

**DISTRIBUCIÓN MULTICOMPARTIMENTAL Y  
FRACCIONAMIENTO QUÍMICO DEL MERCURIO EN POZAS DE  
SEDIMENTACIÓN DE MINAS DE ALUVIÓN ABANDONADAS EN  
UN ÁREA AURÍFERA DEL DEPARTAMENTO DEL CHOCÓ**

**Harry Gutiérrez Mosquera**

UNIVERSIDAD DE MEDELLÍN

Facultad de Ingeniería

Programa de Doctorado en Ingeniería

Medellín, Colombia

2021

**DISTRIBUCIÓN MULTICOMPARTIMENTAL Y  
FRACCIONAMIENTO QUÍMICO DEL MERCURIO EN POZAS DE  
SEDIMENTACIÓN DE MINAS DE ALUVIÓN ABANDONADAS EN  
UN ÁREA AURÍFERA DEL DEPARTAMENTO DEL CHOCÓ**

Por

**Harry Gutiérrez Mosquera**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de Doctor en Ingeniería

Directora

**GLADIS ESTELA MORALES MIR, PhD.**

Co-directores

**JOSÉ LUIS MARRUGO NEGRETE, PhD.**

**LUIS JAVIER MONTOYA JARAMILLO, PhD.**

**UNIVERSIDAD DE MEDELLÍN**

Facultad de Ingeniería

Programa de Doctorado en Ingeniería

Medellín, Colombia

2021

## **AGRADECIMIENTOS**

De manera muy especial quiero agradecer a los doctores, Jose Luis Marrugo Negrete (profe), Gladis Estela Morales Mira, Luis Javier Montoya Jaramillo, Margarita Hincapie Perez y MP Jonathan, por su apoyo incondicional, motivación, orientación y aliento durante las diferentes etapas de este proyecto. Un reconocimiento sincero a la Universidad de Medellín, UdeM, por la oportunidad que me brindó de realizar mi estudio de doctorado. De manera especial a Colciencias/Colfuturo (694-2014 y 849-2018), la Universidad Tecnológica del Chocó y la Universidad de Córdoba, por el apoyo en la financiación de mis estudios e investigación doctoral. Al Instituto Politécnico Nacional, IPN-CIEMAD, CDMX, la Corporación Autónoma Regional para el Desarrollo Sostenible del Codechocó-Codechocó, Instituto de Investigaciones Ambientales del Pacífico-IIAP, por su acompañamiento y apoyo logístico durante este estudio. A los evaluadores por sus acertadas sugerencias.

Un agradecimiento especial a los Consejos comunitarios quienes facilitaron el trabajo de campo en los territorios colectivos donde hubo actores alzados en armas. A los guías que me apoyaron en los riesgosos trabajos de campo: los ingenieros Ruben, Jhon F., y Deiver. Igualmente a Jhon Fredy, Elkin, Kewar, Neneco, Perea, y muy especialmente a Bore (Q.E.P.D) y Bernardo (cheo) (quién apasionado por esta investigación empezó sus estudios de Ingeniería Ambiental), sin ellos, no hubiese podido realizar el trabajo de campo. Quiero agradecer a Juan Guillermo, por su disposición y colaboración en el Centro de Laboratorios de la UdeM. Así mismo, a Paola Montoya por su motivación y apoyo durante los trabajos de laboratorio.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer a Dios, a mi familia: mis padres, Gladystina y Luis Beltran, mis hijos Haymar y Paulina, tíos, primos y amigos por apoyarme espiritualmente durante todo el proceso de doctorado. A mi pareja, Paola Gisela, muchas gracias por tu apoyo incondicional.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Planteamiento del Problema</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3. Preguntas, hipótesis y objetivos de investigación</b> .....	<b>6</b>
1.3.1. Preguntas de investigación.....	6
1.3.2. Hipótesis de investigación .....	6
1.3.3. Objetivos .....	7
<b>1.4. Metodología general de este proyecto de investigación</b> .....	<b>7</b>
1.4.1. Estructura de la tesis .....	8
<b>2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1. Minería de oro artesanal y a pequeña escala, ASGM</b> .....	<b>10</b>
2.1.1. Auge de la Minería del Oro en el Distrito Minero del San Juan, Chocó .....	10
2.1.2. Procesos extractivos, usos y pérdidas de mercurio al ambiente .....	13
2.1.3. Reservorios creados y abandonados por las ASGM .....	17
2.1.4. Importancia e identificación de puntos calientes ( <i>Hotspots</i> ) de mercurio .....	18
<b>2.2. Biogeoquímica del Hg en ambientes acuáticos</b> .....	<b>19</b>
2.2.1. Metilación y desmetilación de mercurio .....	24
2.2.2. Factores que controlan la biogeoquímica del Hg.....	26
<b>2.3. Movilidad del Hg desde los relaves a los sistemas acuáticos adyacentes</b> .....	<b>37</b>
<b>2.4. Determinación del Hg, su especiación y fraccionamiento geoquímico</b> .....	<b>40</b>
<b>2.5. Mercurio en diferentes matrices ambientales</b> .....	<b>44</b>
2.5.1. Mercurio en el agua.....	44
2.5.2. Mercurio en los sedimentos .....	46
2.5.3. Mercurio en las macrófitas acuáticas .....	48
2.5.4. Mercurio en peces .....	50
<b>2.6. Toxicología del mercurio</b> .....	<b>53</b>
<b>2.7. Evaluación de la contaminación por metales en sedimentos</b> .....	<b>56</b>
2.7.1. Estimación del nivel de fondo geoquímico.....	57
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	<b>61</b>
<b>3.1. Área de estudio</b> .....	<b>61</b>
<b>3.2. Clima y vegetación</b> .....	<b>66</b>
<b>3.3. Características geológicas</b> .....	<b>67</b>
<b>3.4. Observaciones de campo</b> .....	<b>69</b>
3.4.1. Perfil y números de pozas por área de ASGM abandonada en el DMS .....	69
3.4.2. Punto caliente minero ( <i>Hotspots</i> ).....	70
3.4.3. Usos humanos de las pozas .....	71
<b>3.5. Selección de los sitios de muestreos y tiempo de abandono de las minas</b> .....	<b>71</b>
3.5.1. Consideraciones del muestro .....	72
3.5.2. Recolección y pretratamiento de las muestras .....	73
3.5.3. Análisis de las muestras .....	78
Evaluación de la intensidad de la contaminación por elementos traza .....	81
Macrófitas .....	82
Peces .....	82
Evaluación del riesgo por consumo de peces .....	83
3.5.4. Aseguramiento de la calidad.....	84
3.5.5. Tratamiento estadístico de los datos .....	85

<b>4.</b>	<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>86</b>
	<b>DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y GRADO DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE POZAS ABANDONADAS POR LA ASGM EN EL DISTRITO MINERO DEL SAN JUAN</b>	
<b>4.1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>86</b>
<b>4.2.</b>	<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>87</b>
<b>4.3.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>87</b>
4.3.1.	Propiedades generales de los sedimentos.....	87
4.3.2.	Abundancia de elementos mayores y traza en sedimentos .....	88
4.3.3.	Correlación entre parámetros .....	90
4.3.4.	Análisis de componentes principales (PCA).....	93
4.3.5.	Análisis de clúster .....	93
4.3.6.	Evaluación de la calidad de los sedimentos .....	95
<b>4.4.</b>	<b>DISCUSIÓN</b> .....	<b>97</b>
4.4.1.	Propiedades de los sedimentos: .....	97
4.4.2.	Abundancia de elementos mayores y traza .....	97
4.4.3.	Análisis de HgT en los sedimentos .....	98
4.4.4.	Correlación entre parámetros .....	101
4.4.5.	Evaluación de la intensidad de la contaminación .....	104
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>106</b>
	<b>DISTRIBUCIÓN DEL MERCURIO EN DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTALES EN POZAS CREADAS Y ABANDONADAS POR LA ASGM EN EL DISTRITO MINERO DEL SAN JUAN</b>	
<b>5.1.</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>106</b>
<b>5.2.</b>	<b>Metodología</b> .....	<b>107</b>
<b>5.3.</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>108</b>
5.3.1.	Concentraciones de Hg en agua .....	108
5.3.2.	Concentraciones de Hg en macrófitas acuáticas .....	109
5.3.3.	Concentraciones de Hg en peces.....	110
5.3.4.	Evaluación del riesgo para la salud humana por consumo de pescado.....	116
<b>5.4.</b>	<b>Discusión</b> .....	<b>119</b>
5.4.1.	Mercurio en agua y sedimentos .....	119
5.4.2.	Mercurio en macrófitas acuáticas .....	120
5.4.3.	Mercurio en peces .....	122
5.4.4.	Riesgo por consumo de peces .....	127
<b>6.</b>	<b>CAPÍTULO VI</b> .....	<b>129</b>
	<b>DESCRIPCIÓN DEL EFECTO DEL PERIODO DE ABANDONO SOBRE LOS CONTENIDOS DE MeHg Y FRACCIONAMIENTO QUÍMICO DEL Hg EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE POZAS ABANDONADAS POR LA ASGM</b>	
<b>6.1.</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>129</b>
<b>6.2.</b>	<b>Metodología</b> .....	<b>131</b>
<b>6.3.</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>131</b>
6.3.1.	Mercurio total y metilmercurio en los sedimentos.....	131
6.3.2.	Fraccionamiento del Hg en los sedimentos.....	132
<b>6.4.</b>	<b>Discusión</b> .....	<b>137</b>
6.4.1.	Mercurio total y metilmercurio en los sedimentos.....	137
6.4.2.	Fraccionamiento del Hg en sedimentos .....	141
6.4.3.	Estudio comparativo .....	145
<b>7.</b>	<b>CAPÍTULO VII</b> .....	<b>147</b>
	<b>RELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DEL AGUA Y LOS SEDIMENTOS DE LAS POZAS ABANDONADAS POR LA MINERÍA DEL ORO</b>	
<b>7.1.</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>147</b>
<b>7.2.</b>	<b>Materiales y métodos</b> .....	<b>147</b>
7.2.1.	Plan de muestreo .....	147

7.3.	Resultados y discusión .....	148
8.	CAPÍTULO VIII..... CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	154
9.	REFERENCIAS.....	159
	ANEXOS.....	190
	PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN .....	204

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 2-1. Draga introducida por la Chocó Pacífico (Foto: Peter Wade)</i> .....	11
<i>Figura 2-2. Producción de oro en Colombia por departamento (USAID, 2014)</i> .....	12
<i>Figura 2-3. Estimado del uso anual de mercurio en la ASGM</i> .....	14
<i>Figura 2-4. Métodos de amalgamación utilizada durante las operaciones de minería del oro</i> .....	15
<i>Figura 2-5. Ciclo global del Hg en un sistema lentic, (Selin, 2009)</i> .....	22
<i>Figura 2-6. Evaluación del riesgo (Veiga &amp; Baker, 2004)</i> .....	59
<i>Figura 3-1. Localización del área de estudio</i> .....	61
<i>Figura 3-2. Reservorios de agua abandonados por la minería del oro en el área de estudio</i> .....	66
<i>Figura 3-3. Mapa Geológico detallado del Distrito Minero del San Juan (Gómez et al., 2015)</i> .....	68
<i>Figura 3-4. Perfil de una pozas abandonada por la ASGM del Distrito Minero del San Juan</i> .....	69
<i>Figura 3-5. Sitios mineros abandonados en Condoto, Distrito Minero del San Juan, Chocó</i> .....	70
<i>Figura 3-6. Fotos propias. Evidencia de puntos calientes de concentración de Hg (Hotspots-minero)</i> .....	70
<i>Figura 3-7. Usos múltiples de las pozas en los antiguos sitios de ASGM</i> .....	71
<i>Figura 3-8. Transporte (motocarro) para acceder a los sitios de muestreo</i> .....	73
<i>Figura 3-9. Ejemplo de ubicación de los puntos de muestreo de sedimentos en reservorios de ASGM</i> .....	76
<i>Figura 3-10. Extracción de muestras de sedimentos desde el bote inflable (imagen izquierda)</i> .....	76
<i>Figura 3-11. Recolección de muestras de macrófitas acuáticas</i> .....	77
<i>Figura 3-12. Medición de las concentraciones totales de elementos mayores y traza</i> .....	80
<i>Figura 4-1. Distribución de los niveles de HgT en los diferentes municipios</i> .....	89
<i>Figura 4-2. Comparación de SiO<sub>2</sub> vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en muestras de sedimentos superficiales de pozas</i> .....	90
<i>Figura 4-3. Dendograma jerárquico para clasificación de las variables geoquímicas</i> .....	94
<i>Figura 4-4. Valores del I<sub>geo</sub> para sedimentos colectados en diferentes reservorios de minas de oro abandonados en el Distrito Minero del San Juan, Colombia</i> .....	95
<i>Figura 4-5. Comparación de los niveles de HgT en los sedimentos superficiales de los diferentes sitios de muestreo con los valor de referencia (µg g<sup>-1</sup>) US-EPA (0.2), TEC (0.18) y PEC (1.06)</i> .....	96
<i>Figura 5-1. Concentraciones de HgT en muestras de agua de reservorios y drenajes de minas</i> .....	108
<i>Figura 5-2. Concentración de HgT en macrófitas acuáticas colectadas en diferentes AGMPs</i> .....	109
<i>Figura 5-3. Distribución del HgT en la biomasa aérea y subterránea de la Eleocharis elegans</i> .....	110
<i>Figura 5-4. Distribución de los contenidos de HgT (µg/g pf) en especies de peces carnívoros y no carnívoros</i> .....	113
<i>Figura 5-5. Distribución de los contenidos de HgT (µg/g pf) en músculos de peces</i> .....	113
<i>Figura 5-6. Relación entre los contenidos de MeHg y el HgT en peces de AGMPs del Chocó</i> .....	115
<i>Figura 5-7. Correlación entre el MeHg y el nivel trófico de los peces capturados en AGMPs</i> .....	115
<i>Figura 5-8. Concentraciones de HgT en muestras de peces capturados en AGMPs del Chocó</i> .....	119
<i>Figura 5-9. Secuencia simplificada de la liberación del Hg y su distribución general en los compartimentos básicos de las AGMPs en el Distrito Minero del San Juan, Chocó</i> .....	128
<i>Figura 6-1. Distribución porcentual de las fracciones de Hg en los sedimentos de las AGMPs</i> .....	134
<i>Figura 6-2. Distribución en porcentaje de las especies de Hg biodisponible (Hgbio = Hg-w + Hg-h) en los sedimentos de AGMPs del Distrito Minero del San Juan, Chocó</i> .....	135
<i>Figura 6-3. Distribución promedio de las diferentes fracciones de Hg en los tres escenarios de abandono con relación al (a) HgT y (b) porcentaje de las fracciones de Hg</i> .....	135
<i>Figura 6-4. Resultados del análisis de componentes principales de las AGMPs del Distrito</i> .....	136
<i>Figura 7-1. Variaciones de los parámetros fisicoquímicos en las AGMPs</i> .....	152
<i>Figura 7-2. Variaciones de los parámetros fisicoquímicos en sedimentos</i> .....	153

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<i>Tabla 2-1. Producción de Oro en los diferentes municipios del Departamento del Chocó en Kg/año.....</i>	13
<i>Tabla 2-2. Estimación de las cantidades de Hg liberadas al ambiente natural por la ASGM.....</i>	14
<i>Tabla 2-3. Propiedades de los compuestos específicos de Hg (adaptado de O'Connor et al., 2019).....</i>	20
<i>Tabla 2-4. Método de extracción secuencial comúnmente utilizado para el fraccionamiento de Hg en sedimentos .....</i>	42
<i>Tabla 2-5. Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para las principales especies de Hg.....</i>	46
<i>Tabla 2-6. Diferentes formas químicas del mercurio en el ambiente (Kumari et al., 2020) .....</i>	53
<i>Tabla 2-7. Principales propósitos y procedimientos seguidos durante la evaluación ambiental y de salud por mercurio en áreas de ASGM.....</i>	59
<i>Tabla 3-1. Detalles de los puntos de muestreo en las pozas abandonadas por la minería del oro.....</i>	74
<i>Tabla 3-2. Índices de geo-acumulación (Igeo) .....</i>	81
<i>Tabla 3-3. Factor de contaminación (CF) .....</i>	82
<i>Tabla 4-1. Propiedades generales de los sedimentos en las AGMPs en el distrito minero del San Juan... 88</i>	88
<i>Tabla 4-2. Concentración de elementos mayores (%) y traza (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>) en sedimentos superficiales colectados en AGMPs del Distrito Minero del San Juan, Chocó .....</i>	91
<i>Tabla 4-3. Distribución espacial del HgT e índice de contaminación en los sitios de muestreo .....</i>	92
<i>Tabla 4-4. Cargas de componentes principales y porcentajes de varianza explicados por los tres componentes extraídos, con rotación varimax.....</i>	94
<i>Tabla 4-5. Valores del factor de contaminación (FC) calculado para sedimentos colectados en las AGMPs del Chocó.....</i>	95
<i>Tabla 5-1. Características biométricas, concentraciones (<math>\mu\text{g/g pf}</math>) de HgT y MeHg en peces recolectados en AGMPs del DMS, Chocó.....</i>	112
<i>Tabla 5-2. Tendencias temporales de las concentraciones de HgT en músculo de peces capturados en AGMPs del Chocó.....</i>	114
<i>Tabla 5-3. Concentraciones de HgT en músculo de peces capturados en AGMPs de los municipios de Tadó y Unión Panamericana .....</i>	114
<i>Tabla 5-4. Correlación de Spearman entre la biometría vs el HgT y MeHg en musculo de peces de pozas de minas del Distrito Minero del San Juan, Chocó .....</i>	116
<i>Tabla 5-5. Ingesta diaria estimada por comida (EDIm) (<math>\mu\text{g/g día}</math>), Cociente de riesgo (HQ) y la tasa máxima de consumo de pescado permitida en comidas/semana por adulto (Crmw) para peces de pozas mineras del Distrito Minero del San Juan, Chocó (Colombia).....</i>	118
<i>Tabla 5-6. Comparación de las concentraciones de Hg en diferentes matrices ambientales de ecosistemas acuáticos impactados por la minería del oro.....</i>	126
<i>Tabla 6-1. Concentración de MeHg (<math>\text{ng g}^{-1}</math>) y %MeHg en pozas abandonadas según los periodos de abandono .....</i>	132
<i>Tabla 6-2. Matriz de correlación de las diferentes fracciones de Hg en sedimentos de pozas mineras con diferentes escenarios de abandono en el Chocó .....</i>	133
<i>Tabla 6-3. Cargas para el PCA con puntajes relativamente altos en negrita .....</i>	137
<i>Tabla 6-4. Concentraciones de Hg encontradas en sedimentos de ecosistemas acuáticos impactados por la minería del oro en este estudio y otras regiones del mundo.....</i>	146
<i>Tabla 7-1. Descripción de las condiciones ambientales durante las diferentes campañas de muestreo</i>	148
<i>Tabla 7-2. Resumen estadístico de los descriptores fisicoquímicos de calidad de agua medidos en AGMPs .....</i>	150
<i>Tabla 7-3. Distribución porcentual de las especies de Hg en agua de pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan. ....</i>	153
<i>Tabla 7-4. Correlación de Spearman entre los contenidos de Hg y parámetros fisicoquímicos medidos en las AGMPs.....</i>	153

## LISTA DE ANEXOS

*Figura A-1. Difractograma muestra de sedimentos de la poza P14*

- Tabla A-1. Concentraciones de HgT ( $\text{ng g}^{-1}$ ) y propiedades generales de los sedimentos en las AGMPs del Chocó.*
- Tabla A-2. Concentración de elementos mayores (%) y trazas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimentos superficiales de AGMPs en el distrito minero del San Juan.*
- Tabla A-3. Correlación de Spearman para los parámetros analizados en sedimentos superficiales colectados en diferentes reservorios en minas de oro del Distrito Minero del San Juan*
- Tabla A-4. Resultados de las mediciones de HgT en macrófitas de las pozas abandonadas*
- Tabla A-5. Descripción de los sitios de capturas de peces, su biometría y las concentraciones de HgT y MeHg*
- Tabla A-6. Método de extracción secuencial para el análisis de Hg en sedimentos del Distrito Minero del San Juan Chocó*
- Anexo A-7. Concentraciones de HgT y MeHg, MeHg/HgT, MO, pH, Eh, A y Ar+L en sedimentos de AGMPs del Chocó.*
- Tabla A-8. Parámetros fisicoquímicos medidos en agua y sedimentos de AGMPs en el distrito minero del San Juan*

## ABREVIATURAS

A	: Arenas
AGMPs	: Pozas abandonadas por la minería del oro
Ar+L	: Arcillas + Limos
ASGM	: Minería de Oro Artesanal y a Pequeña Escala
ATSDR	: Agencia para Sustancias Tóxicas y Registros de Enfermedades
Asomichoco	: Asociación de Mineros del Chocó
ASTM	: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
BSR	: Bacterias Sulfato Reductoras
BW	: Peso Corporal
C	: Carnívoros
CE	: Conductividad eléctrica
CF	: Factor de contaminación
CG-ECD	: Cromatografía de Gases con detector de captura de electrones
Codechocó	: Corporación Autónoma Regional para el Desarrollo Sostenible del Chocó
CPI	: Carnívoros con preferencia por los peces e invertebrados
Crnw	: Porciones de pescado consumibles sin ocasionar efecto sistémico crónico
DMS	: Distrito Minero del San Juan
DVPP	: Depredadores voraces de peces pequeños
Eh u ORP	: Potencial de oxidación-reducción
EDI	: Exposición diaria al Hg por comida
Hg-e	: Mercurio elemental
Hg-h	: Mercurio soluble en ácidos estomacales humanos
Hg(0)	: Mercurio Elemental o Metálico
Hg(II)	: Mercurio Divalente
HgI	: Mercurio Inorgánico
Hg-o	: Mercurio organo-quelado
Hg-s	: Sulfuro de mercurio
HgT	: Mercurio Total
Hg-w	: Mercurio soluble en agua
HQ	: Cociente de Peligrosidad
I	: Tamaño de una porción estándar de pescado
I <sub>geo</sub>	: Índice de geo-acumulación
IAEA	: Agencia Internacional de Energía Atómica
IDEAM	: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia.
IIAP	: Instituto de Investigaciones Ambientales del Pacífico
K	: Factor de condición de Fulton's
KW	: Kruskal-Wallis
MeHg	: Metilmercurio
MO	: Materia Orgánica
MOD	: Materia Orgánica Disuelta
MPS	: Partículas inorgánicas suspendidas
MW	: Mann-Whitney U test
NC	: No Carnívoros
OD	: Oxígeno Disuelto
OPMA	: Omnívoros con preferencia por el material animal
OPMV	: Omnívoros con preferencia por el material vegetal
PEC	: Concentración de efecto probable
pH	: Potencial de Hidrógeno
RfD	: Dosis de Referencia
SEP	: Procedimiento de Extracción Secuencial
SIMCO	: Sistema de Información Minero Colombiano
SQG	: Guías de calidad de sedimentos
T	: Temperatura
t	: Tiempo de abandono
TEC	: Concentración de efecto umbral
TL	: Nivel Trófico
UCC	: Corteza continental superior
USEPA	: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América
WHO	: Organización Mundial de la Salud

## RESUMEN

El mercurio (Hg) es uno de los contaminantes ambientales más peligrosos que amenaza la salud de los ecosistemas acuáticos y las poblaciones humanas en muchas regiones del mundo. La minería de oro artesanal y a pequeña escala (ASGM) a menudo libera el Hg (aprox. 1400 Mg/año) principalmente en su forma elemental ( $\text{Hg}^0$ ), lo que conduce a la contaminación del suelo y los sistemas acuáticos adyacentes (ríos, lagos, embalses/reservorios). Por ello, pozas de extracción de oro abandonados en los antiguos sitios de minería del oro (AGMP) son particularmente susceptibles a presentar altas concentraciones de Hg en sus compartimentos ambientales. En estos sistemas, los sedimentos actúan como importantes sumideros/fuentes de Hg; pero, algunas variaciones en las condiciones químicas o físicas en ellos (por ejemplo, pH, Eh, OM, textura, Fe, S, Al) provocarán directamente cambios en la distribución, solubilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales. Por ejemplo, el Hg puede biotransformarse en metilmercurio (MeHg), una poderosa neurotoxina que se bioacumula y biomagnifica en toda la red trófica. Además, se debe resaltar que en muchos países las AGMPs corresponden a lugares de pesca frecuentes para las comunidades locales. En consecuencia, es probable que las AGMPs sirvan de enlace con las poblaciones humanas que dependen directamente del consumo de pescado de las pozas como fuente primaria de proteínas, lo que también podría conducir a efectos negativos crónicos en la salud de los habitantes locales.

Por lo anterior, se evaluaron 51 pozas creadas y abandonadas por la ASGM en los municipios de Tadó, Unión Panamericana, Condoto y Nóvita, cuatro importantes localidades mineras en el Distrito Minero del San Juan, Departamento del Chocó, Occidente de Colombia ( $4^{\circ}57'N$  y  $76^{\circ}33'W$  -  $5^{\circ}16'N$  y  $76^{\circ}41'W$ ), con el objetivo de establecer la distribución general del HgT y MeHg en sus compartimentos ambientales (agua, sedimentos, macrófitas y peces), describir las relaciones entre las formas químicas del Hg (Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e, Hg-s) y los periodos de abandono (2-6; 7-12; 13-20 años) de las pozas, así como la relación entre los parámetros fisicoquímicos del agua (pH, turbidez, CE, ORP, DO,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , HgT) y sedimentos de las pozas (pH, CE y ORP). Adicionalmente, se realizó una evaluación del riesgo para la salud humana derivado del consumo de pescado capturado en las AGMPs.

Como resultados, las concentraciones promedio de HgT en agua sin filtrar ( $13.0 \text{ ng L}^{-1}$ ) superaron el nivel de efecto umbral (TEL) de la USEPA,  $12 \text{ ng L}^{-1}$ , sugiriendo posibles efectos crónicos en la vida acuática. Los contenidos de Hg en las muestras de agua fueron mayores en la época seca que en la época de lluvia, posiblemente por el efecto de concentración del Hg cuando disminuyen los niveles del agua en las pozas. Los resultados de la modelación geoquímica del Hg, determinados a partir de los parámetros pH y Cl<sup>-</sup> y el Visual MINTEQ, mostraron que las especies de Hg teóricamente dominantes en el agua de estos ecosistemas son Hg(OH)<sub>2</sub> y HgClOH. La macrófita *Eleocharis elegans* fue la más abundante en las AGMPs, y también presentó un mayor contenido de HgT en la biomasa subterránea ( $0.16 \pm 0.13 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) que en la biomasa aérea ( $0.05 \pm 0.04 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ), sugiriendo ser un compartimento crítico para la acumulación del HgT en estos ecosistemas.

Por otra parte, alrededor del 43% de los 117 peces evaluados superaron la concentración máxima de Hg ( $0.2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) recomendada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para proteger a los grupos de personas más vulnerables (es decir, niños menores de 15 años, mujeres embarazadas y consumidores frecuentes de pescado). En general, las concentraciones de HgT y MeHg fueron más altas en los peces de mayor nivel trófico: *Ctenolucius beani* (Aguja) > *Hoplias malabaricus* (Quicharo) > *Rhamdia quelen* (Barbudo) > *Caquetaia kraussii* (Mojarra amarilla) > *Astyanax atratoensis* (Sardina) > *Cyphocharax magdalena* (Mazorca) > *Sternopygus aequilabiatus* (Veringo) > *Geophagus pellegrini* (Mojarra), indicando que la bioacumulación y biomagnificación del MeHg fue particularmente mayor en los carnívoros, lo cual representa una fuente de exposición y riesgo para la salud de los humanos que basan su dieta en el consumo de pescado capturado en estos reservorios. Además, el factor de condición de Fulton (K) tuvo una disminución significativa al aumentar el nivel trófico y las concentraciones de THg y MeHg de los peces, lo que corrobora la influencia negativa de la bioacumulación del Hg en la salud de los peces.

En los sedimentos, la concentración de HgT en todos las pozas varió de  $0.02$  a  $1.27 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  y para MeHg varió de  $<5.0$  a  $138.30 \text{ ng g}^{-1}$  (promedio  $15.13 \pm 25.63$ ; mediana:  $9.20 \text{ ng g}^{-1}$ ). Los contenidos más altos de HgT son un rasgo característico de los sitios de extracción de oro abandonados que han utilizado el Hg<sup>0</sup> para extraer el metal (oro). La concentración promedio de HgT en las AGMPs de este estudio es superior al valor de fondo ( $0.05 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  para HgT) y al valor promedio de HgT reportado para sedimentos del río Atrato en el Departamento del

Chocó (promedio 0.08; rango: 0.03-0.13  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Sin embargo, son menores a los valores reportados en otras regiones mineras de Colombia, por ejemplo: la ciénaga Grande de Achí (0.49– 1.08  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), San Martín de Loba (0.40 - 63.46  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) y de otros países, como Senegal, Rio Madeira, Brasil y Costa de Marfil. Comparando con las guías de calidad de sedimentos (SQG), el 12% de las muestras de sedimentos evaluadas presentaron concentraciones de HgT superiores al nivel TEC (0.18  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), indicando que es probable esperar que con frecuencia ocurran efectos adversos sobre los organismos bentónicos. En este estudio, solo una muestra (P14) presentó concentraciones de HgT superiores al valor PEC (1.06  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Sin embargo, este aspecto sugiere la existencia de otras pozas con mayores concentraciones de HgT en esta región minera.

Por otra parte, no se detectaron diferencias estadísticas ( $p > 0.05$ ) en los contenidos de MeHg para los períodos de abandono evaluados. Sin embargo, al evaluar el patrón de concentración basado en valores de la mediana, los niveles de MeHg fueron más altos en las AGMPs más antiguas, con valores de ( $\text{ng g}^{-1}$ ) 9.68 (13-20 años), 9.20 (7-12 años) y 8.23 (2-6 años), respectivamente. Sin embargo, se enfatiza que la relación MeHg/HgT de 6.5 (promedio) y la máxima de 11% en los sedimentos superficiales fueron mayores que las proporciones típicamente reportadas para sedimentos acuáticos no contaminados (0.1–1.5%), y las observadas en muchos otros sistemas acuáticos impactados por la minería del oro en todo el mundo. Ésta es una clara evidencia de la capacidad excesiva de estos ecosistemas para metilar el Hg. Además, hubo una correlación positiva y significativa ( $r = 0.86$ ;  $p < 0.0001$ ) entre el MeHg y HgT en los sedimentos superficiales de todas las pozas agrupadas, sugiriendo que el Hg en altas concentraciones está siendo metilado en el mismo o mayor grado que el HgT en bajas concentraciones, y que la producción de MeHg en los sedimentos superficiales de las AGMPs está controlada principalmente por la concentración de HgT. Las correlaciones entre la materia orgánica (MO) vs el MeHg y HgT fueron negativas en las pozas más antiguas, lo que indica un "*efecto de dilución*" o "*enterramiento natural*" del HgT y MeHg.

Los resultados de la extracción secuencial indican que la fracción de Hg elemental (Hg-e) y Hg órgano quelado (Hg-o) representan las principales formas químicas de Hg en los sedimentos, independientemente del período de abandono, mientras que la fracción biodisponible (Hg-w : soluble en agua + Hg-h: soluble en ácido estomacal humano) fue solo el 0.12-1.65% del HgT. Entre períodos de abandono, las diferencias en las proporciones de

las fracciones de Hg (Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e, Hg-s) y MeHg no fueron significativas ( $p > 0.05$ ). Probablemente, este hecho afecta de manera similar el flujo de MeHg y Hg<sub>bio</sub> desde los sedimentos hacia la columna de agua, así como su bioacumulación en los organismos acuáticos.

Finalmente, los resultados generados también son los primeros de su tipo en diferentes matrices de la misma región, y brindan una evaluación ambiental del riesgo para la salud humana asociado al enriquecimiento/contaminación por Hg y la metilación en los ecosistemas lénticos tropicales en antiguos sitios de minería del oro. Estos resultados deberían servir de insumo para que las instituciones gubernamentales y no gubernamentales lleven a cabo investigaciones más extensas sobre estudios de riesgo para la salud ambiental, particularmente aquellos basados en consumidores de pescado contaminado capturados en las AGMPs, y acciones para una gestión adecuada de estos pasivos ambientales.

**PALABRAS CLAVES:** mercurio, minas de oro abandonadas, riesgo para la salud humana, matrices agua-sedimentos-macrófitas-peces

## ABSTRACT

Mercury (Hg) is one of the most dangerous pollutants that threatens the health of aquatic ecosystems and human populations in many regions around the world. Artisanal and small-scale gold mining (ASGMs) often releases Hg (approx. 1400 Mg/year) primarily in its elemental form ( $\text{Hg}^0$ ), which leads to contamination of the soil and adjacent aquatic systems (rivers, lakes, reservoirs/ponds). Therefore, the abandoned gold mining ponds (AGMPs) at the former gold mining sites are particularly susceptible to high concentrations of Hg in their environmental compartments. In these systems, sediments act as important sinks/sources of Hg. However, some variations in the chemical or physical conditions of the sediments (eg., pH, Eh, OM, texture, Fe, S, Al) will directly cause changes in the distribution, solubility, bioavailability and toxicity of the metals. For example, Hg can be biotransformed to methylmercury (MeHg), a powerful neurotoxin that bioaccumulates and biomagnifies throughout the trophic network. Additionally, in many countries, the AGMPs correspond to common fishing sites for local communities. Consequently, the AGMPs is likely to serve as a bond with the human populations who directly depend on the consumption of fish from the ponds as a primary source of protein, and this process also leads to chronic negative effects on the health of the local habitants.

Therefore, a total of 51 abandoned ponds created during former gold mining operations were evaluated in the municipalities of Tadó, Unión Panamericana, Condoto and Nóvita, four important mining locations in the San Juan Mining District, Department of Chocó, Western Colombia ( $4^{\circ}57'N$  and  $76^{\circ}33'W$  –  $5^{\circ}16'N$  and  $76^{\circ}41'W$ ), aiming to establish the general distribution of THg and MeHg in their environmental compartments (water, sediments, macrophytes and fish), describe the relationships between the chemical forms of Hg (Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e, Hg-s) and the periods of abandonment (2-6; 7-12; 13-20 years) of the ponds, the relationship between the physico-chemical parameters of water (pH, turbidity, EC, ORP, DO,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , HgT) and pond sediments (pH, EC and ORP). Likewise, a human health risk assessment was performed derived consumption of fish caught in the AGMPs.

The average concentrations of THg in unfiltered water ( $13.0 \text{ ng L}^{-1}$ ) was above the USEPA threshold effect level (TEL) of  $12 \text{ ng L}^{-1}$ , suggesting possible chronic effects on aquatic life. Water samples present higher Hg contents in the dry season than in the rainy season, possibly due to the effect of Hg concentration when the water levels in the ponds decrease. The results of the geochemical modeling of Hg, determined from the parameters pH and  $\text{Cl}^-$  and Visual MINTEQ,

showed that the theoretically dominant Hg species in the water of these ecosystems are  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  and  $\text{HgClOH}$ . The macrophyte *Eleocharis elegans* was the most abundant in the AGMPs, and also presented higher THg content in the underground biomass ( $0.16 \pm 0.13 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ ) than in aerial biomass ( $0.05 \pm 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$ ), which suggests that it forms a critical compartment for THg accumulation in these ecosystems.

On the other hand, about 43% of the 117 fish evaluated exceeding the maximum concentration of Hg ( $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) recommended by World Health Organization (WHO) to protect the most vulnerable groups of people (i.e. children under 15 years old, pregnant women and frequent fish consumers). In general, the concentrations of THg and MeHg were greater in the higher trophic level fish: *Ctenolucius beani* (Aguja) > *Hoplias malabaricus* (Quicharo) > *Rhamdia quelen* (Barbudo) > *Caquetaia kraussii* (Mojarra amarilla) > *Astyanax atratoensis* (Sardina) > *Cyphocharax magdalenae* (Mazorca) > *Sternopygus aequilabiatus* (Veringo) > *Geophagus pellegrini* (Mojarra), indicating that the bioaccumulation and biomagnification of MeHg were particularly higher in the carnivores, which represents a source of exposure and potential health risk for humans who base their diet on the consumption of fish caught in these reservoirs. Also, the Fulton's condition factor (K) had a significant decrease with increasing trophic level, THg and MeHg concentrations of fish, corroborating the negative influence of mercury bioaccumulation on fishes health.

In sediments, the concentration of THg in all ponds ranged from  $0.02$  to  $1.27 \mu\text{g g}^{-1}$  and for MeHg it ranged from  $<5.0$  to  $138.30 \text{ ng g}^{-1}$  (avg.  $15.13 \pm 25.63$ ; median:  $9.20 \text{ ng g}^{-1}$ ). Higher THg contents are characteristic feature of abandoned gold mining sites that have used  $\text{Hg}^0$  to extract the metal (gold). The average concentration of THg in the AGMPs of this study are higher than the background values ( $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$  for THg) and the average value of THg reported for the river Atrato in the Department of Chocó (avg.  $0.08$ ; range:  $0.03$ - $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$ ). However, they are not as high as the values reported in other mining regions of Colombia, for example: in the Grande Achí swamps ( $0.49$ –  $1.08 \mu\text{g g}^{-1}$ ), San Martín de Loba ( $0.40$  –  $63.46 \mu\text{g g}^{-1}$ ) and from other countries, such as Senegal, Rio Madeira, Brasil and Cote d'Ivoire. Compared with the sediment quality guidelines (SQGs), 12% of pond sediment samples evaluated in our study presented higher concentrations of THg above the TEC level ( $0.18 \mu\text{g g}^{-1}$ ) indicating that adverse effects on benthic organisms are expected to occur frequently. Only one sample (P14) in the study presented higher THg concentrations above the PEC value ( $1.06 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Nevertheless, this aspect suggests the existence of other ponds with higher THg concentrations in this mining region.

On the other hand, there were no statistical differences ( $p > 0.05$ ) in the contents of MeHg for the abandonment periods. However, when assessing the concentration pattern based on median values, MeHg levels were higher in the AGMPs that were abandoned longer ago, with values of ( $\text{ng g}^{-1}$ ) of 9.68 (13-20 years), 9.20 (7-12 years) and 8.23 (2-6 years), respectively. However, it is emphasized that the MeHg/THg ratio of 6.5 (avg.) and the maximum of 11% in the sediments was higher than the typically reported proportions in uncontaminated aquatic sediments (0.1–1.5%) and those observed in many other aquatic systems impacted by gold mining around the world. This is a clear evidence of the excessive ability of these ecosystems to methylate mercury. Additionally, there was a significant positive correlation ( $r = 0.86$ ;  $p < 0.0001$ ) between MeHg and THg in the surface sediments of all ponds grouped, suggests that mercury at high concentrations are being methylated to the same or greater degree as THg at low concentrations, and that the production of MeHg in the surface sediments of AGMPs is mainly controlled by the concentration of THg. Correlations between organic matter (OM) vs MeHg and THg were negative in the oldest pools, signifying a "*dilution effect*" or "*natural burial*" of THg and MeHg.

Results for sequential extraction indicate that the fraction of elemental Hg (Hg-e) and organo chelated Hg (Hg-o) represent the main chemical forms of Hg in the sediments, regardless of the abandonment period, whereas the bioavailable fraction (Hg-w: soluble in water + Hg-h: human stomach acid soluble) was only 0.12-1.65% of THg. During the periods of abandonment, the differences in the proportions of the Hg fractions (Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e, Hg-s) and MeHg were not significant ( $p > 0.05$ ). This homogeneity probably affects similarly the flow of MeHg and Hg<sub>bio</sub> from sediments to the water column, and their bioaccumulation in aquatic organisms.

Finally, the results generated is also the first of its kind in different matrices from the same region providing environmental assessment in relation to human health risk associated with Hg enrichment/contamination and methylation in tropic lentic ecosystem in AGMPs. The above outcomes should open the eye for governmental and non-governmental institutions to carry out more extensive research on environmental health risk studies, particularly those based on consumers of contaminated fish caught from these AGMPs, and actions for an adequate management of these environmental liabilities.

**KEYWORDS:** mercury, water-sediment-macrophyte-fish matrices, abandoned gold mining, human health risk

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción

El Mercurio (Hg) es uno de los contaminantes ambientales más peligrosos, capaz de ocasionar daños severos a los humanos y a la fauna silvestre (WHO, 2017). Sus efectos negativos en la historia de la humanidad son evidenciados en casos como el de Minamata (ATSDR, 1999; UNEP, 2016). La preocupación mundial por las crecientes liberaciones de Hg al ambiente, debido a una liberación antropogénica primaria superior a las fuentes naturales, ha motivado el desarrollo de estrategias como las del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, tendientes a dar a conocer la naturaleza de los problemas de contaminación por Hg, a partir de la identificación/cuantificación de las diferentes fuentes de emisiones antropogénicas, el entendimiento de su comportamiento ambiental y la implementación de acciones para mitigar sus efectos en las diferentes regiones (PNUMA 2005; MAVDT 2010; Driscoll et al., 2013).

Una vez en el ambiente, el Hg puede cambiar sus formas químicas, traslocarse de un lugar a otro, y finalmente, adentrarse en suelos y sedimentos. En la naturaleza, el Hg se encuentra en tres formas químicas: como Hg elemental ( $\text{Hg}^0$ ), Hg inorgánico ( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) y Hg orgánico (p.ej. MeHg) (Beckers & Rinklebe, 2017; Kumari et al., 2020). La forma pura del Hg está representada por el  $\text{Hg}^0$ . Cuando se descarga al ambiente, dependiendo de su forma química, puede producir pequeñas gotas (por su enorme tensión superficial) o vaporizarse cuando se encuentra en forma de  $\text{Hg}^0$  (por su alta presión de vapor). También puede transformarse a otras formas químicas como el Hg inorgánico, que es consecuentemente sometido a procesos de metilación, dando lugar a la formación de MeHg, la forma más tóxica del Hg (Kumari et al., 2020).

En Colombia, la principal fuente de liberación de Hg al ambiente la constituye la minería de oro artesanal y a pequeña escala, ASGM, que según Cordy et al. (2011), sólo en el 2009 liberó 150 t de Hg. Además, los datos del Sistema de Información Minero de Colombia, SIMCO, estiman que la ASGM en sólo el Distrito Minero del San Juan, DMS, utilizó 126.75 t de Hg durante el periodo 2001 – 2015 (basado en una relación de 1.43 g Hg/g Au producido; (MME & UPME, 2014).

La ASGM utiliza el Hg en su forma elemental o metálica ( $\text{Hg}^0$ ) para extraer el oro; pero, los ineficientes procedimientos de recuperación del Hg provocan su liberación al ambiente durante los procesos de amalgamación y quema de la amalgama (Cordy et al., 2013), depositándose en los suelos y sistemas fluviales (Moreno-Brush et al., 2016). El Hg depositado en estos últimos adquiere una importancia especial debido a su alto potencial de bio-transformación a metilmercurio, MeHg (Cesar et al. 2011; Olivero-Verbel et al., 2015).

Esta estimación al igual que la extremadamente alta toxicidad de algunas especies del Hg y su presencia en el ambiente producto de la minería aurífera han convertido la determinación del Hg en muy relevante a la hora de evaluar la calidad del medio ambiente (Sahuquillo, Rauret, Bianchi, Rehnert, & Muntau, 2003). El Hg y sus diferentes especies han sido incluidas en todas las listas de contaminantes prioritarios, p. ej. en la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registros de Enfermedades, ATSDR (2015), y en la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, USEPA (2015). Sin embargo, para una evaluación del riesgo ambiental, la cuantificación de las especies del Hg o determinación de las formas de enlaces a las diferentes fases geoquímicas resulta más relevante que la sola determinación del contenido total de Hg ( $\text{HgT}$ ) en suelos y sedimentos (Wang et al. 2012).

El comportamiento de las diferentes especies químicas del Hg en los sistemas acuáticos dependen de las propiedades de los sedimentos y aguas, p. e.j. el contenido de MO, la textura, el potencial redox, tamaño del grano, el pH, conductividad (Chen et al., 2016), y su movilización requiere de procesos de disolución y degradación biológica y química los compuestos, principalmente organomercuriales. En este contexto, la descripción del fraccionamiento del Hg resulta crítica para comprender su comportamiento, migración, transformación, biodisponibilidad, toxicidad y sus potenciales riesgos sobre la salud humana y sistemas ecológicos en sitios de ASGM (Nartey et al., 2012).

Finalmente, la prácticamente inexistente información sobre los potenciales impactos ecológicos de la ASGM en términos de contaminación por Hg se constituyen en un reto para realizar un seguimiento no sólo por el carácter informal e ilegal de la ASGM, sino también porque los mecanismos de dispersión del Hg, especialmente en zonas tropicales aún no están bien dilucidados (Santos-Francés et al. 2011; Moreno-Brush et al. 2016).

Esta investigación se constituye en el primer estudio a escala regional dentro de un contexto nacional que evalúa los potenciales impactos a largo plazo de los antiguos sitios (pozas) de ASGM, tomando como área de análisis en el Distrito Minero del San Juan, Chocó. A partir de esta investigación se pretende conocer los niveles de enriquecimiento, distribución espacial y química, así como los factores que controlan su especiación, y fraccionamiento en las pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan.

## **1.2. Planteamiento del Problema**

La minería de oro artesanal y a pequeña escala, ASGM, es una actividad donde se remueven y procesan grandes volúmenes de tierras para la obtención de minerales valiosos, como el oro, y el platino; por ejemplo en el Amazonas una sola operación de minería artesanal puede remover hasta 4 millones de m<sup>3</sup> de material anualmente (Hinton, et al.; 2003). Los materiales sobrantes son desechados como residuos o relaves, a una tasa de producción anual en el mundo de 5 a 14 millones de toneladas.

La remoción y procesamiento de los depósitos aluviales puede ocasionar la concentración de elementos como el Arsénico (As), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Mercurio (Hg); entre otros, según la geología del área, los cuales generar alteraciones en los ciclos geoquímicos (Cesar et al., 2011); Sin embargo, los problemas de la ASGM no se limitan a la contaminación asociada a la remoción de elementos y compuestos presentes en el suelo, sino que son acentuados por la incorporación de sustancias químicas como el Hg a los procesos de explotación (Hinton et al., 2003; Olivero, 2010).

El Hg es utilizado en su forma elemental, Hg<sup>0</sup>, para amalgamar el oro, y es preferido por los mineros porque su utilización resulta sencilla, económica y rápida. Sin embargo, las técnicas ineficientes de amalgamación provocan significativas fugas de Hg, se ha encontrado que a nivel mundial se descargan al ambiente aproximadamente 1400 t de Hg al año (Veiga et al., 2014). En la práctica de la ASGM, el Hg<sup>0</sup> es aplicado directamente en los canalones (clasificadoras) para amalgamar el Oro fino y aumentar los porcentajes de recuperación. Se estima que alrededor del 50% del Hg agregado en los canalones puede perderse durante la operación hidráulica y drenar directamente al suelo, a pozas de sedimentación y demás cuerpos de agua receptores

(Meech, Veiga, & Tromans, 1998), representando un grave problema de contaminación del ambiente (Van Straaten, 2000; Marrugo et al. 2015; Schoenberger 2016; Vieira et al., 2018) debido a que estas prácticas crean "puntos calientes", es decir, sitios con concentraciones elevadas de Hg (Cesar et al. 2011).

Por otro lado, la amalgama de oro-mercurio formada en los canalones es retirada y quemada al aire libre, muchas veces sin el uso de técnicas de recuperación del Hg, ejemplo: retortas o filtros. Esta práctica libera Hg en sus formas elemental ( $\text{Hg}^0$ ) y divalentes ( $\text{Hg}^{2+}$ ), que puede precipitar como deposición seca o húmeda, alcanzando fácilmente los suelos y ambientes acuáticos cercanos a la fuente de emisión (Meech et al. 1998; Marrugo-Negrete et al., 2014; Gerson et al., 2018). En este sentido, el ingreso del Hg a los ambientes acuáticos representa un riesgo, debido a que puede ser retenido en los sedimentos acuáticos y lentamente bio-transformado a MeHg, una especie química que se bio-acumula y bio-magnifica en la red trófica (Randall & Chattopadhyay, 2013; Rúa-Cardona et al., 2013). Incluso después de cesar las operaciones mineras, los sistemas acuáticos contaminados pueden tardar décadas en alcanzar niveles de Hg relativamente seguros en el agua y los sedimentos superficiales mediante proceso de restauración ecológica natural (Eckley et al., 2015).

En Colombia, la ASGM se desarrolla principalmente en los departamentos de Antioquia, Bolívar y Chocó (MME & UPME, 2014). En regiones como el Chocó, donde las lluvias son frecuentes e intensas ( $\approx 7000$  mm/año) (IDEAM, 2016), las deposiciones húmedas del Hg pueden aumentar y provocar su lixiviación hacia las pozas de sedimentación, que por su gran área superficial ( $\pm 1400$  m<sup>2</sup>) funcionan como trampas de Hg. Además, pueden recibir parte del Hg presente en las escorrentías de relave (colas mineras), dando origen a problemas ambientales potenciales alrededor de las minas (Gemici, 2008). En consecuencia, puede resultar en altos niveles de exposición para la fauna acuática que se desarrolle en estos sitios, p.ej. *Hoplias malabaricus* (quicharo) y *Caiman crocodilus* (babilla); la vida silvestre (Odumo et al., 2014), las zonas de pastoreo de animales o cultivadas para el consumo humano, y eventualmente a las poblaciones humanas vecinas que consumen estas especies (Loredo et al., 2003).

En el Departamento del Chocó, la minería se caracteriza por ser realizada de forma nómada e ilegal, sin planes de manejo ambiental, removiendo el material de la corteza terrestre, dejando

grandes excavaciones en los suelos explotados, y utilizando grandes cantidades de Hg<sup>0</sup> (CGR, 2015). Adicionalmente, producto de la clausura de los entables mineros y por el carácter nómada propio de los mineros (MinMinas & UPME, 2014a), quedan un amplio número de pozas de sedimentación abandonadas, algunas contaminadas con Hg y sin ninguna medida de inmovilización que reduzca el paso del Hg desde los sedimentos al agua, biota acuática, y consecuentemente a las poblaciones humanas circundantes. Sumado a lo anterior, aún no existe un consolidado del número de entables mineros abandonados desde las décadas atrás, y en consecuencia, el número de pozas contaminadas con Hg (CGR, 2015).

Pese a la historia de la ASGM en el país y los problemas ambientales asociados, aún se dispone de poca información en la literatura científica sobre los verdaderos daños ocasionados por la minería. La razón no se asocia a la inexistencia de los impactos, sino, a que se han realizado pocas investigaciones. Este hecho tiene varias implicaciones, las comunidades desconocen lo que ocurre, por tanto, se vuelven actores pasivos en la solución, y por otra parte, la falta de datos para los gobernantes limita la toma de decisiones y acciones que disminuyan los impactos negativos.

Los planteamientos anteriores generan dudas sobre la estabilidad del Hg en las pozas, debido a la formación de especies químicas de Hg que pueden migrar a diferentes matrices ambientales. Por tanto, la determinación de HgT no es suficiente para entender su ciclo bio-geoquímico (Wang et al., 2012), para ello, se requiere el estudio de las formas químicas del Hg en los sedimentos, especialmente las fracciones biodisponibles (Rodríguez et al., 2009), a partir de la aplicación de técnicas de fraccionamiento, y así establecer métodos de remediación apropiado.

Finalmente, dentro del contexto general del problema de investigación se evidencia un nicho poco documentado en la literatura especializada que dan origen a las siguientes preguntas:

### **1.3. Preguntas, hipótesis y objetivos de investigación**

#### **1.3.1. Preguntas de investigación**

Dentro del contexto general de la declaración del problema de investigación se evidencia un nicho poco documentado en la literatura especializada que da origen a las siguientes preguntas:

- ¿Cuáles son los niveles de contaminación e interacciones del HgT y otros constituyentes de los sedimentos de pozas abandonadas por las minería del oro?.
- ¿Cuáles son los niveles de HgT y MeHg en los compartimentos ambientales: agua, macrófitas y peces de las recientes y antiguas pozas abandonadas por la minería del oro en el área de estudio?
- ¿Existe alguna relación estadística entre los periodos de abandono de las pozas de minería aurífera y los contenidos de MeHg y fracciones químicas del Hg en los sedimentos superficiales?
- ¿Cómo se relacionan el Hg biodisponible en los sedimentos superficiales con las características hidroquímicas del agua?

#### **1.3.2. Hipótesis de investigación**

1. Existe una contaminación generalizada por Hg en los sedimentos superficiales de pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan.
2. Existe contaminación por Hg en las matrices ambientales: agua, macrófitas y peces de las pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan.
3. Un mayor tiempo de abandono (2-6, 7-12 y 13-20 años) afecta significativamente la distribución de las fracciones del Hg y MeHg y en los sedimentos superficiales de las pozas de sedimentación abandonadas por la ASGM en el distrito minero del San Juan.
4. Las características hidroquímicas de la columna agua (pH, OD, ORP, CE, Turb., Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y agua de poro (pH, ORP, CE) son factores que afectan la biodisponibilidad del Hg en las pozas abandonadas por la minería del oro.

### 1.3.3. Objetivos

#### **Objetivo General**

Establecer la distribución multicompartimental y fraccionamiento químico del Hg en pozas de sedimentación abandonadas por la minería de aluvión del Distrito Minero del San Juan, Departamento del Chocó, Colombia, para determinar las condiciones ambientales y de temporalidad que controlan la biodisponibilidad del Hg en estos sistemas.

#### **Objetivos Específicos**

1. Evaluar la calidad de los sedimentos superficiales, la distribución espacial del HgT y su relación con elementos mayores, trazas y principales propiedades de los sedimentos.
2. Determinar la distribución del Hg en los diferentes compartimentos ambientales (agua, sedimentos, macrófitas y peces) en pozas creadas y abandonadas por las ASGM en el Distrito Minero del San Juan.
3. Describir el efecto del periodo de abandono (2-6; 7-12, 13-20 años) sobre los contenidos de MeHg y el fraccionamiento químico del Hg en sedimentos superficiales de pozas de agua abandonadas por la ASGM.
4. Determinar la relación entre las características hidroquímicas del agua (pH, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y el Hg en los sedimentos de las pozas abandonados por la minería del oro.

### 1.4. Metodología general de este proyecto de investigación

Como punto de partida, se realizó una cuidadosa revisión de literatura para identificar las brechas en el estudio de la distribución del Hg en reservorios acuáticos de antiguos sitios de minería del oro. Posteriormente, se estableció el problema, las preguntas e hipótesis de investigación, el objetivo general y los específicos. Los objetivos específicos se abordaron a partir un trabajo de campo y del análisis de Hg por compartimentos ambientales, considerando además, el análisis de especiación y fraccionamiento bajo diferentes periodos de abandono. Finalmente, los resultados fueron analizados y discutidos para mejorar la comprensión de la presencia, transformación e impactos del Hg en los sistemas acuáticos abandonados en entornos mineros.

### 1.4.1. Estructura de la tesis

La tesis actual presenta la siguiente estructura:

**Capítulo II. Revisión de literatura.** Se revisan los conceptos básicos relacionados con el tema de estudio, minería del oro y pérdidas del Hg, geoquímica del Hg, factores que controlan la biodisponibilidad y distribución del Hg en ambientes acuático. Además, describe la evolución de las investigaciones sobre la distribución del Hg en entornos de minería del oro abandonados. Finalmente, presenta las brechas actuales relacionadas con la comprensión de la distribución del Hg en entornos acuáticos abandonados por la ASGM, y explica como este proyecto pretende llenarlas.

**Capítulo III. Metodología.** Presenta la metodología general desarrollada en la presente investigación.

**Capítulo IV. Distribución espacial y relación del HgT con los elementos mayores y propiedades de los sedimentos superficiales (MO, textura, pH, Eh, CE).** Presenta la distribución espacial del HgT en el área de estudio, la relación del HgT con los principales parámetros ambientales de los sedimentos, así como con los elementos mayores y algunos trazas.

**Capítulo V. Distribución del Hg en diferentes matrices ambientales de las pozas creadas y abandonadas por la ASGM en el Distrito Minero del San Juan.** Presenta los niveles de HgT y MeHg en los principales compartimentos ambientales (agua, sedimentos, macrófitas y peces) de sistemas acuáticos abandonado por la ASGM en un clima tropical. Además, se valora el riesgo potencial para la salud humana asociado al consumo de peces obtenidos de estos sitios.

**Capítulo VI. Descripción del efecto del periodo de abandono sobre los contenidos de MeHg y el fraccionamiento químico del Hg en sedimentos superficiales de pozas de agua abandonadas por la ASGM.** En esta sección se presentan la relaciones estadísticas entre los niveles de MeHg y fracciones del Hg con el periodo de abandono y de algunas propiedades físicas y químicas de los sedimentos.

**Capítulo VII. Relación entre las características hidroquímica y los sedimentos superficiales de pozas abandonadas por la ASGM.** Se presenta las características del agua (pH, Eh, CE, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y su relación con los sedimentos superficiales de las pozas abandonadas por la minería del oro.

**Capítulo VIII. Conclusiones y perspectivas.** Resume los principales hallazgos del proyecto de investigación, relaciona algunas estrategias para gestión de las pozas, y las potenciales investigaciones y que pueden desarrollarse para tener una mayor comprensión de la dinámica e impactos del Hg en entornos de minería del oro abandonados.

## 2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

### 2.1. Minería de oro artesanal y a pequeña escala, ASGM

No existe una definición mundialmente aceptada que defina el término Minería de Oro Artesanal y de Pequeña Escala, ASGM. El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA (2012), ha recomendado que la definición se decida en cada nación, en colaboración con los actores locales, autoridades regionales, y coordinación con las normas internacionales. En consecuencia, se ha aplicado un argot de términos como: minería artesanal, ilegal, informal, de hecho, de subsistencia y tradicional, para referirse a la pequeña minería, su tamaño e historia de producción (Güiza, 2013; MME, 2014). En esta investigación, el término ASGM, se utiliza para referirse a *“aquellas operaciones pequeñas o grandes que utilizan técnicas rudimentarias para extraer Au, que operan de manera legal o ilegal, y que no están en el radar de muchas empresas mineras, gobiernos y agencias ambientales internacionales”* (Seccatore et al., 2014).

Como actividad económica a nivel mundial la ASGM involucra de manera directa entre 10 y 19 millones de personas, incluidos -5 millones de mujeres y niños, y produce 300 a 450 t-Au/año (Velasquez-Lopez, 2014; Tubb, 2015; Esdaile & Chalker, 2018). En sólo sur-américa, alrededor de 1.4 a 1.6 millones de personas se dedicaron a esta actividad, principalmente en regiones como la Amazonía Brasileña, Brasil; Madre de Dios, Perú; nordeste antioqueño, sur de Bolívar y el distrito minero del San Juan en el centro del Chocó, Colombia (OIT, 1999). Colombia, tiene el segundo mayor número de personas (entre 268 y 418 mil) dedicadas a la ASGM en toda América Latina (Seccatore et al., 2014). Se estima que el 88% de las operaciones de minería de oro son ilegales (sin licencias) (MME, 2012; Portafolio, 2016).

#### 2.1.1. Auge de la Minería del Oro en el Distrito Minero del San Juan, Chocó

La minería del oro en el distrito minero del San Juan tuvo su primer auge en el siglo XVII (año de 1715), cuando colonizadores españoles utilizaron esclavos africanos para explotar los depósitos de oro aluvial en los ríos Condoto y San Juan. Este auge se extendió hasta la primera mitad del siglo XVIII (Colmenares, 1979). Con las guerras de independencia (1810-1824), la minería esclavista entró en crisis (Leal, 2009). Los mineros negros ya libres utilizaron las técnicas rudimentarias aprendidas (p.ej. canalones en las terrazas altas, hoyos en las bajas y

buceos en los ríos) para extraer el oro de los sitios donde se requería poca labor (Wade, 1990). Hacia el siglo XIX, los inversionistas extranjeros Benjamín S. Pray y Henry Granger, promovieron y modernizaron la minería de oro en el Chocó, importaron potentes máquinas como el *bucket elevator dredge* (Figura 2-1), y aplicaron métodos hidráulicos, agua a presión para fluidizar minerales. Para esa época, estos inversionistas lograron adquirir 113 títulos mineros que les permitieron hacer minería en el lecho de la cuenca del río San Juan, Departamento del Chocó.



Figura 2-1. Draga introducida por la Chocó Pacífico. (Foto: Peter Wade)

En el siglo XX, entre los años 1916 hasta 1974, época de mayor bonanza mundial de oro y platino, la producción de oro y platino en el Chocó y Colombia estuvo controlada por un conglomerado de inversionistas extranjeros que crearon la Compañía Minera Chocó Pacífico, principal empresa productora de oro y platino en Colombia, que explotó durante 58 años algunos cauces y franjas superficiales de la parte baja del río Condoto, sin representar ningún beneficio a la economía del Chocó y Colombia (Castillo, 2013). Lo anterior se debió a la debilidad jurídica estatal que permitía la posesión de los ríos como propiedad privada. Con la expedición de la Ley 59 de 1909 “sobre asuntos fiscales y de minas”, por parte del gobierno de Colombia, se introdujeron grandes cambios en la minería aurífera nacional, p ej., se prohibió la adjudicación de títulos mineros en los lechos de los ríos navegables por vapor o en sus afluentes de la misma clase, lo cual significó el colapso de la Compañía Minera Chocó Pacífico.

La fiebre del oro contemporánea en el Distrito Minero del San Juan, se desencadenó a partir del decaimiento de la Compañía Chocó Pacífico en el año 1974. Este hecho representó para Colombia un escenario de mayor producción aurífera y de buenas ganancias impulsadas por el auge de mineros independientes originarios del bajo cauca antioqueños (Tubb, 2015). Estos mineros han venido desarrollando la minería en terrazas aluviales, sitios no intervenidos por los colonizadores del siglo XVII y la compañía Chocó Pacífico en el siglo XX; posicionándose como el tipo de extracción auroplatinífera más practicada en Colombia, y en particular en la sub-región del San Juan-Chocó. En esta región, los primeros mineros independientes establecieron sus entables (sitios de explotación aurífera) en zonas dispersas y boscosas de los municipios de Tadó, Lloró, Río Quito, Bagadó, Cértegui, y desde estos se han movilizad hacia otros municipios del Distrito Minero del San Juan (p. ej. medio San Juan, Istmina, Condoto, Nóvita) y del Chocó (Castillo, 2013).

La producción de oro en el Chocó aumentó más del 226% entre el 2009 y 2010 (Tabla 2-1). A partir del 2010 el Departamento del Chocó se posicionó como el mayor productor de oro de Colombia (Figura 2-2). Aún así, es importante considerar que las cifras de producción de oro en el Chocó pueden estar subestimadas, pues parte del oro extraído en esta región viene siendo reportada como producida en otras regiones del país (PNUMA, 2012).

