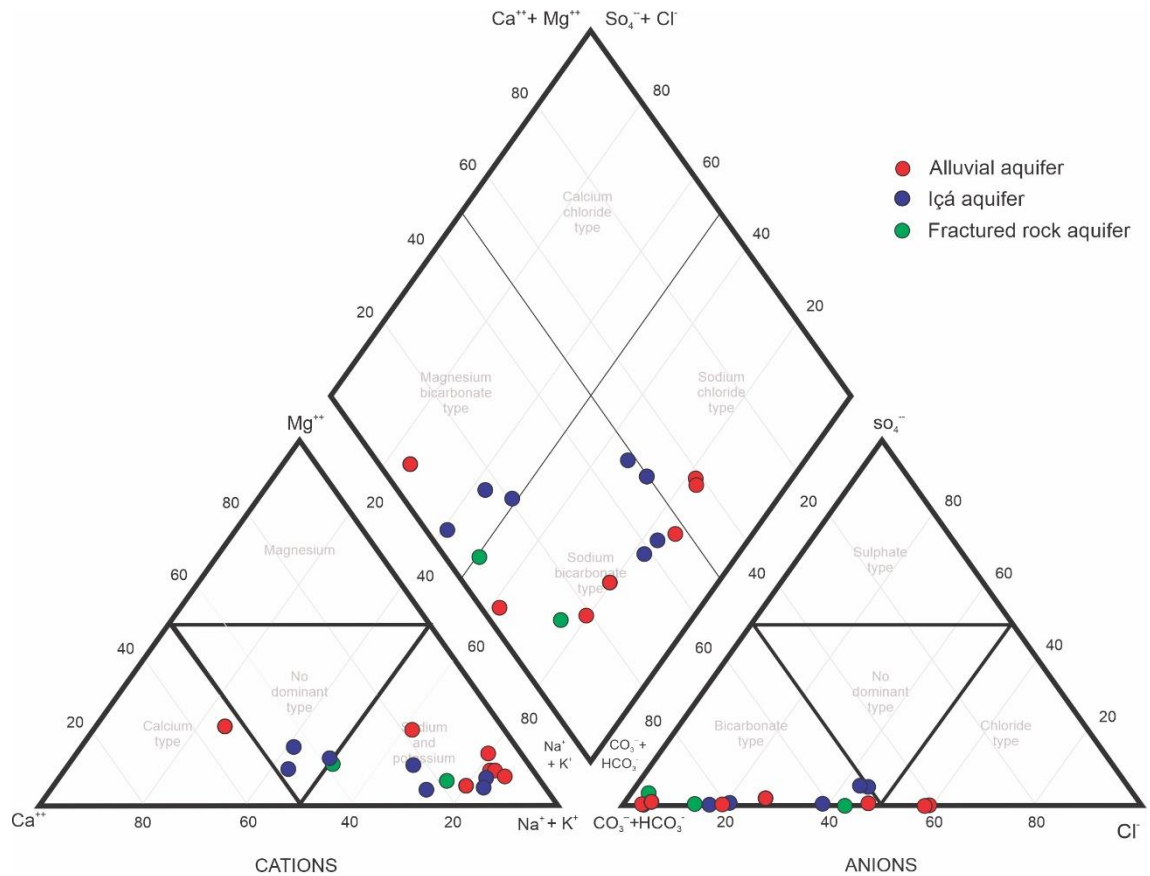


Figure 3: Piper diagram with indication of the aquifer.

As for the grouping of samples into types of aquifers, the arrangement of the samples failed to show any pattern.

Spatial water type distribution is presented by the Stiff diagrams in Figure 4. With the mosaic it is possible to visualize in plan the different characteristics of groundwater in the region. The red figures indicate the presence of geogenic contaminants, and the green figures indicate the absence of these contaminants. The yellow outline in the figures indicates the presence of nitrate in concentrations above normal, which indicates a possible source of anthropic contamination, but its values are still within the maximum allowed value.