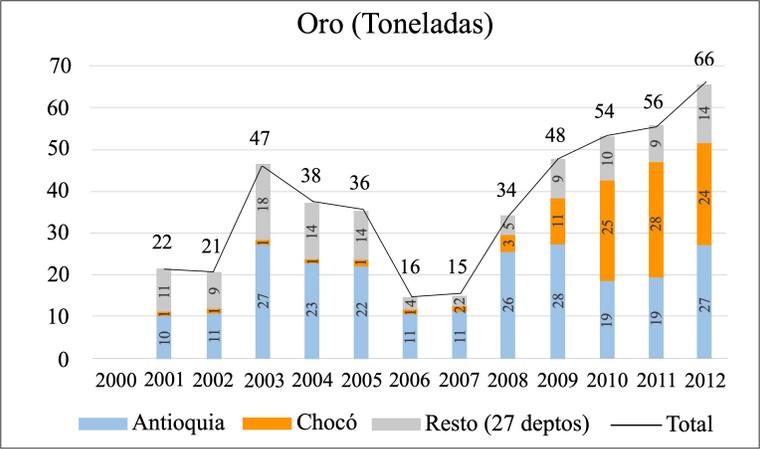


Figura 2-2. Producción de oro en Colombia por departamento (USAID, 2014)

Tabla 2-1. Producción de Oro en los diferentes municipios del Departamento del Chocó en Kg/año

Municipios	Años															TOTAL (Kg)
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
Bagadó	29.2	7.3	1.3	12.7	32.7	14.7	84.6	78.6	101.4	72.4	128.5	233.5	309.2	190.2	54.6	1350.8
Condoto	145.4	92.9	185.0	234.1	347.4	200.6	234.9	307.8	359.8	245.9	2698.8	974.2	1351.7	1467.9	443.1	9289.5
Istmina	103.0	175.2	126.8	81.5	142.4	166.0	238.7	242.1	2924.8	6324.4	337.5	2397.5	3030.2	2225.8	3559	22065.5
Tadó	141.4	91.3	147.5	124.2	220.6	209.2	197.9	157.7	422.6	215.7	134.2	2023.6	751.7	308.0	988.2	6133.6
Unión Panamericana	53.8	14.8	113.1	159.9	99.3	187.2	319.2	541.6	491.8	1705.2	644.6	3482.1	563.3	261.5	843.6	9481.0
Cértogui	18.0	6.8	14.0	59.0	132.5	80.9	85.3	64.6	1096.6	704.5	2134.6	338.2	38.5	0.0	272.8	5046.3
Cantón de San Pablo	1.8	0.0	0.0	0.0	6.5	9.1	26.8	244.5	211.3	2673.4	3912.4	1567.7	837.9	651.9	622.2	10765.4
Medio San Juan	47.5	18.6	93.5	59.7	74.7	51.4	49.5	36.0	156.3	24.8	88.4	349.4	41.3	0.0	5.2	1096.5
Nóvita	0.0	0.0	10.7	16.2	48.4	50.8	61.4	109.1	685.7	3006.1	6527.7	6852.1	3029.3	732.5	796.1	21926.1
Sipí	175.5	40.4	8.5	21.4	7.9	19.6	25.9	32.5	80.0	988.9	5075.4	1614.0	658.2	433.4	241.4	9423.0
Río Iró	18.3	1.6	291.6	22.4	44.5	20.8	15.7	98.6	96.2	21.6	515.9	290.0	2.1	0.0	41.0	1480.3
Litoral del San Juan	0.2	4.6	4.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5
Alto Baudó	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.3	0.0	487.9	809.1	2986.3	5.1	0.0	0.0	0.0	4293.8
Medio Baudó	0.0	1.3	0.0	0.0	420.4	2.9	22.5	1.8	1295.8	4572.2	1645.5	999.4	345.2	0.0	7.0	9313.9
Bajo Baudó	0.1	0.1	0.3	1.0	0.5	0.1	0.2	0.0	10.8	0.0	4.9	0.0	0.0	0.0	17.7	35.9
Medio Atrato	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.0	0.0	20.3	300.7	663.5	322.7	295.7	446.3	2062.1
Quibdó	8.3	14.1	56.5	46.6	54.0	77.5	119.6	135.8	117.1	186.3	373.8	2179.0	2517.7	1993.5	1735	9614.7
Atrato	0.0	20.5	7.5	5.4	236.0	58.6	2.6	1124.3	1439.6	601.1	14.3	27.0	557.1	1251.8	570.4	5916.2
Río Quito	11.4	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.5	162.2	455.4	405.2	895.9	1962.7
Lloró	0.0	0.0	0.4	0.0	0.1	0.0	6.5	42.3	565.1	781.1	255.4	212.4	250.7	839.1	1130	4082.8
Carmen de Atrato	98.2	100.7	138.2	0.4	0.4	0.2	0.0	0.3	27.1	111.7	110.0	37.9	60.8	37.8	75.1	798.8
San José del Palmar	0.1	1.5	0.2	0.3	0.5	0.1	7.1	0.0	0.1	0.1	0.5	26.1	28.2	2.7	37.5	105.0
Acandí	1.2	1.9	4.1	6.0	13.0	4.2	0.3	13.8	13.9	9.2	0.9	3.0	0.0	216.6	997	1285.1
Bahía Solano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	---	0.1
Bojayá	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	59.8	402.8	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	462.8
Río Sucio	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	36.9	84.8	95.7	200.5	1047.6	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	1468.4
Unguía	1.1	3.0	0.2	0.0	1.1	1.5	1.0	0.3	3.2	5.4	0.0	0.0	2.5	4.3	776.1	799.8
<b>Total (Kg)</b>	<b>855</b>	<b>606</b>	<b>1204</b>	<b>851</b>	<b>1883</b>	<b>1192</b>	<b>1590</b>	<b>3340</b>	<b>10847</b>	<b>24530</b>	<b>27915</b>	<b>24438</b>	<b>15154</b>	<b>11318</b>	<b>14547</b>	<b>140270</b>

Elaboración propia a partir de datos del SIMCO, 2015.

### 2.1.2. Procesos extractivos, usos y pérdidas de mercurio al ambiente

El conocimiento de los procesos extractivos comunes en la ASGM es importante porque permite identificar las etapas en las que el Hg se utiliza y libera al ambiente, para implementar medidas de control y prevención emisiones, reconocer los potenciales *hotspots* mineros, orientar los programas de bio-monitoreos y las medidas para mitigar los daños (Hinton et al., 2003). La amalgamación del oro con mercurio (azogue, nombre asignado por los mineros) ha sido el principal método utilizado por la ASGM de todo el mundo, y en particular en el distrito minero del San Juan, desde la época de la Compañía Minera Chocó Pacífico (MME & UPME, 2014).

El Hg elemental o metálico (Hg<sup>0</sup>) se utiliza para extraer oro del mineral que lo contenga, formando una amalgama Au-Hg. Posteriormente, esta amalgama se calienta para evaporar el Hg y aislar el oro. El Hg liberado por la ASGM representa ~ 38% de las emisiones mundiales de Hg (aproximadamente 1400 ton-Hg/año) (Veiga and Marshall 2016; Esdaile & Chalker, 2018; UNEP, 2018). En Colombia, las estimaciones de Hg liberado al ambiente por departamentos fueron de 89.5 t de Hg /año (Tabla 2-2).

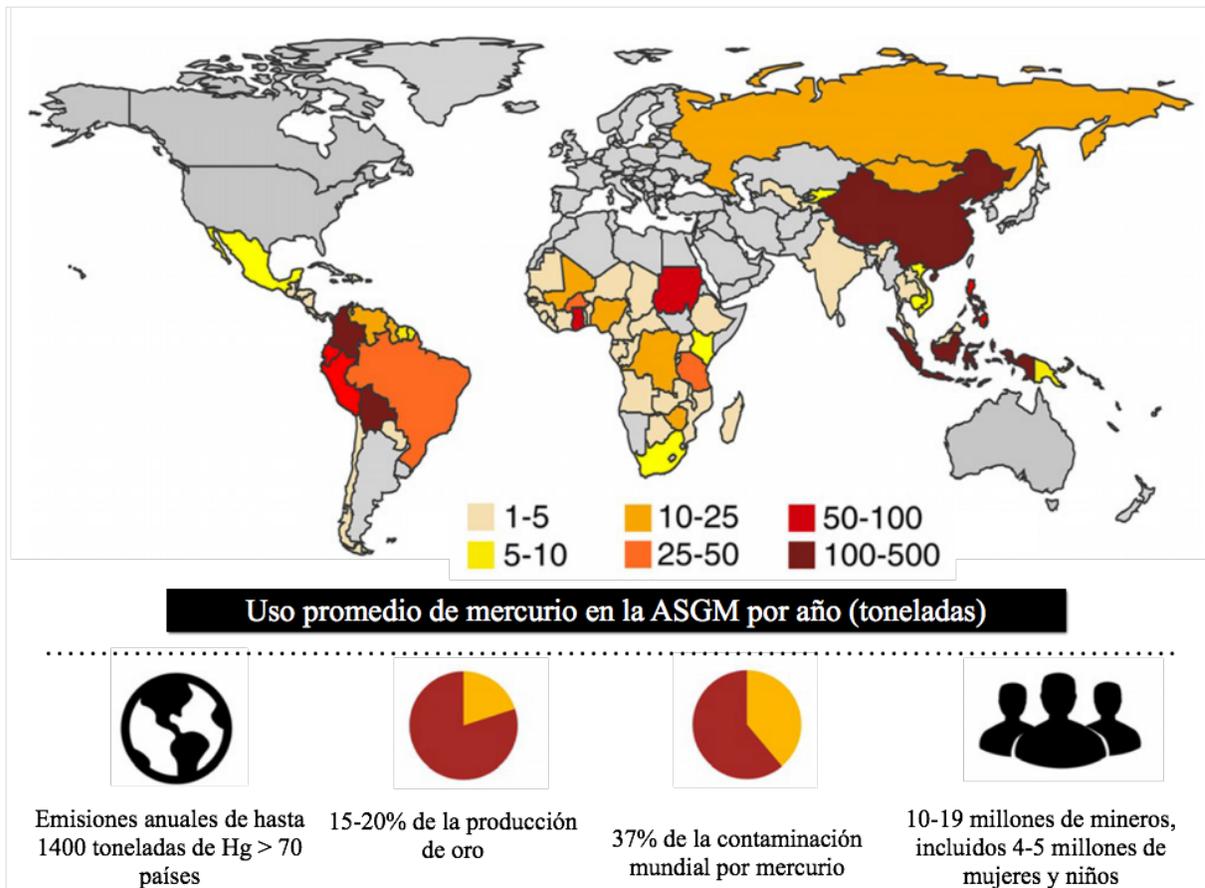


Figura 2-3. Estimado del uso anual de mercurio en la ASGM (Modificado de Esdaile & Chalker, 2018)

Tabla 2-2. Estimación de las cantidades de Hg liberadas al ambiente natural por la minería de aluvión en los principales departamentos mineros

Departamento	Año 2011		
	Producción de oro (Kg)	Relación Hg/Au	Liberación de Mercurio (Kg)
Antioquía	12,935	6.92	89,510
<b>Chocó</b>	<b>27,915</b>	<b>1.43</b>	<b>39,918</b>
Bolívar	3,796	5.91	22,435
Caldas*	1,237	-	Sin cuantificar
Cauca	1,127	8.56	9,647
Tolima*	269	14.29	3,843
Nariño	236	4.51	1,063
Valle del Cauca*	201	14.19	2,847
Córdoba	69	4.92	340
Risaralda*	36	14.6	526
Huila*	30	14.5	435

Tomado de (MME & UPME, 2014); \*(PNUMA, 2012)

El uso masivo del Hg en la ASGM se debe a las ventajas comparativas que presenta con respecto a los métodos de separación gravimétricos, p. ej. su fácil transporte, bajos precios con relación a los precios del oro, procesos de separación más rápidos y reducción de las pérdidas de oro (García et al., 2015). La magnitud de las liberaciones de Hg al ambiente está definida por el método de amalgamación utilizado. Típicamente se utilizan dos métodos: 1) amalgamación de todo el mineral, y 2) amalgamación del concentrado gravimétrico (Figura 2-3).

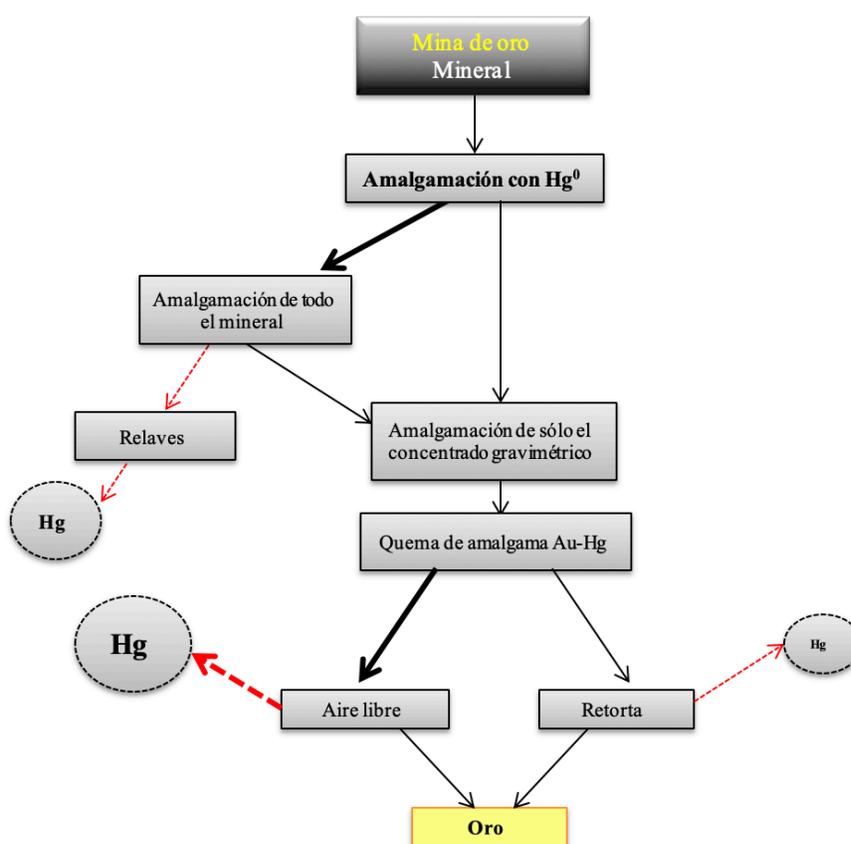


Figura 2-4. Métodos de amalgamación utilizada durante las operaciones de minería del oro. Basado en la minería de oro del Distrito Minero del San Juan, Chocó

La práctica común en los países con minería de oro artesanal ha sido la amalgamación de todo el mineral mediante la dispersión del  $Hg^0$  en la clasificadoras durante la concentración gravimétrica (MME & UPME, 2014; García et al., 2015). Durante este procesamiento, se forma una amalgama Au-Hg, y el 20-30% del  $Hg^0$  utilizado se pierde en los relaves, suelos y cuerpos de agua (Van Straaten 2000; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006). Para recuperar el oro, la

amalgama Au-Hg se calienta para evaporar el Hg (Cordy et al., 2011). La quema de la amalgama sin el uso de retortas ocasiona las mayores liberaciones de Hg al ambiente, aproximadamente el 70-80% del Hg utilizado (Van Straaten 2000; Cordy et al., 2013). En casos menos común, p. ej. al comienzo de la fiebre del oro en la región amazónica y durante las operaciones de la Compañía Chocó Pacífico (testimonios), el Hg<sup>0</sup> era esparcido directamente a la superficie del suelo a explotar, por la creencia de que el Hg se movería en el perfil del suelo amalgamando todo el oro disponible. Este método da lugar a grandes pérdidas de Hg, en algunos casos hasta 10 partes de Hg por una parte de oro producido, creando puntos calientes de concentración de Hg (*Hotspots*) (Hinton et al. 2003).

Los programas de capacitación a mineros sobre producción más limpia, las recientes restricciones internacionales (Convenio de Minamata) junto a los programas nacionales sobre producción y uso del Hg en la minería han logrado que algunos mineros amalgamen sólo los concentrados gravimétricos (es decir, los minerales que han sido separados por su peso en las clasificadoras) (Cordy et al., 2011; García et al., 2015, UNEP, 2016). Con esta práctica se utilizan aproximadamente 14 g de Hg para amalgamar 1 Kg de concentrado (relación Hg:concentrado  $\approx$  1:70), una cantidad significativamente menor a la utilizada en la amalgamación de todo el material, que se interpreta como una reducción de las emisión del Hg al ambiente, y consecuentemente, menor riesgo en la salud pública (Hinton et al., 2003; Cordy et al., 2013). La amalgama obtenida,  $\sim$  60% del oro, se quema en un contenedor, utilizando un soplete, generalmente cerca de las fuentes hídricas donde precipitan como deposición seca o húmeda (Hinton et al., 2003). El concentrado indeseable (p.ej. minerales separados de la amalgama) normalmente contiene entre 200 y 500 ppm de Hg-residual, y al ser vertidos al suelo o cuerpos de agua adyacentes, p.ej. quebradas, ríos o piscinas excavadas en el suelo crean puntos calientes “*Hotspots*” y una contaminación sustancial de estos ambientes (Veiga & Baker, 2004; Palacios-Torres, 2018), lo cual, puede comprometer la seguridad alimentaria y representar un grave peligro para la salud humana.

Como métodos alternativos de quema de la amalgama los gobiernos han promovido el uso de retortas (condensadores de Hg volatilizado) (Cordy et al., 2013). Cuando los mineros la utilizan de forma correcta, se recupera más del 95% del Hg utilizado, reduciendo significativamente las emisiones de Hg al ambiente y la exposición ocupacional. Desafortunadamente, la mayor parte

de los mineros prefieren realizar la quema de la amalgama al aire libre (sin retortas), pues esta práctica les resulta más rápida y fácil (Veiga & Baker, 2004). Así mismo, existen mineros que procesan los minerales sin la utilización de Hg, prueba de ellos es Oro Verde, una iniciativa de mineros chocoanos basada en técnicas ancestrales de minería artesanal que permite el uso sostenible de los recursos y la protección ambiental.

### **2.1.3. Reservorios creados y abandonados por las ASGM**

Las operaciones de ASGM a nivel mundial, particularmente en los países en desarrollo, continúa siendo controvertidas debido a los evidentes daños sobre salud ambiental y al paisaje natural local (Palacios-Torres et al., 2018). Tras el cese de las operaciones mineras, muchos sitios son abandonados sin ningún esfuerzo para rehabilitar las áreas degradadas y/o comprender los potenciales impactos ambientales subsecuentes (Maramba et al., 2006), básicamente promovido por la inexistencia y/o debilidad de las regulaciones ambientales en los países. Una clara representación son los reservorios de agua (pozas, piscinas, lagunas) creados y abandonados por la minería del oro, los cuales sirven como sumideros de los drenajes de material orgánico e inorgánico que fluyen desde las áreas circundantes en forma de plantas en descomposición, suelos orgánicos y minerales. En áreas de minería del oro, este material incluye el Hg legado por deposiciones atmosféricas previas y/o por las operaciones mineras previas. Por tanto, se ha considerado que la erosión del suelo es un factor importante que controla los aportes de Hg a un reservorio de agua que se enriquece naturalmente (Maramba et al., 2006). En términos simples, una poza funciona como un “reactor” que crea condiciones favorables (alta carga orgánica y bajo OD) para la metilación del Hg, particularmente en la interfase agua-sedimentos. Coloquialmente, este patrón es conocido como “*efecto reservorio*”.

Los sitios abandonados por la ASGM experimentan procesos de restauración natural que dan lugar a una amplia variedad de comunidades vegetales secundarias en distintas etapas sucesionales, diferenciadas según el tiempo e intensidad de la perturbación ambiental (Díaz & Elcoro, 2009). Las primeras hierbas y sufrutices aparecen en los bordes de las lagunas, corte y declives, así como en las zonas bajas del suelo donde hay más humedad y se han depositado los materiales limo-arcilloso (Díaz & Elcoro, 2009). Los estudios de Elizondo et al. (2016) y Valois (2016) coinciden en señalar que las familias que comúnmente colonizan las áreas perturbadas por la ASGM son: Bignoniaceae, Cecropiaceae, Cyperaceae, Fabaceae, Gleicheniaceae,

Lamiaceae, Malvaceae, Melastomataceae, Myrtaceae, Onagraceae, Piperaceae, Pteridaceae, Solanaceae. Los procesos de sucesión de especies florales en jales mineros de diferentes antigüedades en Zimapán, México, fueron estudiados por Elizondo et al. (2016), encontrando mayor diversidad florística en aquellos residuos con mayor antigüedad. Algunas especies de plantas colonizadoras (p. ej. *Jatropha curcas*) han sugerido potencial de fito-remediación (Marrugo-Negrete et al. 2015).

De acuerdo con Rodríguez et al. (2009), los procesos de restauración natural sugieren cambios físicos, químicos y biológicos en estos ambientes, los cuales afectan la estabilidad, distribución, movilidad y toxicidad de los metales, como procesos dependientes del tiempo o edad de los depósitos de residuos contaminados. En este sentido, las comunidades vegetales pueden jugar un doble rol en los sitios intervenidos por la ASGM: primero, pueden extraer metales desde la matriz suelo-agua y posteriormente transferirlos a la red trófica (Loredo et al. 2003), y segundo, la cobertura vegetal puede provocar un incremento en los contenidos de MO en los ecosistemas durante los procesos de decaimiento de las hojas y plantas (Rodríguez et al. 2009; Lusilao-Makiese et al. 2016).

#### **2.1.4. Importancia e identificación de puntos calientes (*Hotspots*) de mercurio**

Los sedimentos acuáticos son testigos importantes de los procesos de contaminación por metales, y normalmente se utilizan para identificar un punto caliente de minería (*Hotspots*-minero) y un punto caliente ambientales (*Hotspots* ambiental). Un *Hotspots* minero se caracteriza por presentar altas concentraciones de HgT (con respecto al fondo geoquímico) en suelos o sedimentos (hasta 100x) (Veiga & Baker, 2004). Esto es resultado del uso excesivo del Hg<sup>0</sup> durante la extracción de oro y posterior vertimiento de relaves o residuos contaminados con amalgamas de Hg a las corrientes de agua y/o pozas (piscinas) excavadas por los mineros en el suelo. Normalmente, los *Hotspots* mineros en suelos presentan áreas superficiales hasta de 100 m<sup>2</sup>, con baja dispersión del Hg, principalmente debido a la baja movilidad del Hg-metálico. En estos sitios, el Hg<sup>0</sup> suele presentar alto riesgo de ser metilado, por tanto, se sugiere que los estudios en *Hotspots* mineros incluyan el análisis de MeHg en suelos, sedimentos y/o en muestras biológicas (Veiga & Baker, 2004; Bank, 2012).

Un *Hotspots*-ambiental se caracteriza por presentar altos contenidos de Hg-orgánico (p. ej. MeHg) en sedimentos y/o biota, particularmente, en las áreas inundadas de naturaleza orgánica donde el Hg<sup>0</sup> tiene mayor potencial de ser metilado o de estar biodisponible (Bank, 2012). Normalmente, la proporción de MeHg/HgT en sedimentos es menor del 1%, pero en los *Hotspots*-mineros, esta proporción suele ser mayores. Los *Hotspots* ambientales ubicados en sistemas acuáticos lénticos pueden tener concentraciones de MeHg hasta 10 veces mayor a los ubicados en sistemas lóticos (Carmouze, Lucotte, & Boudou, 2001; Veiga & Baker, 2004). Para las identificaciones de los *Hotspots*-ambientales se consideran los siguientes criterios de priorización: *cercanía a los asentamientos humanos, el riesgo de afectar la biota y/o seres humanos, la cantidad de biota afectada, el tamaño del Hotspot, el contacto con drenajes, posibilidades de oxidación del Hg y reacción con la materia orgánica* (Veiga & Baker, 2004).

La ubicación de los *Hotspots* son procedimientos costosos que demandan largos periodos de tiempo en campo. Cuando los sitios son activos, la identificación de los puntos calientes suele ser sencillo, sólo se requiere observar y/o preguntar a los mineros donde realizan los procesos de amalgamación. En contraste, cuando los sitios están abandonados la identificación es mucho más compleja, requiriéndose la consulta a los antiguos residentes y mineros para obtener información sobre los sitios de amalgamación, quema de amalgama y descarga de descole (Veiga & Baker, 2004). Este procedimiento ha sido empleado exitosamente por investigadores brasileños durante la identificación de antiguas piscinas de amalgamación en la región minera de Poconé, Mato Grosso (CETEM, 1989), y en sistemas lenticos generados por la ASGM en Condoto, Chocó (Medina-Mosquera, 2017).

En general, se puede destacar que la identificación de los *Hotspots* mineros y ambientales tiene como importancia orientar las acciones de intervención que se deben implementar (p. ej. capacitar, remediar, dragar, rellenar) en los antiguos sitios mineros, basándose en la evaluación del riesgo de bio-disponibilidad del Hg.

## **2.2. Biogeoquímica del Hg en ambientes acuáticos**

El mercurio (Hg), es un elemento no esencial, que se encuentra naturalmente en el ambiente, y es considerado por el Programa Internacional de Seguridad Química, como uno de los seis (6) elementos más contaminantes del planeta. De hecho, ha sido incluido en todas las listas de

contaminantes prioritarios, y en consecuencia, han surgido diferentes regulaciones y guías para limitar contenidos en el ambiente (ATSDR, 2015; USEPA, 2015).

En la naturaleza, el Hg puede encontrarse en diferentes formas químicas: como mercurio metálico o elemental ( $\text{Hg}^0$ ), inorgánico ( $\text{Hg}^+$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ) y orgánico ( $\text{MeHg}$  y  $\text{Me}_2\text{Hg}$ ). El mineral cinabrio ( $\alpha\text{-HgS}$ ) es la forma química más común en la naturaleza. Cada forma química tiene propiedades diferentes (Tabla 2-3), que afectan su destino y transporte, y agregan complejidad a la evaluación de los sitios contaminados. Las zonas volcánicas y las rocas que incluyen carbono y la piedra caliza contienen los más altos niveles de  $\alpha\text{-HgS}$  (Nogara et al., 2019). El  $\text{Hg}^0$  es la principal forma química de entrada del Hg al ambiente, a partir de fuentes antropogénicas como la ASGM. El  $\text{Hg}^0$  representa la forma más simple del Hg, y además tiene baja solubilidad en el agua, y una alta volatilidad y susceptibilidad a la oxidación, por ello, suele encontrarse principalmente en la atmósfera. No obstante, también puede encontrarse altas concentraciones en las áreas donde han ocurrido derrames de  $\text{Hg}^0$  (Loredo et al., 2003; Nartey et al., 2012; Chen et al., 2016). Además, la deposición de  $\text{Hg}^0$  atmosférico ocurre a gran escala espacial y temporal, mientras que el  $\text{Hg}^{2+}$  atmosférico casi siempre se deposita rápidamente como deposición húmeda o seca (Lin et al., 2010).

Tabla 2-3. Propiedades de los compuestos específicos de Hg (adaptado de O'Connor et al., 2019)

Especie	Nombre	Solubilidad en agua (g/L)	Presión de vapor (Pa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
$\text{Hg}^0$	Mercurio elemental	$5.6 \times 10^{-5}$ a $6.1 \times 10^{-5}$ (25 °C)	0.27 (25 °C) 0.16 (20 °C)	13.53 (25 °C)
$\text{HgCl}_2$	Cloruro de mercurio	28.6 to 73.3 (25 °C) 66 a 69 (20°C)	$9.00 \times 10^{-3}$ (20 °C)	5.43 (25 °C)
$\text{HgSO}_4$	Sulfato de mercurio	Se descompone a sulfato óxido de mercurio y ácido sulfúrico	-	6.47 (25 °C)
$\text{HgS}$	Sulfuro de mercurio	$2 \times 10^{-24}$ (25 °C)	-	8.1 (25 °C)
$\text{HgO}$	Óxido de mercurio	0.043 a 0.053 (25 °C)	$9.20 \times 10^{-12}$ (25 °C)	11.14 (25 °C)
$\text{HgBr}_2$	Bromuro de mercurio	6.12 a 6.77 (25 °C)	-	6.03 (25 °C)
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de mercurio	20	-	4.30 (25 °C)
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	Cianuro de mercurio	93 (14 °C)	-	4.00 (25 °C)
$\text{CH}_3\text{HgCl}$	Cloruro de metilmercurio	< 0.10 (21 °C)	1.10 a 1.76 (25 °C)	4.06 (20 °C)
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	Dimetilmercurio	Ligeramente soluble. 1 g / L (21 °C)	$8.31 \times 10^3$ (25 °C)	3.19 (20 °C)
$\text{CH}_3\text{HgOH}$	Hidróxido de metilmercurio.	1 a 10 (21°C)	0.90	-

El  $\text{Hg}^{2+}$ , es más soluble en agua, tienen una fuerte afinidad por muchos ligandos inorgánicos (p. ej. cloro, azufre, los iones hidroxilo) con quienes forma fácilmente sales y minerales mercurícos inorgánicos (p.ej.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$  o  $\text{HgS}$ ). También tiene alta afinidad por la materia orgánica con quien forma compuestos organo-Hg, generalmente de enlace covalente (p.ej. el metilmercurio,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) (USEPA, 1997; Santos-Francés et al., 2011). Es el enlace covalente quien diferencia a los compuestos organo-Hg de los compuestos inorgánicos de Hg que están unidos a la materia orgánica (USEPA, 1997).

Una vez el Hg es liberado a un entorno natural, éste puede movilizarse a través de las diferentes matrices ambientales y concentrarse en los principales depósitos bioesféricos: superficie del suelo, agua, sedimentos y biota, donde su alta covalencia le proporciona facilidad de biotransporte, distribución y toxicidad (Selin, 2009; Cogua, 2011). En estos sistemas, el Hg puede ser transformado biológica o químicamente a diferentes formas químicas. Los microorganismos pueden reducir el  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  y/o oxidar el  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$  en una reacción catalizada por la enzima catalasa (Mason et al., 1994). Además, algunas bacterias anaerobias pueden convertir el  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{HgS}$  inmovilizándolo en los sedimentos acuáticos o también pueden metilarlo a  $\text{MeHg}$  y  $\text{Me}_2\text{Hg}$  (Lusilao-Makiese et al., 2016). Otras formas químicas con carga positiva pueden adsorberse en las partículas finas (con carga negativas) y quedar depositadas en los sedimentos (Soares et al., 2015). Particularmente, el metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), es una neurotoxina considerada la más tóxica de las especies químicas del Hg, debido a sus propiedades lipofílicas, y principalmente a su fuerte afinidad con los grupos  $-\text{SH}$  de las proteínas (Golet & Haines, 2001), que le permite bio-acumularse y bio-magnificarse a través de toda la red trófica (Selin, 2009; Cogua, 2011; Wang et al., 2020). Un esquema generalizado del ciclo del Hg para ambientes acuáticos fue desarrollado por (Selin, 2009) (Figura 2-5).

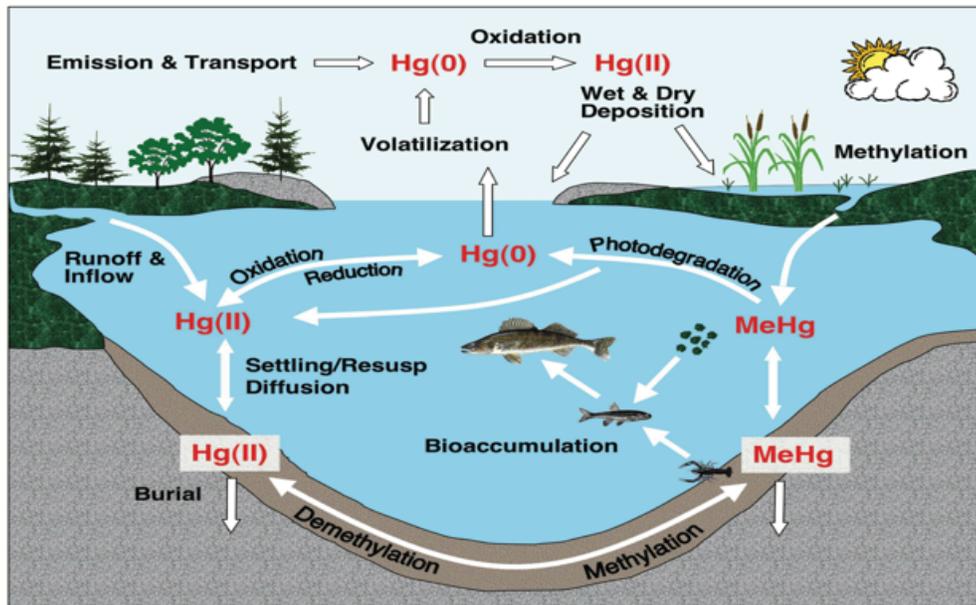


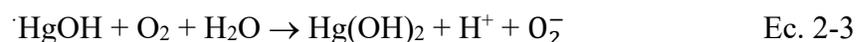
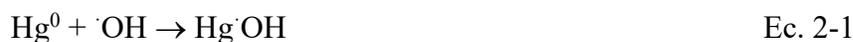
Figura 2-5. Ciclo global del Hg en un sistema lentic, (Selin, 2009)

De igual manera, el mercurio metálico ( $Hg^0$ ) que ingresa a los ecosistemas acuáticos puede ser absorbido sobre las partículas inorgánicas suspendidas (MPS) (p. ej. arcillas y óxidos metálicos hidratados) y/o interactuar con los diferentes grupos funcionales presentes en la MOD para dar lugar a la formación de complejos con los ligandos orgánicos e inorgánicos presentes (Gonzalez-Raymat et al., 2017). Se cree que la sorción del  $Hg^0$  en la MPS o MOD es controlada por interacciones de van der Waals, ya que en la configuración electrónica del  $Hg^0$  los electrones 6s no están disponibles para participar en enlaces a menos que exista una transferencia de carga donde el  $Hg^0$  sea oxidado a  $Hg^{2+}$  (Kraka & Cremer, 2008). El estudio de las interacciones del  $Hg^0$  con la MPS y MOD en experimentos de eliminación del  $Hg^0$  en el agua han mostrando una mayor contribución del MPS que la MOD, indicando que  $Hg^0$  interactúa en mayor medida con el SPM (Wang et al., 2015).

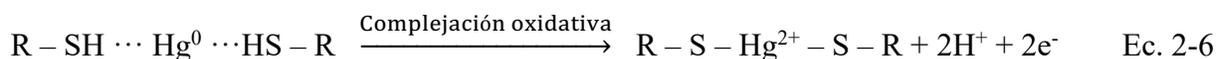
Como ya mencionó, el  $Hg^0$  tiene baja tasa de oxidación, incluso en presencia de iones cloruros y  $O_2$  (Amyot et al., 2005). En condiciones de oscuridad el  $Hg^0$  se han registrado tasas de oxidación mucho más baja ( $K = 0.06 \text{ h}^{-1}$ ) que las tasas de oxidación en presencia de luz ( $K = 0.58 \text{ h}^{-1}$ ) (Lalonde et al., 2001). Esta diferencia ha sugerido la existencia de otros factores importantes que contribuyen en la oxidación del  $Hg^0$ , por ejemplo, las reacciones fotoquímicas con la MOD, los radicales  $CO_3^{\cdot -}$  y la complejación inducida por ligandos oxidativos (Gonzalez-

Raymat et al., 2017). Estos mismos autores agregan que la MOD tiene la propiedad de absorber fotones que inducen la transferencia de electrones desde la MOD a otras especies, y consecuentemente producir especies altamente reactivas como electrones solvatados, oxígeno singlete ( $^1\text{O}_2$ ), anión superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), radicales peroxi, peróxidos de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y MOD en estado excitado, que a su vez influyen en la transformación del  $\text{Hg}^0$  en los sistemas acuáticos.

En los ambientes acuáticos algunas reacciones químicas y fotoquímicas pueden transformar el  $\text{Hg}^0$  en otras especies y viceversa. Varios mecanismos son explicados por Gonzalez-Raymat et al., (2017). Por ejemplo, el radical  $\cdot\text{OH}$  producido por fotólisis de la MOD puede oxidar el  $\text{Hg}^0$  a través de reacciones de dos pasos. Primero, el  $\text{Hg}^0$  es oxidado por el radical  $\cdot\text{OH}$  produciendo  $\cdot\text{HgOH}$  (Ec. 2-1). Segundo, el  $\cdot\text{HgOH}$  es también oxidado por otro radical  $\cdot\text{OH}$  formando  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (Ec. 2-2). Alternativamente, el  $\cdot\text{HgOH}$  puede reaccionar con el  $\text{O}_2$  para producir  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (Ec. 2-3). Las reacciones por esta última vía son las dominantes, debido a una mayor concentración de  $\text{O}_2$  en comparación con el radical  $\cdot\text{OH}$  (Gårdfeldt et al., 2001).



Por otra parte, se cree que la oxidación en condiciones de oscuridad ocurre por la interacción del  $\text{Hg}^0$  con los grupos tiol presentes en DOM (Gu et al., 2011). El mecanismo propuesto plantea la sorción fisicoquímica del  $\text{Hg}^0$  en los grupos tiol de la DOM (Ec. 2-4), y la posterior transferencia de carga que ocurre cuando el  $\text{Hg}^0$  es oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  por la transferencia de su electrón a un aceptor de electrones como al  $\text{H}^+$  de los grupos tiol (Ec. 2-5 y 2-6).



El  $\text{Hg}^{2+}$  producido puede ser reducido mediante reacciones fotoquímicas y biológicas a  $\text{Hg}^0$ , que posteriormente puede emitirse a la atmósfera, inhibiendo la futura metilación biológica del  $\text{Hg}^{2+}$ . Además, el MPS que contienen fases minerales como los óxidos de Fe, Al, Mn y Zn pueden contribuir en la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ . Esto ocurre cuando estos óxidos metálicos reciben radiación solar y se expulsan los electrones a la columna de agua, que posteriormente pueden reducir el  $\text{Hg}^{2+}$  (Zhang y Lindberg., 2001).

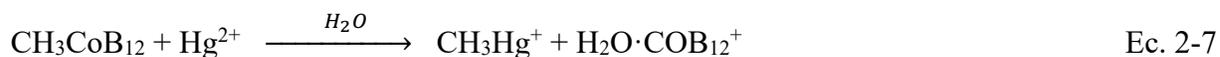
Por otra parte, el Hg junto a otros metales reaccionan como aceptores de pares de electrones (ácidos de Lewis) hacia donantes de pares de electrones (bases de Lewis). Estas reacciones dan lugar a nuevas especies, por ejemplo: complejo metálico, compuesto de coordinación o complejo donante-aceptor. Las especies químicas  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , son aceptores débiles (ácidos de Lewis), y como regla general, prefieren unirse a donadores débiles, p.ej.  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  (bases de Lewis) para formar nuevas especies químicas con enlaces particularmente estables (Förstner & Wittmann, 1983). En contraste, la unión de ácidos fuertes-bases débiles o las combinaciones de bases fuertes ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) con ácidos débiles dan lugar a la formación de enlaces débiles (Förstner & Wittmann, 1983). En resumen, el destino del Hg en los sistemas acuáticos está parcialmente controlada por la fuerte afinidad de las formas catiónicas del Hg (p.ej.  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{MeHg}^+$ ) por los grupos -SH, sulfuros, selenidas (Carvalho et al., 2008; Rodrigues et al., 2015).

El Hg en los ecosistemas acuáticos puede ocurrir en forma disuelta, particulada o compleja. Los principales procesos que controlan la transformación y distribución del Hg son: la dilución, dispersión, sedimentación y adsorción/desorción (Morel et al., 1998). Además, químicamente el Hg puede especiarse bajo diferentes formas solubles, semi-solubles o no solubles, que son reguladas por las propiedades fisicoquímicas de los ecosistemas acuáticos: pH, iones disueltos, Eh, temperatura, materia orgánica (Namieśnik & Rabajczyk, 2010).

### **2.2.1. Metilación y desmetilación de mercurio**

El MeHg en el ambiente es el resultado neto de la metilación del mercurio [ $\text{Hg}^{2+}$  o Hg (II)] y la desmetilación de MeHg, que son principalmente mediadas por microorganismos (Benoit et al., 2003; Driscoll et al. 2013). Aunque la metilación del Hg puede ocurrir de forma abiótica, el consenso actual es que la biometilación en los sistemas naturales es mucho más importante (Cao et al., 2021). En general, es aceptado que el MeHg se forma principalmente como un producto cometabólico de las BSR (p. ej. *Clostridium cochlearium*; *Desulfovibrio desulfuricans*), en una

reacción que involucra a la metilcobalamina ( $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ ) como el donante de metilo ambiental más probable (Ullrich et al., 2001; Kerin et al. 2006). La metilcobalamina transfiere un metilcarbanión ( $\text{CH}_3^-$ ) al ión  $\text{Hg}^{2+}$  para generar metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). Estas bacterias son activas en condiciones anaeróbicas, es decir, en ausencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ . La siguiente reacción (Ec. 2-7) ha sido propuesta para explicar la biometilación del Hg:



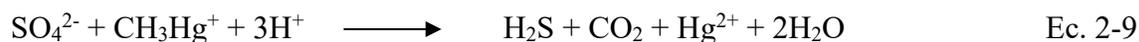
Algunas bacterias aeróbicas (p.ej. *Pseudomonas spp*, *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli* y *Enterobacter aerogenes*).

El Hg también puede ser metilado por microorganismos metanogénicos, lo que sugiere que la producción de MeHg puede tener lugar en sedimentos anóxicos de agua dulce desprovistos de sulfato y Fe (III) (Bigham et al., 2016; Fuhrmann et al., 2021). Aunque existen una amplia diversidad de metiladores conocidos, las bacterias sulfato reductoras y reductoras de Fe exhiben las tasas de metilación más altas y tienden a dominar la metilación cuando están presentes, probablemente porque son muy abundantes (Benoit et al., 2002; Gilmour et al. 2013). Se estima que el 95% de la biometilación del Hg es realizada por BSR (Ullrich et al., 2001). La eficiencia de biometilación del Hg depende en gran medida de la actividad de estos grupos bacterianos y de otros parámetros ambientales que son discutidos en el siguiente ítem.

Por otra parte, la desmetilación del MeHg en un entorno natural puede proceder de manera abiótica y/o biótica. La principal ruta abiótica de desmetilación del MeHg es la fotodegradación (Ullrich et al. 2001), y domina en las zonas fóticas de las aguas superficiales (Bigham et al., 2016). La degradación biótica del MeHg ocurre en bacterias que oponen resistencia a los organomercuriales. La más estudiada involucra la resistencia al  $\text{Hg}^{2+}$  y MeHg en bacterias que poseen genes del *mer operón* (Ullrich et al., 2001), y se ha encontrado en bacterias aeróbicas y anaeróbicas (Marvin-DiPasquale et al., 2000). De acuerdo con la literatura, dos mecanismos principales, en función de la bacteria implicada (y los sustratos iniciales), describen la biodegradación del MeHg. Primero, si la desmetilación es realizada por bacterias metanogénicas, la reacción estequiométrica se puede expresar por la Ec. 2-8.



En segundo lugar, las bacterias sulfatoreductoras, también responsables de la metilación del  $\text{Hg}^{2+}$ , tienen como productos finales el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$  (Ec. 2-9).



En síntesis, los procesos de metilación y desmetilación del Hg en los sistemas acuáticos pueden ser afectados por la especiación y disponibilidad del Hg, y por varios factores ambientales que pueden estar interrelacionados.

### 2.2.2. Factores que controlan la biogeoquímica del Hg

En general, los factores que rigen la producción e incorporación del Hg a la red trófica en los reservorios o pozas de agua son similares a aquellos que ocurren en los ríos y lagos (Driscoll et al., 2013). La deposición y re-movilización del Hg en combinación con algunas características como MO, pH, Eh,  $\text{SO}_4^{2-}$ , el  $\text{O}_2$ , la temperatura, *mer operón*, pueden favorecer la metilación del Hg en los sedimentos, la acumulación del Hg en las bases tróficas y la exposición humana a través del consumo de pescado.

*La materia orgánica, MO:* es uno de los factores más importantes que controlan la dinámica del Hg en los ecosistemas acuáticos (Boszke et al., 2006). La MO está comprendida por sustancias húmicas, fúlvicas, carbohidratos, azúcares, aminoácidos, proteínas entre otros (Mostofa et al., 2013; López-Salazar et al., 2014). Los ácidos húmicos son solubles en condiciones alcalinas, y poseen un alto peso molecular que restringe su movilidad, en contraste con los ácidos fúlvicos que son solubles en un amplio intervalo de pH, poseen menores pesos moleculares que les permite mayor movilidad, y en consecuencia, presentan una mayor actividad de metilación del  $\text{Hg}^{2+}$  y movilidad comparado con los ácidos húmicos (Boszke et al. 2006; Chen et al. 2016). Los elementos metálicos generalmente interactúan con la MO formando complejos con los grupos funcionales presentes en la MO.

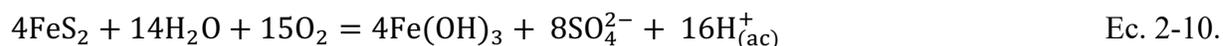
Se ha estimado que la MO puede enlazar hasta un 95% del  $\text{Hg}^{2+}$  (Meili, 1997). Los ligandos orgánicos simples como el ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) tienen constantes de enlace débiles con el Hg (Haitzer et al., 2002), al igual que los enlaces con el oxígeno y nitrógeno (Hesterberg et al. 2001). En contraste, presenta alta afinidad con el MeHg, con quien forma fuertes enlaces por las especies de azufre, especialmente aquellas reducidas a grupos funcionales tiol (R-SH), disulfuro (R-SS-R) y disulfano (R-SSH), que poseen constantes de enlace mayores (Xia et al., 1999); por tanto, la distribución y movilidad del Hg en la mayoría de las condiciones ambientales están determinadas por la MO (Haitzer et al. 2002).

La MO puede tener una función dual en la biodisponibilidad y metilación del Hg inorgánico. Por una parte, puede estimular la metilación del Hg a través de microorganismos heterótrofos o por metilación abiótica directa mediada por sustancias húmicas y fúlvicas, tal como recientemente lo mostraron Bravo et al., (2017), que obtuvieron mayores tasas de metilación en sedimentos de lagos fuertemente influenciados por las floraciones plantónicas ( $0.038 - 0.75 \text{ d}^{-1}$ ) en comparación con los sedimentos con aportes de MO terrígena ( $0.0095 - 0.013 \text{ d}^{-1}$ ). Por otra parte, las altas concentraciones de MO pueden inhibir la metilación del Hg, debido a un incremento de la complejación del Hg con ligandos orgánicos, que reduce la biodisponibilidad del Hg para las bacterias. Finalmente, la distribución de la actividad de metilación y la distribución de la materia orgánica biodegradable tienen una relación directa, encontrándose mayores tasas de metilación neta en los sedimentos superficiales donde la actividad microbiana es mayor debido a la entrada de MO fresca (Lusilao-Makiese et al., 2016).

*Efectos del pH:* se ha establecido que estos parámetros afectan los mecanismos de adsorción y la especiación de los metales en la interfase sedimentos-agua, controlando así sus concentraciones, movilidad y biodisponibilidad (Ullrich et al., 2001; Loredó et al., 2003; Wang et al., 2012). Cuando el pH es bajo, se favorece la liberación del Hg desde los sedimentos al agua (Randall and Chattopadhyay, 2013), aumentando la biodisponibilidad del Hg que subsecuentemente promovería aún más la metilación del Hg inorgánico; en contraste, los altos niveles de pH pueden inhibir la metilación del Hg por la disminución de la biodisponibilidad de Hg en el suelo y sedimentos (Zhao et al., 2020). De hecho, en condiciones ácidas, los iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) compiten con los iones de Hg ( $\text{Hg}^{2+}$ ) por los sitios de adsorción activos de las partículas de los sedimentos y suelo (Liu et al., 2015). Esto provocaría que el  $\text{H}^+$  libre se combine

con los coloides que tienen carga negativa, y el  $\text{Hg}^{2+}$  se libere a la fase acuosa de los sedimentos, aumentando así la disponibilidad del Hg, y mejorando las condiciones para su metilación. A un pH alrededor del neutro se reduce el potencial de movilización de metales pesados de los sedimentos al agua (Cesar et al. 2011). Cuando el pH es superior a 5 y coexisten condiciones moderadamente oxidantes, la especie de Hg predominante en solución es el  $\text{Hg}^0$ , que tiene una solubilidad relativamente baja ( $5.6 \times 10^{-5}$  g/L), mientras que a bajas condiciones redox, se promueve la reducción del  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}^+$  o  $\text{Hg}^0$  (Randall and Chattopadhyay 2013), y su posterior precipitación como sulfuro,  $\text{HgS}$ , cuya solubilidad es baja ( $2 \times 10^{-24}$  ng/L) (Millán et al., 2007).

Una de las principales fuentes generadoras de acidez en los sitios de minería a cielo abierto es la oxidación de minerales de sulfuros, especialmente la pirita,  $\text{FeS}_2$ , que normalmente ocurre cuando los residuos mineros con grandes cantidades de sulfuros se exponen al aire, acelerando los procesos de oxidación y causando drenajes ácidos de minas (Gemici, 2008), que a su vez pueden movilizar otros metales y metaloides tóxicos (p. ej. Cd, Pb y As) presentes en ellos hasta los ambientes acuáticos, aumentando los niveles de los metales en los sedimentos a lo largo del tiempo (Hogarh et al., 2016). Este proceso se describe en la siguiente reacción (Ec. 2-10):



Por otra parte, se ha indicado que la metilación del Hg puede ocurrir bajo condiciones alcalinas; sin embargo, el rango óptimo de pH para la metilación ha sido establecida entre 2 y 5.5 unidades de pH (Falter, 1999). Así mismo, se observado que metales pesados ligados a los carbonatos y los óxidos de Fe-Mn presentan una sensibilidad a los niveles de pH, de ahí que, cuando las condiciones de pH son altas los metales pesados libres precipitan con los carbonatos, como una función del potencial redox del suelo (Chen et al. 2016). De acuerdo con (Lusilao-Makiese et al. 2013), un efecto conjunto entre el incremento del pH y las condiciones reductoras del medio, ocasionan la remoción del Hg, como  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , y en el caso extremo como  $\text{HgS}$ , el cual reduce su movilidad y toxicidad con relación a los ambientes oxidados.

Con respecto al *potencial redox*, se ha establecido que la metilación ocurre en ambientes óxicos y anóxicos; sin embargo, es generalmente aceptado que las mayores tasas de metilación tienen lugar en sedimentos y aguas anóxicas, donde probablemente existe una mayor actividad de las

BSR. En sedimentos estuarinos la metilación del MeHg se favoreció fuertemente cuando el Eh era bajo (-220 mV), mientras que la oxigenación inhibía la metilación microbiana (Ullrich et al., 2001).

Aunque existen estudios con resultados contradictorios, la generalidad refleja que la desmetilación del MeHg es favorecida en condiciones óxicas (alto Eh). Oremland et al., (1991), encontraron que la desmetilación en sedimentos estuarinos era más rápida en condiciones aeróbicas, pero con una importante actividad de las BSR, lo que ha sugerido que existen diferentes vías de desmetilación del MeHg. En los sedimentos acuáticos, sólo unos pocos milímetros superiores son aeróbicos, mientras que el resto es anaeróbico. Los contenidos de MeHg suelen ser más altos en los sedimentos superficiales moderadamente anaeróbicos, y disminuyen rápidamente al aumentar la profundidad del sedimento (Bloom et al., 1999). En este orden, la mayor producción de MeHg en la interface agua/sedimento ocurre en condiciones moderadamente anaeróbicas, mientras que la degradación biótica del MeHg es dominante en la zona oxigenada y en las capas de sedimentos más profundas donde las condiciones son adversa (Ullrich et al., 2001).

Por ejemplo, Fuhrmann et al., (2021), utilizaron microcosmos para evaluar el ciclo del Hg en la interfase sedimentos-agua de zonas profundas de un reservorio hipereutrófico rico en sulfato. Encontraron que las condiciones moderadamente reducidas y la actividad de las BSR (específicamente, las BSR acetogénicas) llevaron a un aumento del MeHg. Por el contrario, la metilación neta fue suprimida en condiciones óxicas debido a la baja actividad de las BSR, y en condiciones muy reductoras (<-100 mV) debido a la desmetilación mejorada por los metanógenos.

El Fe y Mn son sensibles al potencial redox e interactúan con las especies de azufre (S) en los ambientes anaeróbicos, lo que también pueden controlar las concentraciones de Hg disuelto en el agua de poro de los sedimentos, y subsecuentemente, la concentraciones de MeHg. Los oxihidróxidos de Fe (III) son un oxidante común para el S (-II) (Poulton et al. 2004), y se ha propuesto que la adición de Fe (III) al sedimento disminuye la producción de MeHg en los sedimentos por dos mecanismos: 1) favorece a los microorganismos reductores de Fe en lugar de los microorganismos sulfato reductores (Derek et al. 1986). 2) puede reaccionar con las

especies S para regular la biodisponibilidad del Hg inorgánico (Mehrotra & Sedlak 2005). Gagnon et al., (1996), encontraron que el Hg en los sedimentos marinos estaba asociado principalmente a la MO fresca y a los oxihidróxidos de Fe y Mn, lo que limitaba las concentraciones de Hg disuelto. Sin embargo, observaron altas concentraciones de Hg disuelto en el límite redox debido a la acumulación y posterior disolución de oxihidróxidos.

Por otra parte, se ha informado sobre una relación inversa entre las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y del MeHg en sistemas de agua dulce con bajos contenidos de oxígeno disuelto. Todorova et al., (2009), examinaron los patrones temporales y verticales en componentes redox y concentraciones de MeHg en el hipolimnion de un lago eutroficado (lago Onondaga), antes y después de los aumentos en las entradas de  $\text{NO}_3^-$ , observando marcadas disminuciones en la acumulación de MeHg en el hipolimnion anóxico, que coincidían con los aumentos en las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$ . Varios mecanismos han sido propuestos para explicar el efecto control del  $\text{NO}_3^-$  sobre el MeHg: 1) al suprimir la actividad de metilación, 2), al mejorar la desmetilación del MeHg; y 3) al regular el potencial redox, manteniendo formas oxidadas de Fe y Mn en los sedimentos superficiales, limitando la movilidad del MeHg (Todorova et al., 2009; Matthews et al., 2013). Las observaciones anteriores podrían ser exploradas como estrategias para controlar la biogeoquímica y bioacumulación del Hg en sistemas acuáticos impactados por este metal.

El aumento del potencial redox en la interfase agua-sedimento a través de la adición de oxígeno,  $\text{NO}_3^-$  u óxidos metálicos de Fe y Mn ha mostrado resultados prometedores en la represión de la producción y liberación de MeHg de los sedimentos en estudios de laboratorio y de campo. Brevemente, el incremento del potencial redox en la interfase agua-sedimento puede disminuir las concentraciones de MeHg al inhibir la actividad de las bacterias anaeróbicas que metilan el Hg, y al disminuir la biodisponibilidad del Hg para la metilación mediante la sorción de óxidos metálicos nativos y agregados (Austin et al., 2016). En síntesis, el mantenimiento de las condiciones óxicas en la interface agua-sedimento puede reprimir la acumulación de MeHg a través de varios mecanismos, que incluyen, la supresión de las BSR, la sorción de complejos MeHg-DOM a óxidos de hierro y la desmetilación microbiana aeróbica del MeHg a través de la vía de desintoxicación MerA/B (Ullrich et al., 2001; Wang et al., 2010; Fuhrmann et al., 2021).

*Oxígeno, O<sub>2</sub>*: en general, la literatura científica indica que la producción de MeHg suele aumentar en los cuerpos de agua con bajos contenidos de O<sub>2</sub> (anóxicos), así como en la capa límite óxica/anóxica; pero cuando las condiciones son óxicas, tanto en sistemas de agua dulce como oceánicas, las concentraciones de MeHg suelen ser más bajas (Ullrich et al., 2001; Benoit et al., 2002). De acuerdo con Bigham et al., (2016), el aumento del contenido de O<sub>2</sub> y/o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, relentizan la producción neta del MeHg, a partir de un proceso de supresión en la reducción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o por la conservación de las condiciones oxidantes que permiten la formación de óxidos de Fe y Mn.

Delaune et al., (2004), incubaron los sedimentos superficiales ricos en MO de tres lagos de agua dulce en Lousiana, que contenían una capa de agua suprayacente enriquecida con (2 ppm) de Hg, bajo condiciones oxigenadas (aire) y no oxigenadas (N<sub>2</sub>), para determinar el impacto del O<sub>2</sub> del agua suprayacente sobre la metilación del Hg en los sedimentos superficiales de estos lagos. Los resultados mostraron una menor concentración de MeHg en los sedimentos con el agua suprayacente expuesta al O<sub>2</sub> en lugar del N<sub>2</sub>, así como en aquellos donde el potencial redox de la suspensión del sedimento aumentó de -200 mV a + 50 mV. La evidencia anterior mostró claramente la importancia de la oxigenación y/o condición redox para reducir la metilación o mejorar la desmetilación en los sedimentos superficiales, lo que limita la disponibilidad del MeHg para el sistemas acuáticos.

*La temperatura*: este factor ejerce un importante rol en el control de los procesos de metilación/desmetilación. Las temperaturas moderadamente altas (en el rango de condiciones ambientales) estimulan la actividad microbiana y las tasas de reacciones químicas, que consecuentemente generan una mayor metilación del Hg, especialmente durante los meses o épocas de verano (Ullrich et al. 2001). Wright & Hamilton (1982), observaron que la liberación de MeHg en los sedimentos de los lagos del noroeste de Ontario en Canadá, a 4 °C fue el 50 al 70% a la registrada a 20 °C. Callister & Winfrey (1986), señalaron que la temperatura óptima para la metilación microbiana del Hg en sedimentos superficiales es 35 °C. Los resultados también sugirieron que el aumento en la producción neta de MeHg se debió en gran medida a una disminución en la tasa de desmetilación y no a un aumento en la tasa de metilación real. Aunque los cambios estacionales en la producción y descomposición de MeHg se han atribuido a los efectos de la temperatura, también se han asociado con los cambios estacionales en la

productividad/suministro de nutrientes y condiciones redox (Ullrich et al., 2001).

*Sulfatos,  $SO_4^{2-}$* : en los sedimentos acuáticos anaeróbicos, los  $SO_4^{2-}$ , una especie de S oxidada, suelen aumentar la metilación del Hg debido a su rol como aceptor de electrones para las BSR (Bigam et al., 2016). Aunque las concentraciones de  $SO_4^{2-}$  menores de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0.1 \text{ }\mu\text{M}$ ) tienden a volverse limitantes para los procesos biológicos de las BSR, pueden permanecer activos incluso a niveles muy bajos de  $SO_4^{2-}$  (aprox.  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0.03 \text{ }\mu\text{M}$ ) como los típicamente encontrados en los sistemas de agua dulce, compitiendo con éxito con los metanógenos por sustratos comunes (p.ej., hidrógeno y acetato) (Benoit et al., 2002). Se ha propuesto un rango óptimo de concentración de  $SO_4^{2-}$  ( $200\text{-}500 \text{ }\mu\text{M}$ ) para la biometilación por BSR en sedimentos (Ullrich et al., 2001). Concentraciones de  $SO_4^{2-}$  mayores a  $500 \text{ }\mu\text{M}$  disminuye la producción de MeHg debido a la formación de complejos de sulfuros que están menos disponibles para la metilación y/o por la inmovilización del Hg(II) debido a la formación de HgS; y menores a  $200 \text{ }\mu\text{M}$  se vuelve limitante para los procesos de metilación y reducción de  $SO_4^{2-}$  (Boszke et al., 1998; Ullrich et al., 2001).

Gilmour et al. (2004) utilizaron adiciones de isótopos estables de Hg para examinar la influencia de la concentración de  $SO_4^{2-}$  en la metilación de Hg nuevo y antiguo en mesocosmos con sedimentos del reservorio Quabbin, EEUU., que además presentaba bajo contenido de  $SO_4^{2-}$ . Las adiciones experimentales de  $SO_4^{2-}$  a los sedimentos anóxicos dieron como resultado una mayor producción microbiana de MeHg a partir de Hg(II) agregado. Además, las adiciones de  $SO_4^{2-}$  estimularon la metilación del nuevo Hg, pero tuvieron poco efecto sobre la metilación del Hg viejo.

La reducción de la carga de  $SO_4^{2-}$  ha sido propuesta como enfoque alternativo y eficaz para limitar la producción de MeHg en ecosistemas acuáticos como en los Everglades de Florida (Orem et al., 2020). Los  $SO_4^{2-}$  en estos sistemas alcanzan concentraciones de  $60 - 70 \text{ mg/L}$ , lo que aumenta la reducción microbiana de  $SO_4^{2-}$ , genera más condiciones reductoras, producción de sulfuro tóxico y una mayor producción y bioacumulación del MeHg (Orem et al., 2011). Como producto final de la reducción de los sulfatos se obtienen sulfuros, que tiene una extremadamente alta afinidad por el ión mercurio. Esta propiedad controla la química del Hg en aguas y sedimentos, y en consecuencia la concentración de Hg (II) disuelto (Paquette & Helz

1997; Boszke et al., 1998). Se ha observado que la tasa de metilación del Hg y concentración de MeHg decrecen con el incremento de las concentraciones de sulfuros en los sedimentos (Benoit et al., 1999). Se ha planteado que los altos contenidos de sulfuros bloquean la actividad de las BSR, y reducen la disponibilidad de Hg para la metilación de las BSR mediante la formación de complejos HgS (Ullrich et al., 2001; Bigham et al., 2016). Las especies comunes de sulfuro de Hg disueltas en los entornos acuáticos están dominadas por los complejos:  $\text{Hg}(\text{SH})_2$  (aq),  $\text{HgHS}_2^-$  (aq),  $\text{HgS}_2^{2-}$  (aq) y  $\text{Hg}(\text{Sx})_2^{2-}$ , mientras que el HgS (s) es la principal especie en fase sólida (Bigham et al., 2016). Las especies de sulfuro de Hg no cargadas (p. ej.,  $\text{Hg}(\text{SH})_2$  (aq)) están disponibles para la metilación, porque pueden atravesar las membranas celulares bacterianas donde pueden metilarse (Drott et al. 2007). La formación de fases sólidas (p. ej., HgS (s)) o especies cargadas, inhiben la metilación porque no están disponibles para las bacterias (Kampalath et al. 2013).

*Disponibilidad de Hg (II):* el Hg disponible es uno de los factores más importantes que sustenta la producción de MeHg en sedimentos acuáticos. Contrario a lo que inicialmente se creía, la disponibilidad del Hg está determinada por la concentración de complejos de Hg disueltos de carácter neutros, y no por la concentración de iones  $\text{Hg}^{2+}$  libres (Benoit et al., 2001). Debido a que las reacciones de conversión del Hg(II) ocurren intracelularmente, las especies de Hg(II) con carácter neutro tienen mayor facilidad para atravesar las membranas bacterianas, dando lugar a una mayor eficiencia de metilación. Por ejemplo, el  $\text{HgCl}_2$  no cargado puede atravesar más rápidamente las bicapas lipídicas en comparación con los complejos de cloruro cargados:  $\text{HgOHCl}$  y  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (Ullrich et al., 2001). También se ha indicado que en aguas óxicas, el  $\text{HgCl}_2$  puede ser la forma química clave que determina la absorción celular del Hg (II) (Morel et al., 1998), mientras que los complejos de  $\text{HgS}^0$  sin carga, bisulfuro:  $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$  o polisulfuro:  $\text{HgS}_n^0$ , pueden ser importantes para la absorción microbiana en aguas anóxicas (Benoit et al., 1999).

En los sistemas acuáticos, la disponibilidad de Hg puede reducirse mediante la complejación con ligandos de azufre, generalmente producidos durante la degradación de la MO en los ambientes acuáticos. Así mismo, las sustancias húmicas tienen la capacidad de reducir el  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$ , que puede conducir a una menor metilación y/o contenido de Hg en el sistema acuoso (Meech & Veiga, 1998; Bigham et al., 2016).

El Hg fácilmente biodisponible en agua natural puede evaluarse a partir de mediciones del contenido de Hg disuelto. Usualmente se utiliza la filtración convencional por membrana; aunque también se destaca el desarrollo tecnologías como los muestreadores pasivos para medir la fracción biodisponible de Hg disuelto en agua. Por ejemplo, se ha probado el muestreo pasivo con la técnica de gradiente difusivo en películas delgadas (DGT) para medir el Hg biodisponible (Díez & Giaggio, 2018; Pelcová et al., 2018). No obstante, la interpretación de los resultados de DGT es un desafío, porque las concentraciones estimadas de Hg están controladas por supuestos de tasa de difusión y, potencialmente pueden verse fuertemente influenciadas por la presencia de MO.

La técnica de los DGT están especialmente recomendado para aguas dulces eutroficadas con bajas cantidades de material particulado en suspensión, en jornadas de implementación no mayor a 10 días para evitar la colonización de biopelículas en el filtro que disminuyen la absorción de Hg en los DGT (Díez & Giaggio, 2018). Básicamente, los DGT tienen una estructura de tres capas: un filtro de membrana, una fase de difusión y una fase de unión funcionalizada con ligandos. En ellos, las especies de Hg se difunden a través de una membrana y un hidrogel (fase de difusión) y se acumulan en una resina (fase de unión) mediante complejación química con grupos funcionales, típicamente ligandos que contienen tiol (Tang et al., 2020).

Por otra parte, la disponibilidad del Hg en sistemas acuáticos también se ha asociado con la antigüedad del Hg en el sistema naturales de agua dulce. Se ha establecido que el Hg recién depositado (p. ej., por deposición atmosférica o escorrentía superficial) es más susceptible a la metilación que el Hg nativo (Benoit et al., 2002; Chadwick et al. 2013). Por ejemplo, Delaune et al., 2004, indicaron que el Hg añadido incrementó significativamente, en más de 10 veces, la concentración de MeHg en comparación con la concentración de MeHg nativa en los sedimentos. Fuhrmann et al., (2021) también observaron que la adición de Hg (II) mejoró la acumulación del MeHg en incubaciones de microcosmos. A medida que el “nuevo” Hg envejece, su reactividad declina a la del viejo Hg en el sistema (Harris et al. 2007). El Hg recién depositado se puede absorber a la MOD y red alimentaria acuática dentro de las 24 h posteriores a la deposición (Chiasson-Gould et al., 2014).

*Mer operón*: aunque el Hg resulta sumamente tóxico para los microorganismos acuáticos, algunos grupos bacterianos han logrado desarrollar mecanismos de resistencia a los ambientes contaminados con esta toxina. Un mecanismo de resistencia ampliamente estudiado es el *mer operon* (genes agrupado en un operon), que codifican proteínas funcionales para regulación (*merR*), transporte (*merT*, *merP* y/o *merC*, *merF*) y reducción intracelular (*merA*) del  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  (Nascimento & Chartone-Souza, 2013).

El *merA* permite que las bacterias reduzcan el Hg iónico tóxico [ $\text{Hg}^{2+}$ ] a  $\text{Hg}^0$  menos tóxico, relativamente inerte y volátil, mediante una enzima inducible (p.ej. a través de la reductasa mercúrica) (Mathema et al., 2011). En algunos casos, se requieren genes *merB* adicionales para conferir resistencia a muchos organomercuriales, como el MeHg (Nascimento & Chartone-Souza, 2013). La biodesmetilación del MeHg se produce a través de la ruptura del enlace carbono-mercurio (C-Hg) que es mediada por la enzima organomercurial liasa, seguida de la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  por la mercurio reductasa para producir  $\text{CH}_4$  y  $\text{Hg}^0$  (Mahbub et al., 2017b). Aunque el  $\text{CH}_4$  y  $\text{Hg}^0$  son los productos principales de la desmetilación del Hg mediada por *mer*, también se ha observado que el  $\text{CO}_2$  es un producto importante de la desmetilación del MeHg (Marvin-DiPasquale et al., 2000; Benoit et al., 2002).

Múltiples bacterias tienen el *mer* operón, por ejemplo: *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptomyces sp.*, *Pseudomonas putida.*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas fluorescens*, *Cryptococcus sp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Morganella morganii*, *Xanthomonas*, *Achromobacter*, *Sphingobium sp.*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Serratia marcescens*, *Mycobacterium marinum*, *Bacillus sp.*, *Enterobacter*, *Staphylococcus aureus*, *Sphingopyxi ssp.*, *Psychrobacter sp.*, *Brevibacillus sp.*, *Anoxybacillus sp.*, *Luteimonas sp.*, and *Geobacillus kaustophilus* (Ehrlich & Newman, 2008; Mahbub et al., 2017b).

La vía basada en el *mer* es un mecanismo de desintoxicación inducible, mientras se cree que la desmetilación oxidativa (Ullrich et al., 2001) es un tipo de metabolismo de C1 (Lusilao, 2012). Se considera que la producción de  $\text{CO}_2$  a partir del MeHg define la desmetilación oxidativa (Marvin-DiPasquale et al., 2000). Además, la desmetilación oxidativa es el proceso dominante en los sedimentos superficiales no contaminados (Marvin-Dipasquale y Oremland, 1998;

Marvin-DiPasquale et al., 2000; Benoit et al., 2002); de hecho, no es una vía de desintoxicación activa para el MeHg (Benoit et al., 2002), mientras que el *mer operón* es más prevalente en ambientes altamente contaminados, tanto aeróbicos como anaeróbicos (Liebert et al., 1999; Marvin-DiPasquale et al., 2000). Estos autores también sugieren que hasta la mitad de las bacterias de los sitios contaminados con Hg pueden contener el *mer operón*.

Brevemente, se ha propuesto que el  $Hg^{2+}$  se difunde a través de la membrana externa (Brown, 1985). Los genes *merP* y *merT* expresan proteínas transportadoras que permiten que el Hg entre al citoplasma. Luego, la enzima mercúrico reductasa codificada por *merA* reduce el  $Hg^{2+}$  a  $Hg^0$ , que se difunde pasivamente fuera de la célula (Wang et al., 2020). El  $Hg^0$  (no tóxico) se libera en el citoplasma, y por su alta presión de vapor, éste se volatiliza desde la célula, y el ambiente bacteriano queda libre de Hg. En algunas bacterias, el gen *merB*, que confiere una resistencia de “amplio espectro” a una variedad de compuestos organomercúricos, expresa la enzima organomercurio liasa, que puede romper el enlace C-Hg del MeHg, haciendo que el ión mercúrico quede disponible para la reducción (Benoit et al., 2002; Barkay et al., 2003).

Los sistemas mer A/B han sido planteado como una alternativa sencilla, natural y económica para la remediación de matrices y sitios contaminados por Hg. La estrategia de remediación más utilizada consiste en pasar agua contaminada con Hg a través de un biorreactor compuesto por bacterias resistentes al Hg, capaces de volatilizar el  $Hg^{2+}$  como  $Hg^0$ , que luego es capturado con carbon activado. Por ejemplo, Wagner-Döbler (2003), utilizaron biorreactores de lecho compacto a escala piloto para cultivar bacterias resistentes al Hg en el material poroso y tratar las aguas residuales (caudal = 100 L/d) de una planta de cloro-álcali; registrando que el gradiente de concentración del Hg en el sistema (2 – 10 mg/L) ejerció una fuerte presión selectiva sobre la microbiota, resultando en una sucesión de cepas resistentes a las altas concentraciones de Hg, que removían el Hg con una eficiencia del 98%.

Chen et al., (2008), realizaron pruebas a escala de microcosmos para evaluar la eficiencia de reducción del  $Hg^{2+}$  utilizando cepas bacterianas aisladas, denominadas B7, A5 y A6, que estaban estrechamente relacionadas con la *Enterobacter cloacae* y *Pseudomonas sp.* La cuantificación del gen *merA* reveló que las tres cepas podían inducirse mediante concentraciones aumentadas de  $Hg^{2+}$ . La cepa B7 (relacionada con la *Enterobacter cloacae*) y la A6 (*Pseudomonas sp.*)

mostraron una resistencia al Hg, soportando un choque de  $\text{Hg}^{2+}$  tan alto como 100 mg/L, sin observar una inhibición significativa en el medio de nutritivo. Con la cepa B7 se obtuvo una eliminación de hasta el 92% del  $\text{Hg}^{2+}$  en microcosmos inoculados, dada una concentración inicial de  $\text{Hg}^{2+}$  de 120 mg/L. Mahbub et al., (2016) utilizaron una cepa, *Sphingobium* SA2, altamente resistente al Hg para la reducción y volatilización del Hg, y el 79% del Hg se volatilizó en 6 h.

### **2.3. Movilidad del Hg desde los relaves a los sistemas acuáticos adyacentes**

En las áreas de minería del oro, el  $\text{Hg}^0$  se deposita y acumula principalmente en los relaves de minas. En la mayoría de los relaves, el Hg soluble en agua generalmente representa menos del 0.1% del contenido de HgT (Ramos & Costa 1990; Lechler & Miller 1993). La intensidad de la contaminación por metales y el destino del Hg en agua, sedimentos y suelos en áreas de minería auríferas han sido estudiadas sobre todo en grandes yacimientos mineros como en Kenia (Odumo et al., 2014), Ghana (Nartey et al. 2012) y Minas Gerais, Brasil (Cesar et al. 2011), y distrito de minería aurífera de Rodalquilar, Almería España (Bagur et al., 2009). No obstante, su destino aún es incierto para algunos ambientes (Moreno- Brush et al., 2016). Los análisis de flujos gravimétricos estiman que durante los procesos de beneficio auríferos y quema de amalgama el 65-83% del HgT es liberado directamente a la atmosfera y el 17-35% se pierde a los relaves, suelos, sedimentos y agua (Pfeiffer et al. 1993; Van Straaten 2000).

El estudio de la dispersión vertical y horizontal del Hg, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn en los sitios de procesamiento y relaves de minas de oro de Tanzania y Zimbabwe, durante un periodo de sequía, reflejó altas concentraciones de los metales en los relaves, y una baja dispersión del Hg hacia el suelo y sedimentos fluviales, que se limitó a 260 m lateral y 20 cm vertical. La baja dispersión del Hg se asoció a su transporte como  $\text{Hg}^0$ , y a la presencia de MO y lateritas ricas en oxihidróxidos de Fe que poseen alta capacidad de adsorción del Hg, lo que les permite comportarse como barreras naturales que limitan la dispersión de los metales en los suelos y cuerpos de aguas (Van Straaten, 2000).

En suelos y lagunas de sedimentación de relaves en un área de minería aurífera en el Estado de Bolívar, norte de Venezuela, se establecieron mayores concentraciones de HgT a una distancia entre 0 y 10 m (rango de 353 – 13.9  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de la fuente de emisión, y una disminución gradual

hasta una distancia de 90 m, a partir de la cual la contaminación era casi inexistente (rango de  $2.08 - 0.36 \mu\text{g g}^{-1}$ ). En el caso de las lagunas de sedimentación, los niveles de HgT en los sedimentos oscilaron entre  $0.78$  y  $744 \mu\text{g g}^{-1}$ , registrándose los mayores niveles en los estanques de los sitios más recientes comparado con los sitios en desuso, lo cual se asoció al transporte de sedimentos hacia las áreas circundantes (suelos y fuentes hídricas) durante los eventos de lluvias. En este caso, la movilidad del Hg también estuvo limitada, creándose un patrón de sedimentos altamente contaminados cerca de las lagunas, con concentraciones inferiores durante el incremento de la distancia a las lagunas. En términos generales, la reducida dispersión del Hg es también influenciada por la experticia de los mineros, la intensidad y dirección dominante de los vientos, la textura del suelo, la topografía y la escorrentía del agua lluvia (Santos-Francés et al., 2011).

La contaminación por Hg, Zn y Cu en suelos y sedimentos fluviales de un sitio de minería de oro abandonado en la municipalidad de Descoberto, Brasil fue evaluada durante una campaña de muestro por Cesar et al. (2011), a partir del análisis del fraccionamiento del Hg que consistió en la determinación del HgT, Hg-intercambiable, Hg-fuertemente enlazado y Hg-residual. Los resultados arrojaron concentraciones de HgT y Hg<sup>0</sup> en los rangos de  $0.184 - 24,900 \mu\text{g g}^{-1}$ , y  $0.124 - 24.791 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente; que revela una mayor predominancia de Hg<sup>0</sup> en todas las muestras evaluadas, representando el 95 y 78% del HgT, para suelos y sedimentos, y muy bajas concentraciones de Hg intercambiable, lo cual sugiere un bajo potencial de oxidación en el ambiente y una baja contribución de la geología en la contaminación. Porcentajes similares de Hg<sup>0</sup> (86.6 – 92% del HgT) fueron reportados por Santos-Francés et al. (2011), donde además, la fracción soluble + intercambiable tan sólo representó el  $0.84 - 3.58\%$  del HgT.

Según Cesar et al. (2011), la principal forma química del Hg en los sitios de minería de oro abandonados es el Hg-metálico, Hg<sup>0</sup>, forma química electrónicamente estable que no necesariamente debe estar ligada con otros soportes geoquímicos para conseguir la estabilidad. Además, su baja reactividad restringe su movilidad en suelos y aguas (Santos-Francés et al., 2011). No obstante, en los suelos y sedimentos superficiales observó menores concentraciones de Hg<sup>0</sup> en comparación con los más profundos, lo cual se asoció a la alta volatilidad del Hg<sup>0</sup> que facilita su transferencia a la atmósfera y posterior depósito en las áreas circundantes a los depósitos de residuos (Cesar et al. 2011).

Los efectos de la profundidad del suelo sobre la especiación del Hg fueron estudiados por Nartey et al. (2012) durante la estación seca en siete sitios diferentes de minería de oro, tanto activas como abandonadas en el distrito de Bibiani-Anwiaso-Bekwai, Ghana. La especiación que se basó en la determinación del HgT, Hg<sup>0</sup> y Hg orgánico a profundidades de 0, 20, 40 y 60 cm, permitió observar un incremento de las concentraciones promedio de las formas de Hg estudiadas con el aumento de la profundidad del suelo. Adicionalmente, observaron que dos de las muestras evaluadas exhiben un efecto del tiempo de abandono sobre la concentración del Hg-orgánico, encontrando mayores niveles de éste en los residuos de minas abandonados, así: 0.096, 0.222, 0.584 y 0.763  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para las profundidades de 0, 20, 40 y 60 cm, frente a los residuos de minas más recientes con resultados 0.079, 0.016; 0.149 y 0.244  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para iguales profundidades.

La movilidad del Hg y sus impactos sobre los suelos, sedimentos, líquenes y musgos alrededor del complejo de minería de oro Migori-Transmara, Kenia, fueron estudiadas por Odumo et al. (2014). Los líquenes y musgos fueron utilizados como bio-indicadores de la contaminación por Hg-vapor, Hg<sub>g</sub>, y presentaron mayores niveles de Hg en las proximidades de las zonas mineras, los cuales se asociaron a las deposiciones secas y húmedas durante la quema de la amalgama. Así mismo, encontraron una lenta lixiviación del Hg desde los relaves, indicando también que la migración a través de los años puede ser un importante mecanismo de dispersión del Hg y de otros metales al ambiente, por lo cual sugiere más investigaciones sobre el efecto cronológico en la dispersión del Hg.

Por otra parte, Lusilao-Makiese et al. (2016) realizaron un estudio para identificar y caracterizar puntos calientes en una mina de oro activa y con un historial de explotación de oro durante la estación seca en el área West Wits, sur de África. Para esto analizaron los contenidos de HgT, Hg-inorgánico y MeHg en sedimentos, agua y relaves. Los resultados de la investigación indicaron que el MeHg representa el 90% del HgT en la mayoría de las muestras de agua, y que factores como la presencia de Hg-inorgánico, las condiciones anóxicas de los sedimentos, y el decaimiento de las plantas (materia orgánica) presentes en los sitios estudiados favorecieron la metilación del Hg. En una investigación realizada por Cesar et al. (2011), se analizaron los contenidos de Hg en diferentes tamaños de granos (1700-180; 180-150; 150-75; y <75  $\mu\text{m}$ )

encontrando una mayor afinidad entre los tamaños de grano más finos y la retención del Hg. En este sentido, las fracciones de granos más finos (<75  $\mu\text{m}$ ) que sólo representaron alrededor del 6,5% de la distribución granulométrica exhibieron los mayores contenidos de Hg (hasta el 35% del HgT), lo cual se asocia a una mayor superficie de contacto en comparación con las fracciones más gruesas. De acuerdo con Odumo et al. (2014), los suelos o sedimentos arcillosos presentan cargas negativas y tienden a adsorber y retener los cationes. También se ha informado que los suelos y sedimentos con textura arenosa no son buenos fijadores de MO, de ahí que los contenidos de MO obtenidos oscilan entre el 0.3 y el 3.0% (Cesar et al. 2011).

Finalmente, los resultados obtenidos en los diferentes estudios reportados no han reflejado necesariamente la comprensión de la dinámica del Hg en los sitios de ASGM en zonas tropicales de alta pluviosidad, donde se promueven procesos intensos de lixiviación y erosión en los suelos que pueden movilizar fácilmente los materiales contaminados y afectar las áreas circundantes y los ecosistemas acuáticos.

#### **2.4. Determinación del Hg, su especiación y fraccionamiento geoquímico**

Como se mencionó previamente, el Hg puede encontrarse en el ambiente en un gran número de formas químicas con amplio rango de propiedades y efectos tóxicos como ecológicos. Por tanto, la determinación del contenido total de Hg (HgT) por sí sola es insuficiente para la comprensión de su ciclo biogeoquímico, riesgo toxicológico y el establecimiento de métodos de remediación (Lusilao, 2012; Wang et al., 2012), ya que no proporciona información acerca de las formas químicas predominantes relativas a su reactividad (transformación/conversión), biodisponibilidad y toxicidad (Issaro et al., 2009). Este hecho estimuló el rápido desarrollo de una línea de la química analítica denominada análisis de especiación (Templeton et al., 2000), especializada en determinar las características de las especies de Hg (Issaro et al., 2009).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC, define a la especiación como la identificación y distribución de una especie química en un sistema determinado; y el fraccionamiento como la clasificación de un analito o grupo de analitos en una muestra determinada de acuerdo con sus propiedades físicas (tamaño, solubilidad, afinidad, la carga, y la hidrofobicidad) o químicas (enlaces, reactividad), que a su vez puede ser refinado mediante especiación (Templeton et al., 2000). El análisis de especiación suele ser poco práctico,

principalmente porque no existen reactivos específicos que permitan la determinación selectiva de cada elemento o especie química (Issaro et al., 2009); por ellos, el fraccionamiento suele adquirir mayor utilidad, especialmente en suelos y sedimentos, que son los principales sumideros de Hg antropogénico.

Para el estudio de la especiación/fraccionamiento del Hg se utilizan varios enfoques como: los procedimientos de extracción secuencial (SEPs, por su sigla en inglés), técnicas de pirolisis, espectroscopia fina de absorción de rayos X (XAFS), resonancia magnética nuclear (NMR), resonancia paramagnética electrónica (EPR) (Bernaus et al., 2006; Chen et al., 2016). Sin embargo, el método más utilizados son los SEPs (Sahuquillo et al. 2003; Pueyo et al. 2008; Ali et al. 2016), y dentro de estos, los esquemas de extracción secuencial recomendados por Tessier et al. (1979), Bloom et al. (2003), y de la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea, usualmente llamado método BCR presentan mayor uso.

Particularmente, la extracción secuencial es un enfoque indirecto de determinación de las especies químicas que presentan diferentes reactividades, y ayuda a predecir el comportamiento de una muestra en diferentes condiciones ambientales. Múltiples SEPs de diferentes pasos han sido aplicados para la caracterización de determinados elementos, entre ellos el Hg (Bloom et al., 2003; Han et al., 2003; Fernández-Martínez et al., 2005; Varejão et al., 2009; Cesar et al., 2011). Probablemente, los SEPs de Tessier et al. (1997) y BCR-SES (Community Bureau of Reference – Sequential Extraction Scheme) (Quevauviller et al., 1997; Marrugo, 2007) sean los protocolos de extracción más utilizados en la actualidad, y constan de cinco y tres etapas de extracción, respectivamente. En la Tabla 2-4 se presenta una lista de las especies químicas de Hg potencialmente extraíbles en algunos de los enfoques de extracción secuencial más utilizados. Debido a la ausencia de especificidad de los SEPs, muy a menudo las fracciones de extracción secuenciales son clasificadas en función de su movilidad ambiental relativa o biodisponibilidad (Frohne y Rinklebe, 2013). Por ejemplo, Reis et al., 2016 clasificaron la movilidad del Hg en diferentes fracciones extracción secuencial como baja, media o alta.

Tabla 2-4. Método de extracción secuencial comúnmente utilizado para el fraccionamiento de Hg en sedimentos

Extractante	Fraciones definidas operacionalmente	Especies de Hg atribuidas	Referencias
H <sub>2</sub> O ultra pura	Soluble en agua	HgCl <sub>2</sub> , HgSO <sub>4</sub>	Bloom et al., 2003
CH <sub>3</sub> COOH (0.1 M) + HCl (0.01 M), pH 2	Soluble en ácido débil	HgO, HgSO <sub>4</sub>	
KOH (1 M)	Órgano complejado/órgano quelado	Hg-orgánico, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
HNO <sub>3</sub> (12 M)	Fuertemente complejado/Hg elemental	Hg <sup>0</sup> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg absorbido a óxidos (Fe, Mn), m-HgS, w/impurezas	
HCl + HNO <sub>3</sub> (3:1)	Sulfuro de mercurio	HgS, HgSe, m-HgS	
MgCl <sub>2</sub> (1M), pH 7	Intercambiable	HgO, HgSO <sub>4</sub>	Tessier et al., 1997
CH <sub>3</sub> COONa (1M) + CH <sub>3</sub> COOH (1M), pH 5	Unida a carbonatos	-	
NH <sub>2</sub> OH·HCl (0.04 M) + CH <sub>3</sub> COOH (25% v/v)	Unida a óxidos de hierro y manganeso	Hg absorbido a óxidos (Fe y Mn)	
HNO <sub>3</sub> (0.02 M) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Unida a materia orgánica	-	
HCl (37%) + HNO <sub>3</sub> (65%)	Residual	-	
CH <sub>3</sub> COOH (0.1M)	Soluble en agua, intercambiable y unida a carbonatos	-	BCR-SES
NH <sub>2</sub> OH·HCl (0.1M), pH 2.	Unida a óxidos de hierro y manganeso	-	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH 2.	Unida a materia orgánica y sulfuros	-	

Debe considerarse que los SEPs suelen presentar problemas de redistribución y readsorción del Hg durante cada paso de extracción, lo cual puede afectar la precisión de cualquier dato de especiación derivado (Kim et al., 2000, Issaro et al., 2009). Lo anterior demanda un control exhaustivo en la selección de los agentes extractantes y el número de extracciones necesarias para completar cada etapa del proceso. Dado que el Hg posee propiedades fisicoquímicas notablemente diferentes a otros metales “típicos” (p. ej. Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cd y Zn), los procedimientos de Tessier y BCR-SES no son objetivos durante la evaluación de las diferentes formas químicas del Hg presentes en los sedimentos y suelos (Marrugo, 2007). Varios SEPs para Hg han sido desarrollados (Lechler et al., 1997; Biester et al., 2000; Bloom et al., 2003), De ellos, el método de Bloom et al. (2003) ha presentado mayor especificidad, soslayando de paso los problemas anteriormente descritos en los métodos de extracción secuencial.

La evaluación del riesgo ambiental a través de los SEPs se complementa con la determinación del HgT a través de métodos directos (Rodríguez et al., 2009). Para este propósito suele utilizarse una digestión con ácidos fuertes o una detección directa sin digestión de la muestra. En el primer caso se utilizan diferentes combinaciones o proporciones de ácidos, p. ej. HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>/HCl, HNO<sub>3</sub>/HCl/HF o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> para extraer el Hg de la matriz suelo/sedimento y asegurar su conversión al estado de oxidación +2, Hg<sup>+2</sup> (Jiménez, 2009; USEPA, 2002). La digestión puede realizarse por el sistema convencional de digestión o por sistemas de digestión por microondas en sistema cerrado, siendo en estos últimos más rápida la digestión, con menor requerimiento de muestras y reactivos, y evita la pérdida de elementos volátiles; sin embargo, son equipos costosos que al requerir pequeñas cantidades de muestras pueden presentar dificultades en la determinación de analitos (USEPA, 1974, 2015a). Con relación a la técnica de análisis, el extracto de Hg se detecta comúnmente mediante espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de fluorescencia atómica de vapor frío (CV-AFS) o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), contienen límites de detección en partes por billón a partes por trillón que proporcionan buen rendimiento (USEPA, 1994, 2002). Sin embargo, su selección final depende de la disponibilidad de la instrumentación en el laboratorio (Guevara-Riba, Sahuquillo, López-Sánchez, & Rubio, 2006).

En el segundo caso, se utilizan equipos como el LECO AMA-254 y el MILESTONE DMA- 80, en los cuales las muestras son sometidas a descomposición térmica, y todas las especies de Hg son reducidas a Hg<sup>0</sup> y transportadas a un amalgamador de oro, que selectivamente atrapa el Hg<sup>0</sup> para subsecuentemente ser liberado por calentamiento y así medir su concentración a una longitud de onda de 253.7 nm (Chakraborty et al., 2015). Sin embargo, en muchos casos se carece de estos equipos específicos, por tanto, la determinación de HgT por digestión ácida sigue siendo la metodología más utilizada (Issaro et al., 2009). Los materiales de referencia estándar comúnmente utilizados y reportados en la literatura especializada para validación de los métodos sólo proporcionan información para HgT y MeHg: Montana Soil NIST 2711 (Bollen, Wenke, & Biester, 2008), material de referencia certificado (sedimentos estuarinos) (IAEA-405) (Pinedo-Hernández et al., 2015), CC580 del Instituto de Materiales de Referencias y Medidas, IRMM, (Almeida et al., 2016). Otros materiales de referencia certificado según su contenido de MeHg son reportados por (Leermakers et al., 2005).

## 2.5. Mercurio en diferentes matrices ambientales

### 2.5.1. Mercurio en el agua

El Hg puede ingresar a los ecosistemas acuáticos a través de las deposiciones atmosféricas (secas o húmedas) o por descargas de drenajes contaminados (Driscoll et al. 2013). Los contenidos de Hg en agua son comúnmente utilizados para verificar el cumplimiento de directrices normativas, estudiar la estabilidad de complejos de Hg, y brinda información sobre la movilidad y bio-disponibilidad (Veiga & Baker, 2004). En sistemas naturales de agua dulce no contaminados, la concentración de fondo típica de HgT en el agua son muy bajas, y oscila entre 1 – 5 ng L<sup>-1</sup> (Appleton et al., 1999; Hines et al., 2004). En parte, las bajas concentraciones de HgT se debe a la rápida acumulación del Hg en los organismos acuáticos. El rango de concentración típica de MeHg en agua superficial natural sin filtrar oscila entre 0.02 – 0.1 ng/L (Bloom, 1989).

Los sistemas acuáticos impactados por la minería del oro suelen presentar concentraciones más altas. Pfeiffer et al. (1989) evaluaron los contenidos de Hg en agua en un área de minería del oro en Rondonia, Brasil, y registraron concentraciones de 8.6 µg L<sup>-1</sup>. Incluso puede alcanzar concentraciones dramáticas en agua filtrada (45 µm), como la registrada en el río Aguasan, Filipinas, 2906 µg L<sup>-1</sup>, que resulta muy superior a las concentraciones documentadas para cualquier otra área impactada por la ASGM en todo el mundo (Appleton et al., 1999). Los autores sugieren que las altas concentraciones de Hg en agua filtrada reflejan una combinación de formas químicas de Hg disueltos, junto a Hg-orgánico y complejos cianicos. Así mismo, se ha informado que las concentraciones de Hg en el agua de poro suelen ser significativamente más altos que los niveles en la columna de agua suprayacente (Wang et al., 2012; Yan et al., 2008). En este orden, Wang et al., (2012) estimaron que el flujo difusivo promedio del sedimento al agua es de 1642 y 36 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para HgT y MeHg.

En lagos hipereutrófico, Taihu-China (Wang et al., 2012), y en otros lagos pocos profundos no contaminados con Hg, como los lagos Levasjön, Suecia (Hines et al., 2004) y Spring Lake, EE.UU. (Regnell et al., 1997), las concentraciones de MeHg son de 0.14, 0.12, 0.04-0.5 ng/L, respectivamente. Mientras que en lagos contaminados las concentraciones de MeHg reportadas han sido de 0.11 – 10 ng/L para el lago Baihu, China (Yan et al., 2008) y (0.25 – 1.8) para el lago Wujiangdu y Dongfeng, China (Feng et al., 2009).

Las condiciones aeróbicas y altos niveles de pH, particularmente en aguas poco profundas y con proliferación de algas favorecieron la degradación (desmetilación) del MeHg (Marvin-DiPasquale et al., 2000). El estado trófico de los sistemas lénticos también parece influir en la eficiencia de metilación en sedimentos y niveles de Hg en la columna de agua. Por ejemplo, en sistemas lénticos, como el lago Dianchi, las algas de rápido crecimiento absorbieron el MeHg y consecuentemente contribuyeron a la reducción de la concentración de MeHg por un efecto adsorción y barrido en la columna de agua (Wang et al., 2012).

En aguas superficiales el  $\text{Hg}^{2+}$  es inestable como ión libre y se combina rápidamente con otros constituyentes para formar complejos orgánicos e inorgánicos; por ejemplo,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  (ac) o Hg-fulvato (Morel et al., 1998). Por lo tanto, para referirse a las especies de Hg es más apropiado utilizar la notación Hg(II) y no  $\text{Hg}^{2+}$ . El MeHg, es estable en solución, pero los organismos acuáticos lo acumulan rápidamente. Además, la unión del MeHg con la MO en los sedimentos no es tan fuerte como la unión de los compuestos inorgánicos de Hg. Por ello, el MeHg se removiliza fácilmente de los sedimentos (Veiga & Baker, 2004).

Se ha demostrado que la estabilidad del Hg es una función de factores como el pH y potencial redox ( $E_h$ ). El efecto conjunto de estos factores sobre el Hg se puede interpretar a partir de un diagrama de Pourbaix ( $E_h$ -pH) (Figura 2-3), que genera información razonablemente aproximada de la especiación y complejación del Hg en los sistemas acuáticos. En ambientes oxidantes predominan las especies  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgOH}^+$  y el HgO, mientras que bajo condiciones reductoras predominan especies de Hg y S, como HgS,  $\text{HgS}_2^{2-}$ ,  $\text{HgSH}^+$ ,  $\text{HgOHSH}$  y  $\text{HgClSH}$  (Boszke et al., 2002 y Stapper 2011). Muchas de estas especies pueden encontrarse asociadas con moléculas de ligandos orgánicos e inorgánicos más complejos (Mauro & Guimaraes, 2002).

De acuerdo con el diagrama Pourbaix, el Hg metálico emitido por la ASGM a un sistema acuático con  $E_h$  menor a 0.4 V debe ser estable. Sin embargo, la presencia de ácidos orgánicos solubles cambia esta conclusión (Meech et al., 1998). Adicionalmente, Schnitzer y Kerndorff (1981) demostraron que a un rango de pH de 4 a 9, la solubilidad del Hg aumentaba cuando las concentraciones de ácido fúlvico eran superiores a 20 ppm. Melamed et al (1999) observaron

experimentalmente que la solubilidad del Hg metálico aumenta con la adición de ácido húmico, pero se inhibe por la presencia de iones de calcio.

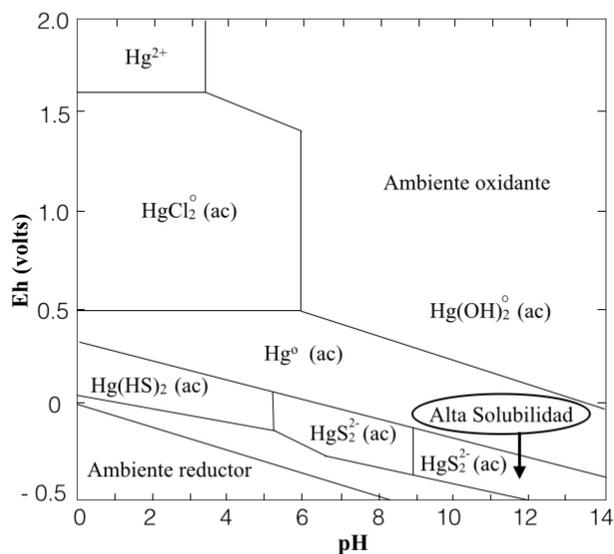


Tabla 2-5. Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para las principales especies de Hg

El incremento de HgT columna de agua generalmente se asocia a un aumento en los contenidos de COD, particularmente, la fracción hidrófoba (Dittman et al 2009). Este cambio puede generar un mayor transporte de Hg (II) hacia otras rutas hidrológicas durante escenarios de máximos flujos. Sin embargo, la capacidad de retención del Hg que tenga el ecosistema es un factor crítico que determina su destino. En general, cuando el Hg metálico es oxidado, se vuelve más soluble y da lugar a la formación de especies o complejos de Hg (II) que son mucho más reactivas. La existencia de estos complejos aceleran los procesos de formación de MeHg en los sistemas acuáticos.

### 2.5.2. Mercurio en los sedimentos

Los sedimentos acuáticos son considerados grandes sumideros del Hg que ingresan a ellos, desde los cuales puede ser re-movilizados y quedar disponibles para la metilación, convirtiéndolos en unas fuentes pasivas de liberación de Hg a otros ecosistemas acuáticos y terrestres. La erosión y lixiviación del Hg desde las áreas circundantes pueden perpetuar el suministro de sustratos para la metilación del Hg en los ecosistemas acuáticos (St. Louis et al, 2004).

St Louis et al. (2004) estudiaron durante 9 años los procesos de metilación en un complejo de humedales de Ontario Canadá, observando que las mayores concentraciones de MeHg se registraron en los primeros 3 años de haber creado e inundado la laguna. Posterior a este tiempo, las altas concentraciones de MeHg comenzaron a disminuir debido a un aumento en las tasas de desmetilación. La mayor parte del MeHg se produce en los primeros 5 cm de los sedimentos superficiales acuáticos porque la materia orgánica lábil fresca se deposita y consume en la capa superficial de los sedimentos, donde la metilación bacteriana es más alta (Gilmour et al, 2018).

En sistemas lénticos, como el lago Puruzinho, amazonia brasileña, las mayores concentraciones de MO y menores tasas de re-movilización de HgT se presentan en la zona central y más profunda del reservorio (Almeida et al., 2014). Observaron que la removilización del Hg en los sedimentos es un proceso que predomina en periodos de verano. La reducción de las emisiones atmosféricas, la metilación, asimilación por la biota y evasión, son factores que contribuyen en la reducción de las concentraciones de Hg en los sedimentos.

Pestana et al., (2000) observaron que cinco años después de abandonarse un estanque de sedimentación con residuos de una mina de oro del sur de Brasil, las concentraciones de HgT permanecen excepcionalmente alta ( $5.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), y que el  $\text{Hg}^0$  permanece relativamente inerte en los sedimentos finos ( $<0.63\mu\text{m}$ ). Los efectos de la minería también han sido observados en varios sistemas acuáticos impactados por la minería del oro. Por ejemplo, en la cuenca del río Madeira, Brasil, los niveles de HgT en dos especies de camarones (*Macrobrachium depressimanum* y *Macrobrachium jelskii*) tuvieron relacionadas con las concentraciones de Hg en agua y sedimentos (Galvão, 2018).

En sedimentos no contaminados las proporciones de MeHg/HgT suelen ser menores al 1.5% (Wang et al., 2012), que es también un claro indicador del bajo potencial de metilación del Hg en los sedimentos. La metilación del Hg está influenciada por múltiples factores, como el *Eh*, pH,  $\text{Hg}^{2+}$ , los  $\text{SO}_4^{2-}$ , la MO, las especies microbianas, entre otras (Ullrich et al., 2001). El TOC actúa como donante primario de electrones y nutriente para las bacterias heterotróficas, por lo tanto, un alto contenido de MO puede mejorar la producción de MeHg en los sedimentos (Gray & Hines, 2009; Macalady et al., 2000). Tanto el pH como el *Eh* (anóxico) son considerados los principales factores que controlan la metilación del Hg. Por ejemplo, Miskimmin et al., (1992)

utilizando técnicas radioisotópicas observaron un aumento en la tasa de metilación cuando el pH se redujo de 7.0 a 5.0, tanto en altos como en bajos contenidos de COD (500–2600  $\mu\text{M}$ ). Lo anterior implica que la metilación del Hg se inhibirá bajo condiciones de altos valores de pH. Este mismo autor encontró que el aumento de las concentraciones de COD resultó en la disminución de las tasas específicas de metilación neta de Hg, posiblemente resultado de la complejación del Hg inorgánico con el COD.

En el suelo aeróbico y eutrófico de los everglades, tanto la tasa neta de metilación de Hg como la concentración de MeHg fueron bajas a pesar de las altas tasas de metilación y desmetilación (Vaithyanathan et al., 1996), lo que indica que el entorno óxico es favorable a la desmetilación de MeHg en lugar de la metilación de IHg. Por lo tanto, un pH alto en el agua del lago (8.5–9.8) y agua de poro (7.4–8.7) inducida por hipereutrofización y un ambiente óxico (Eh: 140–210 mV) deberían ser los factores limitantes más importantes para la metilación de Hg.

### **2.5.3. Mercurio en las macrófitas acuáticas**

Las plantas acuáticas tienen la capacidad de acumular metales pesados como el Hg. La probabilidad de acumular Hg es mayor en las macrófitas acuáticas que en las plantas terrestres (Lacerda y Salomons, 1998). La acumulación del Hg provoca la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS, siglas en inglés) que puede afectar la función metabólica de las macrófitas (Ansari et al., 2020). Sin embargo, los efectos son específicos de cada especie, y se asocia a la tendencia del Hg a ser acumulado en las raíces y a los niveles de Hg disponible en el medio (Mahbub et al., 2017). Entre las afectaciones más comunes están: la inhibición de la fotosíntesis, raíces y plántulas atrofiadas que pueden provocar la reducción del rendimiento de las macrófitas, la respiración y desintegración celular e incluso la muerte de la planta (Zhang et al., 2017); además, la acumulación de Hg en las raíces pueden inhibir la absorción de otros elementos, como el potasio (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Algunas plantas tienen alta capacidad tolerante a los metales pesados debido a la presencia de antocianinas, tioles y antioxidantes (Leão et al., 2014). Varios factores ambientales, entre ellos: la temperatura, el pH, la radiación solar y la salinidad también influyen en el crecimiento y el rendimiento fisiológico de las plantas acuáticas (Ansari & Khan, 2011).

Algunas plantas, particularmente las C3 y C4 también tienen la capacidad de absorber vapor de Hg, lo cual puede considerarse importante en las áreas de ASGM. Fernández-Martínez et al., (2015) evaluaron la acumulación y especiación del Hg en plantas y suelos de antiguas minas de cinabrio, y mostraron que la absorción de Hg del aire a través de la biomasa aérea de las plantas era mayor (4.2–11.17% del HgT) que la absorbida por el sistema radicular (2.7–8.7%). En áreas de ASGM, el conocimiento de la capacidad de acumulación de Hg por parte de las macrófitas es de gran utilidad para la seguridad alimentaria (plantas comestibles) y para determinar su uso potencial con fines de fito-remediación en ecosistemas contaminados. En cuanto a la capacidad remediadora de la planta, varios estudios documentan la absorción de Hg en áreas mineras (Marrugo-Negrete et al., 2010; Lusilao, 2012; Olivero-Verbel et al., 2015; Pestana et al., 2019).

Marrugo-Negrete et al., (2010), estudiaron durante el 2006-2007 la distribución del HgT en la macrófita *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) presente en la ciénaga de Ayapel de Colombia, encontrando que las concentraciones de HgT en las hojas oscilaron entre 0.159 – 0.536  $\mu\text{g g}^{-1}$  ps y en las raíces entre 0.289 – 0.982  $\mu\text{g g}^{-1}$  ps. Así mismo, se registrando las mayores concentraciones de HgT durante la época de sequía. En el reservorio Samuel de Brasil, las concentraciones promedio de HgT y MeHg en las raíces de las macrófitas (*Eichhornia crassipes* y *Oryza sp.*) estudiadas fueron de 3.45 y 2.79  $\text{ng g}^{-1}$  ps, respectivamente.

Las concentraciones de Hg en las macrófitas acuáticas varían según los hábitas. Básicamente, las raíces pueden evitar la absorción de Hg desde el suelo o sedimentos. Las especies flotantes y sumergidas pueden absorber el Hg de la columna de agua a través de las hojas y brotes (Kelly 1988). Martinelli et al., (1988) observaron que las macrófitas flotantes colectadas en un lago marginal en la cuenca del río Madeira presentaban niveles de HgT hasta tres órdenes de magnitud más altas que las especies emergentes. En el embalse de Tucuruí, también se encontró un mayor contenido de HgT en las especies flotantes y sumergidas en comparación con las especies emergentes (Aula et al., 1994).

En los ambientes acuáticos tropicales, las macrófitas producen una gran cantidad de biomasa, y pueden ser una fuente importante de alimentos para los organismos acuáticos (p.ej. peces). Así mismo, la densidad de las macrófitas puede controlar la calidad del agua, modificar el estado trófico de los ecosistemas, y servir de hábitat para muchos organismos acuáticos y refugio de

depredadores (Melack & Forsberg, 2001; Leite et al., 2002). Igualmente, se ha demostrado que la composición de las macrófitas crea condiciones favorables para la actividad microbiana anaeróbica, y consecuentemente promueve la producción de MeHg en los sedimentos (Olsen 2018). Estos autores agregan que las concentraciones promedio de MeHg fueron mayores en el agua de poro de las áreas con vegetación ( $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que en los sitios sin vegetación ( $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Además, los flujos de MeHg en los sedimentos con macrófitas hasta el agua suprayacente fueron significativamente mayores ( $0.1\text{--}0.6 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) en comparación con el sedimento sin macrófitas ( $0.02\text{--}0.2 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).

Las raíces de las macrófitas también proporcionan eficientes microambientes de acumulación de MeHg. Pestana et al., (2019) observaron un mayor %MeHg/HgT en las raíces de las macrófitas acuáticas (hasta 12%) comparado con otros tejidos, y los %MeHg obtenidos en el material particulado en suspensión (5.1% MeHg) y sedimentos (1.5% MeHg) del reservorio Samuel, Brasil. En la llanura aluvial del río Beni (Amazonía Boliviana) se evidenció que el perifiton asociado a las macrófitas fue la principal fuente de alimento para los microinvertebrados (Molina et al., 2010). De igual forma, el perifiton asociado al sistema radicular ha exhibido una gran habilidad para producir MeHg (Guimarães et al., 2006). Lo anterior ha sugerido un nicho para nuevos trabajos de investigación tendientes a ampliar la comprensión global del ciclo del Hg en sistemas acuáticos tropicales.

#### **2.5.4. Mercurio en peces**

En los sistemas acuáticos, la biota, particularmente los peces, son los principales indicadores de la biodisponibilidad del Hg (p. ej. MeHg) y ruta de transferencia más importante de Hg desde un entorno contaminado a los seres humanos. Especialmente, en hábitats sensibles al Hg (lagos, reservorios, represas), donde las condiciones físicas y químicas del sistema acuático facilitan la metilación e incorporación del MeHg en la red trófica. La incorporación trófica ocurre casi exclusivamente por la dieta, iniciando por los productores primarios y alcanzando los mayores niveles en los peces, particularmente piscívoros (Azevedo et al. 2018).

La bio-acumulación se debe al largo tiempo de residencia del MeHg en los órganos de la fauna. La fuerte afinidad por los grupos sulfhidrilo de los aminoácidos y sus propiedades lipofílicas permiten al MeHg una rápida acumulación en los tejidos musculares y grasos, y una

metabolización y excreción más lenta que la presentada por los compuestos inorgánicos (Lacerda y Salomons, 1998). Como resultado global, la concentración neta del MeHg en los tejidos de los peces incrementa a lo largo del tiempo (Armstrong, 1979), acumulándose en mayor magnitud en los peces más grandes y viejos (Anual et al., 2018).

Los procesos de bio-acumulación y transferencia trófica del Hg son muy dinámicos e involucran números factores biológicos y ambientales, tales como, el nivel trófico, el tipo de presas disponibles en su hábitat, el género, la biometría del pescado (longitud y/o peso corporal), el tipo de ecosistema acuático, la biodisponibilidad del Hg, los niveles en el agua, pH, temperatura, salinidad, contenido húmico en el sedimento (Moore y Ramamoorthy 1984, Pastor et al. 2004, Dural et al., 2007; Naeem et al., 2011; Bastos et al., 2016).

Las concentraciones de Hg, tanto en los peces herbívoros pequeños y de vida corta como en los carnívoros grandes capturados en sitios de agua dulce no contaminados, suelen ser menores a las registradas en sitios contaminados. En los peces herbívoros pequeños de los sitios no contaminados se estima que las concentraciones de HgT están en el orden de  $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$  pf, mientras que en los carnívoros grandes en  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  pf (Lacerda y Salomons, 1998; Xu et al., 2018). En peces, el MeHg normalmente representa el 90% del HgT, el resto corresponde a Hg inorgánico (Bloom, 1992; Lino et al., 2018). Aunque los factores que rigen la incorporación de MeHg en la biota de los reservorios de agua son similares en los ríos y lagos (Driscoll et al., 2013). Los peces de sistemas con características lenticas, por ejemplo, ríos de llanuras aluviales, lagos, reservorios de agua, suelen presentar mayores concentraciones de Hg en comparación con los sistemas lóticos (ríos) (Forsberg et al., 1994; Marrugo-Negrete et al., 2013). Estos sistemas presentan características biogeoquímicas particulares, como altos contenidos de MO oxidable, nutrientes, bajos pH y conductividad que favorecen la metilación del Hg. Por tanto, los contenidos de Hg en peces son principalmente controlados por la capacidad de metilación del sistema acuático y no por la magnitud de las entradas de Hg a un reservorio o río (Lacerda y Salomons, 1998; Palermo et al., 2004).

La importancia de los efectos toxicológicos por la transferencia del Hg a humanos, ha resultado en un creciente número de investigaciones sobre los contenidos de Hg en pescados, especialmente en regiones impactadas por la minería del oro donde muchas poblaciones

humanas han presentado síntomas de intoxicación por Hg. Bose-O'Reilly et al., (2010) reportaron altos niveles de Hg en sangre, cabello y síntomas de intoxicación por Hg (ataxia, temblor, disdiadococinesia), en personas consumidoras frecuentes de pescados contaminados (promedio:  $0.21 \pm 0.36 \mu\text{g g}^{-1}$  HgT y máximo:  $1.83 \mu\text{g g}^{-1}$  HgT) capturados en pozos abiertos inundados y contaminados por la minería del oro en Galangan, Indonesia.

De las regiones tropicales, la mayoría de las investigaciones se concentran en la amazonia brasileña, una región con abundante riqueza faunística, más de 1300 especies diferentes de peces, pero con fuertes impactos producto de la minería del oro (Palermo et al., 2004; Bastos et al., 2016., Viera et al. 2018). Baston et al. (2006) compararon los niveles de Hg registrados en peces y sedimentos del río Madeira durante y después de la fiebre del oro, señalando que 15-20 años después de la fiebre del oro los contenidos de Hg en peces se mantuvieron constante debido a fenómenos de removilización del Hg de los sedimentos.

En Colombia, la mayor parte de investigaciones se concentran en los sistemas acuáticos de la región de Bolívar, un área geográfica fuertemente impactadas por la minería del oro del norte de Antioquia y sur de Bolívar (Marrugo-Negrete et al., 2008b; Marrugo-Negrete et al., 2010; Olivero-Verbel et al., 2011; Olivero-Verbel et al., 2015). Independiente de la región y de la magnitud del Hg liberado al ambiente, la distribución del Hg según el hábito alimenticio de los peces, siempre se han obtenidos concentraciones de Hg más altas en las especies carnívoras en comparación con las especies no carnívoras, sugiriendo un efecto de bio-magnificación del Hg en las especies acticas (Álvarez et al. 2012; Olivero-Verbel et al. 2015).

Marrugo-Negrete et al., (2008), estudiaron los niveles de Hg en 237 especímenes de pescados observando que el 13.5% de los especímenes superaron las concentraciones de referencia,  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  de HgT, establecida por la OMS para proteger la vida humana. En el río San Juan, una importante fuente hídrica del Departamento del Chocó, afectada por la minería del oro desde tiempos coloniales, 1916, la concentración máxima de Hg registrada en los peces carnívoros fue  $1.26 \mu\text{g g}^{-1}$  pf (Codechoco, 1991 en Lacerda y Salomons, 1998). Mientras que las concentraciones de Hg en 16 especies (228 peces) recolectados a lo largo del río Atrato-Colombia, que cuenta con fuerte presencia de minería del oro en toda su cuenca, mostraron concentraciones de Hg en el rango promedio  $0.06$  a  $2.01 \mu\text{g g}^{-1}$  pf (Palacios-Torres et al., 2018).

En Colombia, se han reportado contenidos de Hg en peces, en 15 de los 32 departamentos que conforman el país (de Paula Gutiérrez et al., 2020). En términos generales, los estudios realizados, particularmente en ecosistemas acuáticos impactados por la ASGM de Colombia, sugieren que las especies acticas más estudiadas y con contenidos de Hg superiores al valor de referencia ( $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) de la OMS son: *Agenciosos caucanas*, *P. magdalenita*, *C. kraussii*, *C. magdalenae*, y *T. magdalenae*, *Pseudopimelodus schultzi*, *Ageneiosus pardalis*, *Sternopygus aequilabiatus*, *Rhamdia quelen*, *Hoplias malabaricus* (Olivero-Verbel et al., 2015, Marrugo-Negrete et al., 2018; Palacios-Torres et al., 2018). En el Departamento del Chocó, las concentraciones promedio más alta de HgT fueron registradas en la *P. schultzi* ( $2.01 \mu\text{g g}^{-1}$  pf), *A. pardalis* ( $0.95 \mu\text{g g}^{-1}$  pf), *S. aequilabiatus* ( $0.87 \mu\text{g g}^{-1}$  pf) y la *H. malabaricus* ( $0.62 \mu\text{g g}^{-1}$  pf) (Palacios Torres et al., 2018).

## 2.6. Toxicología del mercurio

Actualmente, el Hg es considerado un elemento metálico no esencial, sobre el cual se desconoce la función bioquímica o fisiológica de sus diferentes formas químicas en los organismos vivos (Clarkson et al., 2002). Por el contrario, es altamente tóxico para los organismos vivos, incluso, a bajos niveles de exposición (Tchounwou et al., 2003; Clarkson et al., 2006). Los efectos tóxicos del Hg depende de la forma química de exposición (Tabla 2-5). Debido a su alto grado de toxicidad, las diferentes formas químicas del Hg han sido incluidas en todas las listas de contaminantes prioritarios.

Tabla 2-6. Diferentes formas químicas del mercurio en el ambiente (Kumari et al., 2020)

Formas de mercurio	Propiedades químicas y biológicas
Mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ )	Comparativamente menos reactivo y menos tóxico en el ambiente, pero altamente tóxico cuando se inhala en forma de vapor
Mercurio mercurico ( $\text{Hg}^{2+}$ )	Tóxico pero no puede atravesar la membrana biológica
Mercurio mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ )	Menos tóxico e insoluble en forma de cloruro
Organomercuriales ( $\text{RHg}^+$ )	Muy tóxico, específicamente el metilmercurio, fácilmente transportable a través de membranas biológicas, se somete a biomagnificación
Diorganomercurial ( $\text{R}_2\text{Hg}$ )	Menos tóxico, cambios a $\text{RHg}^+$ en medio ácido
Sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ )	Altamente insoluble y no tóxico

La toxicidad del Hg se evidenció por primera vez en 1956, durante la más importante epidemia de intoxicación por MeHg (enfermedad de Minamata) registrado en la bahía de Minamata, Japón, y posteriormente, en 1971, en una zona rural de Irak. En el caso de Minamata, una planta

de cloruro de vinilo y acetaldehído descargó grandes cantidades de Hg entre los años 1953-1960, parte del cual era metilado en las aguas de la bahía. El MeHg generado de esta forma, era asimilado rápidamente por el fitoplancton y posteriormente incorporado en altas concentraciones a la red trófica, y finalmente consumido por la población local, cuya principal fuente de alimentación eran los pescados de la bahía. Este hecho ocasionó la intoxicación de un poco más de 2 millones de personas, y más de 900 muertes (Daher, 1999; McCurry, 2006).

Desde entonces, se ha determinado que la principal fuente de exposición humana al MeHg es el consumo de pescado. La toxicidad del MeHg se debe a sus propiedades lipofílicas, y en especial, a la fuerte capacidad para unirse a los grupos tiol (-SH) y selenol (-SeH) de las proteínas (Rabenstein et al, 1978; Golet & Haines, 2001), que le permite ingresar a las células endoteliales de la barrera sanguínea del cerebro como un complejo de L-cisteína (Crichton, 2019). De esta forma, el MeHg<sup>+</sup> libre sólo se puede encontrar en presencia de altas concentraciones de HCl (es decir, en el estómago de los vertebrados) (Rabenstein et al, 1978). En otras partes del tracto digestivo, dentro de las células y los fluidos corporales (plasma y fluidos intersticiales, linfáticos y cerebrospinales), la mayor parte del MeHg<sup>+</sup> está unido a -SH de baja masa molecular (p.ej., cisteína-Cys o glutatión reducido-GSH) o a grupos de alto peso molecular -SH o -SeH que se encuentran en las proteínas (Nogara et al., 2019). Los complejos de L-cisteína-MeHg son distribuidos en todos los tejidos y tratados como aminoácidos neutros del tipo L (Sakamoto et al., 2018). La capacidad del tracto digestivo para absorber MeHg es superior al 90% de la cantidad ingerida (Sakamoto et al., 2018).

El MeHg también presenta una alta afinidad con el Se, incluso, un millón de veces mayor a la que presentada con el S (Crichton, 2019), lo cual afecta irreversiblemente la síntesis y actividades de las selenoenzimas (p.ej. glutatión peroxidasa, tio-redoxina reductasa y tio-redoxina glutatión reductasa) indispensables para prevenir y revertir el daño oxidativo en el cerebro y tejidos neuroendocrinos (Ralston and Raymond, 2010). En general, el MeHg en los humanos puede causar una amplia variedad de efectos tóxicos, siendo el sistema nervioso el principal tejido diana. Los efectos incluyen: *ataxia, endurecimiento de manos y pies, debilitamiento muscular, disminución del campo de visión y de la audición*. En personas adultas afecta la corteza cerebral, particularmente el cerebelo y vías sensoriales. En neonatos los efectos tóxicos son mayores, ocasionando además, parálisis cerebral y/o retraso del desarrollo (Clarkson

et al., 2006). En casos de intoxicación crónica ocurre la destrucción de las células neuronales, y los efectos anteriores suelen ser irreversibles.

Respecto el  $\text{Hg}^0$ , éste puede ingresar al cuerpo humano por absorción dérmica, ingestión, y/o inhalación. La absorción dérmica del  $\text{Hg}^0$  se considera insignificante, y la absorción gastrointestinal (ingestión) una ruta de exposición menor (inferior al 0.01%). Así que, la principal vía de exposición al  $\text{Hg}^0$  es por inhalación. Se estima que el 80% del  $\text{Hg}^0$  se absorbe a través de los pulmones, y luego puede difundirse en el torrente sanguíneo hasta diferentes partes del cuerpo como las barreras sangre-placenta (Klaassen et al., 2008). Incluso, puede pasar a través de la barrera hemato-encefálica al sistema nervioso, donde se oxida (vía hidrógeno peroxidasa–catalasa, presente en la mayoría de tejidos) a  $\text{Hg}^{2+}$  (Henriksson y Tjälve, 1998, Clarkson et al., 2006). De hecho, la distribución del  $\text{Hg}^0$  absorbido está principalmente controlada por la oxidación a  $\text{Hg}^{+2}$ , ya que éste tiene una movilidad mucho más reducida (Clarkson, 2002). La exposición aguda al  $\text{Hg}^0$  puede ocasionar trastornos de los movimientos y daño pulmonar, mientras que la exposición crónica afecta sistema nervioso central, causando síntomas como temblores, gingivitis y eretismo (Klaassen et al., 2008). Por otra parte, la ingestión de compuestos mercurícos, por ejemplo, el  $\text{HgCl}_2$ , puede ocasionar gastroenteritis ulcerosa y necrosis tubular aguda, provocando la muerte por ausencia de micción, en caso de no realizarse diálisis.

En organismos acuáticos, los impactos del Hg son también importantes. Reduce el crecimiento algal, la supervivencia de larvas de anfibios. A pesar que los niveles de Hg en agua dulce se han considerado con frecuencia bajos (en el rango de ng/L), han logrado observarse cambios en el patrón de expresión génica de los organismos acuáticos como la *Chlamydomonas reinhardtii* y *Elodea nutalli* (Beauvais-Flück et al., 2017; Beauvais-Flück et al., 2018). En peces, aves y mamíferos el estrés oxidativo provocado por el MeHg puede suprimir el desarrollo gonadal e inhibir la producción de hormonas sexuales y su éxito reproductivo, así como cambios conductuales y neuroquímicos (Scheuhammer et al., 2007). La acumulación de MeHg en peces pone en riesgo de intoxicación a toda la fauna silvestre (p.ej. aves, mamíferos) y humana que los consumen, particularmente en áreas de ASGM. En estos organismos, la toxicidad del Hg está influenciada por múltiples factores, p.ej. la forma química del metal en el agua, la presencia de otros metales y/o tóxicos, factores que incluyen en la fisiología del organismo (pH,

temperatura, oxígeno disuelto, luz, salinidad), y la condición del organismo (sexo, edad, tamaño, adaptación al metal, inanición) (Förstner & Wittmann, 1983; Naggar et al., 2018).

## **2.7. Evaluación de la contaminación por metales en sedimentos**

Los sedimentos y suelos son materiales geológicos con propiedades físicas y químicas variables que les permiten actuar como sumideros y fuentes de contaminación de los ambientes acuáticos, representando un riesgo para los seres humanos y los sistemas ecológicos (Shi et al., 2005). Estos materiales geológicos pueden ser utilizados como registros o indicadores de contaminación por metales, mediante la definición del grado de enriquecimiento tanto natural, como antrópicos (Salazar, 2013). Además, permiten transmitir los resultados de manera simple y fácil comprensión a un público no experto.

Varios índices han sido propuestos para evaluar cuantitativamente el grado de contaminación por metales en sedimentos y/o suelos. Entre los más utilizados se encuentran el Índice de *Geo-acumulación*, *Factor de Enriquecimiento*, y el *Factor de Contaminación* (Muller, 1979; Salomons & Förstner, 1984). Estos índices permiten comparar las concentraciones de metales en sedimentos o suelos contra la concentración en materiales geoquímicos de referencias, permitiendo clasificar los suelos y/o sedimento en contaminados o no contaminados, por lo cual, son ampliamente utilizados en los programas de evaluación, seguimiento y gestión de la contaminación por metales.

El *Índice de Geo-acumulación* ( $I_{geo}$ ), propuesto por Muller, (1979), es uno de los métodos más utilizados para estimar el enriquecimiento por metales en sedimentos acuáticos, particularmente aquellos impactados por la ASGM (Pathak et al., 2013; Salazar et al., 2013; Vallejo et al., 2016). Este método clasifica el grado de contaminación en término de siete valores numéricos, así: *no contaminado*, *no contaminado a moderadamente contaminado*, *moderadamente contaminado*, *moderadamente a fuertemente contaminado*, *fuertemente contaminado*, *fuertemente a muy fuertemente contaminado*, *muy fuertemente contaminado* Muller, (1979).

Otro método utilizado para la estimación de impactos antropogénicos en los sedimentos es el *Factor de Enriquecimiento* ( $EF$ ), definido por Gresens (1967), relaciona de la concentración de

un metal con respecto a la concentración del metal en el fondo local, regional o mundial. Además, este parámetro tiene otro enfoque que consiste en calcular el *Factor de Enriquecimiento Normalizado*, *EF*, a partir de un elemento normalizador, o de referencia, que usualmente es el Al o el Fe, quienes suelen tener concentraciones relativamente altas, consistentes y uniformes en las muestras de suelos (Pathak et al., 2013). En términos generales, este enfoque reduce la variabilidad de los metales que puedan estar asociadas a la variación de la proporción lodo/arena, la cual resulta útil para trazar las tendencias geoquímicas a través de grandes áreas geográficas que puedan presentar variaciones sustanciales en el lodo (p. ej. rico en arcillas) a la relación de arena (Abrahim & Parker, 2008).

Además de los anteriores, también se utiliza el método denominado *Grado de Contaminación* (*C<sub>d</sub>*), propuesto por (Hakanson, 1980), como un indicador del grado de contaminación general de los sedimentos superficiales. Se aplica a partir del análisis de siete metales pesados específicos (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn) y un contaminante orgánico. Este método se fundamenta en el cálculo de un factor de contaminación para cada contaminante, pero requiere que el menos cinco muestras de sedimentos superficiales sean promediadas para producir una concentración media que luego es comparada contra un nivel de referencia; por tanto, el grado de contaminación corresponde a la suma de los factores de contaminación de los ocho contaminantes indicado por (Hakanson, 1980). Las restricciones que presenta el método de cálculo anterior en cuanto a limitar el análisis sólo a los metales específicos fue abordada por (Abrahim & Parker, 2008), quienes propusieron un método de cálculo modificado para definir el *Grado de Contaminación* (*mC<sub>d</sub>*), permitiendo el análisis a partir de tres muestras de sedimentos superficiales impactados, y en un mayor número de metales sin límite superior. Al igual que en Muller (1979), este método establecen 7 grados de contaminación.

### **2.7.1. Estimación del nivel de fondo geoquímico**

La evaluación del grado de contaminación por metales en cualquier material geoquímico requiere la determinación de un valor de referencia para cada metal evaluado. Este valor ayuda a dilucidar las áreas con contaminación potencial, pero no necesariamente demuestra el riesgo (Green et al., 2019). La elección de un valor de referencia apropiado es aún objeto de constantes discusiones, no obstante, se han considerados dos métodos para establecer un valor de referencia:

**a)** determinando un *valor de referencia local* a partir del análisis de sedimentos (superficiales o núcleos) no perturbados por actividades antropogénicas y que además presenten características geológicas (p.ej. tamaño de grano, mineralogía, contenidos orgánicos) similares a los sedimentos objeto de estudio. Este método proporciona el mejor enfoque para obtener valores de referencias realistas. No obstante, cuando las muestras de núcleos no son disponibles, o la contaminación está extendida en los sedimentos más profundos, se puede utilizar datos de la corteza terrestre con fines de referencia global (Abraham & Parker, 2008).

**b)** adoptar como referencia el valor *promedio de la corteza terrestre*. Varios autores han estimado la concentración promedio de HgT en la Corteza Continental Superior (sigla en inglés: UCC),  $0.056 \mu\text{g g}^{-1}$  (Wedepohl, 1995) y  $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$  (Rudnick & Gao, 2014). El uso de este enfoque presenta el inconveniente de ignorar la variabilidad geoquímica natural, y por tanto, puede reconocer falsas anomalías o desconocer concentraciones geoquímicas por encima del fondo local prístino (Abraham & Parker, 2008). Empero, este método resulta apropiado, particularmente cuando existen evidencias de contaminación local o regional generalizada (p.ej. por aportes de Hg atmosféricos) que dificulte la selección de un fondo adecuado (Green & Thies, 2019).

Por otra parte, los análisis de materiales geoquímicos (suelo, sedimentos) permiten determinar si las concentraciones de un contaminante se encuentran por encima del nivel de fondo “natural” o “normal”. A su vez, permiten predecir si el contaminante de interés presente en cualquier compartimento geoquímico es o puede llegar a ser biodisponible para cualquier receptor biológico. En todo caso, los receptores biológicos en contacto con el medio contaminado actúan como indicadores y evidencia directa de que los contaminantes (p. ej. Hg) en cualquier material geológico, agua y el aire se ha vuelto disponible y está siendo acumulado por los organismo.

La posibilidad de que un receptor quede o esté expuesto a una sustancia peligrosa representa un riesgo (Figura 2-6). La verificación de este riesgo es particularmente importante al momento de decidirse las acciones que los reguladores deben seguir en el corto, mediano y largo plazo. En este sentido, la determinación de ausencia de riesgo potencial en un área objetivo indica que los programas de manejo y/o contención a largo plazo serán el tipo de medidas más apropiadas. En

el caso contrario, es decir, cuando se comprueba la existencia de bio-acumulación en receptores, las acciones de control y remediación a corto plazo serán prioritarias.

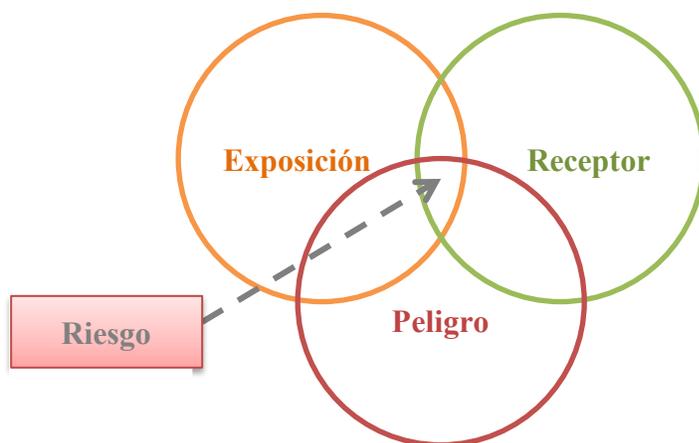


Figura 2-6. Evaluación del riesgo (Veiga & Baker, 2004).

Por lo anterior, la exposición al riesgo es un factor importante que deben ser considerados cuando se selecciona un área que será objeto de evaluaciones ambientales y/o de salud. En este orden, dependiendo del propósito de la evaluación, se han aplicado varias metodologías de muestreo para materiales biogeoquímicos (Tabla 2-7); dependiendo del propósito de bio-monitoreo, una metodología o procedimiento puede ser más práctico que otro.