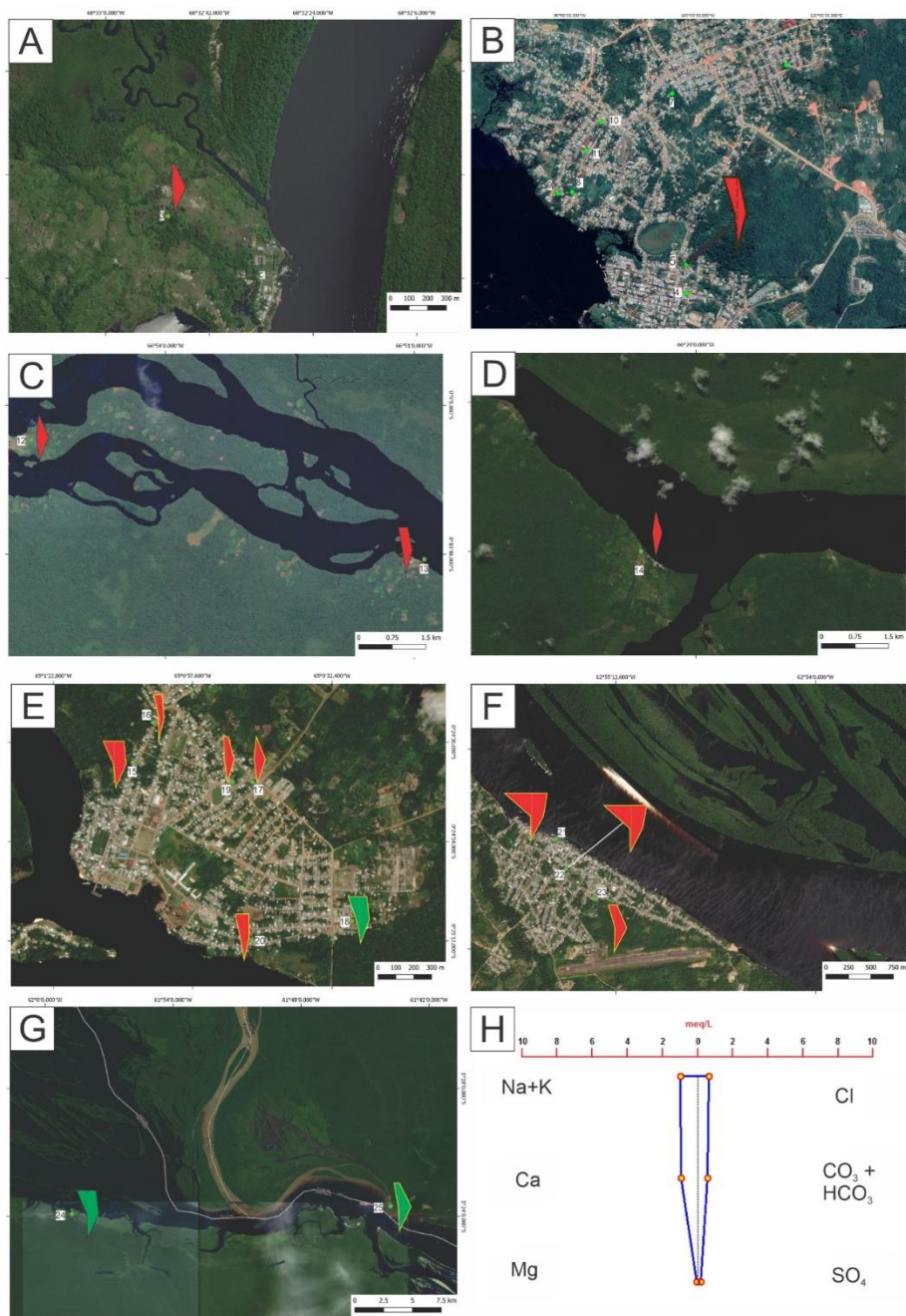


Figure 4 Stiff diagrams distributed in plan in the locations of collection of the samples. A: Taraquá Community; B: São Gabriel da Cachoeira; C: Duraka and Mercês communities (left to right); D: Taracua Mirim; E: Santa Isabel do Rio Negro; F: Barcelos; G: Carvoeiro and Rorainópolis (from left to right); H: Stiff diagram used as a model for image production