De acuerdo con Veiga & Baker (2004), la selección de un área para evaluación ambiental y/o en salud no demanda procesos complejos, sólo basta una visita preliminar a campo para observar los siguientes aspectos: *¿Número de mineros existentes o que existieron?, ¿Cómo se utilizó, se utiliza o libera el Hg?, ¿Cuál ha sido la producción de oro en el área y cuánto Hg se ha liberado?, ¿Cuáles son las principales características ambientales (p. ej. MO, pH, CE, etc.)?, ¿Cuáles es el potencial de movilidad del Hg?, ¿hay biota residente?, ¿Cuáles son los riesgos?*

Tabla 2-7. Principales propósitos y procedimientos seguidos durante la evaluación ambiental y de salud por mercurio en áreas de ASGM

Propósito	Material a ser muestreado	Técnica	Referencia
Estimar la importancia del Hg liberado por la ASGM en una región	Hg utilizado y Hg perdido en amalgamación, relaves, etc.	Estimación de la relación $Hg_{perdido}:Au_{producido}$ por balance de Hg en operaciones de ASGM	MME & UPME, (2014)
Identificar hotspots ambientales y mineros para aplicar procedimientos de	Sedimentos y suelos superficiales y/o de fondo	Análisis de Hg o inspección visual.	Bose-O'Reilly et al., (2010)

remediación			
Predecir el transporte de Hg asociado a finos	Sedimentos y suelo	Tamizado y centrifugación para fracción <37 µm	Donkor et al. (2006)
Determinar la estabilidad o biodisponibilidad del Hg en sedimentos o suelo, para explicar el por qué el Hg es biodisponible o no	Sedimentos o suelo	Extracción secuencial o selectiva, o estudios mineralógicos.	Pestana et al., (2010)
Obtener evidencia de biodisponibilidad y presencia en biota acuática para evaluación en salud y/o control de biodisponibilidad.	Hg en pescado, preferiblemente carnívoro	HgT y/o MeHg	Donkor et al. (2006) Bose-O'Reilly et al., (2010) Lino et al., (2018)
	Phytoplankton, Zooplankton, Invertebrados, gusanos, caracoles	HgT y/o MeHg; bioensayos	Mosquera-Medina (2016) Galvão et al., (2018) Long et al., (2018)
	<b>Macrófitas</b>	HgT y MeHg	Bose-O'Reilly et al., (2010)
Evaluar la biodisponibilidad del MeHg y la exposición por ingesta de pescado para mitigar problemas de salud	Cabello humano	HgT y/o MeHg	Donkor et al. (2006) Bose-O'Reilly et al., (2010) Salazar-Camacho et al., (2017) Gutiérrez-Mosquera et al., (2018)
Determinar exposición a corto plazo a vapores de Hg.	Orina humana	HgT	Bose-O'Reilly et al., (2010) Gutiérrez-Mosquera et al., (2018)
Determinar exposición a largo plazo al vapor de Hg o ingesta de MeHg.	Sangre humana	HgT	Bose-O'Reilly et al., (2010) Gutiérrez-Mosquera et al., (2018)

Adaptado de Veiga & Baker (2004).

Considerando que los sedimentos son acumuladores de Hg a lo largo del tiempo, se evidencia un nicho de trabajo poco documentado en el que se evaluó el efecto del tiempo de abandono en la biodisponibilidad del Hg, particularmente en los propios sitios de ASGM, razón por la cual, en esta investigación se aportan datos que ayudan a ampliar la comprensión de la dinámica del Hg en regiones tropicales mineras.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Área de estudio

El presente estudio se realizó en los reservorios de agua generados y abandonados por la minería del oro en los municipios de Tadó, Unión Panamericana, Condoto y Nóvita, del Distrito Minero del San Juan, Chocó, Figura 3-1 y 3-2. Este distrito está ubicado en el Centro-Oriente del Departamento del Chocó-Colombia, entre las cuencas del río San Juan y Atrato ( $4^{\circ}57'N$   $76^{\circ}41'O$ ). Unión Panamericana se ubica en la cuenca del río Atrato, tercer río más importante de Colombia, fuertemente impactado por la ASGM; Tadó se ubica en la cuenca del río San Juan, principal afluente de la vertiente del océano Pacífico; Nóvita y Condoto se ubican en las subcuencas de los ríos Tamaná y Condoto, respectivamente, y tributan al río San Juan. Este distrito minero cuenta con una extensión territorial de  $8619 \text{ km}^2$ , aproximadamente.

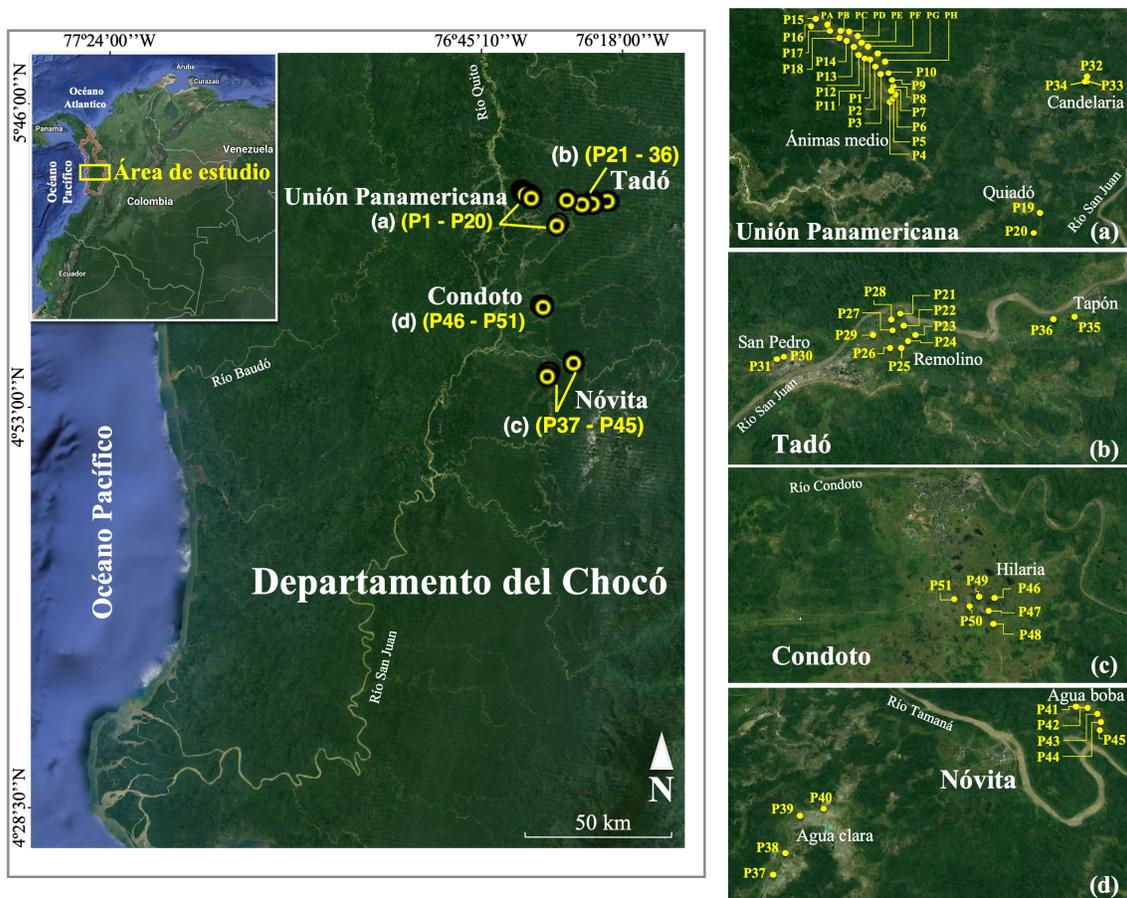


Figura 3-1. Localización del área de estudio



**Poza 1.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°17'19,5"; W: 76°40'2,3"



**Poza 2.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°17'17"; W: 76°40'1,4"



**Poza 3.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°17'11,9"; W: 76°40'0,5"



**Poza 4.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°16'52,8"; W: 76°39'50,0"



**Poza 5.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°16'52,15"; W: 76°39'52,81"



**Poza 6.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°17'46,9"; W: 76°39'49,5"



**Poza 7.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°17'0,8"; W: 76°39'45"



**Poza 8.** Unión Panamericana, Ánimas medio  
Coordenadas: N: 05°17'0,8"; W: 76°39'51,3"



**Poza 9.** Unión Panamericana (Sector Pandales).  
Coordenadas: N: 05°17'1,7"; W: 76°39'50,7"



**Poza 10.** Unión Panamericana, Ánimas medio.  
Coordenadas: N: 05°17'1,7"; W: 76°39'50,7"



**Poza 11.** Unión Panamericana, Ánimas medio.  
Coordenadas: N: 05°17'18"; W: 76°40'33"



**Poza 12.** Unión Panamericana, Ánimas medio.  
Coordenadas: N: 05°17'21"; W: 76°40'30,8"

Figura 3-2. Reservorios de agua abandonados por la minería del oro en el área de estudio. Continúa...



**Poza 13.** Cantón de San Pablo, Ánimas bajo (Flía Aguilar)  
Coordenadas: N: 05°17'29,2"; W: 76°40'31,6"



**Poza 14.** Cantón de San Pablo, Ánimas bajo (Flía Flórez)  
Coordenadas: N: 05°17'51,2"; W: 76°41'00,9"



**Poza 15.** Cantón de San Pablo (cerca al río)  
Coordenadas: N: 05°17'50,8"; W: 76°41'00,1"



**Poza 16.** Cantón de San Pablo (cerca al río)  
Coordenadas: N: 05°17'50,5"; W: 76°41'1,3"



**Poza 17.** Cantón de San Pablo.  
Coordenadas: N: 05°17'45,6"; W: 76°40'57,3"



**Poza 18.** Cantón de San Pablo.  
Coordenadas: N: 05°17'41,2"; W: 76°40'55,3"



**Poza 19.** Unión Panamericana (Quiadó).  
Coordenadas: N: 05°13'57,9"; W: 76°36'46,7"



**Poza 20.** Unión Panamericana (Quiadó).  
Coordenadas: N: 05°13'36,5"; W: 76°36'58,9"



**Poza 21.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'28,4"; W: 76°32'41,3"



**Poza 22.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'20"; W: 76°32'34,9"



**Poza 23.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'11,4"; W: 76°32'34,9"



**Poza 24.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'8,7"; W: 76°32'38,6"

Figura 3-2. Reservorios de agua abandonados por la minería del oro en el área de estudio. Continúa...



**Poza 25.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'4,2"; W: 76°32'41,5"



**Poza 26.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'0,5"; W: 76°32'39,2"



**Poza 27.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'5,4"; W: 76°32'36,4"



**Poza 28.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'23,6"; W: 76°32'47,1"



**Poza 29.** Tadó (sector el Remolino).  
Coordenadas: N: 05°16'13,4"; W: 76°32'59,9"



**Poza 30.** Tadó (San Pedro I).  
Coordenadas: N: 05°16'0,2"; W: 76°33'57,9"



**Poza 31.** Tadó (San Pedro II).  
Coordenadas: N: 05°16'0,2"; W: 76°34'0,3"



**Poza 32.** Unión Panamericana (Candelaria).  
Coordenadas: N: 05°16'37,7"; W: 76°35'45,2"



**Poza 33.** Unión Panamericana (Candelaria).  
Coordenadas: N: 05°16'34,9"; W: 76°35'45,9"



**Poza 34.** Unión Panamericana (Candelaria).  
Coordenadas: N: 05°16'34,9"; W: 76°35'45,9"



**Poza 35.** Tadó (Tapón/Llano).  
Coordenadas: N: 05°16'22"; W: 76°30'50"



**Poza 36.** Tadó (Tapón/Llano).  
Coordenadas: N: 05°16'21,2"; W: 76°31'0,4"

Figura 3-2. Reservorios de agua abandonados por la minería del oro en el área de estudio. Continúa...



**Poza 37.** N6vita (Agua clara).  
Coordenadas: N: 04°56'24,3"; W: 76°38'53,7"



**Poza 38.** N6vita (Agua clara). Latinos 1.  
Coordenadas: N: 04°56'21,5"; W: 76°38'21,7"



**Poza 39.** N6vita (Agua clara). Latinos 2.  
Coordenadas: N: 04°56'41,8"; W: 76°38'17,6"



**Poza 40.** N6vita (Agua Clara).  
Coordenadas: N: 04°56'46,5"; W: 76°38'05,7"



**Poza 41.** N6vita (Agua boba).  
Coordenadas: N: 04°57'55,2"; W: 76°35'21,5"



**Poza 42.** N6vita (Agua boba). J&M  
Coordenadas: N: 04°57'51,9"; W: 76°35'18,4"



**Poza 43.** N6vita (Agua boba).  
Coordenadas: N: 05°57'47,9"; W: 76°35'17,8"



**Poza 44.** N6vita (Agua boba).  
Coordenadas: N: 04°57'45,3"; W: 76°35'19"



**Poza 45.** N6vita (Agua boba).  
Coordenadas: N: 05°57'40,7"; W: 76°35'21,1"



**Poza 46.** Condoto (Hilaria)  
Coordenadas: N: 05°04'28,6"; W: 76°38'41,6"



**Poza 47.** Condoto (Hilaria)  
Coordenadas: N: 05°04'20,07"; W: 76°38'47,2"



**Poza 48.** Condoto (Hilaria)  
Coordenadas: N: 05°04'12,3"; W: 76°38'43,9"

Figura 3-2. Reservorios de agua abandonados por la minería del oro en el área de estudio. Continúa...



**Poza 49.** Condoto (Hilaria).  
Coordenadas: N: 05°04'29,16"; W: 76°38'47,42"



**Poza 50.** Condoto (Hilaria).  
Coordenadas: N: 05°04'26,4"; W: 76°38'52,4"



**Poza 51.** Condoto (Hilaria).  
Coordenadas: N: 05°04'27,5"; W: 76°39'3,4"

Figura 3-2. Reservorios de agua abandonados por la minería del oro en el área de estudio

### 3.2. Clima y vegetación

De acuerdo con la clasificación climática de Caldas-Lang, este distrito minero presenta un clima cálido súper húmedo, caracterizado por altas precipitaciones y elevadas temperaturas (IDEAM, 2016). Los datos meteorológicos del IDEAM, para 29 años de registros (entre los años 1981 y 2010), indican que la pluviosidad media total anual en esta región oscila entre 6199 y 9117 mm/año, siendo agosto el mes más lluvioso (664.6 mm), mientras que febrero-marzo son los meses con mayor descenso de las lluvias (465.5 mm). La temperatura oscila entre los 20.6 y 27.4 °C, y la humedad relativa media anual varía entre 85% y 91%. La evaporación varía entre 793.9 mm/año y 802.4 mm/año.

La vegetación en la región del Chocó es de selva húmeda tropical, y se han registrado 5976 especies diferentes de plantas vasculares (Bernal et al. 2015). En los bosques de referencia adyacentes a las antiguas minas de oro del Municipio de Unión Panamericana se han registrado alrededor de 300 especies diferentes de plantas (Valoyes, 2016). En contraste, las minas de oro con 3 a 15 años de abandono presentan baja riqueza de especies, aproximadamente, 66 especies de plantas vasculares agrupadas en 22 familias y 47 géneros (Valoyes, 2016). Las familias más representativas en términos del número de género y especies son las *Cyperaceae*, *Melastomataceae* y *Rubiaceae*. Por hábito de crecimiento, predominan las especies de hábito herbáceo, arbóreo y arbustivos. La mayor diversidad de especies se generan en las depresiones cenagosas (Valoyes, 2016).

### 3.3. Características geológicas

Geológicamente el distrito minero del San Juan está constituido por rocas sedimentarias del terciario con importantes depósitos fluviales del cuaternario, la representación detallada se presenta en la Figura 3-3 (Gómez et al., 2015). Las rocas del terciario están comprendidas por diferentes formaciones, p. ej. la formación Clavo (Tec), la formación Salaquí (Tos), la formación Uva (Tmu), que se distribuyen de forma paralela en ambos lados de los ríos San Juan y Atrato (IGAC, 2011). Las zonas más alejadas a los ríos presentan formaciones más antiguas y resistentes a la erosión, mientras que las más cercanas presentan formaciones más jóvenes, particularmente arcillas del terciario.

En su orden, las formaciones más antiguas son: la formación Tec, conformada por lodolitas duras, de color negro, intercaladas con limonitas calcáreas y capas de calizas de 1 a 3 cm de espesor. La formación Salaquí (Tos) se encuentra en las bases de la cordillera occidental y en sectores como el cerro de la Mojarra, hay presencia de calizas y chert blanco en capas de 5 a 20 cm de espesor, con inter-estratificaciones discontinuas de chert negros. En los zócalos de esta formación se encuentran sedimentos tobáceos y areniscas de grano fino a medio. La formación Tmu, litológicamente está conformada por capas de calizas, inter-estratificadas con lodolitas de color gris, arcillolitas y areniscas de grano medio a grueso con fragmentos calcáreos, presencia de foraminíferos, radiolarios y en algunos sectores vidrios volcánicos.

Los depósitos del cuaternario de origen fluvial (Qal) corresponden a aluviones localizados en las planicies de inundación y terrazas aluviales de los ríos San Juan, Atrato, Baudó y sus tributarios con nacimiento en las unidades litológicas de la vertiente occidental de la cordillera occidental y la Serranía del Baudó (Figura 3-1). La vertiente está comprendida por rocas ígneas y sedimentarias de la edad cretácea y terciaria, compuestas de basaltos, diacitas, riocacitas, rocas intrusivas e hipoabisales (píroxenitas, gabro, diorita, tonalitas y granodioritas), también hay presencia de depósitos de cenizas volcánicas, particularmente en las altitudes superiores a 2000 msnm. A esta unidad pertenece el batolito de mandé, el cuerpo granítico de mayor tamaño en esta cordillera, compuesto de cuarzodioritas hornbléndicas, tonalitas y granolitas (IGAC, 2011).

La serranía presenta materiales geológico del cretácico y terciario. Los primeros están representados por rocas volcánicas, constituidas por basaltos, aglomerados, tobas y lavas basálticas almohadilladas; mientras que los materiales del terciario están constituidos por calizas fuertemente fracturadas, chert negros y arenisca lodosa lítica con matriz arcillosa. Los materiales depositados son pocos consolidados no cementados y de composición limo-arcillosa, con gravillas, gravas y guijarros de rocas ígneas intrusivas y volcánicas, en algunos casos con abundante materia orgánica. La margen oriental presenta materiales más grueso con importante contenidos de minerales preciosos (oro y platino) (IGAC, 2011).

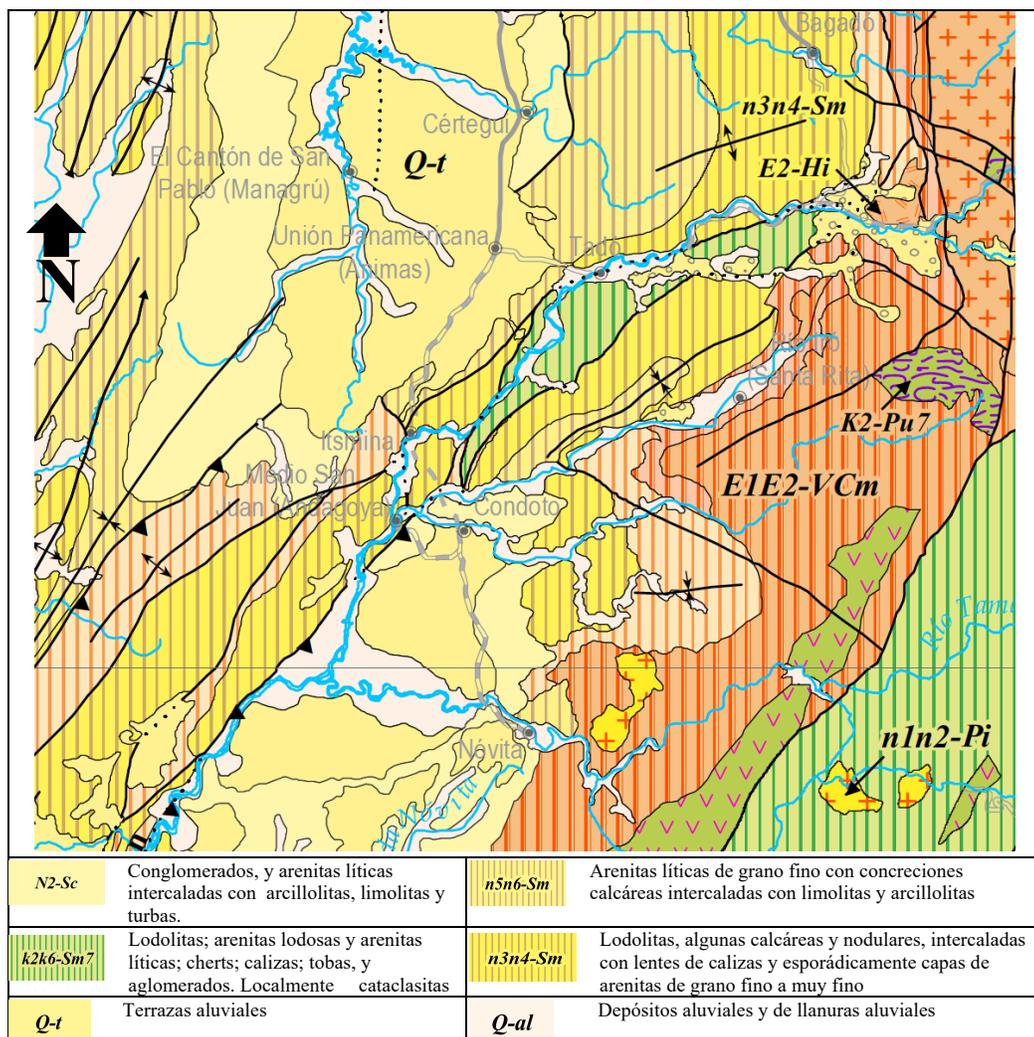


Figura 3-3. Mapa Geológico detallado del Distrito Minero del San Juan (Gómez et al., 2015)

### 3.4. Observaciones de campo

#### 3.4.1. Perfil y números de pozas por área de ASGM abandonada en el DMS

Las superficies de las pozas son irregulares, el lado puede oscilar entre 10 – 200 m; la profundidad entre 1.0 – 30 m., y columna de sedimento de 0.2 – 0.8 m. El perfil típico de una poza abandonada por la ASGM en el Distrito Minero del San Juan se presenta en la Figura 3-4. El área superficial promedio de una poza, estimada a partir de la medición en campo de 10 pozas diferentes, se estableció en 1400 m<sup>2</sup>/poza.

En la actualidad no existe un registro oficial sobre el número de AGMPs en este distrito minero. En este estudio, a partir de *Google Earth*, se seleccionó un sitio típico de ASGM abandonado de 5.41 Km<sup>2</sup>. En éste se determinó el número de pozas abandonadas (125 pozas), obteniéndose como producto una densidad aproximada de 23 pozas/Km<sup>2</sup> de suelo intervenido por la ASGM (Figura 3-5). El espejo de agua en las pozas de esta área se estimó en 175000 m<sup>2</sup> (17.5 ha) (Figura 3-5). Si esta información se extrapolara al número total de pozas abandonadas en todo el Distrito Minero, el área del espejo de agua sería tan grande que podría ser comparado con el espejo de agua de una ciénaga del Departamento del Chocó.

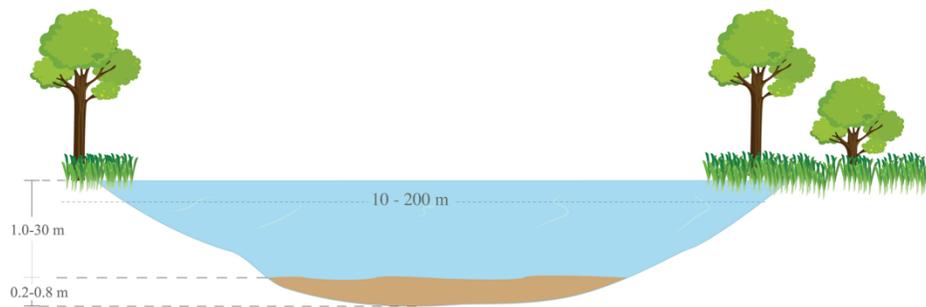


Figura 3-4. Perfil de una pozas abandonada por la ASGM del Distrito Minero del San Juan

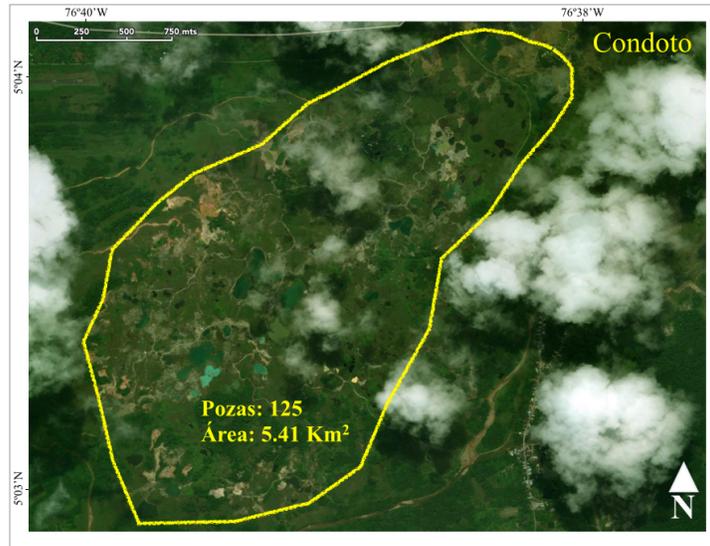


Figura 3-5. Sitios mineros abandonados en Condoto, Distrito Minero del San Juan, Chocó

### 3.4.2. Punto caliente minero (Hotspots)

Hallazgos de presencia de Hg-metálico en lechos de fuentes hídricas en entornos de minería de oro en el corregimiento de la Hilaria, Condoto (Figura 3-6). Algunos testimonios de mineros y técnicos mineros también indican la presencia de gotas de Hg (equivalentes al tamaño de una naranja) en los sedimentos de pozas que han sido retrabajadas.



Figura 3-6. Fotos propias. Evidencia de puntos calientes de concentración de Hg (Hotspots-minero) en una fuente hídrica superficial que circunda a un antiguo sitio de minería de oro después de 5 años de abandono (respecto al 2017) en la Hilaria, Condoto. A: Recolección de muestras de suelo y sedimentos en el lecho de la quebrada la Hilaria. B: proceso de lavado para eliminar materiales gruesos y obtener finos. C: Hotspots minero por Hg<sup>0</sup>.

### 3.4.3. Usos humanos de las pozas

Algunas actividades que las poblaciones humanas realizan en las pozas del área de estudio son presentadas en la Figura 3-7. En ella se destaca la captura y consumo de pescado por parte de los residentes, particularmente en niños, constituyéndose en la principal ruta de exposición que aumenta la carga corporal total de Hg.

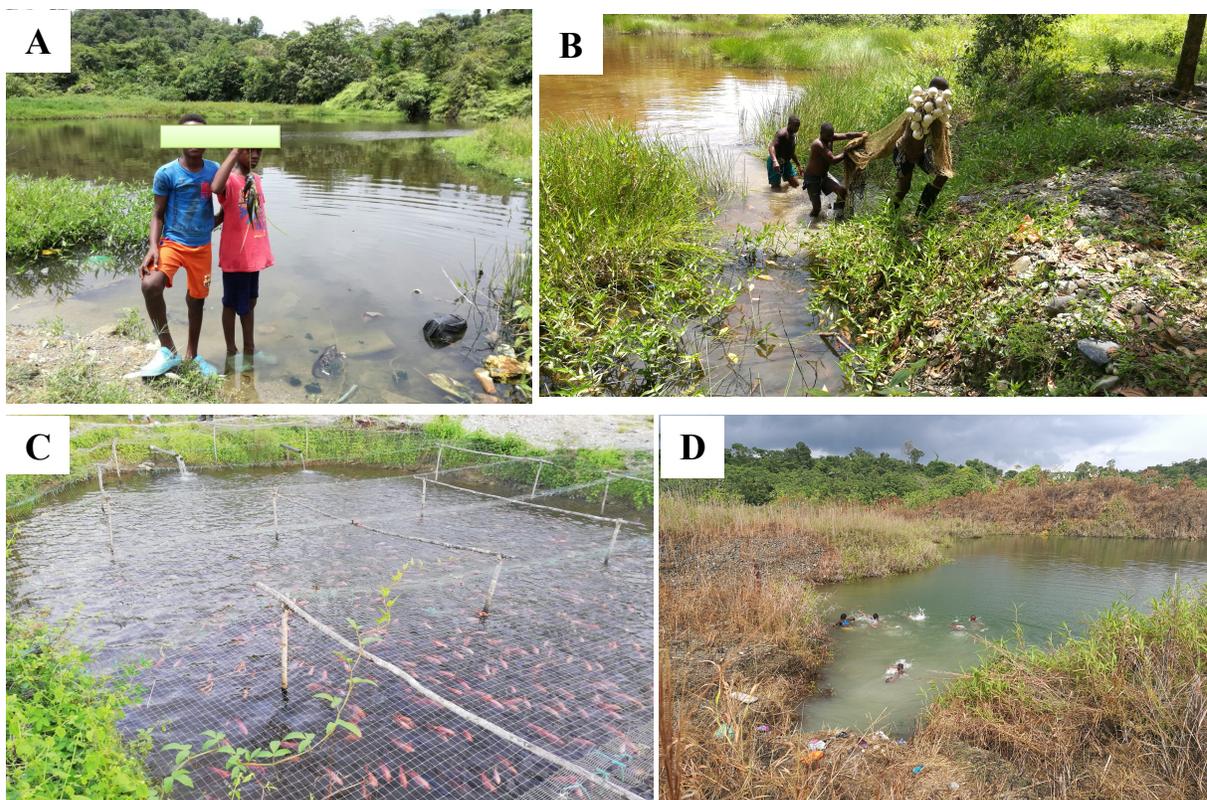


Figura 3-7. Usos múltiples de las pozas en los antiguos sitios de minería del distrito minero del San Juan. A: actividades de pesca recreativa realizada por niños en las AGMPs. En esta misma foto se puede observar que las AGMPs son también utilizadas para descargar residuos domésticos. B: actividades de pesca comercial por habitantes de las comunidades circundantes. C: cultivo de peces con fines comerciales. D: actividades de recreación y nado de niños y adultos.

Las principales especies ícticas capturadas en los depósitos de aguas abandonados por la ASGM del DMS se presentan en la Figura A-2, y son descritas por Maldonado-Ocampo et al., (2013). Otras especies informadas por los pescadores y también observadas en las AGMPs durante varias jornadas de campo adicionales son relacionadas en la Figura A-3.

### 3.5. Selección de los sitios de muestreos y tiempo de abandono de las minas

Para la selección de las pozas se consideraron los siguientes criterios: 1) *La facilidad de acceso a los antiguos sitios de explotación*, 2) *Tamaños de pozas ( $m^2$ )*, 3) *El orden público asociado a*

*la presencia de diferentes grupos alzados en armas, y en especial, su uso para la pesca por habitantes.*

Se consideraron minas con 2 – 20 años de abandono, respecto al momento de realizar los muestreos (febrero – marzo de 2017). Las minas se agruparon en tres periodos de abandonos, 2-6 años, 7-12 años y de 13-20 años, similares a los intervalos previamente establecidos por UNEP (2013), en el marco de aplicación del Convenio de Minamata para evaluar a corto, mediano y largo plazo la presencia, tendencias y los movimientos del Hg y especies del Hg en el ambiente. Similares intervalos de tiempos han sido utilizados por Cuesta (2016) para evaluar la sucesión primaria y ecología de la revegetación de selvas degradadas por la minería del oro en el Distrito Minero del San Juan, Chocó. El enfoque de análisis ambiental multi-temporal también fue utilizado por Medina para evaluar los efectos de la minería del oro en comunidades de macroinvertebrados en cuerpos de agua lénticos de Condoto, Chocó (Mosquera-Medina, 2016). En campo, el menor tiempo de abandono (2 años) garantizó el abandono de los sitios mineros, y redujo las potenciales restricciones de acceso a los sitios mineros activos.

Los periodos de abandono de cada reservorio se estimaron a partir de la revisión y valoración de los registros históricos de uso del suelo que reposan en los archivos de los Consejos Comunitarios, los censos mineros regionales disponibles en ASOMICHOCHO, Codechocó, y el IIAP, el levantamiento de información de cartografía social de cada sitio (López, 2012), entrevistas con los viejos mineros y dueños de los predios perturbados por la ASGM (Veiga & Baker, 2004; Cuesta, 2016), y verificación a partir de imágenes satelitales del área de estudio.

### **3.5.1. Consideraciones del muestro**

El área de estudio presenta múltiples dificultades viales característicos de los antiguos sitios de minería del oro. La distancia entre los sitios de muestreos hizo que las jornadas de campo fueron dispendiosa y extensas (promedio de 7 sitios muestreados/día). Para el trabajo de campo se utilizaron varios tipos de transporte que incluyeron: una camioneta, para desplazamiento de investigadores y equipos de muestreos en los trayectos urbanos de Quibdó-Unión Panamericana-Tadó-Condoto-Novita-Quibdó, un motocarro y motos para poder ingresar a las minas de oro abandonadas a las que es difícil llegar con vehículos de 4 llantas (Figura 3-8). En

algunos casos, el acceso final a los sitios de muestreo se realizó a pie en desplazamiento que tardaron entre 10–15 min.



Figura 3-8. Transporte (motocarro) para acceder a los sitios de muestreo

### 3.5.2. Recolección y pretratamiento de las muestras

#### *Muestras de agua*

Las muestras de agua (500 mL por estación) fueron aleatoriamente colectadas en 28 sitios de muestreo diferentes, 17 muestras en AGMPs y 11 muestras en drenajes de minas (Tabla 3-1). En las pozas, las muestras de agua estuvieron integradas por tres sub-muestras, todas recolectadas a un profundidad de 0.5 m, para lo cual se utilizó una botella Van Dorm. Las muestras de drenaje fueron colectadas en los flujos de agua adyacentes y cercanos (<100 m) a las pozas. Después de su recolección, cada muestra de agua fue dividida en dos partes: la primera se vertió en un recipiente de polietileno (previamente lavado con abundante agua y jabón, y luego con HNO<sub>3</sub> al 10%), se acidificó con HNO<sub>3</sub> (Merck; MilliporeSigma, 65%) a pH <2, y mantuvo refrigerada para el análisis de Hg dentro de la semana siguiente a la recolección (Marrugo-Negrete et al., 2008).

La otra parte se conservó refrigerada y sin acidificar hasta su llegada al laboratorio, donde fueron filtradas al vacío con papel filtro de 0.45 µm (Millipore, EE.UU) y finalmente utilizadas para la determinación de los aniones (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Complementariamente se midieron *in situ* los parámetros de campo pH, Eh, CE, OD y turbiedad a similar profundidad (0.5 m).

Tabla 3-1. Detalles de los puntos de muestreo en las pozas abandonadas por la minería del oro

Sitios	ID poza	Tiempo (en años) <sup>a</sup>	Coordenadas		Matrices ambientales								<sup>b</sup> Área de drenaje
					Sedimentos superficiales		Agua		Macrófitas		Peces (algunos peces) <sup>c</sup>		
					HgT	MeHg	HgT	MeHg	HgT (biomasa aérea)	HgT (biomasa subterránea)	HgT	MeHg	
UP	P1	9	05°17'19.5"	76°40'2.3"	S1	S1	W1	W1	M1	M1	X	X	-
UP	P2	9	05°17'17"	76°40'1.4"	S2	S2	W2	W2	M2	M2	X	X	-
UP	P3	10	05°17'11.9"	76°40'0.5"	S3	S3	-	-	-	-	-	-	D3
UP	P4	6	05°16'52.8"	76°39'50.0"	S4	S4	-	-	-	-	X	X	-
UP	P5	6	05°16'52.2"	76°39'52.8"	S5	S5	-	-	-	-	X	X	-
UP	P6	6	05°17'46.9"	76°39'49.5"	S6	-	-	-	M6	M6	-	-	-
UP	P7	6	05°17'0.8"	76°39'45"	S7	-	-	-	-	-	-	-	-
UP	P8	11	05°17'0.8"	76°39'51.3"	S8	S8	W8	W8	M8	M8	X	X	-
UP	P9	5	05°17'1.7"	76°39'50.7"	S9	S9	-	-	-	-	X	X	D9
UP	P10	13	05°17'1.7"	76°39'50.7"	S10	S10	-	-	-	-	-	-	D10
UP	P11	5	05°17'18"	76°40'33"	S11	-	-	-	-	-	-	-	D11
UP	P12	5	05°17'21"	76°40'30.8"	S12	-	W12	W12	-	-	-	-	-
UP	P13	5	05°17'29.2"	76°40'31.6"	S13	S13	-	-	-	-	-	-	-
UP	P14	6	05°17'51.2"	76°41'00.9"	S14	S14	W14	W14	M14	M14	X	X	D14
UP	P15	4	05°17'50.8"	76°41'00.1"	S15	-	-	-	M15	M15	X	X	-
UP	P16	4	05°17'50.5"	76°41'1.3"	S16	S16	W16	W16	M16	M16	-	-	D16
UP	P17	5	05°17'45.6"	76°40'57.3"	S17	S17	W17	W17	M17	M17	X	X	-
UP	P18	6	05°17'41.2"	76°40'55.3"	S18	S18	W18	W18	M18	M18	X	X	-
UP	P19	4	05°13'57.9"	76°36'46.7"	S19	S19	-	-	-	-	-	-	-
UP	P20	7	05°13'36.5"	76°36'58.9"	S20	-	-	-	-	-	-	-	-
T	P21	10	05°16'28.4"	76°32'41.3"	S21	S21	-	-	-	-	-	-	D21
T	P22	17	05°16'20"	76°32'34.9"	S22	S22	-	-	-	-	-	-	-
T	P23	10	05°16'11.4"	76°32'34.9"	S23	-	-	-	M23	M23	X	X	D23
T	P24	10	05°16'8.7"	76°32'38.6"	S24	S24	W24	W24	M24	M24	-	-	-
T	P25	4	05°16'4.2"	76°32'41.5"	S25	-	-	-	-	-	X	X	D25
T	P26	18	05°16'0.5"	76°32'39.2"	S26	S26	-	-	-	-	X	X	-
T	P27	17	05°16'5.4"	76°32'36.4"	S27	S27	-	-	-	-	-	-	-
T	P28	11	05°16'23.6"	76°32'47.1"	S28	S28	W28	W28	-	-	-	-	D28
T	P29	16	05°16'13.4"	76°32'59.9"	S29	S29	W29	W29	M29	M29	X	X	-
T	P30	16	05°16'0.2"	76°33'57.9"	S30	S30	W30	W30	M30	M30	X	X	-
T	P31	16	05°16'0.2"	76°34'0.3"	S31	S31	W31	W31	M31	M31	X	X	-
T	P32	7	05°16'37.7"	76°35'45.2"	S32	S32	W32	W32	-	-	-	-	-
T	P33	9	05°16'34.9"	76°35'45.9"	S33	S33	W33	W33	-	-	-	-	-
T	P34	9	05°16'34.9"	76°35'45.9"	S34	-	W34	W34	-	-	-	-	-
T	P35	16	05°16'22"	76°30'50"	S35	S35	W35	W35	-	-	-	-	D35
T	P36	13	05°16'21.2"	76°31'0.4"	S36	S36	-	-	-	-	-	-	-
	P37	11	04°56'24.3"	76°38'53.7"	S37								
	P38	6	04°56'21.5"	76°38'21.7"	S38								

Sitios	ID poza	Tiempo (en años) <sup>a</sup>	Coordenadas		Matrices ambientales								<sup>b</sup> Área de drenaje HgT y MeHg
					Sedimentos superficiales		Agua		Macrófitas		Peces (algunos peces) <sup>c</sup>		
					HgT	MeHg	HgT	MeHg	HgT (biomasa aérea)	HgT (biomasa subterránea)	HgT	MeHg	
P39	9	04°56'41.8''	76°38'17.6''	S39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P40	7	04°56'46.5''	76°38'05.7''	S40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P41	8	04°57'55.2''	76°35'21.5''	S41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P42	11	04°57'51.9''	76°35'18.4''	S42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P43	11	05°57'47.9''	76°35'17.8''	S43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P44	6	04°57'45.3''	76°35'19''	S44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P45	6	05°57'40.7''	76°35'21.1''	S45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P46	5	05°04'28.6''	76°38'41.6''	S46	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P47	10	05°04'20.1''	76°38'47.2''	S47	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P48	11	05°04'12.3''	76°38'43.9''	S48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P49	12	05°04'29.2''	76°38'47.4''	S49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P50	10	05°04'26.4''	76°38'52.4''	S50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P51	12	05°04'27.5''	76°39'3.4''	S51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
					<b>51</b>	<b>27</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>23</b>	<b>23</b>	<b>11</b>

Las muestra ambiental colectada por sitio de muestreo están representadas por las letras S (sedimentos), W (agua), M (macrófitas) y D (drenajes). <sup>a</sup>Tiempo estimado de abandono respecto al año de muestreo (2017). <sup>b</sup>Drenajes identificados en sitios adyacentes a los estanques (hasta 50 m), se asignó una numeración similar a la poza más cercana. <sup>c</sup>Adicionalmente, se colectaron peces en los sitios PA-PH: otras pozas en el área de estudio donde fue posible capturar peces.

### ***Muestras de sedimentos***

En total se colectaron 154 muestras de 51 pozas diferentes (Figura 3-1 y 3-2). En cada poza se colectaron entre 3 y 9 muestras de sedimentos (Figura 3-9), dependiendo del área superficial de cada poza. Las muestras (cerca de 0.5 Kg) fueron colectadas utilizando una draga Eckman (Figura 3-10), y posteriormente empacadas individualmente en bolsas de polipropileno al vacío e inmediatamente preservadas en frío hasta su llegada al laboratorio, donde finalmente fueron almacenadas en nevera (-4°C) hasta su procesamiento.

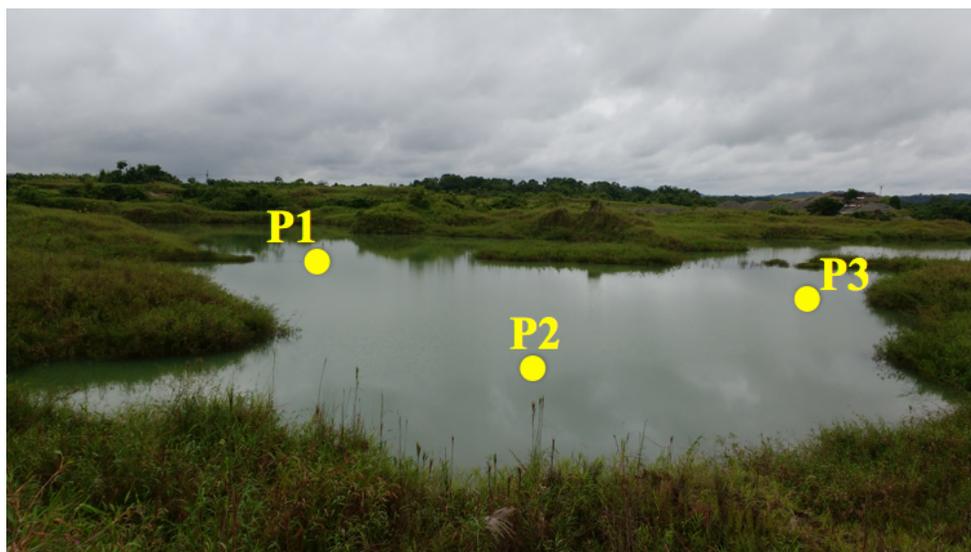


Figura 3-9. Ejemplo de ubicación de los puntos de muestreo de sedimentos en reservorios de ASGM



Figura 3-10. Extracción de muestras de sedimentos desde el bote inflable (imagen izquierda). Torta de sedimentos extraído con la draga Eckman para la selección de la muestra sedimento superficial (imagen derecha).

Una porción representativa de cada muestra de sedimento se secó en un liofilizador (Telsar LyoQuest) a -50 °C durante 16 a 24 horas. Las variaciones en las concentraciones de elementos

(p. ej. Hg) asociadas a la distribución del tamaño de grano se minimizaron al seleccionar de cada muestra la fracción de sedimento seco más fino ( $<75 \mu\text{m}$ ), para lo cual, se utilizó un mortero de porcelana y una malla de acero inoxidable #200, referencia ASTM. Los instrumentos de selección gravimétricos fueron cuidadosamente lavados entre cada proceso de selección. El lavado consistió en aplicar abundante agua de grifo y jabón sobre los instrumentos gravimétricos para retirar el material sólido adherido, y luego  $\text{HNO}_3$ , MilliporeSigma, al 5%, y agua milli-Q. El secado de los instrumentos se realizó en un horno, a  $50^\circ\text{C}$ . Finalmente, los sedimentos finos se empacaron en tubos Falcon y se almacenaron a  $-10^\circ\text{C}$  hasta su análisis.

### ***Muestras de macrófitas***

Un total de 17 muestras de macrófitas (*Eleocharis interstincta*, *Tripogandra serrulata* (Vahl) Handlos, *Becquerelia cymosa* Brongn) fueron colectadas de 14 sitios diferentes (Tabla 3-1). Para la recolección se hicieron recorridos en balsas, paralelos a la orilla de las pozas. En cada poza se colectaron al azar al menos tres (3) individuos de las especies de macrófitas colonizadoras más comunes y disponibles, es decir, con presencia de material vegetal. Las plantas se enjuagaron *in-situ*, se empacaron individualmente en bolsas de papel, luego en plásticas (Figura 3-11), y se transportaron en frío al laboratorio. Una vez en el laboratorio, las plantas fueron lavadas cuidadosamente con abundante agua de grifo y agua des-ionizada. Posteriormente, las plantas fueron divididas en biomasa aérea y biomasa subterránea, secadas a  $40^\circ\text{C}$  en un horno convencional hasta peso constante, molidas hasta obtener material vegetal homogéneo, empacadas en tubos Falcon y almacenadas a  $4^\circ\text{C}$  hasta su análisis (Mechora et al. 2014). Un ejemplar de la planta fue secada y prensada para su identificación taxonómica en el herbario de la Universidad Tecnológica del Chocó (HUTCH).



Figura 3-11. Recolección de muestras de macrófitas acuáticas

### ***Muestras de peces***

Un total de 117 peces pertenecientes a 8 especies de diferentes niveles tróficos (41 no-carnívoros y 76 carnívoros) fueron capturados por pescadores locales durante tres campañas de pesca (octubre de 2017, diciembre de 2017 y febrero de 2018) en 24 AGMPs diferentes donde fue posible capturar los peces (Tabla 3-1). Las pozas corresponden a sitios de pesca habituales donde fue posible capturar los especímenes con métodos de pesca tradicionales (anzuelos y redes de arrastres). Los peces capturados fueron empacados en bolsas de polietileno, etiquetados y transportados en frío al laboratorio, donde se registraron la longitud y peso de cada espécimen. Además, se categorizaron de acuerdo con sus niveles tróficos (hábitos alimenticios). A cada espécimen se le retiraron las escamas y se le diseccionó una porción de tejido del musculo dorsal utilizando un cuchillo de plástico. Posteriormente las muestras fueron liofilizadas (Telsar LyoQuest) y almacenadas a  $-10^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis.

### **3.5.3. Análisis de las muestras**

#### ***Mercurio en agua***

Las muestras de agua sin filtrar fueron digeridas en una solución diluida de  $\text{KMnO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  durante 2 h a  $95^{\circ}\text{C}$  (USEPA, 1994). Para la determinación de MeHg en aguas se tomaron 60 mL de muestra de agua previamente preservada con 0.25 mL de HCl (11.6 M). Las muestras se destilaron a  $125^{\circ}\text{C}$  bajo un flujo de nitrógeno de 1 L/min en un destilador Brand hasta recolectar 25 mL del destilado en un balón aforado. Posteriormente, el destilado se ajustó a un pH de 4.9 con un buffer de acetato, se transfirió a un vial y se selló con un septum; luego, la muestra en el vial fue etilada por adición de borato de tetraetilo (1% w/v) con la ayuda de una jeringa (EPA 1630, 1998). Posteriormente, se realizó una micro-extracción en fase sólida por introducción de una fibra PDMS de 100  $\mu\text{m}$  en el vial mediante un holder, y se situó en el headspace, aproximadamente 0.5 cm por encima de la capa acuosa. Después de 10 minutos de tiempo de muestreo en condiciones de fuerte agitación, la fibra se retrajo en la aguja e inmediatamente se insertó en el puerto del inyector del GC para la desorción térmica. Finalmente, la cuantificación fue llevada a cabo mediante GC-MS (Diez y Bayona, 2002). La calibración se llevó a cabo mediante una solución de cloruro de metilmercurio adicionado a la muestra destilada ( $0.25 - 5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) con un límite de detección de 10 ng/L.

### *Parámetros auxiliares*

Los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  se determinaron por cromatografía iónica. Los parámetros de campo: pH, Eh, CE y OD se midieron *in situ* utilizando un analizador portátil HQ40d (HACH). Para la turbiedad del agua se utilizó un medidor Horiba U-50.

### *Mercurio en sedimentos*

Las concentraciones de HgT fueron determinadas siguiendo el procedimiento de USEPA (1998), donde una sub-muestra de cada sedimento seco (0.5 g) se digirió en  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (7:3 v/v) y  $\text{KMnO}_4$  (5%, p/v) a 100 °C durante 1 h (Marrugo-Negrete et al., 2015). Todos los análisis de HgT se realizaron por espectroscopía de absorción atómica de vapor frío (CV-AAS) utilizando un Thermo Scientific iCE serie 3500.

El MeHg se determinó usando el método descrito por Caricchia et al. (1997) y modificado por Pinedo-Hernández et al. (2015). Se pesó una alícuota de sedimento seco (2.0 g) y se extrajo con 5 mL de  $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$  (25%) en un baño ultrasónico (45 min). Después de enfriar, se añadieron cuidadosamente 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 M, saturado con  $\text{CuSO}_4$ ), 5 mL de 4 M de KBr y 4 mL de Tolueno y la muestra se agitó manualmente durante aproximadamente 3 min. Después de la centrifugación (2200 rpm, 10 min), se recogió la fase orgánica sobrenadante. La extracción con disolvente se repitió tres veces con 2 mL de Tolueno. El extracto orgánico recolectado (10 mL) se sometió dos veces a una extracción inversa por 1.0 mL de una solución de cisteína (1.0%). Los dos extractos de cisteína (1 + 1 mL) se recogieron en el mismo vial y se extrajeron con una mezcla de Tolueno (0.5 mL), solución saturada de  $\text{CuSO}_4$  (0.5 mL) y 4 M de KBr (1.0 mL). Después de la agitación manual, la fase orgánica se separó de la fase acuosa y se inyectaron 2.0  $\mu\text{L}$  en el sistema GC-ECD de Perkin Elmer, Autosystem XL.

### *Fraccionamiento geoquímico del Hg*

Un procedimiento de extracción secuencial (SEP) de cinco-pasos basado en Bloom et al., (2003) y modificado por Pinedo-Hernández et al., (2015) fue utilizado para estudiar el fraccionamiento del mercurio en los sedimentos (Tabla A-6). Este SEP permite diferenciar el Hg: soluble en agua (Hg-w), en ácidos estomacales (Hg-h), órgano-quelatos (Hg-o), mercurio elemental (Hg-e) y sulfuro de Hg (Hg-s). El análisis de Hg en las muestras originales y soluciones extraídas se

realizó por espectroscopía de absorción atómica de vapor frío (CVAAS) usando un Thermo Elemental Solar S4.

#### *Otros elementos*

Para el análisis de los elementos Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, P, Si, Ti, Pb, Sr, Zr, Rb y Zn, las muestras secas se empacaron en cajas herméticas y posteriormente se determinaron sus concentraciones por fluorescencia de rayos X (XRF) utilizando un Thermo Scientific Niton FXL 950 GOLDD (Figura 3-12). El control analítico se realizó con un estándar de sedimentos de la Asociación Internacional de Geoanalistas/Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS SdAR.M2). La precisión y exactitud de los análisis se verificaron después de la medición de 8 muestras consecutivas.



Figura 3-12. Medición de las concentraciones totales de elementos mayores y traza en el Laboratorio de Paleoambientes y Paleoclimas, Instituto de Geología, UNAM

*La materia orgánica (MO)* se determinó como porcentaje de pérdida por ignición de 2,0 g de sedimento a una temperatura de 450 °C en un horno de mufla durante 4 h (Coquery y Welbourn, 1995). *El pH, Eh y CE* en los sedimentos (agua intersticial) se determinó *in situ* utilizando un analizador portátil HQ40d (HACH) introduciendo los electrodos en la mezcla de sedimento/agua.

*La textura* se determinó siguiendo el método de Bouyoucos (1962), modificado por Jaramillo (2014). Primero, se añadieron 125 mL de un agente dispersante (40 g de hexametáfosfato de sodio (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> en 1 l de agua destilada) a 50 g de muestra seca previamente tamizada en malla

de 2 mm. Después, se añadieron 50 mL de agua a la mezcla de dispersante/sedimento, luego se dejó que se equilibrara durante 24 h, y luego se agitó vigorosamente durante 10 min para dispersar los agregados de sedimentos. Luego la suspensión se transfirió cuantitativamente a un cilindro graduado de 1000 mL, y el volumen se completó con agua destilada. Finalmente, la suspensión se agitó vigorosamente durante 30 s con un émbolo de goma, y después de 40 s y 2 h se registraron las lecturas del hidrómetro y la temperatura de la suspensión. Los resultados obtenidos se reportan como porcentajes de la fracción mineral: % arena ( $0.050 < \% < 2$  mm) y % Ar+L limos ( $\% < 0.050$  mm) (Jaramillo, 2014).

### **Evaluación de la intensidad de la contaminación por elementos traza**

Para esta evaluación se estimaron los índices de geo-acumulación ( $I_{geo}$ ) y factor de contaminación (FC). Para estimar el grado de contaminación a partir de los diferentes índices, las concentraciones de los metales fueron comparadas con los valores de fondo de la corteza continental superior (UCC) (Rudnick & Gao, 2014).

**Índice de geo-acumulación ( $I_{geo}$ )**, es ampliamente utilizado para diferenciar la fuente natural o antropogénica de los metales, y para proporcionar un criterio cuantitativo de la intensidad de la contaminación por un metal (Muller 1979; Mine et al., 2013; Chen et al., 2016). El  $I_{geo}$  se calcula a partir de la siguiente ecuación:  $\text{Log}_2(C_n/1.5 \cdot B_n)$ , donde:  $C_n$ : es la concentración de metal (n) en la muestra de sedimento;  $B_n$ : es la concentración de fondo del metal (n); 1.5: es un factor introducido por Müller para corregir las posibles variaciones del valor de fondo ocasionado por variaciones litológicas; y califica la contaminación en 6 niveles, Tabla 3-2:

Tabla 3-2. Índices de geo-acumulación ( $I_{geo}$ )

Clase	Valor	Grado de contaminación
0	$I_{geo} < 0$	<i>no-contaminado</i>
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	<i>no-contaminado a moderadamente contaminado</i>
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	<i>moderadamente contaminado</i>
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	<i>moderadamente a altamente contaminado</i>
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	<i>altamente contaminado</i>
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	<i>altamente a extremadamente contaminado</i>
6	$I_{geo} > 5$	<i>extremadamente contaminado</i>

**Factor de contaminación (CF)**, fue sugerido por Hakanson (1980), y evidencia el carácter de la contaminación, pero no revela el peligro para la ecología. Este factor se calcula a partir de la ecuación:  $CF = C_o/C_n$ , donde:  $C_o$ , es la concentración del metal en la muestra de sedimento;  $C_n$ , es el valor de fondo para el metal. El grado de contaminación se define por la Tabla 3-3.

Tabla 3-3. Factor de contaminación (CF)

Valor	Grado de contaminación
$CF < 1$	<i>Baja contaminación</i>
$1 \leq CF < 3$	<i>Contaminación moderada</i>
$3 \leq CF < 6$	<i>Contaminación considerable</i>
$CF > 6$	<i>Muy alta contaminación</i>

Adicionalmente, los contenidos de HgT en los sedimentos fueron comparados con los valores TEC (concentración de efecto umbral,  $0.18 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y PEC (concentración de efecto probable,  $1.06 \mu\text{g g}^{-1}$ ) de las guías de calidad de sedimentos (SQGs, siglas en inglés) basadas en consensos (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2000), que permiten estimar con gran confiabilidad la ausencia o presencia de toxicidad sobre los organismos bentónicos en ecosistemas de agua dulce. El valor TEC, representa el valor por debajo del cual se espera que los efectos adversos estén ausentes, y el PEC, indica el valor a partir del cual se prevé toxicidad. Además, las concentraciones de HgT se compararon con el valor de referencia US-EPA ( $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), y otros estudios realizados en diferentes áreas mineras del mundo.

## Macrófitas

### *Mercurio total*

Para el análisis de HgT en macrófitas, aproximadamente 0.5 g de material vegetal (basado en peso seco, ps) fueron sometidos a digestión asistida por microonda a una mezcla de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (5:2 v/v) (Jedrzejczak et al., 1996). El horno de microondas utilizado fue un Milestone ETHOS TOUCH serie 127697 con un rango de temperatura de 100–175 °C y una presión de 1500 kPa.

## Peces

### *Mercurio total y metilmercurio*

Las muestras de peces (0.5 g de peso húmedo) se digitaron con  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (2:1 v/v) durante 3 h a 100 °C (Sadiq et al., 1991; Marrugo-Negrete et al., 2008). El límite de detección para HgT en macrófitas y peces fue  $0.014 \mu\text{g g}^{-1}$  ps, calculado como tres veces la desviación estándar (SD)

del blanco (n = 7). Los análisis de HgT se realizaron por espectroscopía de absorción atómica de vapor frío (CV-AAS) utilizando un Thermo Scientific iCE serie 3500.

El MeHg en muestras de pescado se determinó por cromatografía de gases con detección de captura de electrones (Marrugo-Negrete et al., 2008) usando una curva de calibración de MeHg (cloruro de metilmercurio, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EE.UU). Las muestras de peces (0.2-0.3 g) fueron digeridas con HCl, NaBr y Tolueno. Después de la centrifugación y varios pasos de extracción con cisteína, se inyectó una alícuota de la fase orgánica en el cromatógrafo de gases (Modelo PE Autosystem XL). El límite de detección para MeHg fue  $0.009 \mu\text{g g}^{-1}$ , calculado a partir de la SD de diez blancos.

### **Evaluación del riesgo por consumo de peces**

El riesgo se evaluó a partir del cálculo del Cociente de Peligrosidad (Hazard Quotient: HQ), conforme a la Risk Assessment Guidance for Superfund (USEPA, 1989), previamente reportado por Marrugo-Negrete et al. (2008) y Palacios-Torres et al. (2018). Este cociente evalúa el riesgo de efectos no cancerígenos por la exposición al Hg a través del consumo de pescado. Se asumió que la dosis de ingestión era igual a la dosis de Hg absorbida, y que la cocción no tenía efecto sobre los niveles de Hg en los músculos (Chien et al. 2002). El HQ relaciona la ingesta o exposición diaria al Hg por comida (EDI<sub>m</sub>,  $\mu\text{g/g}\cdot\text{día}$ ) a una dosis de referencia (RfD, 0.1 mg/kg/día para MeHg), es decir:  $\text{HQ}=\text{E}/\text{RfD}$ . La ingesta (EDI<sub>m</sub>) se estima a partir de la siguiente ecuación:  $\text{EDI}_m = (\text{C}\cdot\text{I})/\text{BW}$ ; donde: C es la concentración media de MeHg en peces; I es el tamaño de una porción estándar para adulto = 470 g/día (Fuentes-Gandara et al., 2018), y  $100 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$  corresponde a un tamaño de una porción más conservadora; BW es el peso corporal de 80 Kg para una persona adulta normal (USEPA, 2014). Un  $\text{HQ}<1$  significa que los efectos adversos en poblaciones humanas sensibles son insignificantes, mientras que para un  $\text{HQ}>1$  puede haber preocupaciones por posibles efectos sistémicos no cancerosos, particularmente en mujeres embarazada y niños.

El número de porciones de pescado de un tamaño específico que puede consumirse durante un periodo determinado sin causar ningún efecto sistémico crónico (Crmw, en comida/semana), también se evaluó, utilizando la ecuación,  $\text{Crmw} = \text{RfD}\cdot\text{BW}\cdot 7/(\text{C}\cdot\text{I})$  (USEPA, 2000). Se consideró un peso corporal de un adulto promedio de 80 kg (USEPA, 1994), y que la ingesta

diaria admisible (ADI) de MeHg USEPA puede aproximarse a 8 mg/día (56 µg Hg/semana) (Hosseini et al., 2013).

Además, el peso (g) y la longitud (cm) de los peces se usaron para calcular el factor de condición de Fulton ( $K = 100 W/L^3$ ), que estiman el bienestar de los peces en estudio (Froese, 2006; Martyniuk et al. al., 2020; Famoofo y Abdul, 2020). Un valor  $K \geq 1$  sugiere una buena condición de crecimiento de los peces, mientras que una  $K < 1$  sugiere que el organismo está en malas condiciones de crecimiento en comparación con un individuo promedio con la misma longitud.

#### **3.5.4. Aseguramiento de la calidad**

El método analítico utilizado para determinar el THg y el MeHg en los sedimentos se validó con un material de referencia certificado “Sedimento estuarino” (IAEA - 405, HgT = 810 ng g<sup>-1</sup> y MeHg = 5.49 ng g<sup>-1</sup>, pf). Los porcentajes de recuperación fueron: 98.0 ± 0.2 para el HgT y 97.2 ± 0.5 para el MeHg. Los límites de detección fueron 14 ng g<sup>-1</sup> pf para HgT y 2.5 ng g<sup>-1</sup> para MeHg, se calcularon la media más tres veces la desviación estándar (SD). El método de fraccionamiento no mostró diferencias estadísticamente significativas ( $p = 0.54$ ) entre la ΣHg de las fracciones extraídas y las concentraciones de HgT determinadas por la digestión de los sedimentos originales, mostrando que el método utilizado presentó una buena exactitud (<2.5 y <5.0%). En macrófitas, el control de calidad analítico se realizó utilizando un material de referencia certificado para hojas de plantas de tomate (CRM 1753<sup>a</sup>, 34 ng·g<sup>-1</sup>). El porcentaje de recuperación de HgT en el material vegetal fue del 98%. En peces, el control de calidad para HgT se realizó utilizando un material de referencia certificado de la Agencia Internacional de Energía Atómica, IAEA-407 para Elementos Traza y Metilmercurio en Tejido de Pescado (HgT 0.222 ± 0.024 µg g<sup>-1</sup> peso seco, ps). El porcentaje de recuperación para el HgT en peces fue de 97.0 ± 0.2%. Para el MeHg en peces el control de calidad se realizó por triplicado utilizando músculo de *dogfish* CRM DORM-2 (4.47 ± 0.32 µg g<sup>-1</sup>), obteniéndose un porcentaje de recuperación del 105 ± 5%.

### **3.5.5. Tratamiento estadístico de los datos**

Los datos generados se presentan como mediana, rango y promedio  $\pm$  desviación estándar (SD). Como los datos no presentaron una distribución normal, los análisis estadísticos se realizaron utilizando métodos no paramétricos. La prueba de Mann-Winney se realizó para estudiar las comparaciones entre medias y la prueba de Kruskal-Wallis para comparaciones múltiples. Asimismo, se investigaron las relaciones entre las variables mediante el análisis de correlación de Spearman y el análisis de regresión. Un análisis de componentes principales (PCA) con rotación varimax para minimizar el número de variables con una alta carga en cada componente se empleó con el objetivo de identificar la asociación entre variables. Se aplicó un análisis de clúster con base en el método de Ward para revelar la similitud o disimilitud entre los diferentes sitios de muestreos y entre variables químicas de interés. El criterio de significancia estadística fue fijado para un *p*-valor  $< 0.05$ . Para los análisis estadísticos se utilizaron los software IBM SPSS 23 y GraphPad Prism 5.0 (GraphPad Software Inc<sup>®</sup>).

## **4. CAPÍTULO IV**

### **DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y GRADO DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE POZAS ABANDONADAS POR LA ASGM EN EL DISTRITO MINERO DEL SAN JUAN.**

#### **4.1. INTRODUCCIÓN**

Las minas de oro abandonadas son sitios donde las actividades extractivas ya cesaron (Maramba et al., 2006), en muchos casos, sin ningún esfuerzo para rehabilitar las áreas degradadas y/o comprender los potenciales impactos ambientales subsecuentes. Los suelos sin cobertura vegetal y expuestos, las pilas de relaves dispuestos al azar, y también las descargas directas de relaves a los sistemas acuáticos adyacente pueden representar una importante fuente de contaminación local y regional. En estos sitios, los sistemas acuáticos pueden actuar como sumideros de los contaminantes, particularmente metales pesados (p.ej. Hg) presentes en las pilas de relaves y que progresivamente son liberados durante su exposición a las condiciones climáticas.

Los antiguos sitios de minería de oro ubicados en el distrito minero del San Juan son la representación de muchos miles de sitios mineros que continúan representando una amenaza real o potencial para la seguridad ambiental y la salud humana. Individualmente, cada reservorio puede ocasionar impactos ambientales significativos sobre su entorno inmediato, pero el impacto acumulativo de múltiples de estos sitios en un distrito de ASGM histórico tiene el potencial de perjudicar los servicios ambientales y poner en riesgo la salud ecosistémica y humana. De manera que, los sedimentos de los reservorios en minas de oro abandonadas pueden contener altas concentraciones de metales pesados, MO, pH alterado y otras especies químicas, dependiendo de las condiciones geoquímicas locales.

El objetivo de este estudio es evaluar la calidad de los sedimentos superficiales en pozas de aguas en minas de oro abandonadas del distrito minero del San Juan, Chocó. Esta evaluación se basa en: *a*) la caracterización de las principales propiedades de los sedimentos (MO, pH, CE, mV, Ar+L, A) incluyendo el tiempo de abandono de las AGMPs y los contenidos de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P) y traza (Hg, Zn, Pb, Sr, Zr, Rb), *b*) la determinación de la distribución espacial e intensidad de contaminación de sedimentos basados en los niveles de efecto umbral (TEC) y de efecto probable (PEC), el factor de contaminación (FC) y el índice de geoacumulación (*Igeo*).

## 4.2. METODOLOGÍA

Se aplicó un estudio comparativo de enfoque observacional o no experimental, de tipo transversal correlacional. Como variables de respuesta se consideraron las concentraciones de metales (p.ej. HgT, Zn, Pb, Fe, Al). Como variables exógenas se consideró el tipo de suelo y condiciones climáticas. Las muestras de sedimentos fueron recolectadas entre los meses de febrero y marzo de 2017, que representa el periodo o época más seca del año. En total se colectaron 154 muestras de 51 pozas diferentes ubicadas en los municipios de Tadó, Unión Panamericana, Condoto y Nóvita (Figura 3-1). En cada poza se colectaron entre 3 y 9 muestras de sedimentos (Figura 3-9), dependiendo del área superficial de cada AGMPs, y se utilizaron para el estudio de las propiedades generales de los sedimentos y contaminación por HgT. Para los elementos mayores y trazas (Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, P, Si, Ti, Pb, Sr, Zr, Rb y Zn) se consideró una sola muestra, en general correspondiente a la muestra con mayor concentración de HgT. Todas las muestras seleccionadas corresponden a los sitios de muestreo ubicados en los municipios de Tadó y Unión Panamericana. Los procedimientos analíticos fueron descritos en el capítulo anterior.

## 4.3. RESULTADOS

### 4.3.1. Propiedades generales de los sedimentos

En la Tabla 4-1 y Tabla A-1 se presentan las propiedades generales de los sedimentos del área de estudio, e incluye el potencial de hidrógeno (pH), la materia orgánica (MO), potencial de óxido reducción ( $Eh$ ), conductividad eléctrica (CE), arenas (A), arcillas+limos (Ar+L).

En general, el pH en sedimentos varió en el rango de 5.3 a 7.1, y sus niveles fueron similares entre los diferentes periodos de abandonos evaluados ( $p = 0.767$ ). Los valores de  $Eh$  variaron de -241.57 a 115.80 mV, y sus valores promedio fueron significativamente menores en los sitios más antiguos (>12 años) comparados con los sitios recientes <7 años ( $p = 0.017$ ). La MO presentó un promedio general de  $6.6\% \pm 3.4$  (rango: 1.7 y 17.8%), siendo significativamente mayores en los sitios más antiguos (>12 años) en comparación con los más recientes (<7 años) ( $p = 0.015$ ). En el total de sitios, la textura dominante fue arcillo-limosa (85.5%). No se observaron diferencias significativas para la CE, A, Ar+L cuando fueron comparados según los periodos de abandono ( $p > 0.05$ ).

Tabla 4-1. Propiedades generales de los sedimentos en las AGMPs en el distrito minero del San Juan

	pH	Eh (mV)	CE ( $\mu$ S/cm)	MO (%)	A %	Ar+L %
<i>&lt; 6 años (n= 19)</i>						
Rango	5.5–6.7 <sup>a</sup>	-233.1–115.8	37.6–241.3	2.5–17.8	0.7–43.8	56.2–99.3
Mediana		-148.4	99.6	4.9	13.7	86.4
Media $\pm$ SD		-127.3 $\pm$ 77.7 <sup>a</sup>	107.2 $\pm$ 60.4 <sup>a</sup>	5.8 $\pm$ 3.7 <sup>a</sup>	14.5 $\pm$ 12.6 <sup>a</sup>	85.5 $\pm$ 12.6 <sup>a</sup>
<i>7 – 12 años (n= 23)</i>						
Rango	5.3–7.1 <sup>a</sup>	-220.6 –83.9	28.7–207.0	1.7–13.3	0.1–66.8	33.2–99.9
Mediana		-170.0	120.2	6.0	15.5	84.5
Media $\pm$ SD		-157.8 $\pm$ 75.5 <sup>ab</sup>	120.7 $\pm$ 54.4 <sup>a</sup>	6.4 $\pm$ 3.2 <sup>ab</sup>	16.5 $\pm$ 17.4 <sup>a</sup>	83.3 $\pm$ 17.4 <sup>a</sup>
<i>&gt; 13 años (n= 9)</i>						
Rango	6.2–6.8 <sup>a</sup>	-241.6 – -154.7	79.9–233.7	2.8–11.3	3.0–43.3	56.7–97.0
Mediana		-202.2	130.4	9.2	14.1	86.5
Media $\pm$ SD		-201.6 $\pm$ 29.2 <sup>b</sup>	137.5 $\pm$ 54.7 <sup>a</sup>	8.5 $\pm$ 2.7 <sup>b</sup>	18.8 $\pm$ 14.1 <sup>a</sup>	82.0 $\pm$ 13.4 <sup>a</sup>
<i>Todos (n = 51)</i>						
Rango	5.3–7.1	-241.6–115.8	28.7–241.3	1.7–17.8	0.1–66.8	33.2–99.9
Mediana		-162.9	110.5	5.9	14.6	86.0
Media $\pm$ SD		-152.9 $\pm$ 74.1	119.7 $\pm$ 56.4	6.6 $\pm$ 3.4	16.2 $\pm$ 14.8	85.5 $\pm$ 14.6

MO (%): porcentaje de materia orgánica; Eh (mV): potencial redox. A (%): porcentaje de arena; Ar+L (%): porcentaje de arcilla+limos. El superíndice de letras representa la diferencia significativa entre los grupos (KW, post-test Dunnett,  $p < 0.05$ ).

### 4.3.2. Abundancia de elementos mayores y traza en sedimentos

La abundancia promedio de elementos mayores y traza en las muestras de sedimentos superficiales son reportadas en la Tabla 4-2 y Tabla A-2. Para el conjunto total de datos, la abundancia de elementos mayores decreció en el siguiente orden (valores en %): Si (20.76) > Al (4.12) > Fe (2.32) > Mg (1.19) > K (0.55) > Ti (0.53) > Ca (0.49) > Mn (0.01) > P (0.01). En los elementos traza, las concentraciones promedio totales presentaron el siguiente orden (valores en  $\mu$ g  $g^{-1}$ ): Zn (117.25) > Zr (68.64) > Sr (46.65) > Rb (22.79) > Pb (6.68) > Hg (0.12). Los elementos traza variaron de 17.78 – 46.65, 13.18 – 68.64, 5.29 – 6.68, 15.29 – 22.79 y 87.13 – 117.25 y 0.02 – 0.64  $\mu$ g  $g^{-1}$  para Sr, Zr, Pb, Rb, Zn, y HgT, respectivamente. En la Tabla 4-3 se presentan las concentraciones de HgT detalladas por sitios de muestreo. En general, el 88 % de las pozas presentaron concentraciones promedio de HgT en sedimentos superiores al valor background establecido para los sedimentos de las AGMPs (0.05  $\mu$ g/g). Además, la concentración promedio de HgT (0.12  $\mu$ g  $g^{-1}$ ) fue aproximadamente 2.5 veces la concentración de HgT establecida como fondo. Las mayores concentraciones promedios de HgT ( $\mu$ g  $g^{-1}$ ) se registraron en los sitios P14 (0.64), P33 (0.39) y P30 (0.33). Para el total de sitios evaluados (n=51), la variación en las concentraciones de HgT expresadas como coeficientes de variación (CV) fue de 92.5%, mientras que al interior de un mismo reservorio las variaciones oscilaron entre el 3.2 y 90.8% en P15 y P14, respectivamente. Un análisis de difracción de rayos X (DRX) hecho a sedimentos de la poza P14, indicó la presencia de Cuarzo, Halloysita, Caolinita e Illita (Figura A-1).

Los datos agrupados por periodos de abandono revelaron que todos los elementos evaluados aumentaron sus concentraciones absolutas con la antigüedad de los sitios mineros (excepto el Si, Ti, Al y Zr), pero este aumento sólo fue significativo para el Fe, Ca, K, P y Zn cuando fueron comparadas las AGMPs de 2-6 vs 13-20 años de abandono ( $p < 0.05$ ) (Tabla 4-2). En particular, la distribución de las concentraciones promedio del HgT en los sedimentos superficiales fueron significativamente mayores en los reservorios más antiguos, de 13-20 años (mediana:  $0.14 \mu\text{g g}^{-1}$ ) que en aquellos más recientes, de 7-12 años (mediana:  $0.09 \mu\text{g g}^{-1}$ ) ( $p < 0.05$ ). En contraste, las concentraciones absolutas de Si y Zr disminuyeron significativamente con el aumento del periodo de abandono (2-6 vs 13-20 años) ( $p < 0.05$ ). Especialmente, los niveles de HgT en los sedimentos superficiales fueron estadísticamente diferentes ( $p = 0.0003$ ) (Figura 4-1), obteniéndose niveles significativamente mayores en Tadó (mediana:  $0.13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; promedio:  $0.14\pm 0.07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y Unión Panamericana (mediana:  $0.10 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; promedio:  $0.14\pm 0.13 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) respecto a los obtenidos en Condoto (mediana:  $0.05 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; promedio:  $0.04\pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Las cantidades de  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utilizaron como proxys para estimar la meteorización litogénica en los sedimentos superficiales, conforme a (Siqueira et al., 2016; Tomiyasu et al., 2017). En este estudio, las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentadas como parcelas de 2-6, 7-12 y 13-20 años de abandono presentaron rangos y tendencias lineales similares; sin embargo, las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuyeron progresivamente con el aumento del periodo de abandono (Figura 4-2).

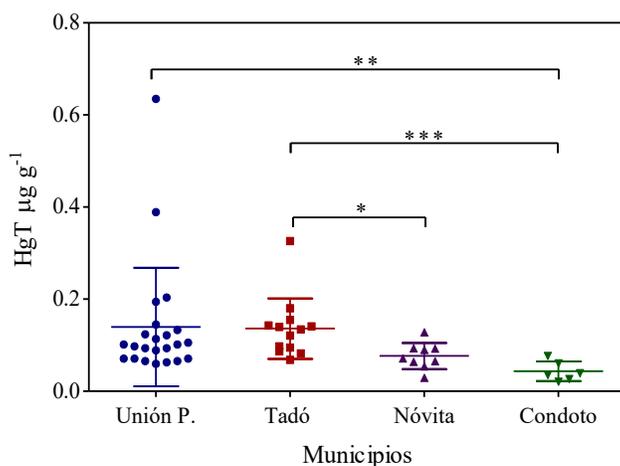


Figura 4-1. Distribución de los niveles de HgT en los diferentes municipios. Diferencias significativas entre los grupos (KW, post-test Dunnett, \* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$ ).

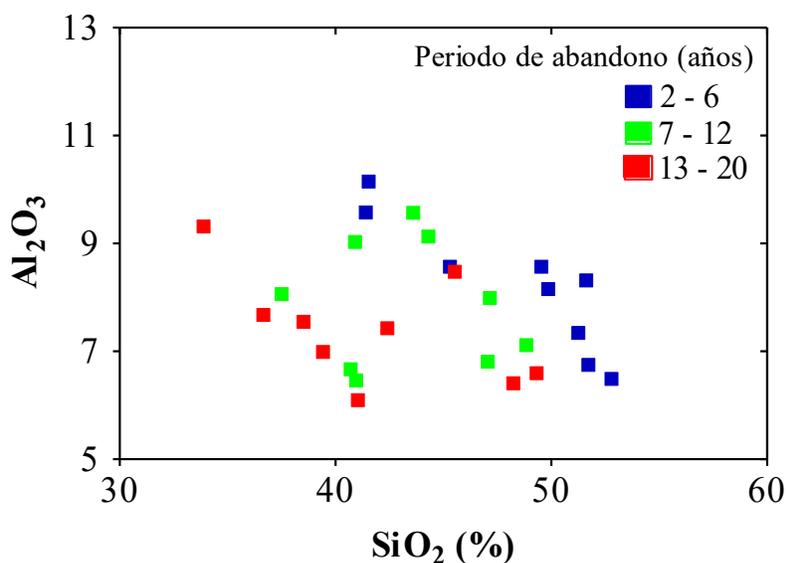


Figura 4-2. Comparación de SiO<sub>2</sub> vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en muestras de sedimentos superficiales de pozas

#### 4.3.3. Correlación entre parámetros

Se realizó un análisis de correlación entre los elementos mayores, traza y las principales propiedades de los sedimentos para explorar la situación geoquímica de los sitios estudiados y el efecto de los periodos de abandono sobre la acumulación absoluta de los metales en los sedimentos superficiales de las minas abandonadas del DMS. El análisis de correlación de Spearman realizado para todos los sitios agrupados, no identificó correlaciones significativas entre el HgT vs los elementos mayores y traza ( $p > 0.05$ ), las propiedades de los sedimentos y el tiempo de abandono de cada poza (TAP) (Tabla A-3); aunque si se establecieron interrelaciones significativas entre las diferentes propiedades de los sedimentos evaluadas, el TAP y los contenidos de elementos mayores y traza (Tabla A3). El Fe y Mn se correlacionaron positivamente ( $r^2 = 0.59$ ), y ambos mostraron correlaciones positivas con el Mg ( $r^2 = 0.40$ ;  $0.68$ ), Ca ( $r^2 = 0.58$ ;  $0.84$ ), K ( $r^2 = 0.64$ ;  $0.67$ ), P ( $r^2 = 0.71$ ;  $0.58$ ), Sr ( $r^2 = 0.55$ ;  $0.85$ ), Rb ( $r^2 = 0.47$ ;  $0.65$ ), Zn ( $r^2 = 0.59$ ;  $0.48$ ). El Mg y Ca también se correlacionaron positivamente ( $r^2 = 0.49$ ), y ambos con el K ( $r^2 = 0.50$ ;  $0.51$ ), Sr ( $r^2 = 0.53$ ;  $0.90$ ), Rb ( $r^2 = 0.48$ ;  $0.37$ ). Además, el Ca se correlacionó positivamente con el P y Zn ( $r^2 = 0.75$ ;  $0.56$ ). El Rb y K presentaron una correlación positiva ( $r^2 = 0.83$ ). Igualmente, el Si y Zr presentaron una correlación positiva ( $r^2 = 0.58$ ).

Tabla 4-2. Concentración de elementos mayores (%) y traza ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimentos superficiales colectados en AGMPs del Distrito Minero del San Juan, Chocó

	Si	Ti	Al	Fe	Mn <sup>*</sup>	Mg	Ca	K	P <sup>*</sup>	Sr	Zr	Pb	Rb	Zn	HgT <sup>**</sup>
<i>2 – 6 años (n= 9)</i>															
Rango	19.35–24.68	0.40–0.56	3.44–5.37	1.44–2.09	89.16–98.09	0.84–1.63	0.18–0.45	0.44–0.55	64.57–84.13	22.91–55.82	58.88–169.26	5.67–6.16	15.29–24.08	87.13–126.81	0.06–0.64
Mediana	23.30	0.50	4.41	1.83	95.86	1.05	0.23	0.51	75.90	35.40	94.22	5.73	22.31	102.88	0.09
Media±SD	22.60±2.08 <sup>a</sup>	0.5±0.05 <sup>a</sup>	4.3±0.64 <sup>a</sup>	1.80±0.20 <sup>a</sup>	94.5±3.64 <sup>a</sup>	1.1±0.24 <sup>a</sup>	0.3±0.09 <sup>a</sup>	0.5±0.04 <sup>a</sup>	75.93±5.6 <sup>a</sup>	35.84±9.36 <sup>a</sup>	94.56±38.11 <sup>a</sup>	5.85±0.27 <sup>a</sup>	20.65±3.21 <sup>a</sup>	103.20±12.86 <sup>a</sup>	0.12±0.13 <sup>ab</sup>
<i>7 – 12 años (n= 10)</i>															
Rango	17.53–22.83	0.47–0.74	3.42–5.07	1.71–3.19	92.75–116.90	0.81–1.71	0.22–1.10	0.48–0.66	76.33–108.7	24.94–101.73	13.18–131.73	5.29–10.62	17.72–27.53	93.66–158.28	0.02–0.39
Mediana	20.16	0.55	4.00	2.44	96.17	1.15	0.49	0.56	95.13	42.06	63.67	5.64	21.38	116.61	0.09
Media±SD	20.27±1.66 <sup>ab</sup>	0.56±0.08 <sup>a</sup>	4.11±0.61 <sup>a</sup>	2.39±0.47 <sup>b</sup>	102.8±10.62 <sup>a</sup>	1.19±0.24 <sup>a</sup>	0.60±0.30 <sup>b</sup>	0.56±0.06 <sup>ab</sup>	94.23±11.59 <sup>b</sup>	51.80±26.43 <sup>a</sup>	69.11±39.30 <sup>ab</sup>	6.49±1.70 <sup>a</sup>	22.04±3.68 <sup>a</sup>	120.78±18.37 <sup>ab</sup>	0.09±0.08 <sup>a</sup>
<i>13 – 20 años (n= 9)</i>															
Rango	15.84–23.06	0.45–0.67	3.23–4.93	2.08–3.59	79.22–133.9	0.86–1.59	0.37–1.07	0.50–0.63	82.00–133.9	17.78–81.69	27.50–58.58	5.77–9.84	19.22–30.38	102.37–146.70	0.07–0.33
Mediana	19.19	0.55	3.93	2.84	105.18	1.34	0.80	0.60	94.00	55.62	43.49	6.65	25.63	129.04	0.14
Media±SD	19.48±2.44 <sup>b</sup>	0.54±0.07 <sup>a</sup>	3.91±0.54 <sup>a</sup>	2.77±0.47 <sup>b</sup>	107.4±19.76 <sup>a</sup>	1.28±0.27 <sup>a</sup>	0.76±0.26 <sup>b</sup>	0.58±0.04 <sup>b</sup>	98.63±17.59 <sup>b</sup>	51.75±22.58 <sup>a</sup>	42.21±11.90 <sup>b</sup>	7.28±1.49 <sup>a</sup>	25.77±4.27 <sup>a</sup>	127.38±13.86 <sup>b</sup>	0.15±0.08 <sup>b</sup>
<i>Todos (n = 28)</i>															
Rango	15.84–24.68	0.40–0.74	3.23–5.37	1.44–3.59	79.22–133.93	0.81–1.71	0.18–1.10	0.44–0.66	64.57–133.94	17.78–46.65	13.18–68.64	5.29–6.68	15.29–22.79	87.13–117.25	0.02–0.64
Mediana	20.6	0.5	4.0	2.3	97.27	1.1	0.5	0.6	84.63	39.96	60.09	6.16	22.50	114.36	0.09
Media±SD	20.8±2.4	0.5±0.1	4.1±0.6	2.3±0.6	101.58±13.63	1.2±0.3	0.5±0.3	0.5±0.1	89.79±15.59	46.65±21.62	68.64±38.00	6.68±1.52	22.79±4.20	117.25±17.97	0.12±0.10

Las concentraciones corresponden a una muestra simple colectada en cada reservorio. \* valores en ppm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). \*\* muestra compuesta, total de sitios evaluados (n = 51). El superíndice de letras representa la diferencia estadística entre los grupos (KW, post-test Dunnett,  $p < 0.05$ ).

Tabla 4-3. Distribución espacial del HgT e índice de contaminación para los diferentes sitios de muestreo

Poza	Municipio	Coordenadas		Antigüedad (años) <sup>a</sup>	HgT ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$I_{\text{geo}}$	FC
		N	O				
P1	UP	05°17'19.5''	76°40'2.3''	9	0.09 ± 0.05	0.32	1.87
P2	UP	05°17'17''	76°40'1.4''	9	0.10 ± 0.05	0.39	1.97
P3	UP	05°17'11.9''	76°40'0.5''	10	<b>0.19<sup>b</sup></b>	<b>1.37</b>	3.87
P4	UP	05°16'52.8''	76°39'50''	6	0.13 ± 0.08	0.83	2.67
P5	UP	05°16'52.15''	76°39'52.81''	6	0.12 ± 0.01	0.73	2.48
P6	UP	05°17'46.9''	76°39'49.5''	6	0.07 ± 0.00	-0.19	1.32
P7	UP	05°17'0.8''	76°39'45''	6	0.11 ± 0.00	0.60	2.28
P8	UP	05°17'0.8''	76°39'51.3''	11	0.09 ± 0.07	0.33	1.89
P9	UP	05°17'1.7''	76°39'50.7''	5	0.11 ± 0.06	0.50	2.12
P10	UP	05°17'1.7''	76°39'50.7''	13	<b>0.20 ± 0.18</b>	<b>1.44</b>	<b>4.07</b>
P11	UP	05°17'18''	76°40'33''	5	0.10 ± 0.05	0.44	2.03
P12	UP	05°17'21''	76°40'30.8''	5	0.15 ± 0.02	0.96	2.91
P13	UP	05°17'29.2''	76°40'31.6''	5	0.12 ± 0.04	0.71	2.45
P14	UP	05°17'51.2''	76°41'00.9''	6	<b>0.64 ± 0.57</b>	<b>3.08</b>	<b>12.70</b>
P15	UP	05°17'50.8''	76°41'00.1''	4	0.07 ± 0.00	-0.09	1.41
P16	UP	05°17'50.5''	76°41'1.3''	4	0.07 ± 0.00	-0.08	1.42
P17	UP	05°17'45.6''	76°40'57.3''	5	0.07 ± 0.01	-0.19	1.31
P18	UP	05°17'41.2''	76°40'55.3''	6	0.07 ± 0.00	-0.09	1.41
P19	UP	05°13'57.9''	76°36'46.7''	4	0.06 ± 0.04	-0.31	1.21
P20	UP	05°13'36.5''	76°36'58.9''	7	0.06 ± 0.00	-0.26	1.26
P21	Tadó	05°16'28.4''	76°32'41.3''	10	0.12 ± 0.03	0.69	2.42
P22	Tadó	05°16'20''	76°32'34.9''	17	0.09 ± 0.03	0.22	1.74
P23	Tadó	05°16'11.4''	76°32'34.9''	10	0.10 ± 0.06	0.39	1.96
P24	Tadó	05°16'8.7''	76°32'38.6''	10	0.14 ± 0.03	0.91	2.82
P25	Tadó	05°16'4.2''	76°32'41.5''	4	0.13 ± 0.06	0.84	2.69
P26	Tadó	05°16'0.5''	76°32'39.2''	18	<b>0.18 ± 0.14</b>	<b>1.26</b>	3.60
P27	Tadó	05°16'5.4''	76°32'36.4''	17	0.07 ± 0.00	-0.15	1.35
P28	Tadó	05°16'23.6''	76°32'47.1''	11	0.08 ± 0.02	0.13	1.64
P29	Tadó	05°16'13.4''	76°32'59.9''	16	0.09 ± 0.02	0.34	1.90
P30	Tadó	05°16'0.2''	76°33'57.9''	16	<b>0.33 ± 0.03</b>	<b>2.12</b>	<b>6.52</b>
P31	Tadó	05°16'0.2''	76°34'0.3''	16	0.14 ± 0.03	0.93	2.86
P32	Tadó	05°16'37.7''	76°35'45.2''	7	0.10 ± 0.02	0.44	2.04
P33	Tadó	05°16'34.9''	76°35'45.9''	9	<b>0.39 ± 0.24</b>	<b>2.38</b>	<b>7.78</b>
P34	Tadó	05°16'34.9''	76°35'45.9''	9	0.09 ± 0.03	0.25	1.79
P35	Tadó	05°16'22''	76°30'50''	16	<b>0.15 ± 0.03</b>	1.04	3.09
P36	Tadó	05°16'21.2''	76°31'0.4''	13	0.14 ± 0.01	0.90	2.81
P37	Nóvita	04°56'24.3''	76°38'53.7''	11	0.05 ± 0.00	-0.48	1.08
P38	Nóvita	04°56'21.5''	76°38'21.7''	6	0.06 ± 0.00	-0.22	1.29
P39	Nóvita	04°56'41.8''	76°38'17.6''	9	0.07 ± 0.01	-0.18	1.32
P40	Nóvita	04°56'46.5''	76°38'05.7''	7	0.03 ± 0.00	-1.31	0.60
P41	Nóvita	04°57'55.2''	76°35'21.5''	8	0.13 ± 0.06	0.77	2.55
P42	Nóvita	04°57'51.9''	76°35'18.4''	11	0.09 ± 0.01	0.33	1.89
P43	Nóvita	05°57'47.9''	76°35'17.8''	11	0.07 ± 0.02	-0.05	1.45
P44	Nóvita	04°57'45.3''	76°35'19''	6	0.09 ± 0.01	0.26	1.79
P45	Nóvita	05°57'40.7''	76°35'21.1''	6	0.09 ± 0.00	0.26	1.79
P46	Condoto	05°04'28.6''	76°38'41.6''	5	0.08 <sup>c</sup>	0.04	1.55
P47	Condoto	05°04'20.07''	76°38'47.2''	10	0.04 <sup>c</sup>	-0.92	0.79
P48	Condoto	05°04'12.3''	76°38'43.9''	11	0.04 <sup>c</sup>	-1.06	0.72
P49	Condoto	05°04'29.16''	76°38'47.4''	12	0.02 <sup>c</sup>	-1.82	0.43
P50	Condoto	05°04'26.4''	76°38'52.4''	10	0.06 <sup>c</sup>	-0.29	1.23
P51	Condoto	05°04'27.5''	76°39'3.4''	12	0.03 <sup>c</sup>	-1.50	0.53

<sup>a</sup>Tiempo estimado de abandono respecto al año de muestreo (2017). <sup>b</sup>Única muestra colectada. <sup>c</sup>Muestra compuesta. Índice de geo-acumulación,  $I_{\text{geo}}$ : <0 (no-contaminados), 0-1 (no-contaminados a moderadamente contaminado), 1-2 (moderadamente contaminado), 2-3 (moderadamente a altamente contaminados), 3-4 (altamente contaminado), 4-5 (altamente a extremadamente contaminado), >5 (extremadamente contaminado). Factor de contaminación, CF: <1 (baja contaminación), 1-3 (moderada contaminación), 3-6 (considerable contaminación), >6 (muy alta contaminación).

Otra característica importante de la matriz de correlación es la relación positiva entre el TAP y la MO ( $r^2 = 0.50$ ), la MO vs Mn, Sr ( $r^2 = 0.43; 0.47$ ), así como la correlación positiva entre el TAP y la MO vs Fe ( $r^2 = 0.66; 0.60$ ), Ca ( $r^2 = 0.57; 0.69$ ), K ( $r^2 = 0.57; 0.55$ ), P ( $r^2 = 0.60; 0.70$ ), Zn ( $r^2 = 0.55; 0.55$ ), y negativamente con el Si ( $r^2 = -0.52; -0.57$ ) y Zr ( $r^2 = -0.68; -0.47$ ). Igualmente, el Si y Zr se correlacionaron negativamente con el Fe ( $r^2 = -0.65; -0.66$ ), Mn ( $r^2 = -0.70; -0.50$ ), Mg ( $r^2 = -0.65; -0.43$ ), Ca ( $r^2 = -0.57; -0.38$ ), K ( $r^2 = -0.52; -0.71$ ), P ( $r^2 = -0.61; -0.48$ ), Sr ( $r^2 = -0.47; -0.43$ ), Rb ( $r^2 = -0.51; -0.46$ ); Zn ( $r^2 = -0.47; -0.58$ ). Los resultados también muestran que una correlación negativa entre el pH y *Eh* ( $r^2 = -0.43$ ). Las Ar+L se correlacionaron de forma positiva y no significativa con las concentraciones de casi todos los metales ( $p > 0.05$ ), caso contrario de las arenas, que se correlacionaron de forma negativa y no significativa con los metales ( $p > 0.05$ ).

#### **4.3.4. Análisis de componentes principales (PCA)**

Un PCA fue aplicado para identificar las posibles influencias y características geoquímicas de los parámetros analizados. Para el PCA sólo se consideraron los elementos mayores y menores. Los demás parámetros (MO, Ar+L, ORP, pH, CE) se excluyeron del análisis para reducir la dimensión o la complejidad del resultado del PCA, de modo que el resultado esté más concentrado en la interacción entre metales (Haris & Aris, 2014). Las cargas de los factores junto con los porcentajes de varianza se presentan en la Tabla 4-4. Los resultados indican que tres factores latentes (PC1 – PC3) son responsables del 77.2% de la varianza total (27 sitios de muestreo por 15 variables). El primer factor (PC1) representó el 47.9% de la varianza total, y se correlacionó con el Zr, Rb, K, Mg, Si, HgT. El PC2 que representó el 17.3% de la varianza total se compone de Ca, Al, Sr, Mn, Fe, mientras que el PC3 representó una varianza total del 12.0% y se correlacionó con el Pb, Ti, P, Zn.

#### **4.3.5. Análisis de clúster**

Para las variables químicas se formaron tres clúster (Figura 4-3a) que corresponden a los factores latentes identificados previamente en el análisis de componentes principales. El clúster 1, C1 está conformado por el K, Rb, Zn, Mg, pH, Ca, Sr, Mn, Fe; el clúster 2, C2 por P, Pb, Ti, MO; y el clúster 3, C3 por el Si, Zr, HgT, Al, ORP. La clasificación de los sitios de muestreo mediante el uso del mismo método de agrupamiento jerárquico permitió identificar dos grupos, C1 y C2 (Figura 4-3b).

Tabla 4-4. Cargas de componentes principales y porcentajes de varianza explicados por los tres componentes extraídos, con rotación varimax

VARIABLES	CP1	CP2	CP3
Zr	<b>-0.821</b>	-0.249	0.030
Rb	<b>0.796</b>	0.160	0.198
K	<b>0.793</b>	0.297	0.254
Mg	<b>0.765</b>	-0.009	0.113
Si	<b>-0.662</b>	-0.209	-0.520
HgT	<b>-0.597</b>	-0.209	0.358
Ca	0.320	<b>0.860</b>	0.278
Al	0.224	<b>-0.831</b>	0.271
Sr	0.400	<b>0.812</b>	0.005
Mn	<b>0.523</b>	<b>0.705</b>	0.266
Fe	0.442	<b>0.671</b>	0.365
Pb	0.086	0.158	<b>0.889</b>
Ti	-0.040	-0.278	<b>0.855</b>
P	0.224	0.445	<b>0.806</b>
Zn	<b>0.593</b>	0.199	<b>0.628</b>
%Varianza	47.9	17.3	12.0
%Varianza acumulada	47.9	65.2	77.2

En negrita se encuentran los valores de carga > |0.5|

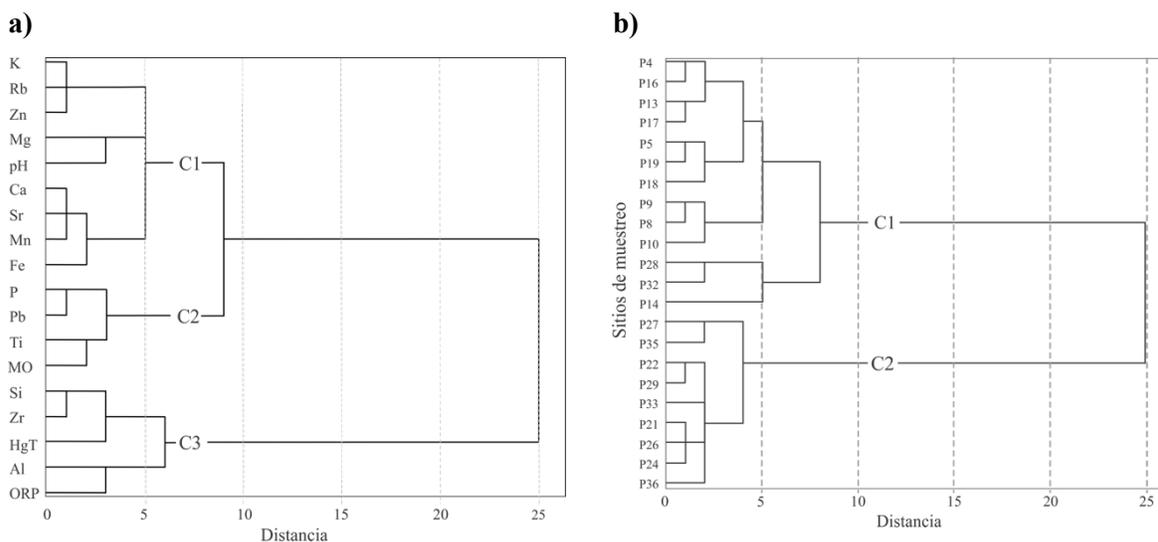


Figura 4-3. Dendrograma jerárquico para clasificación de las variables geoquímicas (a) y de los sitios de muestreo de acuerdo a los puntaje de los factores (b).

### 4.3.6. Evaluación de la calidad de los sedimentos

Los índices FC e  $I_{geo}$  de los metales evaluados respecto a las concentraciones de la UCC se presentan en la Tabla 4-5 y Figura 4-4, respectivamente. En general, las concentraciones de los metales Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Sr, Zr, Pb y Rb no exhibieron contaminación (FC < 1), excepto el Zn y HgT. El Zn se caracterizó por presentar bajos valores de FC (entre 1–3), para una “contaminación moderada”; mientras que el HgT exhibió una “contaminación considerable”, FC (entre 3–6). Para el  $I_{geo}$ , el Zn y HgT fueron los únicos metales evaluados que exhibieron contaminación. El Zn se encuentra en la clase 1, “no contaminada a moderadamente no contaminada”, y el HgT entre la clase “no contaminada” a “altamente contaminada” (Figura 4-4). Los valores de los índices FC e  $I_{geo}$  para cada uno de los sitios de muestreo se presentan en la Tabla 4-5. Tres (3) sitios (P14, P30 y P33) exhibieron los mayores valores de  $I_{geo}$  y FC, mientras que los más bajos se registraron en los sitios P40, P49 y P51.

Tabla 4-5. Valores del factor de contaminación (FC) calculado para sedimentos superficiales colectados en las AGMPs del Chocó

Valor del factor de contaminación (FC)			
Baja contaminación (FC < 1.0)	Moderada contaminación (FC: 1 – 3)	Considerable contaminación (FC: 3 – 6)	Muy alta contaminación (FC: > 6)
Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Sr, Zr, Pb, Rb	Zn	HgT	-

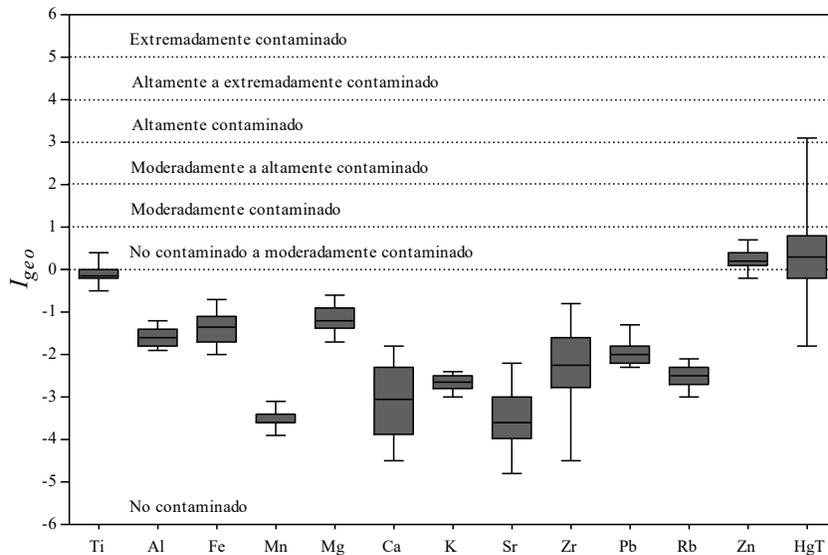


Figura 4-4. Valores del  $I_{geo}$  para sedimentos colectados en diferentes reservorios de minas de oro abandonados en el Distrito Minero del San Juan, Colombia

Respecto a los valores SQG, ninguna de las concentraciones totales de los elementos metálicos evaluados excedió las guías de calidad de sedimentos, excepto el HgT. En este orden, sólo el 11.8% de los sitios evaluados registraron niveles de HgT superiores a la concentración de improbabilidad de efecto, TEC:  $0.18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Aunque ninguno de los 51 sitios evaluados presentó concentraciones promedio de HgT inferiores a la concentración de efecto probable, PEC:  $1.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; una de las cuatro muestras simples recolectadas en el sitio P14 presentó concentraciones de HgT superiores al valor PEC. La Figura 4-5, indica los sitios evaluados que presentan niveles de HgT menores al valor TEC y mayores al valor PEC. Así mismo, en la Figura 4-5 se compara los niveles de HgT en los sedimentos superficiales con el valor de referencia de la US-EPA. En este caso, el 7.8% (es decir, 4 de los 51 reservorios) de los sitios evaluados, presentaron concentraciones de HgT superiores al valor estándar USEPA de HgT para sedimentos,  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ .

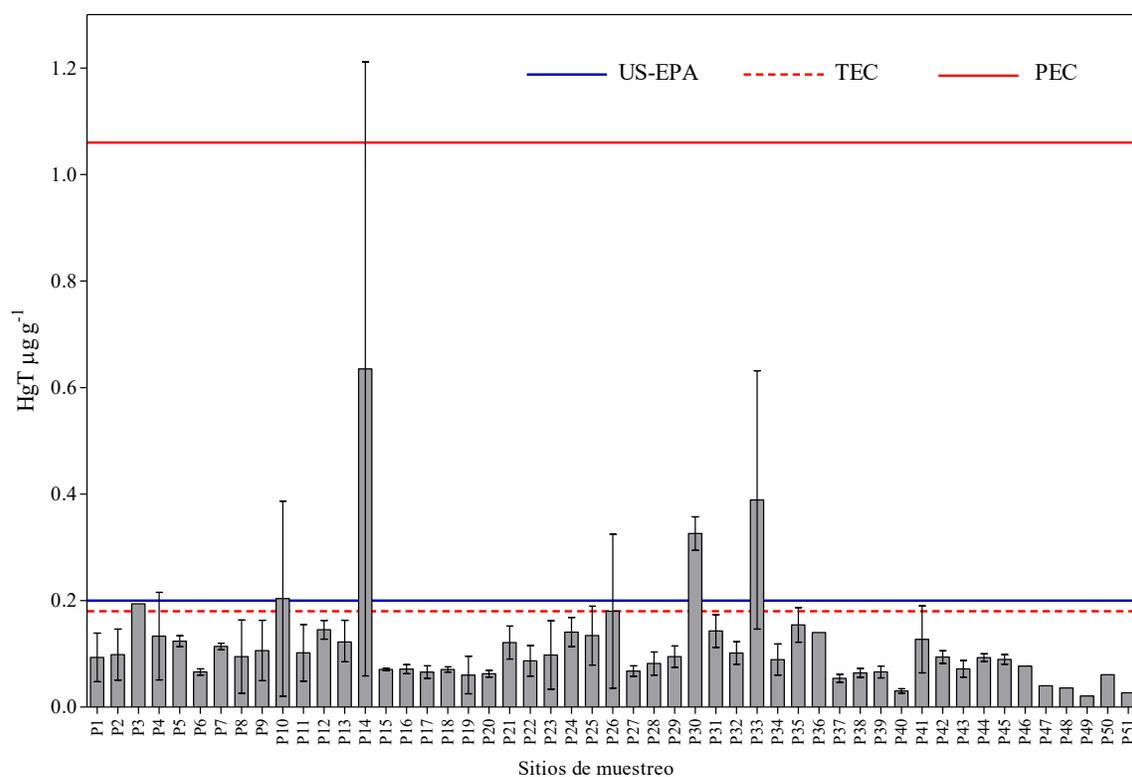


Figura 4-5. Comparación de los niveles de HgT en los sedimentos superficiales de los diferentes sitios de muestreo con los valor de referencia ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) US-EPA (0.2), TEC (0.18) y PEC (1.06).

## 4.4. DISCUSIÓN

### 4.4.1. Propiedades de los sedimentos:

En general, los valores de pH fueron ligeramente ácidos, en parte debido a la oxidación de minerales de sulfuros (p.ej.  $\text{FeS}_2$ ) que posteriormente drenan desde los relaves circundantes hacia las pozas; lixiviando metales solubles y otros minerales (Gemici, 2008; Rodríguez et al., 2009). La abundante cobertura vegetal en los alrededores e interior de los reservorios, su posterior decaimiento y depósito en los mismos pueden explicar los altos contenidos de MO (Rodríguez et al., 2009), particularmente en los sitios más antiguos donde la cubierta vegetal fue significativamente mayor. La descomposición de este material vegetal libera algunos ácidos orgánicos, que pueden ayudar a explicar la naturaleza ácida de estos sedimentos. Las descargas de residuos domésticos constituyen otro factor importante que aumentan los niveles de MO en algunas pozas.

Todos los sitios muestreados presentaron valores de  $Eh$  menores a 200 mv, que proporcionan un entorno favorable para que el  $\text{Hg}^0$ , especie química utilizada en la minería del oro permanezca estable en los sedimentos (Veiga & Baker, 2004). No obstante, su inocuidad puede reducirse en presencia de ácidos orgánicos (Meech et al., 1998). En general, las propiedades de los sedimentos, asociados a los bajos niveles de pH, altos contenidos de MO y los valores de  $Eh$  proporcionan condiciones favorables para que se promueva la metilación del Hg mediada por bacterias sulfato-reductoras (DeLaune et al., 2014).

### 4.4.2. Abundancia de elementos mayores y traza

El Si, Ti, Al y el Fe, son los elementos más abundante en la corteza terrestre, y en este estudio conservaron su distribución mayoritaria (excepto el Ti) respecto a otros elementos litogénicos. En las pozas del DMS todos los elementos, excepto el Zn y HgT presentaron concentraciones inferiores a su abundancia en la UCC. Este hecho, en el caso concreto del Zn y HgT puede representar importantes desafíos ambientales y de salud pública. Por otro lado, la composición química de los sedimentos puede utilizarse como proxy para obtener información significativa sobre la dispersión de los relaves mineros (Tomiyasu et al., 2012). En este orden, el registro de mayores contenidos de Mn, Mg, Sr y Pb junto al significativo aumento de Fe, Ca, K, P, Zn y HgT en los sedimentos de pozas más antiguas sugieren su rol como sumidero de los metales

que, desde los relaves secos se transportan como drenajes, partículas y sedimentos en suspensión hacia estos reservorios de agua. Además, la retención del P puede deberse a una combinación de procesos como la absorción y liberación por la vegetación alóctona/autóctona, perifiton y microorganismos; reacciones de intercambio con el suelos y sedimentos y la precipitación química desde la columna de agua (Reddy et al., 1999).

En contraste, la disminución de las concentraciones absolutas del Si, Ti, Al y Zr puede deberse a dos factores: *primero*, su resistencia al intemperismo químico y baja solubilidad que limita la lixiviación desde las áreas adyacente hacia los pozas; *segundo*, el aumento relativo de otros constituyentes en los sedimentos (p.ej. MO, arcillas, y metales solubles). La mayor ocurrencia significativa de P en los reservorios más antiguos son resultados de las deposiciones de material vegetal alóctono y autóctono, principalmente durante los máximos pluviométricos (Marrugo-Negrete et al., 2019).

Respecto a la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , un aumento en esta relación generalmente se asocia con un aumento de cuarzo de grano más grueso, feldespato y otros componentes que contienen poco o ningún rastro de metales (Singh et al. 1999). En este sentido, los rangos y tendencias lineales similares en las parcelas de 2-6, 7-12 y 13-20 años de abandono sugieren que la composición química y los niveles de meteorización en los sitios evaluados fueron similares (Chatterjee et al., 2012). Por lo tanto, es plausible asumir que los niveles y distribución espacial del HgT y otros metales son similares en esta área de estudio. Así mismo, la reducción de la proporción  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en los sedimentos de mayor tiempo de abandono se podría explicar por el predominio de sedimentos con mayores contenidos de MO que diluyen estas relaciones (Siqueira et al., 2016).

#### **4.4.3. Análisis de HgT en los sedimentos**

Usualmente, los sitios de operaciones mineras sometidos a una intensa y prolongada actividad de extracción aurífera presentan niveles elevados de HgT. En este sentido, los altos niveles de Hg en los sedimentos de las pozas de sedimentación se deben a las pérdidas directas de  $\text{Hg}^0$  durante los procesos de amalgamación, las deposiciones secas y húmedas de Hg, y la erosión del material de relaves hacia los ecosistemas acuáticos (Biester et al., 1999; Tomiyasu et al.,

2013; Odumo et al., 2014; Chen et al., 2016, Tomiyasu et al., 2017). En consonancia, las concentraciones de HgT (promedio:  $0.12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; rango:  $0.02\text{-}0.64 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) obtenidas en este estudio pueden considerarse normales, especialmente si se comparan con los niveles de HgT (promedio:  $0.08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; rango:  $0.03\text{-}0.14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) registrados por Palacios-Torres et al., (2018) en los sedimentos del río Atrato, principal arteria fluvial del departamento del Chocó, recientemente declarada “*entidad sujeto de derecho*” mediante sentencia una inédita (T-622 de 2016) por parte de la Corte Constitucional Colombiana, como estrategia jurídico-administrativa para recuperar y proteger esta fuente hídrica de los impactos de negativos de la minería del oro.

Un análisis global, permite inferir que la concentración promedio (en  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de HgT en sedimentos ( $0.02 - 0.64$ ; promedio:  $0.12$ ) son dos orden de magnitud menor que las reportadas para sedimentos en estanques contaminados con Hg en El Callao – Estado de Bolívar, Venezuela (Santos-Francés et al. , 2011), Bogor, Indonesia Tomiyasu et al., (2013), y estanques mineros en Senegal (Niane et al., 2019). En general, están en el extremo inferior en las concentraciones de HgT informadas por otros estudios similares (Muresan et al., 2008; Cesar et al., 2011; Lusilao-Makiese et al., 2016; Mason et al., 2019; Green et al. al., 2019). En las Tablas 5-7 y 6-4 se comparan los valores de Hg registrados en este estudio con los de otras áreas de minería del oro del mundo..

El objetivo de este estudio no incluyó el análisis de Hg en suelo y relaves secos ubicados en los sitios de procesamiento mineros, los cuales pueden tener una influencia importante sobre los niveles de HgT en las pozas. Por lo tanto, las futuras investigaciones deberían incluir el análisis de los niveles de Hg y su disponibilidad y movilidad desde estas matrices hacia las pozas. Pese a esto, el análisis temporal de metales pesados, sugieren la ocurrencia de procesos de dispersión de metales desde los suelos y relaves secos a hacia las pozas, aunque con baja oxidación del Hg metálico allí presentes.

La diferencias en las concentraciones de HgT en los sedimentos de pozas (Figura 4-8), evidencian la heterogeneidad de los contenidos de HgT en estos entornos acuáticos, resultado de las diferentes técnicas de amalgamación aplicados durante la extracción del Au Spiegel & Veiga (2010), y la antigüedad de los sitios (Leiva & Morales, 2013). A su vez, la enorme

heterogeneidad en la distribución espacial de los contenidos de HgT al interior de cada reservorio (p.ej. P10, P14 y P33) se asocia a un efecto nugget; es decir, gotitas individuales de Hg<sup>0</sup> depositados en los sedimentos, las cuales aumentan las concentraciones analizadas en ubicaciones discretas en cada reservorio (Veiga & Baker, 2004).

El aumento significativo de los niveles de HgT en las pozas más antiguas (13-20 años) vs las pozas con 7-12 años de abandono debería estar relacionado con un mayor factor de emisión (relación:  $Hg_{\text{utilizado}}/Au_{\text{extraído}}$ ) y un mayor tiempo de las pozas actuando como trampas o sumideros del Hg liberado (vapor de Hg + Hg asociado con los relaves) al ambiente por los mineros. El número de muestras colectadas por municipio también pudo afectar estas diferencias. El decaimiento de las plantas alóctonas y autóctonas con capacidades de asimilar Hg también pueden liberar Hg a los sedimentos de pozas. Durante la lluvia y a través de los años el Hg del suelo y los relaves puede ser re-movilizados con los adsorbentes disueltos hacia los sedimentos de los sitios de muestreo (Niane et al., 2014; Odumo et al., 2014; Atibu et al., 2016). En contraste, Santós-Francés et al. (2011), reportaron menores concentraciones en los sitios más antiguos, donde la escorrentía (lluvia) favoreció el transporte de sedimentos desde las pozas hacia los suelos y las corrientes de agua circundantes.

Las diferencias en los contenidos de HgT entre municipios se puede asociar a las diferencias en los factores de emisión entre los sitios evaluados. Registros testimoniales a mineros y líderes comunitarios de esta área de estudio indican la presencia de oro más fino hacia en Unión Panamericana y más grueso en Condoto. De acuerdo con Spiegel & Veiga (2010), los mineros suelen utilizar mayores cantidades de Hg para amalgamar el Au más fino, lo que podría explicar los mayores contenidos de HgT en los sedimentos superficiales de las pozas ubicadas en Unión Panamericana y Tadó, y menores en Nóvita y Condoto. Además, MME & UPME reportaron factores de emisión Hg/Au de 1.0 y 2.5 para la mina de oro nueva esperanza (Unión Panamericana) y la mina Santa Rita (Tadó), respectivamente (MME & UPME, 2014). Comparativamente, el factor de emisión promedio en este distrito minero (1.43) es mucho menor que los registrados en otros departamentos mineros de Colombia, como Bolívar (5.91), Antioquia (6.92) y Cauca (8.45).

Por otra parte, a pesar que algunos sitios han sido abandonados hace más de una década, la distribución de la contaminación por Hg en estos sistemas acuáticos aún continúa siendo generalizada en el Distrito Minero del San Juan.

Finalmente, las evidencias fotográficas (Figura 3-6) y testimoniales (ítem 3.4.2), así como los resultados de las propiedades de los sedimentos sugieren que las condiciones ambientales de los sedimentos son favorables para que se presenten bajas tasas de oxidación y migración del Hg en estos sistemas. Basado en la hipótesis anterior, en los siguientes capítulos se aborda el análisis de especiación y fraccionamiento químico del Hg en sedimentos superficiales, y se determinan los niveles de Hg en otros compartimentos ambientales para ayudar a dilucidar los procesos de transformación, acumulación y/o eliminación del Hg en estos ambientes acuáticos.

#### **4.4.4. Correlación entre parámetros**

La fuerte correlación e interrelación positiva entre la mayoría de los elementos sugiere que ellos son derivados de una fuente común (p.ej. relaves secos) (Tabla A-3). La fuerte correlación entre el Fe y Mn se debe a su asociación y predisposición para transportar otros metales, junto con su origen biogénico (Sujitha, 2017). Así mismo, la correlación entre el Fe y Mn vs Mg, Ca, K, Sr, Rb, Zn y Pb sugieren que estos oxi-hidróxidos juegan un rol importante en la eliminación de metales en los sedimentos de estos sistemas acuáticos (Singh et al., 2002). Los óxidos de Fe y Mn también pueden adsorber P; en parte, esto explicaría la intensa interrelación entre ellos (Loeb et al., 2008; Reddy et al., 1999). El Pb y Zn son metales pesados que frecuentemente se encuentran juntos en depósitos de minerales, particularmente asociado al oro, y sus liberaciones ocurren cuando los minerales que los contienen son expuestos a la intemperie y/o acción bacteriana (LaPerriere et al., 1985; Zhang et al., 2008). Por otra parte, el Ca y Sr presentan radios iónicos similares ( $r_{Sr} = 0.113 \text{ nm}$  vs  $r_{Ca} = 0.099 \text{ nm}$ ), lo cual permite que entre ellos se comporten de forma similar. El Sr comúnmente se encuentra en los minerales que contienen Ca; por tanto, su fuerte relación con el Ca refleja la presencia de rocas carbonatadas como la piedra caliza, arenisca y arenisca calcárea en el área de estudio (Gómez et al., 2015). La correlación del Ca y Mg sugiere una fuente común desde donde podrían haberse disuelto en el agua durante la lluvia, y luego precipitar como carbonatos incorporando otros metales (Pathak et al., 2013).

La fuerte relación entre el K y Rb sugiere que el Rb se enriquece con respecto al K en el sedimento rico en illita (Welby, 1958).

La ausencia de correlación significativa entre el HgT vs elementos traza y mayores, particularmente Fe y Mn, sugiere una fuente diferente de estos elementos; lo cual es plausible si se considera que el Hg en estos ecosistemas es de origen antropogénico. Además se agrega, que las correlaciones entre la MO y el Hg suele ser positivas y significativas en los ambientes que reciben aportes indirectos de las formas iónicas del Hg, y no significativas en los ambientes donde predomina la liberación directa de Hg-elemental (Lacerda & Salomons, 1998; Shi et al. 2005; Pinedo-Hernández et al., 2015), tal como ocurrió en este estudio. Previamente, en Brasil, se había informado que los contenidos de HgT en los sedimentos de una laguna de relaves (Tanque dos Padres) no presentaron ningún patrón de distribución, y no se correlacionaron con ningún aspecto geoquímico (CETEM, 1989).

Los elementos mayores Fe, Mn Mg, Ca, K y P son considerados elementos solubles, caso contrario al Si, Ti, Al y Zr que son químicamente estables al interperismo químico. En este orden, la correlación positiva entre el TAP, la MO y los elementos solubles muestran que los sedimentos de las AGPMs actúan como sumideros de los metales pesados que drenan desde las áreas adyacentes. Esto es particularmente importantes porque las AGMPs estarían evitando que los metales evaluados y quizás otros elementos metálicos aumenten la carga de contaminantes en las fuentes loticas adyacentes. Sin embargo, puede representar una fuente potencial de riesgo para la fauna silvestre y las poblaciones humanas que consuman productos obtenidos en estos ecosistemas acuáticos. La resistencia al interperismo químico podrían explicar la correlación positiva entre el Zr y Si ( $r^2 = 0.58$ ), así como la correlación negativa de Zr y Si vs TAR, MO y elementos mayores solubles; además, sugiere que en los sedimentos ocurren procesos de dilución ocasionados por la MO alóctona y autótona que a través del tiempo decaen en los sedimentos de los reservorios de agua. La MO puede tener una superficie de hasta 900 m<sup>2</sup> por gramo (Bohn et al., 2001), y por lo tanto, puede influir en la retención por complejación de los iones metálicos (Wang et al., 2019). Por ejemplo, puede reducir la densidad de los sedimentos, aumentar la porosidad y superficie específica de los sedimentos (Astera 2010; Haris & Aris, 2014; Siqueira et al., 2016). Como resultado, los sedimentos ricos en MO pueden mejorar la

capacidad de retención de cationes, lo cual podría ayudar explicar las fuertes correlaciones positivas entre la MO y la mayoría de los metales medidos en este estudio (Tabla A-3).

Respecto a la textura de los sedimentos, es probable que la ausencia de correlación significativa entre las Ar+L y los metales pesados se deba a la variabilidad en la distribución de los metales asociados a la fracción arcillosa y limosa, la cual, no se discriminó en este estudio. Pese a esto, la correlaciones positivas registrada indican que los sedimentos más finos (Ar+L), tienen una fuerte influencia en la capacidad de retención de metales en los sedimentos de estos sistemas acuáticos, y es resultado de una mayor área superficial en los granos finos, que proporciona más sitios de intercambio catiónico en comparación con los sedimentos más gruesos (Astera, 2010). La correlación negativa entre el Eh y pH sugieren que en los sedimentos, los procesos de reducción aumentan los niveles de pH por el continuo consumo de protones o hidrógeno, mientras que, las reacciones de oxidación disminuyen el pH por la producción de protones que acidifican el medio.

Los clúster generados indican que para el área evaluada existen probablemente varias fuentes: el C1 muestra los parámetros más solubles que se enriquecen en mayor medida en los sedimentos estudiados según los valores de pH. El C2 está relacionado con fuentes de material orgánico, por la correlación entre la MO y P, seguramente producto del decaimiento de material vegetal que además contienen altos contenidos de Pb y Ti. El C3 muestra parámetros que tienden a disminuir sus valores en los ecosistemas, probablemente por la resistencia a la oxidación o al interperismo químico (para el caso del Si, Zr, Al y HgT), y a su dependencia al grado de anoxia expresado como ORP. Dentro del C3, se podría concluir que el HgT es un valor atípico que no se vincula con ningún otro parámetro, probablemente por tener una fuente antropogénica. Se puede observar la formación de dos grupos que muestran una clara tendencia a la agrupación temporal de los sitios. En general, el C1 forma el patrón de sitios con menor tiempo de abandono (<12 años) (excepto P10) y menores contenidos de MO. El C2 incluye todos los sitios de mayor tiempo de abandono (>12 años) (excepto P21, P24 y P33) y en general son sitios con mayores contenidos de MO y contenidos de metales, particularmente por Hg.

#### 4.4.5. Evaluación de la intensidad de la contaminación

La contaminación de los sedimentos ocasionada por metales pesados representa uno de los mayores riesgos para la vida silvestre y la salud de las comunidades asentadas en las áreas circundantes a los antiguos sitios mineros. En regiones mineras como el distrito minero del San Juan, es recomendado el análisis de los sedimentos para determinar la distribución y la evaluación de la contaminación por metales en los sistemas acuáticos, e identificar los puntos calientes de concentración (Veiga & Baker, 2004). Por tanto, los sedimentos presentes en estos sistemas ofrecen un registro representativo del nivel de contaminación y su composición fisicoquímica en amplios periodos de tiempo (p.ej. anual o temporal) (Atibu et al., 2016).

Los niveles de fondo de los metales en cualquier material geoquímico dependen de múltiples factores como la geología subyacente, la ubicación geográfica y las entradas antropogénicas (Lacerda et al. 1991). La ASGM en esta área minera es y ha sido intensamente desarrollada durante al menos el último siglo; por lo cual, no se pudo encontrar un lugar (sistema léntico) con características geoquímicas similares a las pozas mineras que justificadamente se pudiese considerar como prístino dentro del DMS, es decir, sin perturbaciones antropogénicas, ni influencia actual o histórica de las operaciones mineras. Sitios lejanos como la bocatoma municipal de Cértegui, ubicada a 4 Km de la mina de oro más cercana podrían calificarse como prístina, lamentablemente, la fuerte presencia de grupos al margen de la ley impidió el acceso seguro al primer sitio. Por lo anterior, se consideró apropiado utilizar el fondo de la UCC para evaluar la intensidad de la contaminación en los sedimentos superficiales de esta área minera. El valor UCC,  $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$  de HgT, es incluso equivalente al valor de HgT reportado en suelos prístinos de esta región (Tabla A-2). Además, es consistente con las menores concentraciones de HgT registradas en este estudio ( $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$  de HgT) y ( $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$  de HgT) Torres-Palacios et al., (2018) con el valor de fondo ( $0.077 \mu\text{g g}^{-1}$ ) registrados por Rúa-Cardona et al., (2013) y (Marrugo et al., 2015) para la región de la Mojana-Colombia.

Los índices ambientales como el FC e  $I_{geo}$  ayudan a dilucidar el grado de contaminación, pero no necesariamente el riesgo para la biota acuática. Para valorar el riesgo, varios países de América del Norte han establecido pautas de calidad de los sedimentos de agua dulce (SQG), por ejemplo, la guía canadiense de calidad de sedimentos (ISQG) y la concentración de efecto

umbral de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). En Colombia, no se ha establecido un SQG; por esta razón, para esta valoración se tomó como referencia los valores TEC y PEC de las guías consensuada de calidad de sedimentos, SQG, propuestas por MacDonald et al., (2000) y adoptadas por la EPA, que brindan una estimación confiable del riesgo que los sedimentos de nuestra área de estudio representan para la biota local. Estos valores de referencia han sido utilizados en diferentes ambientes acuáticos para evaluar la toxicidad en la biota bentónica, especialmente considerando la biodisponibilidad de iones metálicos (Long et al., 2005; Chatterjee et al., 2012; Sujitha, 2017).

Conforme a los valores de referencia PEC y TEC, los niveles de HgT registrados en los sitios (P14, P33, P30, P10, P3, P26, P35) pueden considerarse preocupantes, y corresponden a sitios moderados a altamente contaminados, según el *I<sub>geo</sub>*, por lo que representan una fuente de toxicidad para la fauna acuática y toda la red trófica de la región. En consecuencia, estos sitios pueden ser clasificados como prioritarios para investigaciones futuras. Este aspecto también sugiere la existencia de otros sitios con elevadas concentraciones de HgT dentro de este distrito minero, los cuales requieren ser investigados en otros estudios de detención. Más aún, si se considera que estos ambientes acuáticos son frecuentemente utilizados por las poblaciones humanas vecinas para múltiples actividades comerciales y domésticas, como la cría y captura de peces (Figura 3-7), lo cual representa un riesgo superlativo para la salud de las personas que obtienen alimentos (peces) en estos sitios.

Finalmente, las concentraciones de los metales de interés ambiental (diferentes al HgT) medidos en este estudio estuvieron dentro del rango de los valores reportados para sedimentos acuáticos impactados por la ASGM en diferentes regiones del mundo, por ejemplo, en los Reservorio Castilseras (Almaden), España (Garcia-Ordiales et al., 2016), Minas de oro abandonadas, Randfonetin, Sur Africa (Lusilao et al., 2013).

## 5. CAPÍTULO V

### DISTRIBUCIÓN DEL MERCURIO EN DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTALES EN POZAS CREADAS Y ABANDONADAS POR LA ASGM EN EL DISTRITO MINERO DEL SAN JUAN.

#### 5.1. Introducción

El Mercurio (Hg) es un contaminante persistente que recibe una creciente preocupación mundial debido a su alta toxicidad, biodisponibilidad y capacidad de bioacumulación en la red trófica (USEPA, 2015). Su presencia en el ambiente está asociada a diferentes fuentes naturales y antrópicas, como la minería de oro artesanal y a pequeña escala, ASGM. La minería del oro libera el Hg principalmente en su forma elemental ( $Hg^0$ ) que puede dar lugar a la contaminación de las áreas circundantes, por ejemplo, el suelo y los sistemas acuáticos adyacentes (Lacerda and Salomons, 1998; Van Straaten, 2000). En estos últimos, el Hg adquiere una importancia especial debido a su alto potencial de bio-transformación a MeHg, una potente neurotoxina capaz de ocasionar daños severos en la biota acuática y población humana (Cesar et al. 2011; Olivero-Verbel et al., 2015).

En los sistemas acuáticos (p. ej. ríos, lagos), el Hg puede unirse fácilmente a las partículas, y luego depositarse en los sedimentos de fondo donde ocurre la mayor producción y acumulación del MeHg (Ullrich et al., 2001; Vieira et al., 2018). La metilación del Hg está mediada principalmente por bacterias sulfato-reductoras y bacterias reductoras del hierro (Benoit et al., 2002; Kerin et al., 2006). El MeHg formado queda disponible para ser bio-acumulado y bio-magnificado en toda la red trófica acuática. Aunque, la disponibilidad y metilación del Hg son dependientes de las condiciones ambientales locales (Gerson et al., 2018; Vieira et al., 2018).