Of the 16 samples, only four (25%) are within the concentration limits allowed for human consumption. Ten samples had NO_3^- concentrations higher than what can be expected in an unspoiled environment, but still below the GV. The remaining samples have concentrations above the allowed concentration of Mn, Fe, Al, Pb and As. The contaminants are presented in groups of As+Al+Fe (one sample), Al (five samples),

Al+Mn+Fe (one sample), Al+Pb (one sample), Fe (three samples) and Mn (one sample), of which 80% appear in association with nitrate values above what is considered normal.

Of the four samples collected from the springs, two were considered suitable for consumption, with one presenting NO_3^- values above normal, but still within the limits for consumption.

Of the samples 16 samples analyzed only 4 were classified as potable, this represents 75% of the waters as unfit for human consumption, presenting at least one contaminant and one of the samples, located in the city of Barcelos-AM, presented As one of its contaminants.

Of the 12 contaminated samples, 7 were collected from wells or springs in sedimentary units and only 2 samples were collected in wells built in crystalline units. Of the 10 samples with nitrate values above normal, 70% were collected from shallow wells (above 30 meters) or from springs. Areas that, together with the geological characteristics of sedimentary environments, make them zones of greater probability of contamination by anthropic influence.

The observation of the surroundings of the wells collected indicated a significant presence of sources of anthropic contamination. Evidence such as the location of wells near septic tanks, garbage thrown in the vicinity of wells, lack of protection areas or structures around all sampled wells indicate possible reasons for altered NO_3^- concentrations. interpretation of possible sources of anthropic contamination. Precisely because the NO_3^- anion is, like the above observations, an indicator of anthropic contamination, its separation from the other contaminant elements was necessary (Figure 5). When the value found is between VP and GV, Varnier et.al, 2019 suggest that points with suspected contamination should be targets for water collection and analysis every three months, to check for increased concentration.



Figure 5 Examples of some of the sampled wells. A: Private well in São Gabriel da Cachoeira; B: Open-air well without protections in SGC; C: Source of community with garbage around (diapers, plastic bags, batteries, beverage bottles and tires); D: Well without protections in Santa Isabel do Rio Negro

Another Piper graph was constructed where the samples were grouped using the geology of the area along with the chemical quality of the waters (Figure 6).