Múltiples estudios sobre contaminación por Hg han documentado de forma amplia los impactos de la ASGM en el ambiente (suelos, sedimentos, macroinvertebrados, macrófitas, peces) y la salud humana, particularmente en regiones ribereñas ubicadas en sitios distantes de las áreas de extracción de oro (Marrugo-Negrete et al., 2008; Tomiyasu et al., 2013; Olivero-Verbel et al., 2015; Lino et al., 2019; Carranza-Lopez et al., 2019). La mayoría de estos estudios se han centrado en determinar las concentraciones de HgT, las cuales no reflejan el riesgo inmediato de contaminación que es específico de su forma química más tóxica y bioacumulativa, el MeHg (Coquery et al., 2003;

Muresan et al., 2008). Empero, los estudios sobre las concentraciones ambientales del MeHg en los ambientes acuáticos lénticos de entornos minero abandonados, y el riesgo toxicológico para los pescadores de subsistencia y personas que habitualmente consumen peces capturados en estos sistemas, aún son muy escasos (Mason et al., 2019), pero necesarios para comprender la contaminación de la red trófica y la dinámica del MeHg en estos ecosistemas acuáticos.

Las pozas en los antiguos sitios de minería del oro del Distrito Minero del San Juan son particularmente susceptibles a las altas concentraciones de HgT y MeHg en sus compartimentos ambientales, ya que actúan como sumideros naturales del Hg legado durante los ciclos de amalgamación, evaporación, deposición seca y húmeda del Hg (Roulet et al., 2000; Muresan et al., 2008; Selin, 2009; Salazar-Camacho et al., 2017; Gutiérrez-Mosquera et al., 2018). Además, durante la fiebre del oro, sólo en el periodo 2001 – 2015, la minería del oro liberó un estimado de 127 toneladas de Hg<sup>0</sup> en este distrito, los cuales fueron utilizados en los procesos de amalgamación y separación del oro (SIMCO, 2015). En consecuencia, es probable que estos sistemas acuáticos sirvan de enlace con las poblaciones humanas que dependen del consumo de pescado de los reservorios como fuente primaria de proteínas, y posiblemente derive en efectos negativos crónicos sobre la salud de los habitantes (Salazar-Camacho et al., 2017; Gutiérrez-Mosquera et al., 2018).

Esta investigación tuvo como objetivo determinar los niveles de HgT y MeHg en los compartimentos agua, macrófitas y peces de las AGMPs en el distrito minero del San Juan. Específicamente, (1) en agua se examinó los contenidos de HgT y MeHg en columna de agua y drenajes; (2) en macrófitas se examinó la distribución de los contenidos de HgT en la biomasa aérea y subterránea; y (4) en peces se examinó la distribución y acumulación de HgT y MeHg en diferentes niveles tróficos, así como el riesgo de contaminación para los pescadores. Los resultados de este estudio brindan una visión general de la distribución del Hg y MeHg en los compartimento básicos de las pozas abandonadas por la de minería del oro, permiten ampliar la comprensión del ciclo biogeoquímico del Hg y su bioacumulación, y podrá servir de respaldo para el manejo adecuado de estos ecosistemas acuáticos.

## **5.2. Metodología**

Este estudio se llevó a cabo en antiguos sitios de ASGM de los municipios de Tadó y Unión Panamericana (Figura 3-1), de acuerdo con las descripciones de la Tabla 3-1.

### 5.3. Resultados

#### 5.3.1. Concentraciones de Hg en agua

Las concentraciones de HgT medidas en drenajes de minas y muestras de agua de pozas recolectadas en los diferentes sitios de muestreos se presentan en la Figura 5-1. En general, las concentraciones de HgT variaron de  $<10$  a  $50.2 \text{ ng L}^{-1}$  con promedio de  $13.01 \pm 13.73 \text{ ng L}^{-1}$ . El 28% de las muestras de aguas no filtradas en estos reservorios estuvieron por debajo del límite de cuantificación,  $10 \text{ ng L}^{-1}$ . Ninguna de las 28 muestras de aguas evaluadas (17 de pozas y 11 de drenajes) presentó concentración de MeHg mayor a  $10 \text{ ng L}^{-1}$  (límite de detección). En pozas, el 53% de las muestras de agua no filtradas presentaron concentraciones de HgT superiores al nivel de efecto umbral (TEL) para la protección contra niveles tóxicos de bioacumulación en organismos acuáticos, incluyendo peces para el consumo humano,  $12 \text{ ng L}^{-1}$  (USEPA, 1992). Las mayores concentraciones de HgT se registraron en los sitios P32, P28, P8, respectivamente. En drenaje, las concentraciones de HgT osciló entre  $<10$  y  $42.6 \text{ ng L}^{-1}$ , con un promedio de  $11.25 \pm 14.25 \text{ ng L}^{-1}$ . El 27.3% de las muestras, es decir, tres de las once muestras (D10, D16 y D21), excedieron el valor de referencia de USEPA,  $12 \text{ ng L}^{-1}$ . No se detectaron diferencias estadísticas en los contenidos de HgT entre pozas de diferentes tiempo de abandono, ni cuando se compararon las AGMPs vs los drenajes de minas (MW:  $p > 0.05$ ).

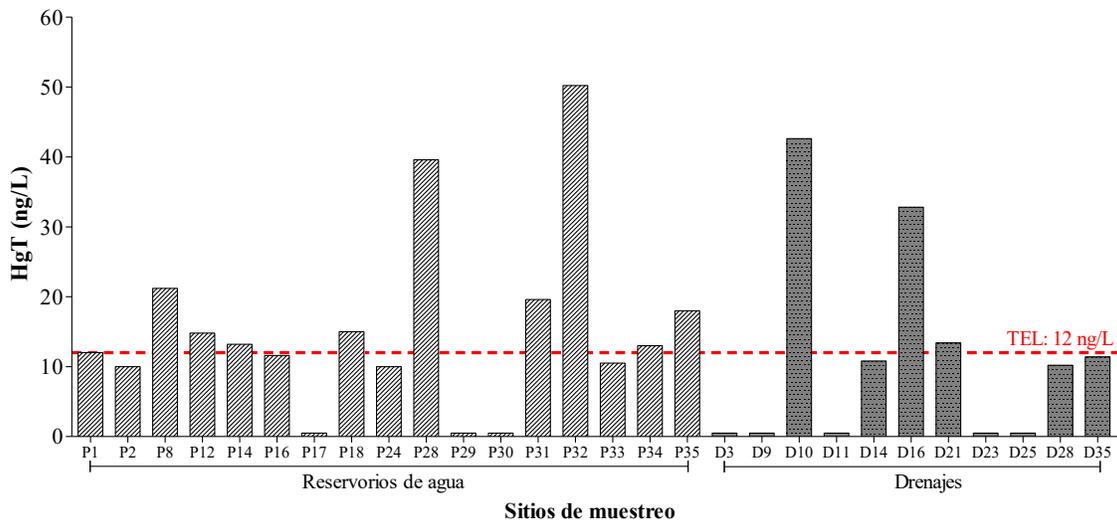


Figura 5-1. Concentraciones de HgT en muestras de agua de reservorios y drenajes de minas. La línea roja representa el valor,  $12 \text{ ng L}^{-1}$ , TEL (USEPA) para HgT en sistemas de agua dulce.

### 5.3.2. Concentraciones de Hg en macrófitas acuáticas

Las concentraciones de HgT de las macrófitas acuáticas seleccionadas se presentan en la Figura 5-2. En la biomasa aérea, las concentraciones de HgT para el total de individuos varió entre 0.01 y 0.16  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , y en la biomasa subterránea entre 0.05 y 0.54  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Los órganos de la *Eleocharis sp.* presentaron una distribución diferencial en los contenidos de HgT, siendo significativamente mayor en la biomasa subterránea ( $0.16\pm 0.13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) que en la biomasa aérea ( $0.05\pm 0.04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ( $MW = 19; p = 0.0003$ ) (Figura 5-3). La mayor concentración de HgT se registró en la biomasa subterránea de las *Eleocharis* colectadas en los sedimentos del sitio más contaminado (P14: promedio:  $0.64 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). La concentración de HgT estimada para la biomasa total de la *Eleocharis* (a partir de su biomasa seca), osciló entre 0.02 y 0.35  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (promedio:  $0.10\pm 0.09 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). En este caso, el contenido promedio HgT en el tejido de la *Eleocharis* representó del 26.0% – 119.1% (promedio: 60.39%) de la concentración promedio registrada en el sedimento correspondiente. Por especies, los contenidos promedios de HgT en la biomasa aérea disminuyeron en el siguiente orden ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ): *Tripogandra serrulata* (Vahl) Handlos (1.16) > *Becquerelia cymosa* Brongn (0.09) > *Eleocharis elegans* (0.05); y en la biomasa subterránea en el siguiente orden ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ): *Eleocharis elegans* (0.16) > *Becquerelia cymosa* Brongn (0.13). Las relaciones entre las concentraciones de HgT en la biomasa subterránea y la biomasa aérea oscilaron entre 3.2:1 en la *Eleocharis elegans* y 1.4:1 en la *Becquerelia cymosa*.

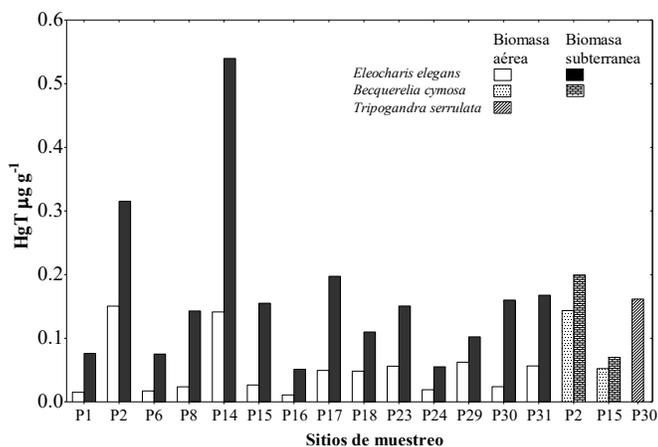


Figura 5-2. Concentración de HgT en macrófitas acuáticas colectadas en diferentes AGMPs en el Distrito Minero del San Juan

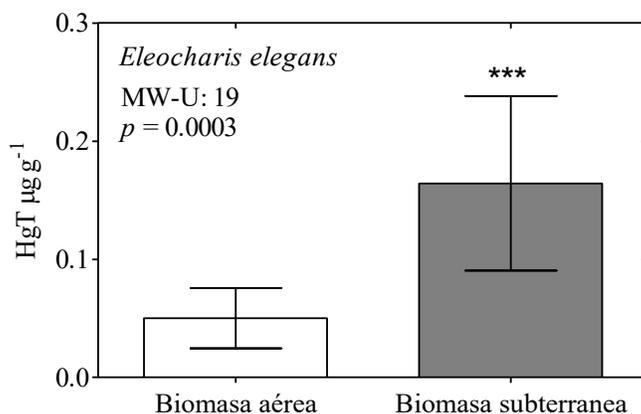


Figura 5-3. Distribución del HgT en la biomasa aérea y subterránea de la *Eleocharis elegans*. Diferencia significativa entre los grupos (\*\* $p < 0.001$ ).

### 5.3.3. Concentraciones de Hg en peces

Las características biométricas generales y las concentraciones de HgT y MeHg en el músculo de los 117 peces (8 especies de diferentes niveles tróficos: 41-*Hoplias malabaricus*; 1-*Ctenolucius beani*; 4-*Rhamdia quelen*; 29-*Caquetaia kraussii*; 1-*Sternopygus aequilabiatus*; 3-*Astyanax atratoensis*; 13-*Geophagus pellegrini*; 13-*Cyphocharax magdalenae*) recolectados en nuestra área de estudio se resumen en la Tabla 5-1 (datos completos en la Tabla A-5). El nivel tróficos (TL) de los peces capturados osciló entre 2.0 y 4.5. Alrededor del 39% de las muestras (*H. malabaricus*, *C. beani* y *R. quelen*) tienen un TL entre 3.7 y 4.5; una indicación de sus hábitos de alimentación carnívoros. El 26% de las muestras (*S. aequilabiatus* y *C. kraussii*) tienen un TL entre 2.9 y 3.7, sugiriendo que tienen hábitos de alimentación omnívoros con preferencia por el material animal. Las especies *A. atratoensis*, *C. magdalenae* y *G. pellegrini*, representan el 35% de las muestras capturadas y tienen un TL menor a 2.9, una indicación de ser herbívoras y/o omnívoras con preferencias al material vegetal (no carnívoras). El valor promedio ( $1.6 \pm 0.59$ ) del factor de condición de Fulton (K) de todos los peces evaluados fue superior a 1.0, lo que indica un buen estado de crecimiento de los peces. Además, se observó que el 10.3% de los peces evaluados estaban en malas condiciones ( $K < 1.0$ ), lo que pueden indicar depósitos bajos en grasa debido a la reducida disponibilidad de alimentos y/o al aumento de las demandas fisiológicas de recursos energéticos (Jonge et al., 2015). Además, las especies no carnívoras presentaron una condición significativamente mejor ( $K = 2.1$ ) que las especies carnívoras ( $K = 1.4$ ) ( $p < 0.0001$ ) (Tabla 5-1).

Las concentraciones promedios más altas de MeHg y HgT ( $0.41 \pm 0.18$  y  $0.46 \pm 0.20$   $\mu\text{g/g}$  pf, respectivamente) se midieron en la *H. malabaricus*, mientras que las concentraciones más bajas ( $0.08 \pm 0.04$  y  $0.10 \pm 0.05$   $\mu\text{g/g}$  pf, respectivamente) se midieron en la *Cyphocharax magdalenae*. En promedio, las concentraciones de HgT y MeHg decrecieron en el siguiente orden: *C. beani* (Aguja) > *H. malabaricus* (Quicharo) > *R. quelen* (Barbudo) > *Caquetaia kraussii* (Mojarra amarilla) > *A. atratoensis* (Sardina) > *C. magdalenae* (Mazorca) > *S. aequilabiatus* (Veringo) > *G. pellegrini* (Mojarra). Se detectaron diferencias significativas en los contenidos promedio de MeHg y HgT en la mayoría de las especies estudiadas (KW;  $p < 0.0001$ ). Dentro de una misma, p.ej. en la *H. malabaricus* (Quicharo) y *C. kraussii* (Mojarra amarilla) los valores variaron de 0.119 a 0.900  $\mu\text{g/g}$  pf, y 0.012 a 0.731  $\mu\text{g/g}$  pf, respectivamente, lo cual también se puede evidenciar en las altas desviaciones estándar (Tabla 5-2).

Al agrupar los datos como especies carnívoras (TL > 2.9) y no carnívoras (TL < 2.9), se observó que los peces carnívoros presentaron concentraciones de HgT y MeHg ( $0.34 \pm 0.27$  y  $0.31 \pm 0.24$   $\mu\text{g/g}$ , respectivamente) significativamente mayores que las especies no carnívoras ( $0.08 \pm 0.06$  y  $0.07 \pm 0.05$   $\mu\text{g/g}$ , respectivamente) (MW:  $p < 0.0001$ ) (Figura 5-4). La proporción en los contenidos de HgT entre especies carnívoras y no carnívoras fue de 4.4:1. También se observaron diferencias significativas en los contenidos de HgT en los peces de diferentes grupos tróficos (MW sum test:  $p < 0.0001$ ) (Figura 5-5). De forma similar, los peces más grandes (longitud > 200 mm), presentaron concentraciones de HgT ( $0.41 \pm 0.25$   $\mu\text{g/g}$ , n=48) 2.9 veces mayores que los peces más pequeños ( $0.14 \pm 0.18$   $\mu\text{g/g}$ , n=69) (MW:  $p = 0.0001$ ). Para el MeHg, los peces más grandes presentaron concentraciones de MeHg ( $0.36 \pm 0.23$   $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 48) 2.8 mayores que los peces más pequeños ( $0.13 \pm 0.17$   $\mu\text{g g}^{-1}$ , n = 69) (MW:  $p < 0.0001$ ).

Tabla 5-1. Características biométricas, concentraciones ( $\mu\text{g/g}$  pf) de HgT y MeHg en peces recolectados en AGMPs del DMS, Chocó

Nombre científico	Nombre común	Hábito alimenticio	n	Nivel trófico <sup>a</sup>	Peso (g)	Longitud (cm)	Factor de condición (K)	MeHg <sup>b</sup>	THg <sup>b</sup>	% MeHg/THg
<i>Hoplias malabaricus</i>	Quicharo	C	41	4.5	272.2±167.1	27.1±5.6	1.24±0.26	0.41 ± 0.18 (0.10-0.79)	0.46 ± 0.20 (0.12-0.90)	89.5
<i>Ctenolucius beani</i>	Aguja	C	1	4.0	138.0	30.0	0.51	1.35	1.43	95.0
<i>Rhamdia quelen</i>	Barbudo	C	4	3.9	191.7±61.8	27.1±2.3	0.94±0.17	0.17 ± 0.02 (0.15-0.19)	0.21 ± 0.20 (0.19-0.23)	83.2
<i>Caquetaia kraussii</i>	Mojarra amarilla	C	29	3.4	59.9±48.4	14.2±3.5	1.77±0.63	0.14 ± 0.15 (0.01-0.66)	0.16 ± 0.17 (0.01-0.73)	88.7
<i>Sternopygus aequilabiatus</i>	Veringo	C	1	3.2	30.7	31	0.1	0.08	0.09	88.6
<b>Subtotal</b>			<b>76</b>	<b>4.0±0.5</b>	<b>182.0±162.7</b>	<b>22.3±7.9</b>	<b>1.40±0.54</b>	<b>0.31 ± 0.24</b>	<b>0.34 ± 0.27</b>	<b>89.2±3.5</b>
<i>Astyanax sp.</i>	Sardina	NC	3	2.8	11.2±3.0	10.0±1.0	1.10±0.09	0.10 ± 0.07 (0.03-0.15)	0.13 ± 0.08 (0.03-0.18)	85.2
<i>Geophagus pellegrini</i>	Mojarra	NC	25	2.3	57.0±37.2	13.3±2.6	2.12±0.37	0.06 ± 0.05(0.02-0.21)	0.06 ± 0.06 (0.02-0.25)	88.5
<i>Cyphocharax magdalenae</i>	Mazorca	NC	13	2.0*	105.7±33.6	16.8±2.0	2.18±0.20	0.08 ± 0.04 (0.04-0.19)	0.10 ± 0.05 (0.04-0.20)	87.8
<b>Subtotal</b>			<b>41</b>	<b>2.2±0.2</b>	<b>69.1±44.1</b>	<b>14.1±3.0</b>	<b>2.07±0.41</b>	<b>0.07 ± 0.05</b>	<b>0.08 ± 0.06</b>	<b>88.1±3.6</b>
<b>Total</b>		<b>C+NC</b>	<b>117</b>	<b>3.4±1.0</b>	<b>142±144</b>	<b>19.4±7.7</b>	<b>1.63±0.59</b>	<b>0.22 ± 0.23 (0.01-1.35)</b>	<b>0.25 ± 0.25 (0.01-1.43)</b>	<b>88.8±3.6</b>

<sup>a</sup>Fuente: <http://www.fishbase.org> \*Sin información acerca de su nivel trófico en fishbase. Se le asigna el nivel trófico de otras especies de su familia (Curimatidae).

<sup>b</sup>Promedio ± desviación estándar (rango), pf, peso fresco.

<sup>c</sup>Las muestras de sedimentos superficiales fueron colectados durante febrero-marzo de 2017.

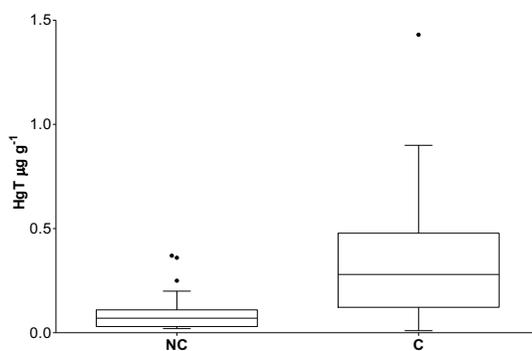


Figura 5-4. Distribución de los contenidos de HgT ( $\mu\text{g/g pf}$ ) en peces carnívoros (C) y no carnívoros (NC).

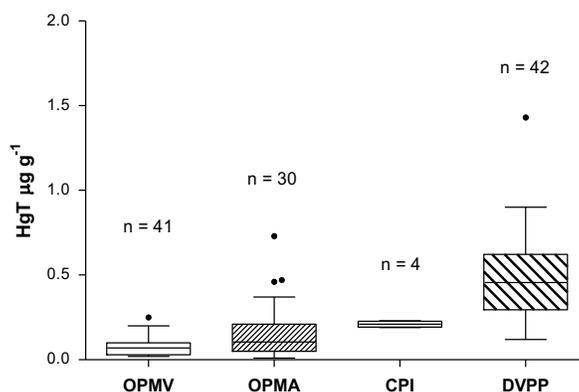


Figura 5-5. Distribución de los contenidos de HgT ( $\mu\text{g/g pf}$ ) en músculos de peces colectados en pozas del Distrito Minero del San Juan, de acuerdo a su nivel tróficos. Omnívoros con preferencia por el material vegetal (OPMV):  $TL < 2.9$ ; Omnívoros con preferencia por el material animal (OPMA):  $2.9 > TL < 3.7$ ; Carnívoros con preferencia por los peces e invertebrados (CPI):  $3.7 > TL < 4.0$ ; Depredadores voraces de peces pequeños (DVPP):  $4.0 > TL < 4.5$ .

Al comparar los niveles de HgT en especies con más de 3 especímenes capturados en las pozas de diferentes períodos de abandono no se registraron diferencias significativas (KW:  $p > 0.05$ ) (Tabla 5-2). Entre sitios de muestreo (municipios) estas diferencias tampoco fueron significativas cuando se compararon especímenes de la misma especie (KW:  $p > 0.05$ ) (Tabla 5-3). La proporción promedio de MeHg/HgT expresada como porcentaje fue calculada para ilustrar la abundancia relativa del MeHg respecto al HgT. Para el total de muestra de músculo de peces, la proporción de MeHg/HgT fue de  $88.80 \pm 3.61\%$ . Entre especies, no se detectaron diferencias significativas en las proporciones de MeHg/HgT (KW:  $p < 0.0626$ ). Sin embargo, al agrupar las especies por hábitos alimenticios la proporción de MeHg/HgT fue

significativamente mayor en especies carnívoras (89.21±3.52%) que en especies no carnívoras (88.17±3.63%) (MW,  $p = 0.043$ ). Las proporciones más baja y más alta de MeHg/HgT se midieron en la *R. quelen* (83.2%) y *C. beani* (95.0%), respectivamente.

Tabla 5-2. Tendencias temporales de las concentraciones de HgT en músculo de peces capturados en AGMPs del Chocó

	n	Promedio±SD	Mediana (rango)	Estadístico <sup>a</sup>	p-valor
<i>Hoplias malabaricus</i>					
2-6 años	11	0.49±0.27	0.48 (0.16-0.90)	KW = 0.22	0.898
7-12 años	16	0.44±0.19	0.45 (0.15-0.79)		
13-20 años	5	0.43±0.24	0.42 (0.12-0.72)		
<i>Caquetaia kraussii</i>					
2-6 años	6	0.20±0.15	0.15 (0.05-0.47)	KW = 1.98	0.371
7-12 años	4	0.11±0.11	0.07 (0.02-0.26)		
13-20 años	12	0.23±0.21	0.16 (0.04-0.73)		
<i>Geophagus pellegrini</i>					
2-6 años	8	0.05±0.02	0.05 (0.03-0.07)	KW = 1.02	0.600
7-12 años	6	0.07±0.09	0.03 (0.02-0.25)		
13-20 años	10	0.08±0.06	0.08 (0.02-0.17)		

Las diferencias tampoco fueron significativas para el MeHg ( $p > 0.05$ ).

<sup>a</sup>Kruskal-Wallis

Tabla 5-3. Concentraciones de HgT en músculo de peces capturados en AGMPs de los municipios de Tadó y Unión Panamericana

	Tadó	Unión Panamericana	Estadístico	p-valor
<i>Caquetaia kraussii</i>	0.19±0.20 (n=16)	0.17±0.14 (n=9)	U <sup>a</sup> = 64.50	0.691
<i>Geophagus pellegrini</i>	0.07±0.06 (n=11)	0.07±0.07 (n=10)	U <sup>a</sup> = 53.50	0.943

Las diferencias tampoco fueron significativas para el MeHg ( $p > 0.05$ ).

<sup>a</sup>Prueba de Mann-Whitney U

Se estudió las correlaciones entre las concentraciones de HgT y MeHg en músculo de peces junto con la biometría y nivel trófico de cada especie, considerando el total de los sitios muestreados. Las concentraciones de MeHg y HgT estuvieron intensamente correlacionadas ( $r = 0.99$ ,  $p < 0.0001$ ,  $n=117$ ) (Figura 5-6). El análisis de regresión entre el HgT y MeHg está dada por la ecuación:  $y = 0.9035X - 0.0032$ ; con un  $r^2 = 0.997$ . El análisis de correlación para todas las especies y sitios de muestreos mostró que el MeHg incrementa con el nivel trófico ( $r = 0.73$ ;  $p < 0.0001$ ) (Figura 5-7), peso ( $r = 0.63$ ;  $p < 0.0001$ ) y la longitud de los peces ( $r = 0.66$ ;  $p < 0.0001$ ) (Tabla 5-5). El análisis por especies de peces, sólo mostró correlaciones significativas

entre las concentraciones de HgT y MeHg versus la biometría de la *C. kraussii* y *C. magdalenae* ( $p < 0.05$ ) (Tabla 5-4). Teniendo en cuenta el conjunto de datos totales, se ha encontrado que K disminuyó sustancialmente con el aumento del nivel trófico ( $r = -0.67$ ;  $p < 0.001$ ) y las concentraciones de MeHg de los peces ( $r = -0.48$ ;  $p < 0.001$ ) (Tabla 5-4). Por especies, solo se detectó una correlación negativa significativa entre MeHg vs K en *C. magdalenae* ( $r = -0.68$ ;  $p = 0.0108$ ).

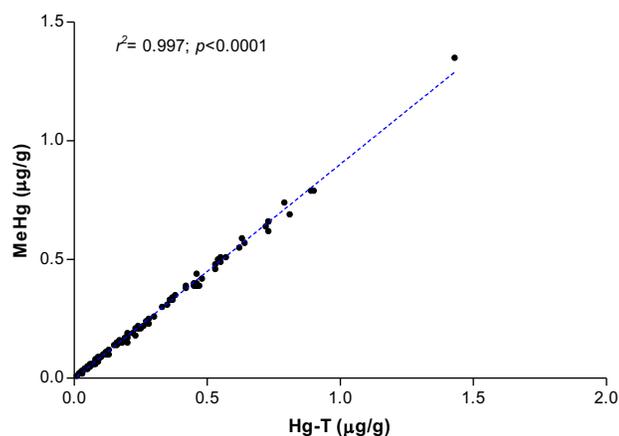


Figura 5-6. Relación entre los contenidos de MeHg y el HgT en peces de AGMPs del Chocó.

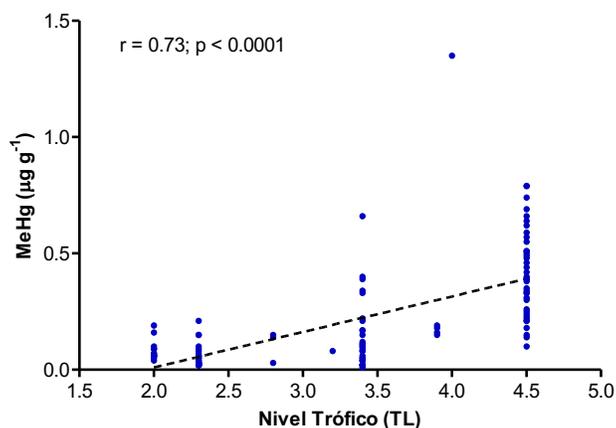


Figura 5-7. Correlación entre el MeHg y el nivel trófico de los peces capturados en AGMPs del Chocó.

Tabla 5-4. Correlación de Spearman entre la biometría vs el HgT y MeHg en musculo de peces de pozas de minas del Distrito Minero del San Juan, Chocó

HgT	Longitud			Peso		Factor de condición (K)	
	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>p</i> -valor	<i>r</i>	<i>p</i> -valor	<i>r</i>	<i>p</i> -valor
<i>Hoplias malabaricus</i> -C	41	0.02	0.444	0.02	0.443	0.22	0.158
<i>Ctenolucius beani</i> -C	1	-	-	-	-	-	-
<i>Rhamdia quelen</i> -C	4	-	-	-	-	-	-
<i>Caquetaia kraussii</i> -C	29	0.52	<b>0.002</b>	0.53	<b>0.002</b>	0.09	0.627
<i>Sternopygus aequilabiatus</i> -C	1	-	-	-	-	-	-
<b>-C: Carnívoros</b>	76	0.58	<b>&lt;0.001</b>	0.60	<b>&lt;0.001</b>	-0.16	0.174
<i>Astyanax atratoensis</i> -NC	3	-	-	-	-	-	-
<i>Geophagus pellegrini</i> -NC	25	-0.18	0.192	-0.15	0.236	0.04	0.853
<i>Cyphocharax magdalenae</i> -NC	13	0.53	<b>0.030</b>	0.37	0.110	-0.68	<b>0.011</b>
<b>-NC: Non-carnívoros</b>	41	0.045	0.778	0.040	0.804	-0.111	0.491
Total especies	117	0.66	<b>&lt;0.001</b>	0.62	<b>&lt;0.001</b>	-0.48	<b>&lt;0.001</b>

MeHg	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>p</i> -valor	<i>r</i>	<i>p</i> -valor		
	<i>Hoplias malabaricus</i> -C	41	0.05	0.367	0.06	0.357	0.23
<i>Ctenolucius beani</i> -C	1	-	-	-	-	-	-
<i>Rhamdia quelen</i> -C	4	-	-	-	-	-	-
<i>Caquetaia kraussii</i> -C	29	0.54	<b>0.001</b>	0.55	<b>0.001</b>	0.14	0.483
<i>Sternopygus aequilabiatus</i> -C	1	-	-	-	-	-	-
<b>-C: Carnívoros</b>	76	0.59	<b>&lt;0.001</b>	0.61	<b>&lt;0.001</b>	-0.15	0.196
<i>Astyanax atratoensis</i> -NC	3	-	-	-	-	-	-
<i>Geophagus pellegrini</i> -NC	25	-0.12	0.277	-0.09	0.329	0.10	0.645
<i>Cyphocharax magdalenae</i> -NC	13	0.51	<b>0.036</b>	0.32	0.142	-0.66	<b>0.014</b>
<b>-NC: Non-carnívoros</b>	41	0.069	0.667	0.059	0.716	-0.08	0.605
Total especies	117	0.66	<b>&lt;0.001</b>	0.63	<b>&lt;0.001</b>	-0.46	<b>&lt;0.001</b>

Valores resaltados en negrita, diferencias estadísticamente significativa ( $p < 0.05$ ).

#### 5.3.4. Evaluación del riesgo para la salud humana por consumo de pescado

Los valores estimados de EDIm, HQ y Crmw son presentados en la Tabla 5-5. Entre las especies de peces evaluadas, la *G. pellegrini* con un HQ de 3.53, tiene el riesgo potencial más bajo, mientras que *H. malabaricus* y *Ctenolucius beani* con valores de HQ de 24.09 y 79.31, respectivamente, presentan el riesgo potencial más alto. La exposición humana al Hg por consumo de pescado también se evaluó comparando los resultados con las concentraciones máximas de Hg recomendadas por la Organización Mundial de la Salud (WHO sigla en inglés), para la protección de la salud humana. Se observó que el 15% de los 117 especímenes evaluados (a saber, 16-*Hoplias malabaricus*, 1-*Ctenolucius beani* y 1-*Caquetaia kraussii*), todos

carnívoros, excedieron la concentración máxima de HgT permitida en peces para consumo humano,  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  pf (WHO, 1990) (Figura 5-8). La WHO (1990) estableció un valor de referencia más estricto ( $0.20 \mu\text{g g}^{-1}$  pf) para proteger a los grupos de personas más vulnerables. En este caso, el porcentaje de muestras de peces que excedieron este valor fue del 43% (38-*Hoplias malabaricus*, 1-*Ctenolucius beani*, 8-*Caquetaia kraussii*, 3-*Rhamdia quelen*, 1-*Geophagus pellegrini* y 1-*Cyphocharax magdalenae*) (Figura 5-8).

Tabla 5-5. Ingesta diaria estimada por comida (EDIm) ( $\mu\text{g/g}$  día), Cociente de riesgo (HQ) y la tasa máxima de consumo de pescado permitida en comidas/semana por adulto (Crmw) para peces de pozas mineras del Distrito Minero del San Juan, Chocó (Colombia).

Nombre científico	Nombre común	MeHg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	EDIm*	HQ*	Crmw*	EDIm**	HQ**	Crmw**
<i>Hoplias malabaricus</i>	Quicharo	0.41	<b>2.41</b>	<b>24.09</b>	0	0.51	<b>5.13</b>	1
<i>Ctenolucius beani</i>	Aguja	1.35	<b>7.93</b>	<b>79.31</b>	0	<b>1.69</b>	<b>16.88</b>	0
<i>Rhamdia quelen</i>	Barbudo	0.17	1.00	9.99	1	0.21	2.13	3
<i>Caquetaia kraussii</i>	Mojarra amarilla	0.14	0.82	8.23	1	0.18	1.75	4
<i>Sternopygus aequilabiatus</i>	Veringo	0.08	0.47	4.70	1	0.10	1.00	7
<i>Astyanax atratoensis</i>	Sardina	0.10	0.59	5.88	1	0.13	1.25	6
<i>Geophagus pellegrini</i>	Mojarra	0.06	0.35	3.53	2	0.08	0.75	9
<i>Cyphocharax magdalenae</i>	Mazorca	0.08	0.47	4.70	1	0.10	1.00	7

Los valores EDIm mayor que el PTWI ( $1.6 \mu\text{g/g}$  día) son indicados en negrita

■ Valor HQ < 1; ■ Valor HQ > 1

\*Cantidad estándar de pescado consumido por comida: 470 g/día, de acuerdo con Fuentes-Gandara et al., (2018).

\*\* Valor más conservador de la cantidad de pescado: 100 g/día.

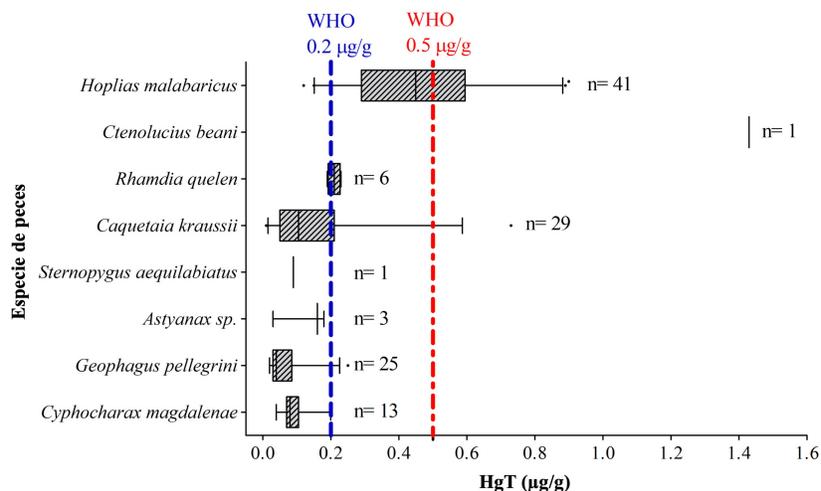


Figura 5-8. Concentraciones de HgT en muestras de peces capturados en AGMPs del Chocó. La línea roja representa la concentración máxima de HgT,  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ , sugerida por WHO para la población general con consumo esporádico, y en azul la concentración máxima admisible para proteger al grupo de personas más vulnerables (WHO, 1990).

## 5.4. Discusión

### 5.4.1. Mercurio en agua y sedimentos

El Hg en el agua puede estar disuelto o adherido al material particulado suspendido. En este estudio, los contenidos de HgT y MeHg sólo fueron medidos en muestras de agua no filtrada, por lo tanto, los resultados no describen si el HgT y MeHg se encuentra disuelto o asociado a las partículas suspendidas en el agua; sólo reflejan los contenidos de HgT y MeHg en el agua total. Las concentraciones de HgT en agua no filtrada fueron variables tanto en las muestras de agua de pozas como en los drenajes de los sitios mineros abandonados. En agua no filtrada de pozas, las concentraciones de HgT excedieron hasta en 10 veces el valor de  $5 \text{ ng L}^{-1}$  establecido para ecosistemas de agua dulce prístinos (ATSDR 1997), y sugieren la contaminación por Hg en este compartimento de nuestra área de estudio. Las muestras de agua con concentraciones de HgT mayores al nivel umbral de  $12 \text{ ng L}^{-1}$  pueden provocar efectos crónicos sobre la vida acuática (USEPA, 1992). De igual forma, las altas concentraciones de HgT medidas en los drenajes sugieren que los relaves secos representan una fuente desde la cual el Hg es transportado hacia las pozas y sistemas acuáticos naturales.

Contrario a lo que se esperaba, al considerar la historia minera de este distrito, las concentraciones de HgT en las muestras de agua no filtrada fueron bajas comparadas con los valores en agua no filtrada reportados para ecosistemas acuáticos impactados por la minería del

oro en el sur de Bolívar Colombia (160 a 460 ng L<sup>-1</sup>) (Marrugo-Negrete et al., 2008), y (170 a 39200 ng L<sup>-1</sup>) (Olivero-Verbel et al., 2015). No obstante, estuvieron dentro del rango de las concentraciones de HgT en agua no filtrada reportadas para un sitio de minería de oro abandonado en Johannesburgo, Sudáfrica (0.01 a 223 ng L<sup>-1</sup>) (Lusilao-Makiese et al., 2013), pozas en entornos de minas de oro, Bogor-Indonesia (20 a 30 ng L<sup>-1</sup>) (Tomiyasu et al., 2017). Adicionalmente, estos resultados se compararon con los reportados para otros ecosistemas acuáticos afectados por la ASGM en el mundo (Tabla 5-6).

Las bajas concentraciones de HgT y MeHg (< LD) pueden asociarse a procesos bióticos (p.ej. la desmetilación oxidativa y por *mer operón*) y reacciones fotoquímicas abióticas (es decir, fotólisis de Hg) que ocurren en la columna de agua (Marvin-DiPasquale et al. 2000; Schaefer et al., 2004; Ouédraogo y Amyot, 2013; Fernández-Gómez et al. 2013; Wang et al., 2019). Estas reacciones pueden conducir a la fotólisis de Hg y complejos de materia orgánica disuelta (Hg-DOM), y a la formación de HgS en la columna de agua que podrían disminuir la biodisponibilidad del Hg y generación de MeHg (Wang et al., 2019). La geoquímica de Hg en los sedimentos, el volumen de agua en estos depósitos, la coagulación del MOD y la sedimentación de materia orgánica en partículas que contienen Hg también pueden controlar el HgT, y consecuentemente, los niveles de MeHg en la columna de agua (Rudd et al., 2018). De hecho, estos resultados guardan estrecha relación con los bajos contenidos de Hg biodisponible en los sedimentos obtenidos en este estudio (Capítulo VI). Las concentraciones de MeHg por debajo del límite de detección hicieron imposible discutir sobre la proporción de MeHg en las muestras de agua de los estanques mineros.

Las consideraciones sobre la distribución del HgT y MeHg en los sedimentos son presentadas en los capítulos IV y VI, respectivamente.

#### **5.4.2. Mercurio en macrófitas acuáticas**

Las macrófitas son conocidas por su capacidad para acumular metales pesados, por tanto, las concentraciones de Hg en los diferentes tejidos de las macrófitas son un reflejo de la exposición ambiental (Moore et al., 1995). La literatura especializada indica que las concentraciones de HgT en los tejidos de macrófitas varían entre < 0.01 y > 10 µg·g<sup>-1</sup> (Moore et al., 1995). Los contenidos de HgT en las macrófitas de este estudio son mayores que los reportados para otras

especies presentes en sistemas lenticos no contaminados de Brasil (Pestana et al., 2019). En contraste, están acordes con los trabajos reportados por Molisani et al., (2006); Olivero-Verbel et al., (2015) para sistemas acuáticos de moderado a gravemente contaminados por Hg (Tabla 5-6). Además, los mayores niveles de HgT registrados en la biomasa subterránea en comparación con la biomasa aérea estuvieron acordes con el patrón de distribución de Hg en macrófitas acuáticas (Coquery et al., 1995; Ellis & Eslick, 1997).

La distribución espacial del Hg en los sedimentos de los reservorios es un factor importante que controla la capacidad de adsorción de Hg en las macrófitas acuáticas emergentes (Millán et al., 2014). En las pozas, las macrófitas presentaron un patrón de distribución no uniforme (presencia en los bordes de las pozas) que responden a las zonas menos profundas donde los especímenes pueden desarrollarse. Por esto, el número de macrófitas analizadas por poza restringió un mejor análisis estadístico y la obtención de conclusiones firmes; pese a esto, se pudieron observar algunas tendencias que demandan estudios adicionales. Por ejemplo, los mayores niveles de HgT en macrófitas y peces fueron registrados en la poza con mayor nivel de HgT en sedimentos (Poza 14), sugiriendo una relación de causalidad entre el HgT en los compartimentos bióticos y el nivel de HgT en los sedimentos de este sitio. Por lo anterior, se cree que la *Eleocharis* puede ser un buen indicador del nivel de contaminación de un sitio determinado.

Además, las densas comunidades de macrófitas presentes en las pozas pueden actuar como sumideros de Hg y mejorar la capacidad global de estos ecosistemas para retener contaminantes (Molisani et al., 2006; Pestana et al., 2019). Durante el decaimiento y descomposición de las macrófitas a los sedimentos, el Hg liberado puede ser transformado a otras especies químicas más móviles y/o tóxicas (p.ej. el MeHg) e ingresar a la red trófica. Un programa de manejo integral de estos ecosistemas, podría evaluar la viabilidad de extraer periódicamente las macrófitas, la disposición en áreas circundantes, y su posterior manejo ambiental (p.ej. como bio-insumo). Como quedó demostrado en este y otros estudios (Moore et al., 1995; Pestana et al., 2019), las macrófitas acuáticas constituyen un compartimento crítico de acumulación de Hg. Son necesarios más estudios que determinen la capacidad de acumulación de HgT y MeHg en mayor número de muestras y sitios (mínimo tres muestras simples por sitio), otras especies de macrófitas acuáticas de menor abundancia presentes en estos sistemas, y el rol de las macrófitas en los procesos de metilación del Hg en estos ecosistemas.

### 5.4.3. Mercurio en peces

El presente estudio proporciona datos inéditos sobre los niveles de HgT y MeHg en peces capturados en pozas abandonadas por la minería del oro aluvial de Colombia, tomando como referencia el distrito minero del San Juan. En general, la concentración de HgT para todas las muestras de peces (rango: 0.01–1.43  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) son mayores a las reportadas para San Martín de Loba, Colombia (Olivero et al., 2015), y más bajas que las reportada para peces de la Ciénaga grande, Colombia (Marrugo et al., 2008), y el sistema de ríos Itacaiúnas-Parauapebas, Amazonas (Lacerda et al., 1994). También son comparables con las concentraciones medidas en el río Atrato, fuertemente sometido a la contaminación por Hg en el Departamento del Chocó (Palacios-Torres et al., 2018). Para tener una visión más amplia, los resultados de este estudio se compararon con los reportados para ecosistemas acuáticos afectados por la ASGM en otras áreas (Tabla 5-6).

Una comparación más detallada con varios estudios que reportan las concentraciones de HgT de la *Hoplias malabaricus* en otras áreas contaminadas por la minería del oro en Colombia, como la ciénaga de Ayapel (0.28  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Marrugo et al., 2007), cuenca del río Magdalena (0.11  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Alvares et al., 2012) sugiere que la concentración promedio de HgT para esta especie pueden considerarse altos (0.46  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), pero inferiores a los reportados para el Amazonas (0.72  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Olivero-Verbel et al., 2016) y río Atrato (0.62  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Palacios-Torres et al., 2018). No obstante, se debe resaltar que los peces de este estudio fueron más pequeños y livianos que los peces capturados en otros ecosistemas acuáticos impactados por la minería de Colombia; probablemente, esto se deba a la sobrepesca en las pozas abandonadas. Por ejemplo, la *Hoplias malabaricus* y *Caquetaia kraussii* presentaron la mitad del peso corporal reportado por los estudios anteriores. Si los contenidos de HgT en peces de este estudio se extrapolan en función de su talla y peso corporal, las concentraciones de HgT que se obtendrían podrían ser muy superiores a las reportadas en otras áreas.

La bio-acumulación y transferencia trófica del MeHg puede ser afectada por factores biológicos y ambientales, tales como, el nivel trófico, el tipo de presas disponibles en su hábitat, el género, la biometría del pescado (longitud y/o peso corporal), el tipo de ecosistema acuático, el periodo climático, la biodisponibilidad del Hg en el y sus niveles en el agua (Dural et al., 2007; Naeem et al., 2011; Mason et al., 2019; Silva et al., 2019). El estilo de vida y el periodo en el que se

realizan las captura son factores que también puede afectar los niveles de Hg en los peces (Dural et al., 2007). Si bien las concentraciones de MeHg en la columna de agua fueron inferiores al límite de detección ( $<10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ), las concentraciones de MeHg en peces pueden explicarse, en parte, por el hecho de que las bases tróficas (p.ej. el fitoplancton) están absorbiendo y amplificando las concentraciones de MeHg en la columna de agua desde niveles muy bajos a niveles de preocupación regulatoria (Bowles et al., 2001).

De igual forma, las concentraciones significativamente más altas de HgT y MeHg medidas en las especies carnívoras en comparación con las no-carnívoras (Figura 5-4) refleja que la depredación es un factor determinante en la acumulación de MeHg entre las especies evaluadas (Fuentes-Gandara et al., 2018). La proporción de HgT (3.6:1) que observamos entre especies carnívoras y no carnívoras son consistentes con la proporción de 3.4:1 reportada en ecosistemas acuáticos impactados por la ASGM en el norte de Colombia (Marrugo-Negrete et al. 2008) y 5.1:1 para la Península del oeste de Malasia (Anual et al. 2018). En general, las diferencias en los contenidos de Hg en peces son coherentes con sus hábitos alimenticios y el concepto de bio-magnificación (Figura 5-5), aumentando entre los diferentes grupos tróficos en el orden: (OPMV) < (OPMA) < (CPI) < (DVPP) (Bastos et al., 2015; Azevedo-Silva et al., 2016; Lino et al., 2019). La intensa y significativa correlación entre los niveles de MeHg y niveles tróficos confirman la transferencia trófica del MeHg en las AGMPs de esta área de estudio.

Ante un mayor tiempo de exposición al MeHg, es normal esperar que los peces más viejos presenten mayores concentraciones de MeHg y HgT que los peces más jóvenes. En parte, esto se debe a que el MeHg tiene baja tasa de excreción y alta afinidad por los grupos tiol de las proteínas en los músculos de peces, lo cual permite su bio-acumulación y bio-magnificación a lo largo del tiempo (Armstrong, 1979, Nogara et al., 2019). En estudios de distribución del Hg en peces, la talla (cm) es considerada un buen sustituto de la edad de los peces (Anual et al., 2018), y los niveles de MeHg generalmente aumentan con el tamaño corporal de la muestra (Zhang et al., 2018). En este estudio, los peces con una longitud corporal  $>20$  cm contenían 2.8 veces más MeHg que los más pequeños, sugiriendo que los depredadores y las personas que consuman peces más grandes estarán expuestos a mayores concentraciones de MeHg. Por tanto, una dieta basada en peces más pequeño podría representar una importante reducción en la exposición al MeHg. La ausencia de diferencias estadísticas en los contenidos de MeHg en peces

según los sitios y periodos de abandono (Tablas 5-2 y 5-3) sugieren que la absorción de MeHg en estos sistemas acuáticos ocurre en igual magnitud independientemente de la antigüedad y ubicación de los sitios de muestreo.

En los peces, la proporción de MeHg/THg en tejido muscular generalmente oscila entre el 85 y 97% (Morel et al., 1998). En este trabajo, la proporción MeHg/THg para todos los peces estudiados varió entre el 83.2 y 95.0%; e indica que esta neurotoxina (MeHg), es la especie química del Hg más abundante en el musculo de los peces de nuestra área de estudio; por lo tanto, representa una mayor bio-disponibilidad y preocupación para la salud de los depredadores y humanos. Además, la significativa mayor proporción de MeHg/THg detectadas en los peces carnívoros en comparación con los peces no carnívoros, sugieren una mayor eficiencia de asimilación del MeHg por parte de las especies carnívoras. En general, las proporciones de MeHg/THg obtenidas en este trabajo son similares a las encontradas en el lago Murray, New Guinea (Bowles et al., 2001) y en el río Tapajós, Brasil (Lino et al, 2018).

Normalmente, el MeHg y la biometría de los peces presentan correlaciones positivas, particularmente en peces de niveles tróficos superiores (p.ej. carnívoros) (Al-Majed & Preston, 2000). Como resultado, las correlaciones significativas entre el HgT y MeHg vs la biometría en el total de muestras de peces, así como las diferencias significativas entre el MeHg y HgT vs los grupos tróficos (Figuras 5-5 y 5-7) apoyan la confirmación de la bio-acumulación y transferencia trófica (bio-magnificación) del MeHg en los peces de estos entornos acuáticos. Curiosamente, la evaluación por especies no mostró correlaciones significativas entre los contenidos de THg y MeHg vs la biometría de la *Hoplias malabaricus*. Esta especie es considerada una depredadora feroz de peces más pequeños. Probablemente, la falta de correlación entre la biometría y el Hg en tejido muscular se deba a las diferencias dietarias entre pozas y al desplazamiento local de especímenes de esta especie desde sitios más contaminados a menos contaminados o viceversa (Maurice-Bourgoin et al. 2000). Resultados similares fueron reportados por Marrugo-Negrete (2007) en la *Hoplias malabaricus* capturadas en la cienaga de Ayapel, Colombia, y Mason et al. (2019) para peces carnívoros capturados en reservorios de agua de Burkina Faso, Costa de Marfil. Capturar los especímenes en periodos de pesca diferentes también pudo afectar los contenidos de MeHg en esta especie (Dural et al., 2007). Para comprender mejor estas relaciones se requieren nuevos trabajos que evalúen un mayor

número de especímenes y especies dentro de un mismo reservorio. Por otra parte, la fuerte correlación entre el MeHg y la biometría de la *Caquetaia kraussii*, especies con hábitos alimenticios omnívoros, se puede asociar a su capacidad de alimentarse a diferentes niveles tróficos, que le permite absorber el MeHg de manera constante a lo largo del tiempo (Azevedo et al. 2018).

En general, los resultados en este estudio indicaron que los peces evaluados alcanzan una mejor condición (alto K) cuando las concentraciones de MeHg y THg son bajas. Además, corroboran la influencia negativa de la bioacumulación del MeHg sobre el K observado en otros peces, como *Lophius vomerinus* (Erasmus et al., 2019), *Astyanax aff. fasciatus* (Liebel et al., 2013) y *Abramis brama* L. (Farkas et al., 2003). Este patrón de disminución de K con el aumento de MeHg podría sugerir la reasignación de energía a los mecanismos de desintoxicación, agotando las reservas que originalmente estaban destinadas al crecimiento, debido a la bioacumulación de MeHg (Erasmus et al., 2019). Aunque se puede usar K para dilucidar el efecto de MeHg en la salud de los peces, esto debe interpretarse con cautela porque varios factores como el sexo, la población, la calidad y cantidad de presas consumidas, la temporada o las diferencias en las condiciones ambientales pueden influir en el factor de condición (Froese, R., 2006; Martyniuk et al., 2020).

Tabla 5-6. Comparación de las concentraciones de Hg en diferentes matrices ambientales de ecosistemas acuáticos impactados por la minería del oro

Localización	Agua (ng/L) <sup>*</sup>			Sedimentos (µg/g ps)			Referencias
	HgT	MeHg	MeHg/HgT	HgT	MeHg	MeHg/HgT	
Pozas abandonadas por la ASGM, Chocó, <i>Colombia</i>	13.01 ± 13.73	< 10	-	0.04 – 1.27	<0.005 – 0.14	3.3 – 10.9	Este estudio
Río Atrato, Chocó, <i>Colombia</i>	-	-	-	0.03 – 0.14	-	-	Palacios-Torres et al. (2018)
San Martín de Loba, sur de Bolívar, <i>Colombia</i>	17.0-39.18 <sup>+</sup>	-	-	0.40 – 63.46	-	-	Olivero-Verbel et al. (2015)
Ciénaga grande, río Cauca, Bolívar, <i>Colombia</i>	160 – 460	-	-	0.49 – 1.08	-	-	Marrugo-Negrete et al. (2008) <sup>a</sup>
Ciénagas, región de la Mojana, <i>Colombia</i>	-	-	-	0.15 – 1.02	0.08 – 0.068	4.5 – 10.6	Marrugo-Negrete et al. (2015)
Reservorio hidroeléctrica Samuel, Brasil	-	-	-	40.61 <sup>++</sup>	0.69 <sup>++</sup>	1.5±0.5 <sup>a</sup>	Pestana et al. (2019)
Cuenca del río Tapajós, Amazona, <i>Brasil</i>	0.65 – 23.84	0.02 – 0.42	-	0.02 – 0.16	0.24 – 4.49 <sup>++</sup>	-	Lino et al. (2019)
Cuenca del río Madeira, Amazona, <i>Brasil</i>	2.02 – 2.41	0.31 – 0.43	17 – 15	55.33 – 77.52 <sup>++</sup>	0.24 – 0.44 <sup>++</sup>	0.6 – 0.4	Vieira et al. (2018)
Reservorios artificiales, Paraíba, <i>Brasil</i>	0.05 – 0.18	-	-	0.02 – 0.09	-	-	Molisani et al. (2006)
Minas de oro y ríos. <i>Surinam</i>	10 – 930	0.05 – 3.8	-	0.005 – 0.2	<0.02 – 1.4 <sup>++</sup>	-	Gray et al. (2002)
Cuenca del río Pra, <i>Ghana</i>	28.70 – 462.10	0.00 – 19.64	-	0.02 – 2.97	0.002 – 0.075	1 - >68	Donkor et al. (2006)
Río Cikaniki, Bogor, <i>Indonesia</i>	0.4 – 9.6 <sup>+</sup>	0.36 – 0.56	0.004– 0.14	-	-	-	Tomiyasu et al., (2017)
Reservorios artificiales y ríos, <i>Costa de Marfil</i>	4.57 ± 4.96	>0.1 – 0.37	2.5 ± 6.7	2.4 – 147	0.03 – 1.3	0.22 – 5.01	Mason et al. (2019)
Mina de oro West Wits, <i>Johannesburg</i> , Sur África	0.04 – 5.48	0.004 – 0.27	1 - 10	0.14 – 0.84	0.8 – 9.2 <sup>++</sup>	0.6 – 1.7	Lusilao-Makiese et al., (2016)
Entornos de ASGM, <i>Senegal</i>	2.5 - 2400	0.007 – 68	-	0.06 – 3.4	Hasta 0.019	-	Gerson et al. (2018)
Localización	Peces (µg/g pf)			Macrófitas (µg/g ps)			Referencias
	HgT	MeHg	MeHg/HgT	HgT	MeHg	MeHg/HgT	
Pozas abandonadas por la ASGM, Chocó, <i>Colombia</i>	0.01 – 1.43	0.01 – 0.79	83.2 – 95.0	0.01 – 0.54	-	-	Este estudio
Río Atrato, Chocó, <i>Colombia</i>	0.06 – 2.01	-	-	-	-	-	Palacios-Torres et al. (2018)
San Martín de Loba, sur de Bolívar, <i>Colombia</i>	0.02 – 0.45	-	-	0.06-0.48	-	-	Olivero-Verbel et al. (2015)
Reservorios artificiales y ríos, <i>Costa de Marfil</i>	0.03 – 0.31	-	-	-	-	-	Mason et al. (2019)
Región de la Mojana, <i>Colombia</i>	0.03 – 0.59	0.02 – 0.57	74 – 95	-	-	-	Marrugo-Negrete et al. (2020)
Ciénaga grande, río Cauca, Bolívar, <i>Colombia</i>	0.41 ± 0.36 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	Marrugo-Negrete et al. (2008 <sup>a</sup> )
Ciénaga de Ayapel, <i>Colombia</i>	0.054–0.951	-	-	0.159-0.982	-	-	Marrugo-Negrete et al. (2010)
Reservorio Samuel, <i>Brasil</i>	-	-	-	3.45 <sup>++</sup>	2.79 <sup>++</sup>	8.9 ± 6.6	Pestana et al. (2019)
Cuenca del río Tapajós, Amazona, <i>Brasil</i>	0.07 – 3.51	0.06 – 3.30	-	-	-	-	Lino et al. (2019)
Reservorios artificiales, Paraíba, <i>Brasil</i>	-	-	-	0.04 – 0.31	-	-	Molisani et al. (2006)
Cuenca del río Pra, <i>Ghana</i>	0.08 – 4.47	<0.007	<1	-	-	-	Donkor et al. (2006)

Quando fue posible todos los valores se reportaron a dos cifras significativas. <sup>a</sup>promedio±SD; <sup>b</sup>concentración mediana; \*agua sin filtrar; \*\* agua filtrada; + concentración en ng/mL; ++concentración en ng/g; pf = peso fresco.

#### 5.4.4. Riesgo por consumo de peces

El análisis de riesgo para la salud basado en el coeficiente de riesgo (HQ) indicó que todas las especies evaluadas presentaron un  $(HQ) > 1$  (excepto la *G. pellegrini*, *C. magdalenae* y *S. aequilabiatus* cuando EDIm es 100 g/día), por tanto, pueden ocurrir efectos sistémicos crónicos en la salud de los habitantes que basan su dieta en las especies de nuestra área de estudio. Para reducir el riesgo crónico en la salud de las personas es necesario restringir el número de comidas (pescado) semanales a valores Crmw (Tabla 5-5). Las estimaciones del cociente de peligrosidad HQ obtenidos en este estudio junto a los datos de Hg en poblaciones humanas de nuestra área de estudio (Salazar-Camacho et al., 2017; Gutiérrez-Mosquera et al., 2017) deberían alentar a los gobiernos a realizar estudios de detección de Hg, de salud pública y ecológica más amplios e intensivos en éstas y otras áreas de minería del oro del Chocó y Colombia. De igual forma, las especies que presentaron contenidos de HgT superiores a los valores de referencia WHO, pueden considerarse no aptas para el consumo por persona vulnerables. Este grupo de personas deben tomar conciencia del riesgo que representa el consumo elevado de peces de estos sitios, y que para proteger su salud el consumo de peces carnívoros y omnívoros debe ser lo menor posible, y en particular, sólo consumir las especies *Astyanax atratoensis* y *Geophagus pellegrini*.

Finalmente, la distribución general del Hg en los compartimentos básicos de las AGMPs se ilustra en la Figura 5-9. La distribución inter-compartimental del Hg en las AGMPs se produce cuando el Hg-metálico utilizado en la amalgamación del oro se libera y/o deposita en los sedimentos de los reservorios de agua, donde es oxidado, principalmente, por los ácidos orgánicos de las plantas pioneras que decaen y se descomponen en el fondo de los reservorio, para luego ser metilado por las bacterias sulfato-reductoras y asimilado por organismos bentónicos, que a su vez son consumidos por peces pequeños y estos por peces más grandes (i.e *Hoplias malabaricus*). Además, el Hg de los sedimentos pasa a la columna de agua, donde es capturado por las plantas acuáticas y luego liberado al reservorio durante su descomposición, repitiendo el ciclo biogeoquímico. Como resultado, los organismos ubicados en los niveles más altos de la cadena alimenticia presentaron niveles de Hg varios ordenes de magnitud superiores a las determinadas en agua, al punto de representar un riesgo potencial para la fauna silvestre y población humana que eventualmente basen su dieta en productos obtenidos de estos sistemas acuáticos.

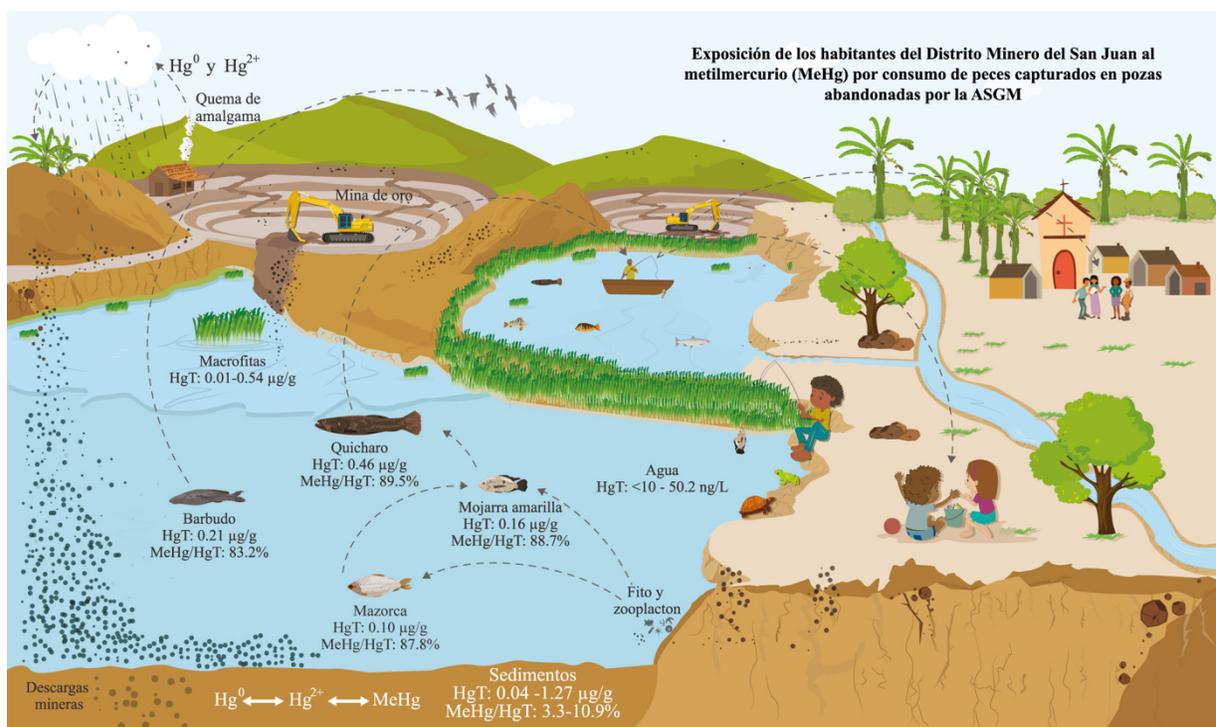


Figura 5-9. Secuencia simplificada de la liberación del Hg y su distribución general en los compartimentos básicos de las AGMPs en el Distrito Minero del San Juan, Chocó.

Esta investigación tiene varias fortalezas que incluyen el aporte por primera vez de información crítica para la evaluación ambiental y riesgo a la salud humana asociados con la contaminación y metilación del Hg en ecosistemas lenticos tropicales abandonados por la minería del oro en un hotspot de la biodiversidad mundial. Otra fortaleza es la medición directas de los contenidos de Hg ( $HgT$  y  $MeHg$ ) en la interface de la red trófica (agua, sedimentos) y en compartimentos bióticos de importancia ambiental y para la salud humana (macrófitas y peces). Debido a que los sólidos suspendidos pueden absorber fácilmente el Hg disuelto y luego controlar la movilidad de este metal, no tener estos datos complementarios es una limitación para conocer la fase (adherida o disuelta) en la que se encuentra presente el Hg. Otra limitación de este estudio fue no medir los contenidos de  $MeHg$  en las macrófitas, este hecho impidió ampliar la comprensión sobre su capacidad de asimilar esta forma química de Hg, y su potencial rol en la disponibilidad global de  $MeHg$  en la columna de agua.

## 6. CAPÍTULO VI

### DESCRIPCIÓN DEL EFECTO DEL PERIODO DE ABANDONO SOBRE LOS CONTENIDOS DE MeHg Y EL FRACCIONAMIENTO QUÍMICO DEL Hg EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE POZAS DE AGUA ABANDONADAS POR LA ASGM.

#### 6.1. Introducción

El Mercurio (Hg) uno de los contaminantes más peligrosos que amenaza la salud de los ecosistemas acuáticos y las poblaciones humanas en muchas regiones del mundo (USEPA, 2015). Tiene gran capacidad de bioacumularse y biomagnificarse en los ecosistemas acuáticos y terrestres (Horvat, 2002). Su presencia en el ambiente está relacionada con diferentes fuentes de emisión, tanto naturales como antropogénicas. En particular, la minería de oro artesanal y a pequeña escala (ASGM) contribuye con el 38% del Hg global (aproximadamente 1400 Mg/año) liberado al ambiente (Veiga et al., 2014; UNEP, 2018). También se estima que casi el 50% de estas liberaciones se debe a las operaciones de ASGM en los países de América Latina (Hinton et al., 2003).