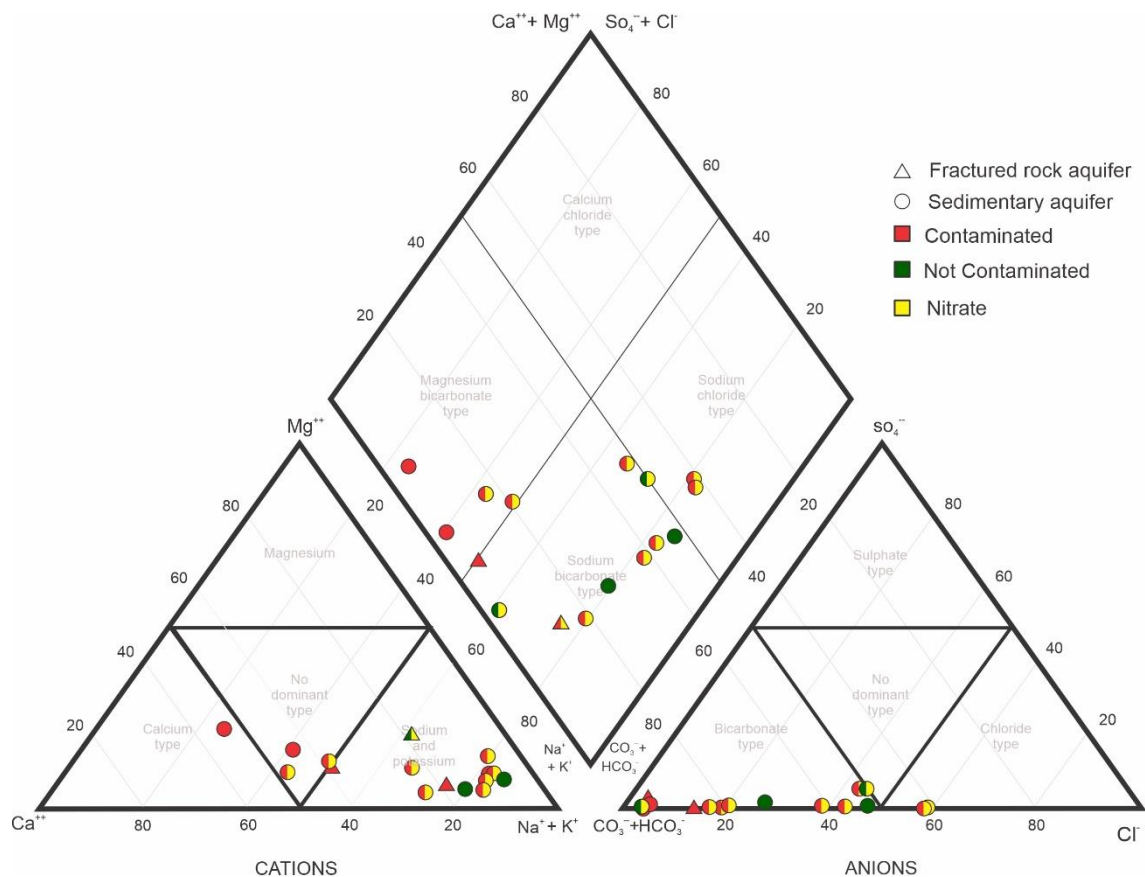


Figure 6 Piper diagram with samples divided into sedimentary, fractured rock aquifer and contaminated and uncontaminated aquifers.

Arsenic, an element that has an MPV of $10 \mu\text{g/L}$, was found as a contaminant only at point 18-RN-022. This is a well approximately 60 meters deep, which is in apparent good condition and is used by the city of Barcelos for public supply.

Fractured aquifer samples are classified as sodium and potassium bicarbonate. Samples from sedimentary aquifers are mixed, with a higher concentration of calcium and chloride. The chloride ion can be, as well as the nitrate, derived from septic tanks, forming another indication of anthropic contamination, associated with shallow wells and water sources in sedimentary aquifers and close to sources of anthropic contamination.

6 Conclusion

In the 16 studied samples, 12 present at least one of the contaminants As, Fe, Mn, Al and Pb in concentrations above the maximum allowed. 75% of the contaminants were investigated from supply wells or water sources that serve for consumption by riverside communities. 2 samples (16% of the contaminated samples) come from deep wells installed in fractured rock aquifers. NO_3^- with values above normal, but below the

maximum allowed, appears together with contaminated samples in sedimentary environments, with no traces in deeper wells. This should draw attention to the quality of groundwater used for human consumption in all cities and communities along the Negro River, most of which depend exclusively on groundwater as a source of drinking water and especially in communities that do not have deep wells to collect water.

Nitrate is an indicator of anthropogenic contamination of groundwater. Its presence in anomalous concentration in 10 of the 16 points of evolution indicates that there is an evident failure in the care with the protection around the wells (Figure 5), with a record in this work of the lack of cleaning in most of the wells and springs studied.

It is suggested a better monitoring of the wells built in the region, with trained professionals for a good execution of the works and to avoid sources of contamination in the well. And it is also necessary to take protective and sanitation measures around wells and water sources to avoid breakdowns that could create sources of contamination and prevent the community itself from contaminating the water.