En los sistemas acuáticos, los sedimentos actúan como importantes sumideros y fuentes de mercurio (Hg), donde ellos son los principales sitios de producción de metilmercurio (MeHg) (Shi et al., 2005), una neurotoxina que se bioacumula y biomagnifica en la red trófica acuáticas. Esto a menudo resulta en un seria amenaza para la fauna silvestre y la salud humana, particularmente en los sistemas acuáticos que proporcionan proteínas (p.ej. peces) a las poblaciones humanas. El MeHg es especialmente un factor preocupación porque causa daños severos al sistema nervioso central, particularmente en los fetos (Díez, 2009). En este contexto, el consumo de pescado por los seres humanos sigue siendo una de las principales rutas de exposición al MeHg. En los sistemas acuáticos, algunas variaciones de las condiciones químicas o físicas de los sedimentos (p. ej. pH, Eh, MO, textura, Fe, S, Al) causarán directamente cambios en la distribución, movilidad, solubilidad, toxicidad y biodisponibilidad de los metales (Filgueiras et al., 2002; Liu et al., 2011; Pinedo-Hernández et al., 2015; Chen et al., 2016). En sedimentos y suelos, el Hg se puede encontrar en diferentes fases o fracciones, por ejemplo, junto con la materia orgánica (MO), oxihidróxidos de Fe y Mn, carbonatos, sulfuros o en su forma elemental ( $Hg^0$ ) (Filgueiras et al., 2002). El Hg también se retiene en estas fases mediante mecanismos de intercambio iónico, adsorción, precipitación o co-precipitación. Especies como el

sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ) y  $\text{Hg}^0$  tienen muy baja movilidad y toxicidad (Han et al., 2003). Por el contrario, el alquilo ( $\text{MeHg}$ ) las especies inorgánicas, p.ej.  $\text{Hg(II)}$ , son las especies químicas que más contribuyen a la movilidad y toxicidad del Hg (Han et., 2003; Díez, 2009). Cada especie química exhibe un comportamiento, movilidad y biodisponibilidad diferente, por ello, la determinación de mercurio total ( $\text{HgT}$ ) se considera insuficiente para comprender la dinámica ambiental y posible toxicidad para los organismo acuáticos y para la salud humana.

Se requiere información adicional sobre las formas químicas del Hg para evaluar estrategias de reducción eficientes y predecir el efecto de los cambios futuros en el ambiente (Marrugo-Negrete et al., 2015). Los procedimientos de extracción secuencial a menudo se utilizan para conocer las diferentes especies de Hg en los sedimentos (Bloom et al., 2003), lo que permite caracterizar la distribución las especies de Hg de acuerdo con su mayor o menor grado de solubilidad, movilidad y toxicidad para la fauna acuática y riesgo para la salud humana (Biester et al., 2000; Davidson et al., 2006; Pinedo-Hernández et al., 2015). En muchas partes del mundo, el Hg es utilizado en su forma metálica ( $\text{Hg}^0$ ) para amalgamar el oro. Sin embargo, los procedimientos ineficientes de recuperación del Hg frecuentemente causan la liberación y deposición del Hg en los sedimentos de los cuerpos de agua circundantes (pozas/lagunas/piscinas de sedimentación, ríos, ciénagas) (Van Straaten, 2000). En Colombia, uno de los ecosistemas más impactados por la ASGM es el Chocó biogeográfico, una de las regiones más megadiversas del planeta (Reid, 1998), y también, es la región con mayor tradición de ASGM. En esta región y durante la última década, la ASGM liberó al ambiente aproximadamente 40 Mg de Hg.

El objetivo principal del presente estudio es describir el efecto del periodo de abandono (2-6; 7-12 y 13-30 años) sobre los contenidos de  $\text{MeHg}$  y el fraccionamiento geoquímico del Hg en sedimentos superficiales de pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan, Chocó.

## 6.2. Metodología.

Para la determinación de las diferentes formas químicas del Hg (MeHg y las fracciones Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e y Hg-s) se consideraron 27 pozas de diferentes periodos (2-6; 7-12 y 13-30 años) de abandono, ubicadas entre los municipios de Tadó y Unión Panamericana (Figura 3-1a y 3-1b). En general, las AGMPs seleccionadas presentaron los más altos niveles de HgT, además de no registrarse diferencias estadísticas entre las pozas de ambas municipalidades. Adicionalmente, se evaluó el pH, Eh, la MO, Fe, Mn y la textura. Estadísticamente se aplicaron las pruebas de Mann-Winney y Kruskal-Wallis para comparación de medias. Las relaciones y asociaciones entre las variables se estudiaron mediante análisis de correlación de Spearman y de componentes principales (PCA). Los criterios de significación estadística se establecieron en  $<0.05$ .

## 6.3. Resultados

### 6.3.1. Mercurio total y metilmercurio en los sedimentos

Las concentraciones de HgT y MeHg en los sedimentos de las 27 AGMPs estudiadas dentro de este objetivo se presentan en la Tabla A-7. La concentración promedio de HgT en todas las pozas fue  $209.57 \pm 245.23$  (mediana:  $147.03 \text{ ng g}^{-1}$ ) y para el MeHg fue  $15.13 \pm 25.63$  (mediana:  $9.20 \text{ ng g}^{-1}$ ) (Tabla 6-1). Por periodos de abandono, no hubo diferencias significativas en los contenidos de HgT o MeHg ( $p > 0.05$ ) (Tabla 6-1). Sin embargo, al evaluar el patrón de concentración basado en valores mediana, los niveles de MeHg fueron mayores en las pozas más antiguas, con valores de ( $\text{ng g}^{-1}$ ) 9.68 (13-20 años), 9.20 (7-12 años), 8.23 (2-6 años), respectivamente. Para el total de datos, la proporción MeHg/HgT varió entre 3.3 y 10.9% (promedio de 6.3%) (Tabla 6-1). Por periodos de abandono, las diferencias en las proporciones de MeHg/HgT no fueron significativas ( $p = 0.13$ ), pero fueron mayor en las pozas más antiguas. La concentración máxima de HgT ( $1271.3 \text{ ng g}^{-1}$  ps), MeHg ( $138.3 \text{ ng g}^{-1}$  ps) y proporción de MeHg/HgT (10.9%) se observó en la poza P14 en Unión Panamericana.

Tabla 6-1. Concentración de MeHg (ng g<sup>-1</sup>) y %MeHg en pozas abandonadas según los periodos de abandono

Periodo de abandono (años)	Mediana (rango)	Promedio	Estadístico	p-valor
<i>MeHg</i>				
2-6	8.23 (<LD – 138.30)	21.66 ± 43.91	KW = 0.8900	0.6408
7-12	9.20 (6.31 – 38.42)	12.17 ± 9.97		
13-20	9.68 (5.51 – 21.82)	11.57 ± 5.49		
<b>Total de AGMPs</b>	<b>9.20 (&lt;LD – 138.30)</b>	<b>15.13 ± 25.63</b>		
<i>MeHg/HgT</i>				
2-6	6.50 (NC – 10.88)	5.86 ± 2.65	KW = 4.122	0.1273
7-12	5.95 (5.30 – 7.30)	5.95 ± 0.57		
13-20	7.12 (4.98 – 9.48)	7.02 ± 1.22		
<b>Total de AGMPs</b>	<b>6.10 (3.28 – 10.88)</b>	<b>6.28 ± 2.00</b>		

NC: No calculado. LD: Límite de detección. KW = Kruskal-Wallis test.

Se registró una fuerte y significativa correlación positiva entre el MeHg y HgT de las 27 AGMPs estudiadas ( $r = 0.84$ ;  $p < 0.0001$ ) (Tabla 6-2). Por periodos de abandono estas relaciones también fueron positivas y significativas ( $p < 0.001$ ). Analizando todas las pozas, las interacciones del HgT, MeHg y MeHg/HgT con la MO no fueron significativas ( $p > 0.05$ ). Esta ausencia de correlación también se observó cuando se consideraron los periodos de abandono de 2-6 años y 7-12 años ( $p > 0.05$ ). Cuando sólo se consideraron las pozas más antiguas (13-20 años), la correlaciones del HgT y MeHg con la MO fueron negativas y significativas ( $r = -0.83, -0.82$ ;  $p < 0.05$ ), en contraste con la correlación positiva entre la MeHg/HgT con la MO ( $r = 0.62$ ).

### 6.3.2. Fraccionamiento del Hg en los sedimentos

La distribución de las cinco diferentes fracciones de Hg y su distribución porcentual en cada una de las 27 AGMPs se presentan en la Tabla A-7 y Figura 6-1, respectivamente. Los patrones de distribución de las fracciones de Hg (en promedio) fueron: Hg-e (48.77%) > Hg-o (41.70%) > Hg-s (8.96%) > Hg-h (0.44%) > Hg-w (0.14%). El análisis del conjunto total de datos, indica que la concentración de Hg en cada fracción presentó una correlación significativa y positiva con el HgT y MeHg ( $r = 0,86$ ;  $p < 0,05$ ) (Tabla 6-2). Significativamente, el MeHg presentó una fuerte correlación con el Hg-w ( $r = 0.60$ ), Hg-h ( $r = 0.45$ ), Hg-o ( $r = 0.62$ ), Hg-e ( $r = 0.50$ ) y Hg-s ( $r = 0,62$ ), respectivamente. De manera similar, el Hg-e vs el HgT y MeHg presentaron una correlación positiva ( $r = 0.63, 0.50$ ;  $0.68, 0.56$ ;  $0.67, 0.60$ ;  $0.38, 0.22$ ) en todos los casos, aunque sólo es significativa en las AGMPs de 2-6 y 7-12 años de abandono ( $p < 0.05$ ).

Tabla 6-2. Matriz de correlación de las diferentes fracciones de Hg en sedimentos de pozas mineras con diferentes escenarios de abandono en el Chocó

	Hg-w	Hg-h	Hg-o	Hg-e	Hg-s	HgT	MeHg	%MeHg	OM	pH	Eh	Fe	Mn	A	Ar+L	Años	
<i>Todas las AGMPs (n = 27)</i>																	
Hg-w	1.00																
Hg-h	0.40 <sup>†</sup>	1.00															
Hg-o	0.45 <sup>†</sup>	0.70 <sup>**</sup>	1.00														
Hg-e	-	-	-	1.00													
Hg-s	0.55 <sup>**</sup>	0.55 <sup>**</sup>	0.39 <sup>†</sup>	0.51 <sup>**</sup>	1.00												
HgT	0.62 <sup>**</sup>	0.58 <sup>**</sup>	0.61 <sup>**</sup>	0.63 <sup>**</sup>	0.65 <sup>**</sup>	1.00											
MeHg	0.60 <sup>**</sup>	0.45 <sup>†</sup>	0.62 <sup>**</sup>	0.50 <sup>**</sup>	0.62 <sup>**</sup>	0.86 <sup>**</sup>	1.00										
%MeHg	-	-	-	-	-	-	-	1.00									
OM	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00								
pH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00							
Eh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.39 <sup>†</sup>	-0.38 <sup>†</sup>	1.00					
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.46 <sup>†</sup>	0.45 <sup>†</sup>	-0.52 <sup>†</sup>	1.00				
Mn	-	-	-0.52 <sup>†</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.58	1.00			
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00		
Ar+L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	
Años	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.63 <sup>**</sup>	-	-	0.71 <sup>**</sup>	0.38 <sup>†</sup>	-	-	1.00
<i>AGMPs 2-6 años (n = 9)</i>																	
Hg-w	1.00																
Hg-h	-	1.00															
Hg-o	0.50	0.73 <sup>†</sup>	1.00														
Hg-e	0.67 <sup>†</sup>	-	-	1.00													
Hg-s	0.81 <sup>**</sup>	-	-	0.75 <sup>†</sup>	1.00												
HgT	0.91 <sup>**</sup>	-	-	0.68 <sup>†</sup>	0.80 <sup>**</sup>	1.00											
MeHg	0.81 <sup>**</sup>	-	-	0.56	0.81 <sup>**</sup>	0.88 <sup>**</sup>	1.00										
%MeHg	-	-	-	0.55	0.63	0.50	0.71 <sup>†</sup>	1.00									
OM	-	-	0.70 <sup>†</sup>	-	-	-	-	-	1.00								
pH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00							
Eh	-	-	-	-	-	-0.50	-	-	-	-0.77 <sup>†</sup>	1.00						
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.82	-	1.00					
Mn	-	-0.73 <sup>†</sup>	-0.88 <sup>†</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00				
A	-	-	0.67 <sup>†</sup>	-	-	0.50	0.56	-	0.58	-	-	-	-	1.00			
Ar+L	-	-	-0.67 <sup>†</sup>	-	-	-0.50	-0.56	-	-0.58	-	0.50	-	-	-	1.00		
Años	0.66	0.58	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	
<i>AGMPs 7-12 años (n = 9)</i>																	
Hg-w	1.00																
Hg-h	0.50	1.00															
Hg-o	0.42	0.67 <sup>†</sup>	1.00														
Hg-e	-	-	-	1.00													
Hg-s	-	-	-	-	1.00												
HgT	-	-	0.60	0.67 <sup>†</sup>	-	1.00											
MeHg	-	-	0.55	0.60	-	0.90 <sup>**</sup>	1.00										
%MeHg	-	-	-	-	-0.57	-	-	1.00									
OM	-	-	-	0.70 <sup>†</sup>	-	-	-	-	1.00								
pH	-	-	-	-0.80 <sup>**</sup>	-	-0.70 <sup>†</sup>	-0.58	-	-0.50	1.00							
Eh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00						
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00					
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00				
A	-	-	-	-	0.57	-	-	-0.54	-	-	-	-	-	1.00			
Ar+L	-	-	-	-	-0.57	-	-	0.54	-	-	-	-	-	-	1.00		
Años	-	-0.76 <sup>†</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	
<i>AGMPs 13-20 años (n = 9)</i>																	
Hg-w	1.00																
Hg-h	0.72 <sup>†</sup>	1.00															
Hg-o	0.44	0.75	1.00														
Hg-e	-	-	-	1.00													
Hg-s	0.67 <sup>†</sup>	0.62	0.67 <sup>†</sup>	-	1.00												
HgT	0.76 <sup>†</sup>	0.70 <sup>†</sup>	0.70 <sup>†</sup>	-	0.85 <sup>**</sup>	1.00											
MeHg	0.80 <sup>**</sup>	0.80 <sup>**</sup>	0.77 <sup>†</sup>	-	0.87 <sup>**</sup>	0.90 <sup>**</sup>	1.00										
%MeHg	-	-	-	-	-	-0.50	-	1.00									
OM	-0.83 <sup>**</sup>	-0.53	-0.53	-	-0.67 <sup>†</sup>	-0.83 <sup>**</sup>	-0.68 <sup>†</sup>	0.62	1.00								
pH	-	-	-	-0.55	-	-	-	-	-	1.00							
Eh	-	-	-	0.73 <sup>†</sup>	-	-	-	-	-	-0.52	1.00						
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00					
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00				
A	-0.79 <sup>†</sup>	-0.70 <sup>†</sup>	-	-	-0.55	-0.68 <sup>†</sup>	-0.73 <sup>†</sup>	-	0.50	-	-0.53	-	-	1.00			
Ar+L	0.79 <sup>†</sup>	0.70 <sup>†</sup>	-	-	0.55	0.68 <sup>†</sup>	0.73 <sup>†</sup>	-	-0.50	-	0.53	-	-	-	1.00		
Años	-	-	-	-0.53	-0.61	-0.79 <sup>†</sup>	-0.50	0.73 <sup>†</sup>	0.66	-	-	-	-	-	-	1.00	

Arena (A); Arcillas+Limos (Ar+L);  $p < 0.05^{\dagger}$ ;  $0.01^{**}$ ; Hg-w: soluble en agua; Hg-h: soluble en ácidos estomacales; Hg-o: organo quelado; Hg-e: mercurio elemental; Hg-s: sulfuro de mercurio.

Por otro lado, la MO no mostró una correlación significativa con las fracciones de Hg ( $p > 0.05$ ) cuando se consideró el conjunto total de datos. Sin embargo, en el análisis basado en periodos de abandono se observó una fuerte y significativa correlación positiva entre la MO y el Hg-o de los grupos de pozas más recientes, 2-6 años, ( $r = 0.7$ ;  $p < 0.01$ ). Sorprendentemente, estas correlaciones entre la MO y el Hg-o se volvieron negativas y más intensas cuando aumentaron los periodos de abandono ( $r = -0.25$  para 7-12 años) y ( $r = -0.53$  para 13-20 años), aunque no significativamente ( $p > 0.05$ ).

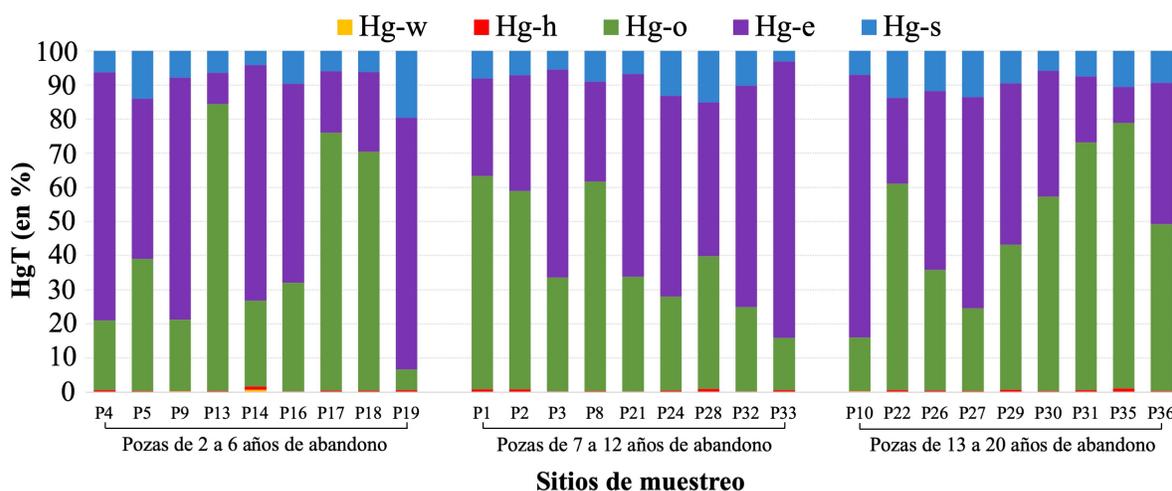


Figura 6-1. Distribución porcentual de las fracciones de Hg en los sedimentos de las AGPMs (para todos los escenarios de abandono) basado en el método de extracción secuencial

Considerando el conjunto total de datos, la fracción biodisponible o intercambiable ( $Hg\text{-bio} = Hg\text{-w} + Hg\text{-h}$ ) representó un promedio de 0.58% (mediana: 0.50%; rango: 0.12–1.65%) del HgT (Figura 6-2). Por periodos de abandono, no se registraron diferencias significativas entre las proporciones de las fracciones biodisponibles ( $p > 0.05$ ), pero en general el Hg-bio fue mayor en las AGPMs más recientes, así: 0.54%, 0.50% y 0.48% en las AGPMs de 2-6, 7-12 y 13-20 años, respectivamente. Los valores más altos de Hg-bio se observaron en las AGPMs P14 (1.66%), P35 (1.09%) y P33 (1.01%). Entre periodos de abandono, tampoco se registraron diferencias significativas en las concentraciones de las fracciones de Hg ( $p > 0.05$ ) (Figura 6-3), ni en las proporciones de las fracciones de Hg ( $p > 0.05$ ) (Fig. 6b). La distribución geoquímica general del Hg no difiere entre los dos municipios ( $p > 0.05$ ). Las fracciones de Hg y MeHg presentaron pocas correlaciones con el Fe y Mn ( $p > 0.05$ ).

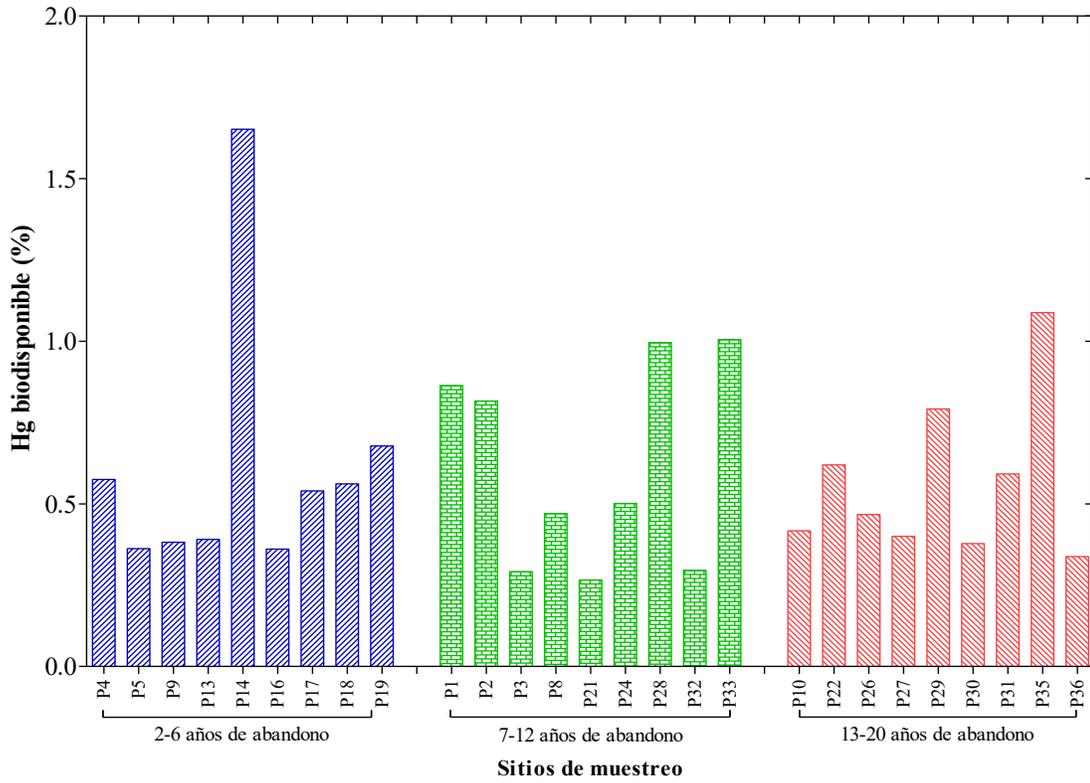


Figura 6-2. Distribución en porcentaje de las especies de Hg biodisponible ( $Hg_{bio} = Hg-w + Hg-h$ ) en los sedimentos de AGMPs del Distrito Minero del San Juan, Chocó

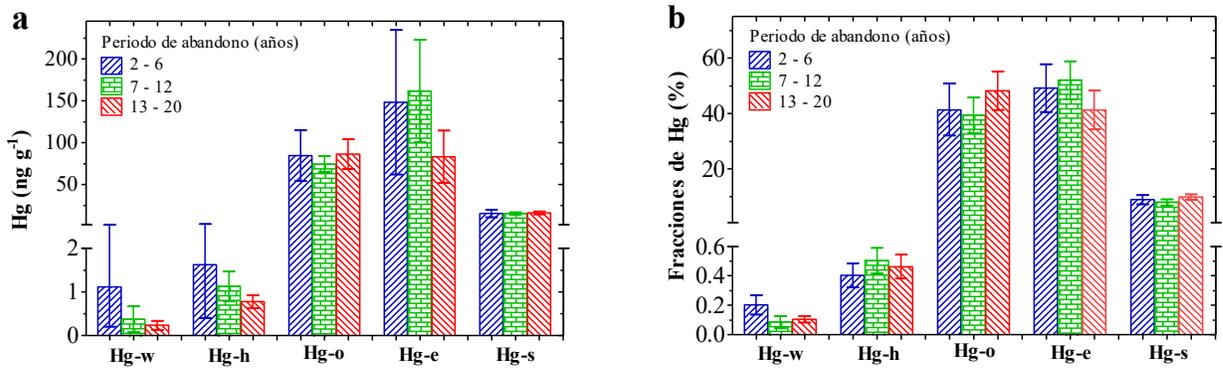


Figura 6-3. Distribución promedio de las diferentes fracciones de Hg: soluble en agua (Hg-w), soluble en ácidos estomacales humanos (Hg-h), órgano-quelados (Hg-o), mercurio elemental (Hg-e) y sulfuro de mercurio (Hg-s) en los tres escenarios de abandono con relación al (a) HgT y (b) porcentaje de las fracciones de Hg

Adicionalmente, las correlaciones entre las variables (especies de Hg, MO, pH y tiempo abandonado, incluyendo el Fe y Mn) se confirmaron y resumieron mediante un PCA como se muestra en la Figura 6-4, donde los dos componentes principales explican el 74.2% de la variación de los datos. El primer componente principal (PC1), que representaba el 53.5% de la varianza, separaba claramente las diferentes especies de Hg (Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e, Hg-s, MeHg, HgT) del pH. Más específicamente, los altos valores de carga positiva para las especies de Hg (Tabla 6-3) sugieren una alta correlación entre ellas y una correlación negativa con el pH. Los niveles más altos de especies de Hg están relacionados con valores más bajos de pH. Por otro lado, el PC2 representó el 20.7% de la varianza total y el segundo componente muestra altas cargas del tiempo, MO, Fe y Mn. Los resultados en PC2 indicaron asociaciones entre el Fe, Mn, la MO y el tiempo, y sugieren que a medida que aumenta el tiempo de abandono, la MO, Fe y Mn aumentan en los sedimentos (Tabla 6-3).

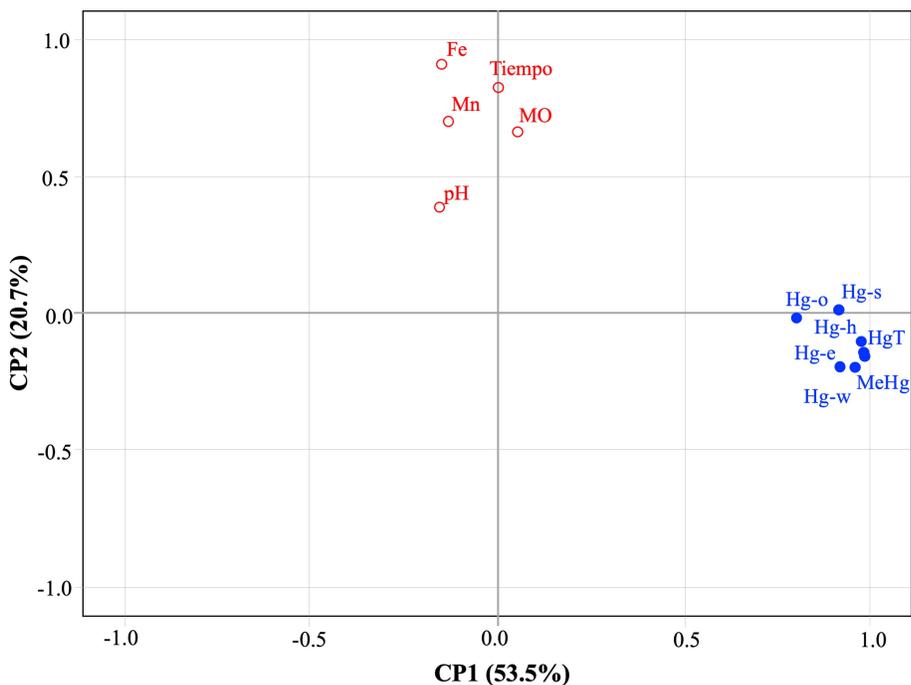


Figura 6-4. Resultados del análisis de componentes principales de las AGMPs del Distrito Minero del San Juan

Tabla 6-3. Cargas para el PCA con puntajes relativamente altos en negrita

	Componente	
	PC1	PC2
HgT	<b>0.979</b>	-0.155
MeHg	<b>0.977</b>	-0.138
Hg-w	<b>0.955</b>	-0.193
Hg-h	<b>0.971</b>	
Hg-e	<b>0.919</b>	-0.195
Hg-s	<b>0.914</b>	
Hg-o	<b>0.798</b>	
Tiempo		<b>0.830</b>
Fe	-0.150	<b>0.915</b>
Mn	-0.132	<b>0.704</b>
Materia Orgánica		<b>0.668</b>
pH	-0.156	0.389

Método de extracción: análisis de componentes principal  
Método de rotación: varimax con normalización Kaiser

## 6.4. Discusión

### 6.4.1. Mercurio total y metilmercurio en los sedimentos

Usualmente, los sitios de extracción de oro están sujetos altos niveles de HgT. En este contexto, los altos niveles de Hg en los sedimentos de las AGMPs se deben a las pérdidas directas de Hg<sup>0</sup> durante los procesos de amalgamación y las deposiciones secas y húmedas de Hg. Además, se debe a la movilidad de los materiales de relaves que drenan hacia los ecosistemas acuáticos debido a su topografía inclinada (Tomiyasu et al., 2012; Odumo et al., 2014; Chen et al., 2016, Benoit 2018). La concentración promedio de HgT en los sedimentos del presente estudio es consistente con los resultados reportados para la mina West Wits, Gauteng Sudáfrica (Lusilao-Makiese et al., 2016). La heterogeneidad en los contenidos de HgT en los sedimentos de estos entornos acuáticos es resultado de las diferentes técnicas de amalgamación aplicados durante la extracción del oro (Lacerda & Salomons, 1998; Veiga & Baker, 2004), y las diferencias de edades de los sitios (Leiva & Morales, 2013).

Utilizar datos de diferentes pozas para establecer las relaciones Hg-edad es complejo si las pozas difieren en sus principales características, por ejemplo, el área superficial, profundidades, tipo y cantidad de vegetación nativa y adyacente, litología y pluviosidad local, usos humanos, así como el tipo e intensidad de la minería, que podrían confundir las relaciones entre los contenidos de Hg y la edad de la poza. Idealmente, el mismo conjunto de pozas debería ser evaluadas en el

tiempo para controlar la influencia de estos y otros factores sobre la metilación del Hg. No obstante, se intentó entender las interacciones Hg-edad utilizando un conjunto de pozas con edades entre 2 y 20 años de abandono (Tabla 2) ubicadas en los Municipios de Tadó y Unión Panamericana. En general, las pozas de estos municipios comparten condiciones climáticas, morfológicas, composición química y niveles de meteorización (Figura 4-2), tipo de minería, así como similares niveles promedio de HgT ( $p > 0.05$ ).

Con la excepción de las concentraciones considerablemente altas registradas en P14 (138.33 ng g<sup>-1</sup>) y P33 (38.42 ng g<sup>-1</sup>), la distribución de MeHg fue homogénea en las AGMPs de 2-6, 7-12 y 13-20 años de abandono. Esta homogeneidad, así como el contenido espacial del MeHg, probablemente está afectando de forma similar el flujo de MeHg desde los sedimentos hacia la columna de agua, así como su bioacumulación en las bases tróficas y en organismos acuáticos de nivel trófico superior (Ikungura y Akagib, 1999; Ikingura et al., 2006; Lino et al., 2019). A pesar de la ausencia de diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) en los contenidos de MeHg y %MeHg entre los periodos evaluados, existe una tendencia a un mayor contenido de MeHg en las pozas más antiguas. Es probable que los valores más bajos de pH (promedio 6.19, 6.50, 6.39), Eh (promedio en mV: -130.63, -167.38, -186.79) y el tipo de MO natural (alóctono y/o autóctono) (promedio en% : 4.46, 8.76, 8.29) estén mejorando la eficiencia de metilación de Hg (Kelly et al., 1997; Roy et al., 2009; Kim et al., 2011; Lei et al., 2019), y como consecuencia aumente la concentración de MeHg en los sedimentos de los estanques de 13-20 años.

Por otra parte, en función de la concentración, la relación calculada, MeHg/HgT permite describir el grado de contaminación de un sistema ambiental particular. En general, los sedimentos acuáticos no contaminados presentan proporciones MeHg/HgT menores a 1.5% (Ullrich et al. 2001; Boszke et al., 2003; Issaro et al., 2009). En este estudio, las proporciones MeHg/HgT registradas, 3.6 – 10.9%, evidencian los procesos activos de metilación del Hg en los sedimentos de las AGMPs, y el riesgo potencial de acumulación de MeHg en la red trófica acuática. Así mismo, las altas proporciones de MeHg/HgT (>7.0%) establecidas en los diferentes AGMPs (2-6, 7-12 y 13-20 años) indican que los factores que controlan la metilación no son específicos de la antigüedad de las pozas evaluadas. Las proporciones registradas en este estudio son mayores comparadas con las reportadas por Shi et al. (2005) en el río Haihe (0.1–2.4%), China; 1.5 a 3.7% en entornos acuáticos impactados por la minería del oro en la región

de la Mojana, Colombia (Pinedo-Hernández et al. (2015) y consistentes con las proporciones (3 a 11%) reportadas por Marrugo-Negrete et al. (2015) para las Ciénaga de Ayapel y la ciénaga Grande Achi, Colombia (3–11%). En el embalse Wujiangdu, norte de Quebec, se registraron proporciones de MeHg/HgT de hasta el 30% en el horizonte húmico de un suelo podzólico después de 10 años de inundado (Lucotte et al., 1999). Similarmente, el mayor contenido de MeHg (138.3 ng g<sup>-1</sup>) y proporción MeHg/HgT (10.9%) en el sitio P14 es característico de los sedimento con altos contenidos de HgT (Veiga & Baker, 2004; Marrugo-Negrete et al., 2015). A pesar de las relativamente bajas concentraciones de HgT (comparadas con las reportadas en otras áreas mineras del mundo, Tablas 5-7 y 6-4), las AGMPs en este distrito minero actúan como hostpost ambientales, es decir, sitios críticos con alta capacidad para metilar el HgT. Estos procesos especialmente demandan la atención prioritaria del gobierno, y la implementación de programas de control y reducción del riesgo ecológico y sobre las poblaciones humanas. En general, las concentraciones de MeHg y %MeHg en los sedimentos estudiados permanecen altas, al menos durante los primeros 20 años después del abandono de las pozas.

La producción biológica del MeHg puede ser favorecida por múltiples factores ambientales, por ejemplo, los bajos niveles de pH, altos contenidos de MO, la eficiencia de metilación, es decir, la actividad microbiana y la disponibilidad de Hg(II) para las bacterias metilantes (Yong-kui et al., 2007). Estos factores pueden provocar que la eficiencia de metilación varíe de un ecosistema a otro, y limitar la comprensión general de la dinámica del Hg (Winfrey & Rudd, 1990; O'Connor et al., 2019). A pesar de esto, y del amplio rango de concentraciones de HgT registradas en este estudio, se detectó una fuerte correlación ( $r = 0.88, 0.90, 0.90$ ) entre el MeHg y HgT (Tabla 6-2), la cual sugiere que a altas concentraciones el HgT se está metilando a similar o mayor magnitud que a bajas concentraciones (Rudd et al., 2018), y que la producción de MeHg en los sedimentos superficiales de los reservorios mineros abandonados está principalmente controlada por la concentración de HgT. Similares observaciones han sido reportados en ecosistemas acuáticos impactados por la minería del oro en el río Haihe, China (Shi et al. 2005), región de la Mojana, Colombia (Pinedo-Hernández et al., 2015), y región de Kedougou, Senegal (Gerson et al., 2018). En este estudio, la naturaleza léntica de las pozas, junto a los resultados de las propiedades de los sedimentos sugieren que los relativamente bajos niveles de pH (<6.8, excepto en P2), los altos contenidos de MO (3-14%) y bajos valores de Eh (<200 mV), están proporcionando condiciones favorables que promueven la metilación del Hg por bacterias

anaerobias de forma indistinta al periodo de abandono (Kim et al., 2011; DeLaune et al., 2014; Lei et al., 2019).

El análisis de correlación estadístico entre la materia orgánica (%MO) y el Hg (HgT y MeHg) suelen ser positivas y significativas en los ambientes que reciben aportes indirectos de las formas iónicas del Hg, y no significativas en los ambientes locales donde predomina la liberación directa de Hg-elemental (Lacerda & Salomons, 1998; Veiga & Baker, 2004; Shi et al. 2005; Pinedo-Hernández et al., 2015), tal como ocurrió en este estudio cuando se consideró el conjunto total de datos (HgT:  $r = -0.02$  y MeHg:  $r = 0.05$ ). Estas inferencias coinciden con los resultados reportados para sedimentos fluviales que reciben descargas directas de Hg<sup>0</sup> metálico procedente de la minería del oro en el río Madeira en la cuenca amazónica (Pfeiffer et al. 1993), y ríos/lagunas de residuos en entornos de minería del oro en Costa de Marfil (Mason et al., 2019).

En el presente estudio, la ausencia de correlación entre el MeHg, HgT vs MO, en las pozas más recientes (2-6 y 7-12 años), sugiere que las entradas de Hg<sup>0</sup> son más importantes que la capacidad de adsorción de los sedimentos (Green et al., 2019). Por el contrario, las correlaciones negativas y significativas entre el MeHg, HgT vs MO, en los sedimentos de las AGMPs de 13-20 años (Tabla 6-2) revelan un aumento progresivo de los contenidos de la materia orgánica MO en los sedimentos, que produce un “*efecto de dilución*” o “*enterramiento natural*” de las concentraciones del HgT y MeHg en esta matriz (St. Louis et al., 2000; Bravo et al., 2017; Lei et al., 2019). La correlación negativa entre el Hg-o y la MO en el grupo de AGMPs de 13-20 años soportan la inferencia anterior.

Los resultados de las concentraciones de MeHg sugieren que la MO controla la metilación neta del MeHg y la biodisponibilidad en los sedimentos de las AGMPs más antiguas. Los criterios principales para controlar esto son: 1) dilución de las concentraciones de HgT y MeHg por la OM y 2) una mayor eficiencia de metilación del HgT a MeHg ( $r = 0.62$ ; Tabla 6-2) respaldada por el alto contenido de OM en el sedimentos que estimulan el crecimiento de metiladores de Hg, como las bacterias sulfato reductoras. Sin embargo, el papel de la composición molecular de la MO en los procesos de metilación de Hg en las AGMPs sigue siendo incierto. La composición molecular de la MO (p.ej., la materia húmica o fúlvica derivada de algas) a menudo refleja la fuente y la reactividad biológica con el Hg (Kothawala et al. 2014; Pestana et al.,

2019), lo cual ayuda a mejorar la comprensión de los procesos de metilación de Hg en estos ambientes. El hecho importante es que la calidad de MO en lugar de su cantidad puede explicar la producción de MeHg (Bravo et al. 2017; Herrero Ortega et al., 2018; Lei et al., 2019; Pestana et al., 2019). Por ejemplo, los compuestos orgánicos derivados del fitoplancton a menudo aumentan las tasas de metilación del Hg a través de un incremento global en la tasa de producción bacteriana (Bravo et al., 2017). Por el contrario, los sedimentos ricos en MO terrígena tienen tasas de metilación más bajas. Las relaciones negativas entre el Hg y la MO también se han informado en otros estudios relacionados con la biogeoquímica y bioacumulación de Hg en ecosistemas acuáticos en otras regiones del mundo, como Long Island Sound, Nueva York (Hammerschmidt y Fitzgerald, 2004), la Bahía de Fundy, Canadá (Sunderland et al. 2006) y sedimentos de manglar del estuario del río Jiulong, China (Wu et al., 2011). Por otro lado, para una mejor comprensión de la biogeoquímica de Hg en los sedimentos de los estanques mineros, también se deben examinar las tasas de metilación y desmetilación de Hg.

También es probable que la ausencia de una tendencia significativa en las correlaciones de MeHg/HgT vs la MO o Ar+L en las pozas más recientes (2-6 y 7-12 años), indique que el suministro directo de MeHg no ejerce un control dominante sobre la distribución de las relaciones de MeHg/HgT observadas (Dong et al., 2018). Sin embargo, la fuerte y significativa correlación entre el MeHg vs MeHg/HgT en las AGMPs de 2-6 años, así como la fuerte correlación entre el MeHg vs las Ar+L sugieren que la metilación del Hg in situ, particularmente en sedimentos de grano fino, es la principal responsable de la acumulación y distribución de MeHg (Dong et al., 2018).

#### **6.4.2. Fraccionamiento del Hg en sedimentos**

La fracción Hg-w incluye especies de Hg presentes en el agua de poro y aquellas unidas a la materia orgánica disuelta (sin un enlace Hg-carbono) o partículas minerales suspendidas (Wallschläger et al. 1998; Ramasamy et al., 2012). Esta fracción extraída con agua puede movilizarse fácilmente por procesos naturales y servir como sustrato en el proceso de metilación del Hg (Ullrich et al. 2001; Boszket et al. 2003). Los porcentajes de Hg-w registrados en este estudio (<0.01-0.71%) fueron bajos en comparación con los sedimentos del lago Vembanad, India (2.28-41.9%; promedio 8.51%) (Ramasamy et al., 2012), sedimentos de antiguos sitios de

minería del oro en Descuberto, Brasil (0.84 – 3.58%) (Cesar et al., 2011), pero acordes a los valores informados para sedimentos del río Ji Yun, China (0.05-1.22%) (Ching & Hongxiao, 1985). La fracción Hg-h puede definirse operativamente como especies reactivas de Hg, y se asocia principalmente con carbonatos (Kot, 2004). En algunas regiones específicas, los carbonatos pueden ser un adsorbente importante para muchos metales cuando la MO y los óxidos de Fe-Mn son menos abundantes en el sistema acuático (Filgueiras et al., 2002). Sin embargo, esta fase es muy susceptible a los cambios de pH, por lo tanto, el Hg se solubiliza fácilmente y a menudo está disponible para su transferencia a la biota acuática. También incluye las especies de Hg unidas a la MO, que se absorbe en la superficie de los minerales (Bloom et al., 2003). El porcentaje promedio de Hg-h registrado en este estudio (0.44%) es consistente con los valores promedios (0.6%) reportados en China (Shi et al., 2005) y más bajo que los valores promedio (6.61%) en India (Ramamany et al., 2012) y Colombia (4.7%) (Pinedo-Hernández et al., 2015).

En este estudio, las fracciones Hg-w + Hg-h representan la fracción biodisponible (Hg-bio o especies de Hg lábiles). A pesar de las bajas proporciones (0.12–1.65%) de Hg-bio del HgT, representan el mayor riesgo, ya que se transferirá fácilmente a la columna de agua y posteriormente, se bioacumulará en la biota y/o servirá como sustrato para la metilación del Hg (Ullrich et al., 2001; Shi et al., 2005), tal como quedó evidenciado en este estudio, donde se registraron altos contenidos y proporciones de MeHg en sedimentos, y altos contenidos de Hg en peces. La biodisponibilidad de Hg encontrada en el presente estudio fue ligeramente menor en las pozas más antiguas que las pozas más recientes como fue descrito previamente (Munthe et al., 2007; Hodson et al., 2014; Herrero Ortega et al., 2018), debido principalmente a la mayor absorción de Hg disponible por parte de la densa vegetación autóctona en las pozas más antiguas, así como a un mayor secuestro del Hg en la MO de los sedimentos (Rodríguez et al., 2009).

El Hg organoquelado (Hg-o), se considera una fracción semi-móvil y semi-disponible que se moviliza en gran medida por la acción microbiana (Yuan et al., 2010). Esta fracción contiene el Hg complejado con los ácidos húmicos, fúlvicos y aminoácidos (sin enlaces Hg-carbono) (Ramamany et al., 2012). Además, las pequeñas cantidades de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a menudo se asocian con la biota viva y muerta junto con Hg y MeHg (Bloom et al., 2003), y las especies de azufre

reducidas se une al Hg presente en la MO (Xia et al., 1999; Hesterberg et al., 2001). Una parte del Hg en la MO también puede unirse a los átomos de oxígeno y nitrógeno, pero en un nivel de concentración mucho más bajo (Hesterberg et al., 2001). Sin embargo, se han observado con frecuencia altas proporciones de Hg-o como las registradas en este estudio (p.ej. rango 72.9-86.2 ng g<sup>-1</sup>) en sedimentos con altos contenidos de ácidos húmicos (Bloom et al., 2003; Varejão et al., 2009; Male et al., 2013), que también exhiben un alto potencial para la metilación del Hg. Aparte de esto, la MO también actúa como un agente quelante o trampa temporal que controla la movilidad y biodisponibilidad del Hg en los sedimentos de las AGMPs de los diferentes escenarios de abandono estudiados. Finalmente, la mayor proporción de Hg-o en los sedimentos de las AGMPs más antiguas sugiere que el grado de complejación del Hg aumenta con la edad de las pozas (Hodson et al. 2014).

Considerando los resultados de pH-Eh, el proceso de fraccionamiento químico indica una mayor preferencia del Hg a formar quelatos orgánicos y, posteriormente, sulfuros inorgánicos. Lo anterior está muy bien respaldado por la abundancia relativa de MO que proporciona más sitios de enlaces en los diferentes escenarios de abandono de las pozas (Cambell et al., 1988; Krupadam et al., 2007). El estudio de fraccionamiento de Hg indica altos contenidos y proporciones de Hg-e (rango de 83.25 - 148.3 ng g<sup>-1</sup>) (Hg<sup>0</sup>, óxidos de Fe y Mn), que es un carácter típico de los sitios mineros que reciben aportes directos de Hg<sup>0</sup> durante los procesos de recuperación del oro (Cesar et al., 2011., Nartey et al., 2012, Lusilao-Makiese et al., 2016). Sin embargo, el Hg<sup>0</sup> tiene baja solubilidad y movilidad, y tiende a concentrarse en las áreas cercanas al sitio de descarga (Van Straaten 2000). Además, tiende a persistir en los suelos y sedimentos bajo condiciones apropiadas de Eh-pH, la cual es disponible para la transformación química y biológica que resulta en la formación de especies químicas más tóxicas (p.ej. MeHg) (Biester et al. 2002). Los resultados actuales son consistentes con los observados en los sedimentos afectados por las minas de oro en Brasil (Varejão et al., 2009). Altas contribuciones de Hg-e también han sido reportadas en otras áreas (lagunas de sedimentación) directamente impactadas por la minería de oro en la cuenca del río Camaqua en Brasil (82.0 – 83.1%) (Pestana et al., 2000) y las antiguas minas de oro en Bibiani, Ghana (20.77 – 95.12%) (Nartey et al., 2012).

El resultado de la fracción de Hg-s (rango: 15.07-16.23 ng g<sup>-1</sup>), sugiere que el Hg está asociado con complejos de sulfuro inorgánico, y que este Hg no está disponible para la metilación. No obstante, si las condiciones ambientales en los sedimentos se vuelven aerobias (p.ej. disminuyendo la carga orgánica) el Hg en esta fase podría ser liberado como Hg (II) y quedar disponible para la metilación (Ullrich et al. 2001; Boszket et al. 2003). Con respecto a otros estudios, los porcentajes promedio de Hg en esta fase (8.96%) fue mayor que en India (1.02%) (Ramasamy et al., 2012).

En este estudio, la mayoría de las fracciones de Hg se correlacionaron significativamente, lo que indica que los cambios en una fracción a menudo reflejan las transformaciones a otras fracciones independientemente del periodo de abandono de las pozas (Tabla 6-2). Así mismo, el Hg-e mostró correlaciones positivas con el HgT ( $r = 0.63$ ) y el MeHg ( $r = 0.50$ ) en todas las AGMPs que utilizaron el Hg<sup>0</sup> en los procesos de amalgamación del oro (Marrugo-Negrete et al., 2015). Las correlaciones significativas entre las fracciones intercambiables (Hg-w+Hg-h) y el MeHg refleja el potencial de toxicidad, bioacumulación y proceso de bio-magnificación que representa el Hg para la red trófica en estos ambientes acuáticos. Además, los altos contenidos de MO en los sedimentos aumentan la materia orgánica disuelta y posteriormente se vincula con las especies de Hg-w y Hg (Wang et al., 2004).

Con relación a la textura del sedimento, los niveles más altos de Hg se observaron en los sedimentos arenosos en la mayoría de las AGMP, lo que también indica valores bajos de correlación positiva, que es similar a otras observaciones de AGMPs en Senegal (Niane et al., 2014). Así mismo, las correlaciones negativas entre las Ar+L y el Hg (HgT y MeHg) en las AGMPs más recientes sugieren que el Hg está principalmente en forma de gotitas metálicas y/o amalgamada con partículas residuales de oro (Guedron et al., 2009). Por el contrario, la correlación relativamente fuerte del Hg con los sedimentos más finos de las pozas más antiguas ( $r = 0.68$  para HgT;  $r = 0.73$  para MeHg) se debe a la mayor área superficial que poseen los sedimentos más finos, que les brinda una mayor capacidad de absorber el HgT, MeHg y Hg-bio (Hg-w y Hg-h) que ingresa a las pozas. En general, el análisis escalonado del periodos de abandono evidenció que los contenidos de Hg en los sedimentos disminuyen con el aumento del tamaño del grano.

### 6.4.3. Estudio comparativo

En la Tabla 4 se comparan los resultados de las concentraciones de Hg obtenidas en este estudio con otros trabajos en ecosistemas acuáticos afectados por minería del oro. La discusión para HgT fue presentada en ítem 4.4.5. Las concentraciones de MeHg (valores en  $\text{ng g}^{-1}$ ) ( $<5.0$  a  $138.33$ , prom.  $15.13$ ) y el porcentaje de MeHg (prom.  $6.5\%$ ) fueron muy superiores a los valores reportados en un reservorio de Brasil (Guimarães et al., 1995; Pestana et al., 2019), a un depósito de agua en sitios de minería de oro, Johannesburgo (Lusilao-Makiese et al., 2016) y reservorios artificiales en Costa de Marfil (Mason et al., 2019). Sin embargo, estos valores caen dentro del rango exhibido por otros ecosistemas afectados por la minería de oro que actúan como puntos críticos para la producción de MeHg (Muresan et al., 2008; Marrugo-Negrete et al., 2015; Pinedo-Hernández et al., 2015). Aunque las concentraciones de HgT en los sedimentos del presente estudio no son muy alarmantes en comparación con otros estudios, su alta capacidad de producción de MeHg es preocupante, lo que posteriormente pone en riesgo la salud humana y la vida silvestre.

Finalmente, en este estudio las proporciones promedio de Hg (en %): Hg-e ( $48.8$ ), Hg-e ( $47.1$ ) y Hg-s ( $8.9$ ) son consistentes con los valores registrados por Marrugo-Negrete et al., (2015), Pinedo-Hernández et al., (2015) y Malehase et al., (2016) en sistemas lénticos con altos contenidos de OM en los sedimentos superficiales y que además reciben importantes contribuciones de  $\text{Hg}^0$  de la minería de oro. Sin embargo, las proporciones promedio de Hg-e observadas en nuestro estudio fueron bajas en comparación con ubicaciones similares como Minas Gerais, Brasil (Varejão et al., 2009; Cesar et al., 2011), y que informan proporciones promedio de Hg-e de hasta  $78\%$  en sistemas lénticos con bajo contenido de MO en los sedimentos.

Tabla 6-4. Concentraciones de Hg encontradas en sedimentos de ecosistemas acuáticos impactados por la minería del oro en este estudio y otras regiones del mundo

Localización	Tipo de extracción*	<sup>1</sup> Hg-w	<sup>2</sup> Hg-h	<sup>3</sup> Hg-o	<sup>4</sup> Hg-e	<sup>5</sup> Hg-s	T-Hg	MeHg	%MeHg
<i>En el mundo</i>									
<sup>a</sup> Sedimentos de arroyos, Randfontein, Sur Africa	<sup>1</sup> Agua; <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> COOH + HCl; <sup>3</sup> KOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> ; <sup>5</sup> HCl + HNO <sub>3</sub>	27 (3)	297 (33)	360 (40)	207 (23)	9 (1)	900	-	-
<sup>a</sup> Sedimentos de humedales, Randfontein, Sur Africa	<sup>1</sup> Agua; <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> COOH + HCl; <sup>3</sup> KOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> ; <sup>5</sup> HCl + HNO <sub>3</sub>	240 (20)	312 (26)	420 (35)	228 (19)	-	1200	-	-
<sup>b</sup> Depósitos de agua en sitios de minería del oro, <i>Johannesburg</i>	-	-	-	-	-	-	140 – 840	0.8 – 9.2	0.6 – 1.7
<sup>c</sup> Ríos y reservorios artificiales, <i>Costa de Marfil</i>	-	-	-	-	-	-	2.4 – 147	0.03 – 1.3	0.2 – 5.0
<sup>d</sup> Lagunas de minería, <i>Kedougou – Senegal</i>	-	-	-	-	-	-	3279	3.6	-
<sup>e</sup> Mines sediments, <i>Kedougou – Senegal</i>	-	-	-	-	-	-	820	4.3	-
<sup>f</sup> Ríos y reservorios, <i>Zimbabwe</i>	-	-	-	-	-	-	280	-	-
<sup>g</sup> Sedimentos del río Carmo, <i>Minas Gerais - Brasil</i>	<sup>3</sup> NaOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> + HF + HCl	-	-	5.8 – 17.7 <b>(0.9 – 9.8)</b>	80 – 328 <b>(42 – 56)</b>	-	180 - 690	-	-
<sup>h</sup> Sedimentos fluviales de ASGM, <i>Minas Gerais - Brasil</i>	<sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> + HF + HCl previo calentamiento de la muestra	-	-	-	109 (78)	-	140	-	-
<sup>i</sup> Reservorio hidroeléctrica Samuel, <i>Brasil</i>	-	-	-	-	-	-	40.6	0.69	1.5
<sup>k</sup> Reservorio Petit-Saut, <i>French Guiana</i>	-	-	-	-	-	-	220.6	25.9	11
<sup>j</sup> Reservorio Samuel, <i>Brasil</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.66
<sup>l</sup> Sedimentos de lagunas, cuenca del río Cuyuni, <i>Venezuela</i>	-	-	-	-	-	-	19200	-	-
<i>En Colombia</i>									
<sup>m</sup> Sedimentos de ciénaga, <i>Ayapel - Colombia</i>	<sup>1</sup> Agua; <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> COOH + HCl; <sup>3</sup> KOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> ; <sup>5</sup> HCl + HNO <sub>3</sub>	15 (5)	17 (7)	100 (43)	50 (19)	60 (25)	235	18	7.7
<sup>m</sup> Sedimentos de ciénaga, Achí, <i>Colombia</i>	<sup>1</sup> Agua; <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> COOH + HCl; <sup>3</sup> KOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> ; <sup>5</sup> HCl + HNO <sub>3</sub>	23 (3)	38 (5)	225 (33)	210 (32)	170 (27)	722	40	5.5
<sup>n</sup> Región de la Mojana, <i>Colombia</i>	<sup>1</sup> Agua; <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> COOH + HCl; <sup>3</sup> KOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> ; <sup>5</sup> HCl + HNO <sub>3</sub>	9.0 (1.7)	24.6 (4.7)	253.7 (48.4)	98.0 (18.7)	139 (26.5)	524.2	14.5	2.6
Presente estudio	<sup>1</sup> Agua; <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> COOH + HCl; <sup>3</sup> KOH; <sup>4</sup> HNO <sub>3</sub> ; <sup>5</sup> HCl + HNO <sub>3</sub>	0.3 (0.14)	0.92 (0.44)	87.4 (41.7)	102 (48.8)	18.8 (8.9)	209.6	15.1	6.5
Guías de calidad de sedimentos (SQGs)									
Concentración de Efecto Umbral (TEC)	-	-	-	-	-	-	180	-	-
Concentración de Efecto Probable (PEC)	-	-	-	-	-	-	1060	-	-
Nivel de fondo									
Corteza Continental Superior (UCC)	-	-	-	-	-	-	50	-	-
Suelos de la región	-	-	-	-	-	-	50	-	-

\*Sólo fracciones de Hg. Concentración promedio de fracciones de Hg (valor porcentual entre paréntesis y negrita); Todos los valores en ng g<sup>-1</sup>; <sup>a</sup>Malehase et al., 2016; <sup>b</sup>Lusilao-Makiese et al., 2016; <sup>c</sup>Mason et al., 2019; <sup>d</sup>Niane et al., 2019; <sup>e</sup>Gerson et al., 2018; <sup>f</sup>Green et al., 2019; <sup>g</sup>Varejão et al., 2009; <sup>h</sup>Cesar et al., 2011; <sup>i</sup>Pestana et al., 2019; <sup>j</sup>Guimarães et al., 1995; <sup>k</sup>Muresan et al., 2008; <sup>l</sup>Santos-Francés et al., 2011; <sup>m</sup>Marrugo-Negrete et al., 2015; <sup>n</sup>Pinedo-Hernández et al., 2015; <sup>o</sup>MacDonald et al., 2000; <sup>p</sup>Rudnick & Gao, 2014.

## 7. CAPÍTULO VII

### RELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DEL AGUA Y LOS SEDIMENTOS DE LAS POZAS ABANDONADAS POR LA MINERÍA DEL ORO

#### 7.1. Introducción

Las variaciones en las condiciones ambientales (p.ej. la Temperatura, pH, OD, Eh) en los diferentes sistemas acuáticos pueden dar lugar a cambios en los procesos de intercambio iónico, adsorción-desorción, disolución y complejación de metales, y consecuentemente, cambios en la interacción agua-sedimento. Las soluciones con pH ácidos, reducido potencial redox y presencia de ligandos, especialmente MO soluble, favorecen la movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados como el Hg (Navarro et al, 2009; Salazar, 2013), y también la acumulación en los receptores biológicos. Los residuos de minas que entran en contacto con el aire y el agua lluvia generar drenajes ácidos, que pueden disolver los sulfuros y liberar elementos trazas (p. ej. Hg, Pb, Zn), los cuales pueden ser disueltos y transportados por el agua (Bagur et al., 2009). La comprensión básica de la dinámica de Hg entre diferentes compartimentos ambientales, condiciones estacionales y temporales es fundamental para evaluar situaciones de movilidad, proponer medidas para una correcta gestión ambiental de los riesgos ecológicos a largo plazo (Pestana et l., 2019).

El propósito del presente estudio fue evaluar las relaciones entre las características fisicoquímicas del agua y la biodisponibilidad del Hg, y las condiciones que promueven su liberación en las pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan.

#### 7.2. Materiales y métodos

##### 7.2.1. Plan de muestreo

Se aplicó un enfoque longitudinal, considerando 9 pozas (tres pozas con rango de abandono diferentes) para evaluar las relaciones entre las características del agua y los sedimentos. Debido a que no fue posible analizar los contenidos de Hg en las muestras de sedimentos bajo el enfoque longitudinal, la relación sedimentos-agua se estudió desde un enfoque transversal, a partir de las muestras de sedimentos y agua estudiadas en los capítulos 5 y 6 de esta tesis.

Tabla 7-1. Descripción de las condiciones ambientales durante las diferentes campañas de muestreo

Muestreo/Fechas	Descripción del muestreo
<b>Primero (1)</b> 6/marzo/2017	Época de verano con esporádicos eventos de lluvia. Bajos niveles en la columna de agua de las pozas.
<b>Segundo (2)</b> 16/octubre/2017	Época normal de lluvia y sol, pero hubo fuerte aguacero durante el muestreo de las pozas ubicadas en Unión Panamericana.
<b>Tercero (3)</b> 06/noviembre/2017.	Época normal de lluvia y sol. Hubo fuerte aguacero al final del muestreo (muestras tomadas en Tadó).
<b>Cuarto (4)</b> 12/diciembre/ 2017	Fuerte periodo de invierno durante los últimos 15 días, previo al muestreo. Todas las pozas estaban a máximo nivel y claras, menos la P24
<b>Quinto (5)</b> 08/febrero/2018	Poca lluvia durante los últimos 8 días previos al muestreo
<b>Sexto (6)</b> 02/marzo/2018	Al menos 8 días sin llover en el área de estudio. Los niveles de agua en las pozas eran bajos (0.3 – 0.5 m. menores de su nivel máximo). Hubo leve llovizna durante el muestreo.

### 7.3. Resultados y discusión

Los resultados de los parámetros medidos en el agua son presentados en la Tabla 7-2. En general, la temperatura del agua en los sitios estudiados fue tibia (promedio: 28 °C), lo cual es plausible considerando la baja turbiedad del agua que facilita la penetración de la radiación solar y calentamiento de la columna de agua (Labiosa et al., 2003). El pH es una propiedad química del agua que puede afectar notablemente la especiación del Hg y su movilidad. Como resultado, las muestras de agua evaluadas fueron ligeramente ácidas, con un pH que osciló entre 5.6 y 6.2, sugiriendo la disolución oxidativa de sulfuros metálicos (p.ej. FeS<sub>2</sub>), que consecuentemente promueven la lixiviación de metales pesados (p. ej. Hg) desde los relaves secos hacia las pozas durante las escorrentías de lluvias (Gionfriddo et al., 2015). Las AGMPs más recientes (2-6 años) presentaron menores valores de pH comparado con los otros grupo de pozas, y se asocia a una mayor oxidación de los sulfuros de hierro en las áreas adyacentes a las pozas, que normalmente presentan poca o ninguna cobertura vegetal. El pH tiene la capacidad de afectar las propiedades químicas y bioquímicas, las condiciones de equilibrio y toxicología biológica (Marian et al., 2011). La conductividad eléctrica fue en general relativamente baja (<50 μS/cm), sugiriendo una reducida presencia de iones disueltos (p.ej. cloruros, sulfuros) y procesos de mineralización muy débil a débil (Rakotondrabe et al., 2018).

La turbiedad fue baja en todas las condiciones evaluadas, variando en promedio entre  $6.6 \pm 3.9$  y  $51.2 \pm 80.7$  UNT, lo cual se puede considerar típico en sistemas de naturaleza léntica. El OD

es una propiedad no conservadora del agua y sus niveles en ecosistemas acuáticos son sensibles a la temperatura, contenidos de nutrientes y sales, la tasa fotosintética, así como de los procesos de difusión y aireación. Durante las jornadas de campo, sólo se pudo registrar algunas pocas mediciones confiables de OD que arrojaban concentraciones de 3.6 hasta 7.0 mg/L. Estos valores de OD permiten conservar la vida en estos ecosistemas.

Los  $\text{Cl}^-$  son importantes en los procesos de contaminación con Hg, ya que sus niveles determinan las especies mercuriales fácilmente asimilables o no por los organismos acuáticos (Morel et al., 1998, Marrugo, 2007). Sus valores fueron bajos (promedio: 0.6 mg/L), y no significativamente mayores en las pozas de 7-12 años ( $0.7 \pm 1.1$  mg/L) ( $p > 0.05$ ). Los bajos contenidos de cloruros se puede asociar a bajos contenido de evaporitas en el área de estudio, así como a una limitada deposición atmosférica de cloruros (Rakotondrabe et al., 2018). Las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  fueron bajas, 0.9 – 2.8 mg/L, y puede atribuirse a procesos de reducción de sulfatos en estos sistemas acuáticos (Rakotondrabe et al., 2018). También es probable que el pH (5.6 – 6.2) registrado en este estudio no mejore la oxidación de sulfuros metálicos (p. ej.,  $\text{FeS}_2$ ) que comúnmente se forma a un pH entre 3.6 y 5.7 (Lewis, 2010). Se debe agregar que, los bajos contenidos de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  también reflejan una limitada disolución de sales secundarias y una reducida presencia de fases solubles de Hg (Navarro et al., 2009), ya que las concentraciones registradas de este metal en las muestras de agua fueron relativamente bajas comparadas con otras áreas de minería de oro del mundo (Gray et al., 2002; Tomiyasu et al., 2017; Gerson et al., 2018) y la historia minera de este distrito. Lo anterior es también coherente con los bajos contenidos de Hg-bio registrados en los sedimentos en estudio (Figura 6-3). De hecho, la solubilidad del  $\text{Hg}^0$  en condiciones ambientales es de 56  $\mu\text{g/L}$ , mientras que la solubilidad del  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$  son 76, 2 y 600 mg/L, respectivamente (Davis et al., 1997). En general, entre periodos de abandono no se detectaron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) en los resultados de los parámetros fisicoquímicos evaluados (excepto para la CE) (Tabla 7-2).