The geogenic arsenic present in one of the sampled wells fits the description by Amini et al., (2008), located in a 60-meter well, characteristics of recent alluvial deposits, presenting acidic pH and positive Eh and in association with Al and Fe as contaminants. Thus, because it contains a contaminant such as As, more studies must be carried out regarding the quality of its water, which, since it is used for public supply, must be potable, otherwise it can pose serious health risks.

7 Acknowledgments

Please, edit the acknowledgments in the final version of the manuscript.

8 References

- Amini, M., Abbaspour, K., Berg, M., technology, L.W.-... science &, 2008, undefined, 2008. Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. ACS Publications 42, 3669–3675.
- Brito, T.S. 2018, ‘Análise de contaminações geogênicas em águas subterrâneas da região de várzea do rio Solimões’ Bachelor Thesis, Universidade Federal do Amazonas.
- CPRM, S.G.D.B., 2007. Mapa de domínios/subdomínios hidrogeológicos do Brasil.

- De Meyer, C.M.C., Rodríguez, J.M., Carpio, E.A., García, P.A., Stengel, C., Berg, M., Meyer, D., Carpio, J.M., García, E.A., Stengel, P.A., Berg, C., 2017. Arsenic, manganese and aluminum contamination in groundwater resources of Western Amazonia (Peru). Elsevier.
- Eiras, J., Becker, C., Souza, E., Gonzago, F., DA SILVA, J., Daniel, L., Matsuda, N., Feijo, F., 1994. Bacia do Solimoes: Boletim de Geociencias da Petrobras, v. 8.
- Fernandes Neto, L. A. 2018, 'Análise de contaminações geogênicas sazonais em águas subterrâneas na região do Careiro da Várzea – AM', Bachelor Thesis, Universidade Federal do Amazonas.
- Galvão, P., Demétrio, J., ... E.S.-R.B., 2012, undefined, 2013. Hidrogeologia e geometria dos aquíferos das formações cretáceas Içá e Solimões, Bacia Paleozoica do Solimões, na região de Urucu, Amazonas. academia.edu.
- Maia, M., Marmos, J., 2010. Geodiversidade do estado do Amazonas.
- Matheus, J .G. M. 2017, 'Análise de contaminações em águas subterrâneas nas regiões de Manaus e Humaitá/AM', Bachelor Thesis, Universidade Federal do Amazonas.
- Pereira, L.A.D.A.C., Cajazeiras, C.C.A., 2012. Caracterização dos principais aquíferos da região sudoeste da Amazônia Ocidental. Águas Subterrâneas.
- Reis, N., Almeida, M., Riker, S., Ferreira, A., 2006. Geologia e recursos minerais do estado do Amazonas.
- Santos, J.O.S., Araújo, H. de, 1978. Algumas características químicas do magmatismo Parima/Tapuruquara. Acta Amazon 8, 639–656.
- Silveira, R.R. da, 2005. Cronoestratigrafia e interpretação paleoambiental de depósitos Miocenos da Formação Solimões, região de Coari, AM.
- Smedley, P., Kinniburgh, D., geochemistry, D.K.-A., 2002, undefined, 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Elsevier.
- Souza, E., Galvão, P., Pinheiro, C., 2013. Síntese da hidrogeologia nas bacias sedimentares do Amazonas e do Solimões: Sistemas Aquíferos Içá-Solimões e Alter do Chão.
- US-EPA, Region, Sed, Athens, Ga, 2015. Groundwater Sampling.

Varnier, C., Rocha, G. A., Campos, J. E., Albuquerque Filho, J. L., Simonato, M., & Hirata, R., 2019 Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual. São Paulo: SIMA/IG, 99.

Veras, R., 2012. Petrologia de granitóides dos arredores da Missão Tunuí, NW do Amazonas, Província Rio Negro, Cráton Amazônico.

Yoshida, T., Yamauchi, H., pharmacology, G.S.-T. and applied, 2004, undefined, 2004. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose–response relationships in review. Elsevier.