Las variaciones de los parámetros evaluados durante las diferentes campañas de muestreos son presentadas en la Figura 7-1. En general, todos los resultados de los parámetros fisicoquímicos auxiliares están acordes a los intervalos establecidos para cuerpos de agua dulce, como el embalse Riogrande II, Antioquia, Colombia (Salazar, 2013), región de la Mojana, Bolívar, Colombia (Marrugo, 2007), y presentan tendencias estacionales en el pH, Eh y Temperatura,

que responden en gran medida a los cambios por procesos de precipitación y arrastre de material particulado (Rakotondrabe et al., 2018). Las actividades de pesca realizadas por los pescadores nativos en momentos previos a las campañas de muestreos (5 muestreo) explican los altos niveles de turbiedad en algunas pozas. Los parámetros turbiedad, CE y Cl<sup>-</sup>, presentaron una tendencia constante durante los diferentes periodos de muestreo en los escenarios de abandono evaluados. Los valores de pH, Eh y CE en los sedimentos, en todos los periodos de abandono, prácticamente permanecieron constantes durante las diferentes campañas de muestreo (Figura 7-2). Las consideraciones sobre el pH, Eh y CE fueron analizadas previamente en la matriz agua, y pueden ser extendidas a los sedimentos.

Tabla 7-2. Resumen estadístico de los descriptores fisicoquímicos de calidad de agua medidos en AGMPs

	T °C	pH	Eh mV	CE μS/cm	Turb UNT	Cl <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	HgT ng/L
<i>2-6 años de abandono</i>									
Media ± SD	27.9 ± 0.7 <sup>a</sup>	5.8±0.2 <sup>a</sup>	150±37 <sup>a</sup>	20.0±3.3 <sup>a</sup>	18±15 <sup>a</sup>	0.4±0.1 <sup>a</sup>	1.6±0.6 <sup>a</sup>	< 1.2 <sup>a</sup>	13.4±4.5 <sup>a</sup>
Min - Max	26.9 - 29.0	5.6 - 6.1	99 - 197	15 - 24	4 - 46	<0.36- 0.7	<1.8 - 2.7		8.8 - 20.8
<i>7-12 años de abandono</i>									
Media ± SD	27.9± 0.7 <sup>a</sup>	6.1±0.2 <sup>a</sup>	125±39 <sup>a</sup>	41.1±6.6 <sup>b</sup>	27.1±27 <sup>a</sup>	0.4±0.1 <sup>a</sup>	2.2±1.1 <sup>a</sup>	< 1.2 <sup>a</sup>	14.9±4.4 <sup>a</sup>
Min - Max	27.1 - 28.7	5.8 - 6.3	78 - 172	35 - 51	6 - 82	<0.36-0.6	<1.8 - 3.8		9.3 - 21.6
<i>13-20 años de abandono</i>									
Media ± SD	28.3±0.9 <sup>a</sup>	6.1±0.4 <sup>a</sup>	126 ± 48 <sup>a</sup>	36±10.0 <sup>ab</sup>	15±12 <sup>a</sup>	0.4±0.1 <sup>a</sup>	1.4±0.5 <sup>a</sup>	< 1.2 <sup>a</sup>	12.2±4.6 <sup>a</sup>
Min - Max	26.8 - 29.3	5.9 - 6.6	62 - 187	27.0 - 53	6 - 38	<0.36-0.5	<1.8 - 2.2		<10 - 17.7
Media Gen.±SD	28.0±1.0	6.0±0.3	134±42.7	32.4±15.3	19.8±32.6	0.4±0.1	1.7±1.10	< 1.2	13.2±6.2

\*LD: límite de detección. Prom Gen. ± SD: promedio general ± desviación estándar. El superíndice de letras representa la diferencia estadística entre los grupos (KW, post-test Dunnett,  $p < 0.05$ ).

Respecto al Hg, las variaciones en las concentraciones de HgT pueden observarse en la Figura 7-1H y Tabla A-8. En este estudio, se registraron diferencias estadísticas en los contenidos de HgT entre las diferentes campañas de muestreo ( $p > 0.05$ ). Particularmente, se observaron mayores contenidos de HgT durante las épocas secas (quinto y sexto muestreo) vs la época de lluvia (cuarto muestro), que es consistente con el aumento de los parámetros temperatura y turbiedad y disminución del nivel de agua en las AGMPs. No hubo diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) en los contenidos de HgT medidos en las pozas de diferentes tiempos de abandono (Tabla 7-2), sin embargo, las concentraciones de Hg fueron mayores en las pozas de 7-12 años de abandono, lo que podría asociarse a mayores niveles de Hg en las áreas circundantes y/o sedimentos de las pozas de esta temporalidad. Varios factores pueden explicar los mayores

niveles de HgT en las muestras de agua colectadas en la época seca, por ejemplo, 1) aumento de la concentración iónica del Hg por disminución de los volúmenes de agua en los sistemas acuosos (Scerbo et al., 2005), 2) mayor disolución del Hg desde los sedimentos a la columna de agua cuando las condiciones anóxicas son predominantes (Marrugo, 2007). Así mismo, la mayor actividad metabólica en los sedimentos durante el verano puede aumentar la transferencia de Hg(II) y MeHg a la columna de agua (Canário et al., 2007).

Por otra parte, se aplicó un modelo de especiación geoquímica (Visual MINTEQ 3.1) para predecir las formas químicas predominantes del Hg, así como sus concentraciones molares en la columna de agua de los sistemas en estudio. Para la aplicación del modelo se utilizaron los valores medidos de Hg, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> junto con las mediciones *in situ* de pH y *Eh* (promedio general indicados en la Tabla 7-1). La modelación geoquímica mostró que las especies inorgánicas de Hg teóricamente predominantes en las muestras de agua son el Hg(OH)<sub>2</sub>, HgClOH y HgCl<sub>2</sub>, lo cual es consecuente con las bajas concentraciones de Cl<sup>-</sup> registradas en las muestras de agua colectadas en las AGMPs de esta área de estudio (Tabla 7-2). Los resultados aquí obtenidos son similares a los análisis de especiación de Hg reportados por Navarro et al., (2009), en residuos de minas de cinabrio en España. Del sistema modelado se puede agregar que, una reducción del *Eh* y/o incremento del pH induciría la eliminación del Hg disuelto como Hg<sup>0</sup> y Hg(OH)<sub>2</sub>, incluso como HgS (bajo condiciones extremas), y consecuente se limita la movilidad y toxicidad del Hg comparado con un ambiente oxidado.

Las diferentes formas químicas del Hg (Hgbio, MeHg y HgT) en los sedimentos no presentaron correlaciones significativas ( $p > 0.05$ ) con ninguno de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de las AGMPs (Tabla 7-4). Sin embargo, la fuerte correlación entre el HgT en sedimentos y columna de agua ( $r = 0.58$ ) sugiere que un incremento en los contenidos de HgT en los sedimentos se reflejan directamente en mayores niveles de HgT en la columna de agua. No obstante, se observaron correlaciones significativas ( $p < 0.05$ ) entre un reducido número de parámetros fisicoquímicos auxiliares (p.ej. Temp, Turbiedad, CE), que sugieren su interdependencia a las condiciones ambientales exógenas.

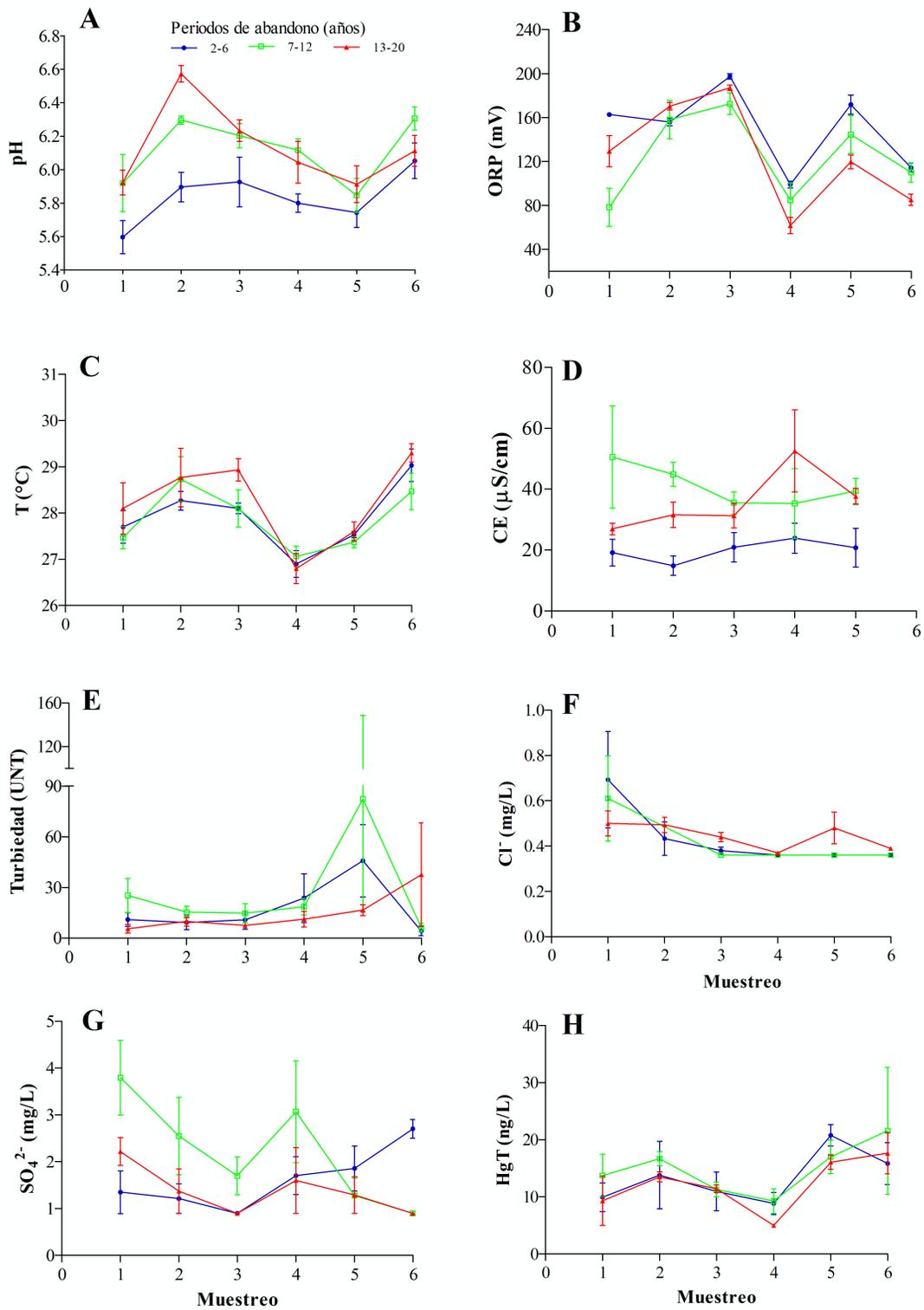


Figura 7-1. Variaciones de los parámetros fisicoquímicos en las pozas abandonadas en el distrito minero del San Juan

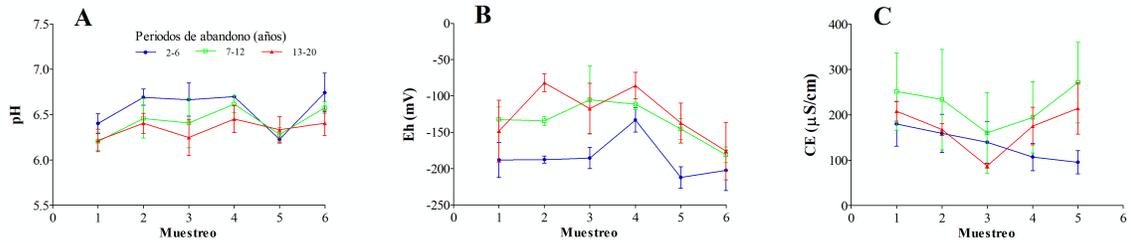


Figura 7-2. Variaciones de los parámetros fisicoquímicos en sedimentos

Tabla 7-3. Distribución porcentual de las especies de Hg en agua de pozas abandonadas por la minería del oro en el distrito minero del San Juan.

Especies	Concentración (mol/L)	% especies de Hg
Cl <sup>-</sup>	8.7614E-06	
H <sup>+</sup>	1.0077E-06	
Hg(OH) <sub>2</sub>	0.000037098	82.478
Hg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.5139E-17	1.226E-10
Hg <sup>+2</sup>	4.7566E-11	1.058E-04
Hg <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>	1.2174E-18	2.707E-12
Hg <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	6.9009E-20	1.534E-13
HgCl <sup>+</sup>	7.8705E-09	0.017
HgCl <sub>2</sub> (aq)	3.0122E-07	0.670
HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.6434E-11	5.877E-05
HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.0513E-16	2.012E-09
HgClOH (aq)	0.000007552	16.790
HgOH <sup>+</sup>	2.0263E-08	0.045
HgSO <sub>4</sub> (aq)	2.8759E-13	6.394E-07
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.946E-09	
OH <sup>-</sup>	1.2697E-08	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.000018736	

Tabla 7-4. Correlación de Spearman entre los contenidos de Hg y parámetros fisicoquímicos medidos en las AGMPs

	pH <sub>sed</sub>	Eh <sub>sed</sub>	CE <sub>sed</sub>	Hg <sub>bio</sub>	MeHg	HgT <sub>sed</sub>	pH	Eh	CE	UNT	Temp	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HgT
pH <sub>sed</sub>	1.00													
Eh <sub>sed</sub>	-0.35*	1.00												
CE <sub>sed</sub>			1.00											
Hg <sub>bio</sub>				1.00										
MeHg				0.88*	1.00									
HgT <sub>sed</sub>						1.00								
pH							1.00							
Eh								1.00						
CE		0.35*	0.49*						1.00					
UNT	-0.29*								0.37*	1.00				
Temp							0.43*	0.28*		-0.43*	1.00			
Cl <sup>-</sup>			0.47*									1.00		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>									0.54*				1.00	
HgT						0.58								1.00

## 8. CAPÍTULO VIII

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### Conclusión general

Este es el primer estudio que evalúa la presencia y distribución del Hg en pozas abandonadas por la minería del oro (AGMPs), tomando como área de análisis el distrito minero del San Juan, Chocó, y permitió evaluar el riesgo asociado con la presencia de Hg en la red trófica acuática. Las AGMPs juegan un rol importante como sumideros de metales (p.ej. el Hg), limitando el transporte y aumento de la carga contaminante en los sistemas lóticos adyacentes. Además, bajo las condiciones naturales de abandono, estos sistemas acuáticos tienen alta capacidad para metilar el Hg legado de forma indistinta a su periodo de abandono (2-6, 7-12 y 13-20 años), lo que representa una seria amenaza para la salud ecológica y humana, aún después de 20 años de haberse abandonado el sitio minero. Se debe prestar especial atención a las AGMPs con mayores niveles de HgT para controlar el riesgo de exposición de los pescadores que frecuentemente consumen peces capturados en estos sistemas acuáticos.

Esta investigación es de gran interés para una amplia audiencia nacional e internacional, incluidos los científicos, ingenieros y técnicos ambientales, ecólogos, autoridades ambientales y estudiantes-investigadores, y aporta insumos imprescindibles para una exitosa gestión integral del riesgo en estos pasivos ambientales. Los siguientes hallazgos corresponden a los objetivos formulados en el actual proyecto de investigación.

#### Distribución espacial del Hg y su relación con otros elementos de los sedimentos

- Mayores contenidos de HgT fueron establecidos en los municipios de Unión Panamericana y Tadó, y se asocian a mayores factores de emisión (relación:  $Hg_{\text{utilizado}}/Au_{\text{extraído}}$ ) y un mayor tiempo de las pozas actuando como trampas o sumideros del Hg liberado al ambiente durante las operaciones de minería del oro.
- Se detectó un incremento progresivo significativo de los elementos solubles en los sedimentos de las AGMPs más antiguas, evidenciando que los sedimentos de las pozas actúan como sumidero de los metales que drenan desde las áreas adyacentes. Este hecho

podría estar evitando que las concentraciones totales de múltiples elementos metálicos alcancen los sistemas lóticos circundantes.

- La fuerte correlación entre los elementos analizados en los sedimentos superficiales de las pozas abandonadas por la minería del oro claramente sugieren su origen común en los relaves secos de los antiguos sitios de minería de oro.
- Los índices de contaminación ( $I_{geo}$  y FC) y guías de calidad de sedimentos (SQG) utilizados indican una contaminación moderada por HgT en los sedimentos de las pozas, con muestras de sedimentos que alcanzan a estar altamente contaminadas, lo que representan una fuente de toxicidad para la fauna acuática y toda la red trófica de la región. Los sitios más contaminados pueden clasificarse como prioritarios para futuras investigaciones e intervenciones, y además, sugieren la existencia de otros sitios con elevadas concentraciones de HgT dentro de este distrito minero.
- Las concentraciones de HgT en las pozas abandonadas por la ASGM en esta área de estudio están influenciados por la intensidad de la ASGM, la textura de los sedimentos y la antigüedad de los sitios mineros.

### **Distribución compartimental del Hg y riesgo para humanos**

- Esta investigación revela una considerable contaminación por HgT en agua y peces de las AGMPs en esta área geográfica. Particularmente, los niveles de HgT en agua representan un riesgo crónico para la biota acuática de las pozas abandonadas, que fue confirmada en la evaluación de las matrices biológicas.
- Los resultados también infieren que la biomasa subterránea de las macrófitas (p.ej. la *Eleocharis elegans*) representa una matriz crítica para la acumulación de HgT en las AGMPs, y además, mejora la capacidad global de estos ecosistemas para retener el HgT.
- La bio-acumulación y bio-magnificación del MeHg, particularmente en los peces más altos de la red trófica (p.ej. *Hoplias malabaricus*), ejerce una influencia negativa sobre la condición de salud de los peces [Fulton (K)], a su vez, representan una fuente de exposición y riesgo potencial para la salud de las personas que basan su dieta en el consumo de peces capturados en estos reservorios acuáticos.
- La ausencia de diferencias estadísticas en los contenidos de HgT y MeHg en los peces capturados según los sitios y periodos de abandono de las pozas (2-6, 7-12 y 13-20 años)

sugieren que la absorción del Hg ocurre en igual magnitud, independientemente de la antigüedad y ubicación de las pozas.

- Los valores de  $HQ > 1$  junto a los registros de HgT y MeHg en poblaciones humanas de esta región deberían exhortar a las instituciones gubernamentales y no gubernamentales a realizar estudios de detección, de salud ecológicos y ambientales más extensivos e intensivos, particularmente en aquellas poblaciones humanas consumidoras frecuentes de peces colectados en sistemas acuáticos de sitios de minería del oro abandonadas. Del mismo modo, las concentraciones de HgT y MeHg pueden representar un riesgo considerable para la fauna silvestre circundante.

### **Relación entre el tiempo de abandono de las pozas y las diferentes formas química del Hg**

- Los contenidos promedio de Hg-w, Hg-h, Hg-o, Hg-e, Hg-s y MeHg en los sedimentos superficiales no mostraron una variabilidad significativa entre los diferentes periodos de abandono de estas pozas mineras. Este hecho, podría estar afectando de forma similar el flujo de Hg desde los sedimentos a la columna de agua, así como su bioacumulación en la biota acuática.
- El Hg en los sedimentos superficiales de las AGMPs en el distrito minero del San Juan se encuentra principalmente como Hg elemental (Hg-e) unido a materiales amorfos, seguido del Hg asociado a la materia orgánica (Hg-o), y el Hg ligado al azufre (Hg-s). Además, el Hg elemental (Hg-e) es probablemente la fracción dominante del Hg en la mayoría de las áreas de minería del oro en la región del Chocó.
- Dado que las pozas estudiadas se encuentran en antiguos sitios de minería del oro, los altos porcentajes de Hg-e registrados en estos sitios se deben al uso del mercurio elemental durante los procesos de recuperación del oro.
- A pesar de los bajos contenidos de Hg registrados en las dos primeras fracciones (Hg-w y Hg-h), la metilación del Hg es un proceso importante en estas AGMPs.
- Las concentraciones de MeHg en los sedimentos presentaron una tendencia similar con el HgT, demostrando su dependencia a los contenidos totales de este metal. Además, el nivel de Hg en los sedimentos de estas AGMPs se rige parcialmente por la MO que diluye la concentración global de HgT. No obstante, aún después de 20 años de abandono, el enriquecimiento y contaminación por HgT y MeHg persiste en los sedimentos de estas pozas.

- La distribución geoquímica del Hg y el MeHg indica que el Hg representa una seria amenaza en estos cuerpos de agua, por tanto, se debe tener sumo cuidado para cualquier crecimiento y/o uso de las pozas con propósitos de cultivo de organismos, particularmente de consumo humano.
- Los resultados del método de extracción secuencial demostraron ser una técnica valiosa para generar información útil sobre la movilidad y la biodisponibilidad de Hg en los sedimentos de AGMPs.

### **Relación entre las características del agua y los sedimentos**

- Los parámetros pH, Eh y T, principalmente, presentaron una variación estacional, similar al observado en otros ecosistemas tropicales y templados, pero que no genera efectos significativos en la distribución de las formas químicas del Hg en el agua.
- Las concentraciones de HgT en el agua no filtrada fueron mayores en la época seca que en la época de lluvia, posiblemente por el efecto de concentración del Hg cuando disminuyen los niveles del agua en las pozas.
- La especiación del Hg en agua, determinada a partir de los parámetros pH y Cl<sup>-</sup> y el visual MINTEQ, indica que las especies inorgánicas teóricamente dominantes en estos ecosistemas son el Hg(OH)<sub>2</sub> y HgClOH.

### **Perspectivas**

- Los próximos trabajos en esta línea biogeoquímica, deberían evaluar la aplicabilidad de nuestros hallazgos a las pozas abandonadas por la minería del oro en otras áreas geográficas y climas.
- Son necesarios más estudios que determinen la capacidad de acumulación de HgT y MeHg en mayor número de muestras y sitios (mínimo tres muestras simples por sitio), otras especies de macrófitas acuáticas de menor abundancia presentes en estos sistemas, y el rol de las macrófitas en los procesos de metilación del Hg en estos ecosistemas.
- Evaluar cuidadosamente la viabilidad de incorporar las pozas con bajos niveles de HgT y MeHg en los programas de seguridad alimentaria a través de sistemas de producción comunitarias (proyectos piscícolas).
- En términos de medidas de intervención, Colombia debería avanzar en la formulación e implementación de una legislación específica para minas de oro abandonadas o “Ley de

pasivos ambientales”, la cual debe incluir entre otras, la creación de un fondo especial de compensación ambiental (p.ej. con recursos del SGR) para financiar los programas de investigación, gestión, control y reducción de impactos negativos derivados de las minas de oro abandonadas.

- Se requiere la caracterización de todas las áreas de minería de oro abandonadas; esto implica, la determinación de los niveles de HgT y otros metales en suelos y sedimentos de AGMPs. La decisión final sobre si un sitio debe ser intervenido debe basarse en el riesgo de biodisponibilidad del Hg, los costos de intervención y opciones de tratamiento.
- Considerando las limitaciones económicas que presenta el país para monitorear la contaminación en los antiguos sitios de ASGM, es recomendable priorizar el monitoreo e intervención hacia los sitios asociados a sistemas acuáticos (pozas), donde el potencial de bio-disponibilidad y metilación del Hg son mayores. En lo posible, estos monitoreos deberían orientarse a la valoración de múltiples especies acuáticas, y de fauna silvestre terrestre, para mejorar la comprensión de las condiciones de salud ecológica y riesgo humano.
- Una medida inmediata para proteger a los consumidores, particularmente a la población humana sensibles consiste en instalar avisos de salud en las pozas con niveles críticos de HgT. Esto debe estar acompañado de programas de concienciación en los pescadores frecuentes, con el propósito de que ellos restrinjan el consumo de peces capturados en las AGMPs.
- Drenar las pozas más contaminadas podría ser un enfoque viable que limitaría los procesos de metilación del Hg, y en consecuencia el riesgo en la salud ecológica y humana. Complementariamente, se podría reemplazar o cubrir los sedimentos con arcillas limpias; de esta forma, se diluye la concentración de HgT, se reduce la tasa de metilación y los niveles de Hg en la biota.
- Un método económico, eficiente y ecológico para el secuestro y eliminación del HgT que se podría explorar en la remediación de las AGMPs contaminadas es la fitoextracción con eliminación periódica de las macrófitas acuáticas colonizadoras. La biomasa extraída podría ser utilizada como bio-insumo, previa evaluación técnica.
- Un método adicional que podría ser explorado implica la adición de  $\text{NO}_3^-$  a las AGMPs, como estrategia para suprimir la metilación microbiana del Hg en estos sistemas acuáticos.

## 9. REFERENCIAS

- Abraham, G. M. S., & Parker, R. J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3), 227–238. <http://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Ali, J., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Baig, J. A., Arain, M. S., Naeemullah, & Farooq, S., 2016. The evaluation of sequentially extracted mercury fractions in Thar coal samples by using different extraction schemes. *International Journal of Coal Geology*, 156, 50–58. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2016.02.003>
- Al-Majed, N. B., & Preston, M. R., 2000. Factors influencing the total mercury and methyl mercury in the hair of the fishermen of Kuwait. *Environmental Pollution*, 109(2), 239–250. [http://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00261-4](http://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00261-4)
- Almeida, R. De, Bernardi, J. V. E., Oliveira, R. C., Carvalho, D. P. de, Manzatto, A. G., Lacerda, L. D. De, & Bastos, W. R., 2014. Flood pulse and spatial dynamics of mercury in sediments in Puruzinho lake, Brazilian Amazon. *Acta Amazonica*, 44(1), 99–105. <http://doi.org/10.1590/S0044-59672014000100010>
- Almeida, I. L. S., Oliveira, M. D. R., Silva, J. B. B., & Coelho, N. M. M. (2016). Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique. *Microchemical Journal*, 124, 326–330. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.007>
- Alvarez, S., Kolok, A., Jimenez, L., Granados, C., 2012. Mercury concentrations in muscle and liver tissue of fish from marshes along the Magdalena river, Colombia. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 89: 836-40. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0782-9>
- Amyot, M., Morel, F.M.M., Ariya, P.A., 2005. Dark oxidation of dissolved and liquid elemental mercury in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* 39, 110-114.
- Ansari, A.A., Khan, F.A., 2011. Nutrients phytoremediation of eutrophic waters using Eichhornia crassipes in a controlled environment. *International Journal of Environmental Science*, 2, 241–246.
- Ansari, A.A., Naeem, M., Gill, S.S., AlZuaibr, F.M., 2020. Phytoremediation of contaminated waters: An eco-friendly technology based on aquatic macrophytes application. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, In press. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.03.002>
- Anual, Z. F., Maher, W., Krikowa, F., Hakim, L., Ahmad, N. I., & Foster, S., 2018. Mercury and risk assessment from consumption of crustaceans, cephalopods and fish from West Peninsular Malaysia. *Microchemical Journal*, 140(April), 214–221. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.024>

- Appleton, J.D., Williams, T.M., Breward, N., Apostol, A., Miguel, J., Miranda, C. (1999). Mercury contamination associated with artisanal gold mining on the island of Mindanao, the Philippines. *The Science of the Total Environment*. 228: 95-109.
- Armstrong, F.A.J., 1979, Effects of mercury compounds on fish, in: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, J.O. Nriagu, ed., New York, Elsevier/North Holland Biomedical Press, pp. 657-670.
- Astera, M., 2010. Soil CEC explained: understanding, measuring and using cation exchange capacity for nutritious crops. *Acres USA* 40(3): 25–28.
- ATSDR, 1997. Toxicological profile for mercury. Draft for public comment (update). Prepared by Research Triangle Institute under Contract No. 205-93-0606. Prepared for U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August.
- ATSDR, A. for T. S. and D. R. 2015. Priority List of Hazardous Substances. Retrieved August 15, 2016, from <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>
- Avigliano, E., Monferran, M.V., Sánchez, S., Wunderlin, D.A., Gastaminza, J., Volpedo, A.V., 2019. Distribution and bioaccumulation of 12 trace elements in water, sediment and tissues of the main fishery from different environments of the La Plata basin (South America): Risk assessment for human consumption. *Chemosphere*, 236: 124394. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124394>
- Atibu, E. K., Devarajan, N., Laffite, A., Giuliani, G., Salumu, J. A., Muteb, R. C., Poté, J., 2016. Chemie der Erde Assessment of trace metal and rare earth elements contamination in rivers around abandoned and active mine 160iges . The case of Lubumbashi River and Tshamilemba Canal , Katanga , Democratic Republic of the Congo. *Chemie Der Erde*, 76, 353–362.
- Austin, D., Scharf, R., Carroll, J., Enochs, M., 2016. Suppression of hypolimnetic methylmercury accumulation by liquid calcium nitrate amendment: Redox dynamics and fate of nitrate. *Lake and Reservoir Management*. 32(1), 61-73. <https://doi.org/10.1080/10402381.2015.1121306>
- Azevedo, L. S., Pestana, I. A., Rocha, A. R. M., Meneguelli-Souza, A. C., Lima, C. A. I., Almeida, M. G., Souza, C. M. M., 2018. Drought promotes increases in total mercury and methylmercury concentrations in fish from the lower Paraíba do Sul river, southeastern Brazil. *Chemosphere*, 202, 483–490. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.059>
- Bagur, M. G., Morales, S., & López-Chicano, M., 2009. Evaluation of the environmental contamination at an abandoned mining site using multivariate statistical techniques-The Rodalquilar (Southern Spain) mining district. *Talanta*, 80(1), 377–384. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.075>
- Bank, M.S., 2012. Mercury in the environment: pattern and process. 1st ed. University of California press.

- Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *Fems Microbiol. Rev.* 27, 355–384.
- Bastos, W.R., Dórea, J.G., Bernardi, J.V.E., Lauthartte, L.C., Mussý, M.H., Lacerda, L.D., Malm, O., 2015. Mercury in fish of the Madeira river (temporal and spatial assessment), Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 140: 191–197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2015.03.029>
- Bastos, W., Dorea, J.G., Bernardi, J.V., Manzatto, A.G., Mussý, M.H., Lauthartte, L.C., Lacerda, L.D. Malm, O., 2016. Sex-related mercury bioaccumulation in fish from the Madeira River, Amazon. *Environmental Research*. 144: 73–80.
- Batzevich, V. A., 1995. Hair trace element analysis in human ecology studies. *Sci. Total Environ.*, 164, 89–98.
- Beauvais-Flück, R., Slaveykova, V.I., Cosio, C., 2017. Cellular toxicity pathways of inorganic and methyl mercury in the green microalga *chlamydomonas reinhardtii*, *Sci. Rep.* 7: 1–12, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08515-8>
- Beauvais-Flück, R., Slaveykova, V.I., Skyllberg, U., Cosio, C., 2018. Molecular effects, speciation, and competition of inorganic and methyl mercury in the aquatic plant *elodea nuttallii*, *Environ. Sci. Technol.* 52: 8876–8884, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02124>.
- Beckers, F., Rinklebe, J., 2017. Cycling of mercury in the environment: sources, fate, and human health implications: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47 (9), 693–794. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100283>
- Benoit, J.M., Mason, R.P. and Gilmour, C.C., 1999. Estimation of mercury-sulfide speciation and bioavailability in sediment pore waters using octanol-water partitioning, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 2138-2141.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Heyes, A., Mason, R.P., Miller, C.L., 2002. Geochemical and biological controls over mercury production and degradation in aquatic systems. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. ACS Symp. Ser. 835, 262-297. <https://dx.doi.org/10.1021/bk-2003-0835.ch019>
- Benoit, J., Gilmour, C.C., Heyes, A., Mason, R.P. and Miller, C., 2003. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, Chai, Y. and Braids, O.C. (eds.), ACS Symposium Series 835, American Chemical Society, Washington, DC., 262-297.
- Benoit, G., 2018. Mercury in dated sediment cores from coastal ponds of St Thomas, USVI. *Marine Pollution Bulletin*, 126, 535-539. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.056>
- Bernaus, A., Gaona, X., van Ree, D., & Valiente, M., 2006. Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant. Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and

- preliminary geochemical characterisation of the area. *Analytica Chimica Acta*, 565(1), 73–80.  
<http://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.020>
- Biester, H., Gosar, M., Müller, G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration*, 65: 195–204.
- Biester, H., Gosar, M., Covelli, S., 2000. Occurrence and fractionation of mercury species derived from dumped mining residues in sediments of the Idrija mining area. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3330–3336. <https://doi.org/10.1021/es991334v>
- Biester, H., Muller, G., & Scholer, H. F., 2002. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Science of the Total Environment*, 284, 191–203.  
[https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(01\)00885-3](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(01)00885-3)
- Bigham, G.N., Murray, K.J., Masue-Slowey, Y., Henry, E.A., 2016. Biogeochemical controls on methylmercury in soils and sediments: Implications for site management. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(2), 249-263. <https://doi.org/10.1002/ieam.1822>
- Bloom, N.S., 1989. Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas-Chromatography with Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection. *Can J Fish Aquat Sci*, 46(7): 1131–40.
- Bloom, N.S., Gill, G. A., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R., and Rudd, J., 1999. Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 7.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Anal. Chim. Acta*, 479, 233–248.  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01550-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01550-7)
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A., 2001. *Soil chemistry*, 3rd edn. Wiley, Toronto.
- Bollen, A. Ñ., Wenke, A., & Biester, H., 2008. Mercury speciation analyses in HgCl<sub>2</sub> - contaminated soils and groundwater — Implications for risk assessment and remediation strategies, 42, 91–100.  
<http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.011>
- Bose-O'Reilly, S., Drasch, G., Beinhoff, C., Rodrigues-Filho, S., Roider, G., Lettmeier, B., ... Siebert, U. (2010). Health assessment of artisanal gold miners in Indonesia. *Science of the Total Environment*, 408(4), 713–725. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.070>
- Boszke, L., Kowalski, A., Głosinska, G., Szarek, R., & Siepak, J., 2003. Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(1), 5–13.
- Boszke, L., Głosinska, G., & Siepak, J., 2002. Some Aspects of Speciation of Mercury in a Water Environment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(4), 285–298.

- Boszke, L., Kowalski, A., & Siepak, J. 2004. Grain size partitioning of mercury in sediments of the Middle Odra River (Germany/Poland). *Water, Air, and Soil Pollution*, 159, 125–138. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000049171.22781.bd>
- Boszke, L., Kowalski, A., Szczuciński, W., Rachlewicz, G., Lorenc, S., & Siepak, J., 2006. Assessment of mercury mobility and bioavailability by fractionation method in sediments from coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. *Environmental Geology*, 51(4), 527–536. <http://doi.org/10.1007/s00254-006-0349-3>
- Bouyoucos, G.J., 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.*, vol. 54: 464-465, 1962.
- Bravo, A.G., Bouchet, S., Tolu, J., Björn, E., Mateos-Rivera, A., Bertilsson, S., 2017. Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes. *Nat. Commun.* 8, 142–155. <https://doi.org/10.1038/ncomms14255>
- Bowles, K. C., Apte, S. C., Maher, W. A., Kawei, M., & Smith, R., 2001. Bioaccumulation and biomagnification of mercury in Lake Murray, Papua New Guinea. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 58(5), 888–897. <http://doi.org/10.1139/f01-042>
- Campbell P., Lewis A., Chapman P., Luoma S., Stokes P., 1988. Biologically available metals in sediments. National Research Council of Canada (NRCC). Ottawa, 298p.
- Chatterjee, M., Canário, J., Sarkar, S.K., Branco, V., Godhantaraman, N., Bhattacharya, B.D., Bhattacharya, A., 2012. Biogeochemistry of mercury and methylmercury in sediment cores from Sundarban mangrove wetland, India—a UNESCO World Heritage Site. *Environ Monit Assess.* 184:5239–5254. <http://doi.org/10.1007/s10661-011-2336-8>
- Chakraborty, P., Ramteke, D., & Chakraborty, S., 2015. Geochemical partitioning of Cu and Ni in mangrove sediments: Relationships with their bioavailability. *Marine Pollution Bulletin*, 93(1–2), 194–201. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.016>
- Callister S.M, Winfrey M.R, 1986. Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin river sediments. *Water Air Soil Pollut*, 29: 453– 465.
- Carranza-Lopez, L., Caballero-Gallardo, K., Cervantes-Ceballos, L., Turizo-Tapia, A., Olivero-Verbel, J., 2019. Multicompartment Mercury Contamination in Major Gold Mining Districts at the Department of Bolivar, Colombia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76:640–649. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00609-w>
- Caricchia, A.M., Minervini, G., Soldati, P., Chiavarini, S., Ubaldi, C., Morabito, R., 1997. GC-ECD determination of methylmercury in sediment samples using a SPB-608 capillary column after alkaline digestion. *Microchem. J.* 55, 44–55. <https://doi.org/10.1006/mchj.1996.1357>
- Carmouze, J.P., Lucotte, M., Boudou, A., 2001. Le Mercure en Amazonie Rôle de l'homme et de l'environnement, Risques sanitaires. IRD Editions, Bondy. 494 pp. (in French).

- Carvalho, C.M.L., Chew, E.H., Hashemy, S.I., Lu, J., Holmgren, A., 2008. Inhibition of the human thioredoxin system: a molecular mechanism of mercury toxicity, *J. Biol. Chem.* 283: 11913–11923, <https://doi.org/10.1074/jbc.M710133200>
- Castillo, A.M., 2013. Los retreros y la gente del río Condoto: minería y transformaciones socioambientales en Chocó, 1975– 2013. Tesis Maestría. Universidad de los Andes, Bogotá DC.
- Cao, D., Chen, W., Xiang, Y., et al., 2021. The efficiencies of inorganic mercury bio-methylation by aerobic bacteria under different oxygen concentrations. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111538. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111538>
- Cesar, R., Egler, S., Polivanov, H., Castilhos, Z., & Rodrigues, A. P., 2011. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 64(1), 211– 222. <http://doi.org/10.1007/s12665-010-0840-8>
- CETEM, 1989. Relatório Anual do Projeto Pocone. Centr Tecnol Mineral, Rio de Janeiro, p. 287
- Chakraborty, P., Ramteke, D., & Chakraborty, S. (2015). Geochemical partitioning of Cu and Ni in mangrove sediments: Relationships with their bioavailability. *Marine Pollution Bulletin*, 93(1–2), 194–201. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.016>
- Chen, S.C., Sheu, Y.T., Surampalli, R.Y., Zhang, T.C., Kao, C.M., 2018. Application of microbial transformation to remediate Hg-contaminated water: strain isolation and laboratory microcosm study. *J. Environ. Eng.* 144 (7), 04018045. [http://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001385](http://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001385)
- Chen, X., Ji, H., Yang, W., Zhu, B., & Ding, H., 2016. Speciation and distribution of mercury in soils around gold mines located upstream of Miyun Reservoir, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 163, 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.01.015>
- Chiasson-Gould SA, Blais JM, Poulain AJ. 2014. Dissolved organic matter kinetically controls mercury bioavailability to bacteria. *Environ Sci Technol*, 48: 3153– 3161.
- Chien LC, Hung TC, Choang KY, Yeh CY, Meng PJ, Shieh MJ, Han BC, 2002. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *Sci Total Environ*, 285(1):177–185
- Ching, I. L., & Hongxiao, T., 1985. Chemical studies of aquatic pollution by heavy metals in China. In K. J. Irgolic & A. E. Martel (Eds.), *Environmental inorganic chemistry* (pp. 359–371). Deerfield Beach: VCH.
- Clarkson, T.W., 2002. The three modern faces of mercury, *Environ. Health Perspect.* 110: 11–23, <https://doi.org/10.1289/ehp.02110s111>
- Clarkson, T.W., Magos, L., 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 36, 609–662. <https://doi.org/10.1080/10408440600845619>
- Cogua, R. del P. (2011). Estudio comparativo de mercurio a través de redes detritívoras y plantívoras en un estuario tropical. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia.

- Colmenares, G., 1979. Historia económica y social de Colombia. Popayán: una sociedad esclavista, 1600 – 1800. Bogotá, Colombia: Editorial La Carreta.
- Cosio, C., Fluck, R., Regier, N., Slaveykova, V.I., 2014. Effects of macrophytes on the fate of mercury in aquatic systems. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1225–1238.
- Coquery, M., Welbourn, P.M., 1995. The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*. *Water Res.* 29 (9), 2094–2102. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00015-D](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00015-D)
- Coquery, M., Cossa, D., Peretyazhko, T., Azemard, S., Charlet, L., 2003. Methylmercury formation in the anoxic waters of the Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in the adjacent Sinnamary river. *J. Phys. IV France* 107 (1), 327-331. <https://dx.doi.org/10.1051/jp4:20030308>
- Cordy, P., Veiga, M. M., Salih, I., Al-Saadi, S., Console, S., Garcia, O., Roeser, M., 2011. Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: The world's highest per capita mercury pollution. *Science of the Total Environment*, 410–411, 154–160. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.006>
- Cordy, P., Veiga, M., Crawford, B., Garcia, O., Gonzalez, V., Moraga, D., Wip, D., 2013. Characterization, mapping, and mitigation of mercury vapour emissions from artisanal mining gold shops. *Environmental Research*, 125, 82–91. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2012.10.015>
- Chadwick SP, Babiarz CL, Hurley JP, Armstrong DE. 2013. Importance of hypolimnetic cycling in aging of “new” mercury in a northern temperate lake. *Sci Total Environ*, 448: 176– 188.
- Crichton, R., 2019. Metals in the Environment. Chapter 23. A New Introduction to Molecular Structure and Function. *Biological Inorganic Chemistry (Third Edition)*, 625-644. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811741-5.00023-0>
- Daher, V. 1999. No rastro do mercúrio. *Ciênc. Hoje* 26: 46-48.
- Davidson, C.M., Urquhart, G.J., Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Duarte, A., Diaz- Barrientos, E., 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonized sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 565, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.014>
- Davis, A. M., Bloom, N.S., Hee, S.S., 1997. The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: a review. *Risk analysis*, 17:5. <http://doi.org/10.1111/j.1539-6924.1997.tb00897.x>
- Delaune, R.D., Jugsujinda, A., Devai, I., Patrickjr, W.H., 2004. Relationship of sediment redox conditions to methyl mercury in surface sediment of Louisiana Lakes. *J. Environ. Sci. Health A* 39, 1925–1933. <https://doi.org/10.1081/ESE-120039365>

- DeLaune, R., Jugsujinda, A., Devai, I., Patrick Jr, W., 2004. Relationship of sediment redox conditions to methyl mercury in surface sediment of Louisiana lakes. *Environ. Sci. Health* 39 (8), 1925–1933. <https://doi.org/10.1081/ese-120039365>
- de Paula Gutiérrez, B.F., Agudelo, C.A.R. Fish as bioindicators: coal and mercury pollution in Colombia's ecosystems. *Environ Sci Pollut Res* 27, 27541–27562 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09159-4>
- Derek R, Lovley D.R., Phillips E.J.P., 1986. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl Environ Microbiol*, 51(4): 683– 689.
- Díaz, W. A., & Elcoro, S., 2009. Plantas Colonizadoras En Áreas Perturbadas Por La Minería En El Estado Bolívar, Venezuela. *Acta Botánica Venezuelica*, 32(2), 453–466.
- Díez, S., Bayona J., 2002. Determination of methylmercury in human hair by ethylation followed by headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–cold-vapour atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 963; 345–351.
- Díez, S., 2009. Human health effects of methylmercury exposure. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 198, 111–132. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09647-6>
- Díez, S., Giaggio, R., 2018. Do biofilms affect the measurement of mercury by the DGT technique? Microcosm and field tests to prevent biofilm growth. *Chemosphere*, 210, 692-698. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.047>
- Dong, A., Zhai, S., Louchouart, P., Izon, G., Zhang, H., Jiang, X., 2018. The distribution and accumulation of mercury and methylmercury in surface sediments beneath the East China Sea. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3880-3>
- Donkor, A.K., Bonzongo, J.C., Nartey, V.K., Adotey, D.K., 2006. Mercury in different environmental compartments of the Para River Basin, Ghana. *Science of the Total Environment*. 368: 164–176.
- Driscoll, C., Mason, R., Chan, H., 2013. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4967–4983.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., Skyllberg, U., 2007. Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. *Environ Sci Technol*, 41: 2270–2276.
- Dural, M., Goksu, A., Ozak, A., 2007. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chem.* 102, 415–421.
- Ehrlich, H.L., Newman, D.K., 2008. *Geomicrobiology*, fifth ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Erasmus, V.N., Iitembu, J.A., Hamutenya, S., Gamatham, J., 2019. Evidences of possible influences of methylmercury concentrations on condition factor and maturation of *Lophius vomerinus* (Cape monkfish). *Marine Pollution Bulletin*, 146, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.060>

- Esdaile, L. J., & Chalker, J. M., 2018. The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. *Chemistry - A European Journal*, 24(27), 6905–6916. <http://doi.org/10.1002/chem.201704840>
- Ellis, R.W., Eslick, L., 1997. Variation and Range of Mercury Uptake into Plants at a Mercury-Contaminated Abandoned Mine Site. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 59: 763-769.
- Elizondo, C., Márquez-Linares, M. A., Marín-García, M. L., & Gutiérrez-Yurrita, P. J., 2016. Flora que crece naturalmente en presas de jale minero abandonadas susceptibles de ser utilizados en reclamación, Zimapán, Hidalgo, México., 41(July), 492–498.
- Falter, R., 1999. Experimental study on the unintentional abiotic methylation of inorganic mercury during analysis: Part 1: Localisation of the compounds effecting the abiotic mercury methylation. *Chemosphere*, 39, 1051–1053.
- Famoofo, O.O., & Abdul, W.O., 2020. Biometry, condition factors and length-weight relationships of sixteen fish species in Iwopin fresh-water ecotype of Lekki Lagoon, Ogun State, Southwest Nigeria. *Heliyon*, 6, e02957. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02957>
- Farkas A, Salánki J, Specziár A (2003) Age-and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. *Water Res* 37(5): 959-964. DOI: [10.1016/s0043-1354\(02\)00447-5](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00447-5)
- Feng, X.B., Jiang, H.M., Qiu, G.L., Yan, H.Y., Li, G.H., Li, Z.G., 2009. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China. *Environ Pollut*; 157 (11): 2970–84.
- Fernández-Martínez, R., Loredó, J., Ordóñez, A., & Rucandio, M. I. (2005). Distribution and mobility of mercury in soils from an old mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Science of the Total Environment*, 346(1–3), 200–212. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.010>
- Fernandez-Gomez, C., A. Drott, E. Björn, S. D€iez, J. M. Bayona, S. Tesfalidet, A. Lindfors, and U. Skyllberg., 2013. Towards universal wavelength-specific photodegradation rate constants for methyl mercury in humic waters, exemplified by a boreal lake-wetland gradient. *Environ. Sci. Technol.* 47: 6279–6287. <https://doi.org/10.1021/es400373s>
- Fernández-Martínez, R., Larios, R., Gómez-Pinilla, I., Gómez-Mancebo, B., López-Andrés, B., Loredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, A., 2015. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. *Geoderma*, 253-254, 30-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.005>
- Fyfe, W. S., 1981. *Introducción a la geoquímica*. Editorial Reverté, S.A.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., & Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>

- Forsberg, B.R., Forsberg, M.C.S, Padovani, C.R., Sargentini, E., Malm, O., 1994. High levels of mercury in fish and human hair from the Rio Negro basin (Brazilian Amazon): natural background or anthropogenic. In: Environmental mercury pollution and its health effects in Amazon River Basin. Natl Inst Minamata Disease and Inst Biophysics of the Univ Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, pp 33 – 39.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin. <http://10.1007/978-3-642-69385-4>
- Froese, R., 2006. Cube law, condition factor and weight–length relationships: history, meta-analysis and recommendations. *J. Appl. Ichthyol.*, 22, 241–253. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0426.2006.00805.x>
- Frohne, T., Rinklebe, J., 2013. Biogeochemical fractions of mercury in soil profiles of two different floodplain ecosystems in Germany. *Water Air and Soil Pollution*, 224.
- Fuhrmann, B.C., Beutel, M.W., O’Day, P.A., Tran, C., Funk, A., Brower, S., Pasek, J., Seelos, M., 2021. Effects of mercury, organic carbon, and microbial inhibition on methylmercury cycling at the profundal sediment-water interface of a sulfate-rich hypereutrophic reservoir. *Environmental Pollution*, 268, 115853. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115853>
- Fuentes-Gandara, F., Pinedo-Hernández, J., Marrugo-Negrete, J.L., Díez, S., 2016. Human health impacts of exposure to metals through extreme consumption of fish from the Colombian Caribbean Sea. *Environ Geochem Health*. 40, 229-242. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9896-z>
- Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., and W. F. 1996. Fitzgerald, Diagenetic behaviour of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 41, 428.
- Galvão, R. C. F., Holanda, I. B. B., De Carvalho, D. P., Almeida, R., Souza, C. M. M., Lacerda, L. D., & Bastos, W. R., 2018. Freshwater shrimps (*Macrobrachium depressimanum* and *Macrobrachium jelskii*) as biomonitors of Hg availability in the Madeira River Basin, Western Amazon. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(2). <http://doi.org/10.1007/s10661-018-6460-6>
- García, O., Veiga, M., Cordy, P., Suescún, O., Molina, J., Roeser, M., 2015. Artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: a successful case of mercury reduction. *J. Clean Prod.* 90, 244–252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.032>
- Garcia-Ordiales, E., Covelli, S., Manuel Rico, J., Roqueñí, N., Fontolan, G., Flor-Blanco, G., Cienfuegos, P., Loredo, J., 2018. Occurrence and speciation of arsenic and mercury in estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain). *Chemosphere*. 198, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.146>
- Gårdfeldt, K., Sommar, J., Stromberg, D., Feng, X., 2001. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase. *Atmos. Environ.* 35, 3039-3047. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00107-8)

- Gemici, Ü., 2008. Evaluation of the water quality related to the acid mine drainage of an abandoned mercury mine (Alaşehir, Turkey). *Environ Monit Assess*, 147: 93–106. <http://doi/10.1007/s10661-007-0101-9>
- Gerson, J.R., Driscoll, C.T., Hsu-Kim, H., Bernhardt, E.S., 2018. Senegalese artisanal gold mining leads to elevated total mercury and methylmercury concentrations in soils, sediments, and rivers. *Elem Sci Anth*, 6: 11. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.274>
- Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ Sci Technol* 26: 2281–2287.
- Gilmour, C. C., Podar, M., Bullock, A. L., Graham, A. M., Brown, S. D., Somenahally, A. C., et al., 2013. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11810–11820. <http://doi.org/10.1021/es403075t>
- Gilmour, C.A., Bell, J.T., Soren, A.B., Riedel, G., Riedel, G., Kopec, A.D., Bodaly, R.A., 2018. Distribution and biogeochemical controls on net methylmercury production in Penobscot River marshes and sediment. *Science of the Total Environment*. 640-641, 555–569.
- Gionfriddo, C.M., Ogorek, J.M., Butcher, M., Krabbenhoft, D.P., Moreau, J.W., 2015. Mercury distribution and mobility at the abandoned Puhipuhi mercury mine, Northland, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 58: 1, 78–87. <http://dx.doi.org/10.1080/00288306.2014.979840>
- Golet, W.J. and T.A. Haines, 2001. Snapping turtles (*Chelydra serpentina*) as monitors for mercury contamination of aquatic environments. *Environmental Monitoring and Assessment* 71: 211–20.
- Gómez, J., Almanza Meléndez, M.F., 2015. Mapa Geológico de Colombia: Servicio Geológico Colombiano. pp. 2694513.
- Gonzalez-Raymat H, Liu G, Liriano C, Li Y, Yin Y, Shi J, et al., 2017. Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. *Environmental Pollution*, 229: 69-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.101>
- Gray, J.E., Labson, V.F., Weaver, J.N., Krabbenhoft, D.P., 2002. Mercury and methylmercury contamination related to artisanal gold mining, Suriname. *Geophysical Research Letters*, Vol. 29, No. 23, 2105.
- Gray, J.E., Hines, M.E., 2009. Biogeochemical mercury methylation influenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho, USA. *Chem Geol.* 258 (3–4): 157–67.
- Green, C., Lewis, P.J., Wozniak, J.R., Drevnick, P.E., Thies, M.L., 2019. A comparison of factors affecting the small-scale distribution of mercury from artisanal small-scale gold mining in a Zimbabwean stream system. *Science of the Total Environment*, 647, 400–410
- Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chem. Geol.* 2, 47–55.

- Gu, B., Bian, Y., Miller, C.L., Dong, W., Jiang, X., Liang, L., 2011. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108, 1479-1483. <https://doi.org/10.1073/pnas.1008747108>
- Guedron, S., Grangeon, S., Lanson, B., Grimaldi, M., 2009. Mercury speciation in a tropical soil association; consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. *Geoderma*, 153, 331–346. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.08.017>
- Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., López-Sánchez, J. F., & Rubio, R., 2006. Comparison of three strategies to evaluate uncertainty from in-house validation data. A case study: Mercury determination in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(7), 1298–1303. <http://doi.org/10.1007/s00216-006-0409-2>
- Guimarães, J.R.D., Malm, O., Pfeiffer, W.C., 1995. A simplified radiochemical technique for measurements of net mercury methylation rates in aquatic systems near goldmining areas, Amazon, Brazil. *Sci. Total Environ.* 175 (2), 151e162. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04911-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04911-8)
- Güiza, L., Aristizábal, J.D., 2013. Mercury and gold mining in Colombia: a failed state. *Univ. Sci.* 18, 33–49.
- Gutiérrez-Mosquera, H., Sujitha, S. B., Jonathan, M. P., Sarkar, S. K., Medina-Mosquera, F., Ayala-Mosquera, H., Arreola-Mendoza, L., 2018. Mercury levels in human population from a mining district in Western Colombia. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 8, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.007>.
- Haitzer, M., Ryan, J., & Aiken, G. R., 2002. Binding of Hg(II) to DOM: the role of Hg (II) to DOM concentration ratio. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3564–3570.
- Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF., 2004. Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environ Sci Technol*, 38:1487–1495. <https://doi.org/10.1021/es034528q>
- Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2006. Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7764– 7770.
- Han, Y., Kingston, H.M., Boylan, H.M., Rahman, G.M.M., Shah, S., Richter, R.C., et al., 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 428–436. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1701-4>
- Harris RC, Rudd JW, Amyot M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, Bodaly R, Branfireun BA, Gilmour CC, Graydon JA. 2007. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proc Natl Acad Sci*, 104: 16586– 16591.

- Haris, H., & Aris, A. Z., 2014. Distribution of metals and quality of intertidal surface sediment near commercial ports and estuaries of urbanized rivers in Port Klang, Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 73(11), 7205–7218. <http://doi.org/10.1007/s12665-014-3900-7>
- Henriksson, J., Tj  lve, H., 1998. Uptake of inorganic mercury in the olfactory bulbs via olfactory pathways in rats. *Environ. Res.* 77, 130-140. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3817>
- Herrero Ortega, Sonia., Catal, N., Bjorn, E., Grontoft, H., Geir Hilmarsson, T., Bertilsson, S., Wu, P., Bishop, K., Levanoni, O., Bravo, A., 2018. High methylmercury formation in ponds fueled by fresh humic and algal derived organic matter. *Limnology and Oceanography*. <https://doi.org/10.1002/lno.10722>
- Hesterberg, D., Chouw, J. W., Hutchinson, K. J., & Sayers, D. E., 2001. Bonding of Hg(II) to reduced organic sulphur in humic acid as affected by S/Hg ratio. *Environmental Science and Technology*, 35, 2741. <https://doi.org/10.1021/es001960o>
- Hines, N.A., Brezonik, P.L., Engstrom, D.R., 2004. Sediment and porewater profiles and fluxes of mercury and methylmercury in a small seepage lake in northern Minnesota. *Environ Sci Technol*, 38(24): 6610–7. <https://doi.org/10.1021/es0496672>
- Hinton, J.J., Veiga, M.M., & Veiga, A.T., 2003. Clean artisanal gold mining: A utopian approach? *Journal of Cleaner Production*, 11(2), 99–115. [http://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00031-8](http://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00031-8)
- Hodson, P.V., Norris, K., Berquist, M., Campbell, L.M., Ridal, J.J., 2014. Mercury concentrations in amphipods and fish of the Saint Lawrence River (Canada) are unrelated to concentrations of legacy mercury in sediments. *Science of the Total Environment*, 494–495, 218–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.137>
- Hogarh, J.N., Adu-Gyamfi, E., Nukpezah, D., Akoto, O., Adu-Kumi, S., 2016. Contamination from mercury and other heavy metals in a mining district in Ghana: discerning recent trends from sediment core analysis. *Environ Syst Res.* 5:15. <http://doi.org/10.1186/s40068-016-0067-0>
- Horvat, M., 2002. Mercury as a global pollutant. *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, 981–982. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1605-3>
- Hosseini, S.M., Mirghaffari, N., Sufiani, N.M., Hosseini, S.V., Ghasemi, A.F., 2013. Risk assessment of the total mercury in 171 gigest gray mullet (*Liza aurata*) from Caspian Sea. *Int. J. Aquat. Res. Biol.* 1, 258-265.
- Ikingura, J.R., Akagib, H., 1999. Methylmercury production and distribution in aquatic systems. *Science of The Total Environment*, 234, 109–118. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00116-3)

- Ikingura, J.R., Akagib, H., Messo, C. 2006., Environmental assessment of mercury dispersion, transformation and bioavailability in the Lake Victoria Goldfields, Tanzania. *Journal of Environmental Management*, 81, 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.09.026>
- Issaro, N., Abi-Ghanem, C., Bermond A., 2009. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta*, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.020>
- Jedrzejczak, R., Szteke, B., Reczajska, W., 1996. Mercury determination in food of plant origin by cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS). *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*. 47, 223–230.
- Jiménez, M., 2009. Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de almadén. Universidad de Castilla-La Mancha. Tesis Doctoral.
- Johnels A, Tyler G, Wertermark T., 1979. A history of mercury in Swedish fauna. *Ambio* 8: 160 -168
- Jonge, M., Belpaire, C., Van Thuyne, G., Breine, J., Bervoets, L., 2015. Temporal distribution of accumulated metal mixtures in two feral fish species and the relation with condition metrics and community structure. *Environmental Pollution* 197, 43-54. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.024>
- Kabata-Pendias, H., Pendias, H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Ratón (FL).
- Kampalath RA, Lin C, Jay JA., 2013. Influences of zero-valent sulfur on mercury methylation in bacterial cocultures. *Water Air Soil Pollut*, 224: 1– 14.
- Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Bodaly, R.A., Roulet, N.P., St.Louis, V.L., Heyes, A., Moore, T.R., Schiff, S., Aravena, R., Scott, K.J., Dyck, B., Harris, R., Warner, B., Edwards, G., 1997. Increases in fluxes of greenhouse gases and methylmercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology*, 31: 1334–1344. <https://doi.org/10.1021/es9604931>
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D., Mason, R.P., 2006. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (12), 7919-7921. <https://dx.doi.org/10.1128/AEM.01602-06>.
- Kim, C.S., Brown, G.E., Rytuba, J.J., 2000. Characterization and speciation of mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 261, 157–168.
- Kim, M., Han, S., Gieskes, J., Deheyn, D.D., 2011. Importance of organic matter lability for monomethylmercury production in sulfate-rich marine sediments. *Sci. Total Environ.* 409 (4), 778-784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.050>
- Klaassen, C.D., Doull, J., Casarett, L.J., 2008. Casarett and Doull's Toxicology : the Basic Science of Poisons. McGraw-Hill Professional, New York.
- Kot, F. S., 2004. Mercury in chemical fractions of recent pelagic sediments of the Sea of Japan. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 689–695. <https://doi.org/10.1039/b402248c>

- Kothawala, D., C. Stedmon, R. Muler, G. Weyhenmeyer, S. Kohler, and L. J. Tranvik. 2014. Controls of dissolved organic matter quality: Evidence from a large-scale boreal lake survey. *Glob. Chang. Biol.* 20: 1101–1114. <https://doi.org/10.1111/gcb.12488>
- Kraka, E., Cremer, D., 2008. Bonding in mercury-alkali molecules: orbital-driven van der waals complexes. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 926-942. <https://doi.org/10.3390/ijms9060926>
- Krupadam, R., Ahuja, R., Wate, S., 2007. Heavy metal binding fractions in the sediments of the Godavari estuary, East Coast of India. *Environ. Model. Assess.* 12, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10666-006-9057-3>
- Kumari, S., Jamwal, R., Mishra, N., Singh, D.K. (2020). Recent developments in environmental mercury bioremediation and its T toxicity: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* 13: 100283. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100283>
- Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C., Marins, R.V., Rodrigues, S., Souza, C.M.M., Bastos, W.R., 1991. Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailing deposit drainage in Pocone, Brazil. *Water Air Soil Pollut.* 55, 283–294.
- Lacerda, L.D., Bidone, E.D., Guimarães AF, Pfeiffer WC., 1994. Mercury concentrations in fish from the Itacaiúnas-Parauapebas River system, Carajás region, Amazon. *An Acad Bras Cienc.* 66(3): 373-9.
- Lacerda, L.D., Salomons, W., 1998. Mercury from Gold and Silver Mining. A Chemical Time Bomb? Springer Verlag, Berlin, p. 146.
- Lambertsson, L., Nilsson, M., 2006. Organic material: The primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (6): 1822–9.
- Lalonde, J.D., Amyot, M., Kraepiel, A.M.L., Morel, F.M.M., 2001. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1367-1372.
- LaPerriere, J. D., Wagener, S. M., & Bjerklie, D. M., 1985. Gold-mining effects on heavy metals in streams, Circle Quadrangle, Alaska. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 21(2), 245–252.
- Leal, C., 2009. “La compañía minera Chocó Pacífico y el auge del platino en Colombia, 1897 – 1930”, en: Departamento de historia de la Universidad de los Andes. *Revista Historia Crítica*. Edición especial, noviembre de 2009. pp.: 150 – 164.
- Leão, G.A., de Oliveira, J.A., Arantes, R.T., Farnese, F.S., Gusman, G.S., 2014. Anthocyanins, thiols, and antioxidant scavenging enzymes are involved in *Lemna gibba* tolerance to arsenic, *Journal of Plant Interactions*, 9:1, 143-151, <http://doi.org/10.1080/17429145.2013.784815>
- Lechler, P.T, Miller, J.R., 1993. The dispersion of mercury, gold, and silver from contaminated mill tailings at the Carson River mercury superfund site, west-central Nevada, USA. In: Abrao JJ,

- Wasserman JC, Silva-Filho EV (eds) Proc Int Symp Perspectives for environmental geochemistry in tropical countries, pp 433 – 436.
- Lechler, P., Miller J., Hsu, L., Desilets O., 1997. Journal of Geochemical Exploration. 58: 259 – 267.
- Leermakers, M., Baeyens, W., Quevauviller, P., & Horvat, M., 2005. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 24(5), 383–393. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2004.01.001>
- Lei, P., Zhong, H., Duan, D., Pan, K., 2019. A review on mercury biogeochemistry in mangrove sediments: Hotspots of methylmercury production? Science of The Total Environment. 680, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.451>
- Leiva, M.A., Morales, S., 2013. Environmental assessment of mercury pollution in urban tailings from gold mining. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 90, 167–173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.12.026>
- Liebel, S., Tomotake, M.E.M., Oliveira Ribeiro, C.A.O., 2013. Fish histopathology as biomarker to evaluate water quality. *Ecotoxicol. Environ. Contam.* 8, 9–15. <https://doi.org/10.5132/eec.2013.02.002>
- Lin, C.-J., Gustin, M.S., Singhasuk, P., Eckley, C., Miller, M., 2010. Empirical models for estimating mercury flux from soils. *Environmental Science & Technology*, 44, 8522–8528.
- Lino, A. S., Kasper, D., Guida, Y. S., Thomaz, J. R., & Malm, O., 2018. Mercury and selenium in fishes from the Tapajós River in the Brazilian Amazon: An evaluation of human exposure. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 48: 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.04.012>
- Lino, A.S., Kasper, D., Guida, Y.S., Thomaz, J.R., Malm, O. 2019., Total and methyl mercury distribution in water, sediment, plankton and fish along the Tapajós River basin in the Brazilian Amazon. *Chemosphere*, 235, 690–700. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.212>
- Liu, G., Cabrera, J., Allen, M., Cai, Y., 2006. Mercury characteristics in soil samples collected nearby the DOE Oak Ridge reservation utilizing sequential extraction and thermal desorption method. *Sci. Total Environ.* 309, 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.011>
- Liu, H., Ma, W., Dai, J.L., 2015. Research progress of mercury pollution on rice. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 30 (2), 170–176.
- Loeb, R., Lamers, L. P. M., & Roelofs, J. G. M., 2008. Effects of winter versus summer flooding and subsequent desiccation on soil chemistry in a riverine hay meadow. *Geoderma*, 145, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.02.009>
- Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environment Management*, 19, 81–97.

- López-salazar, R., González-cervantes, G., Vázquez-alvarado, R. E., & Olivares-sáenz, E., 2014. Metodología para obtener ácidos húmicos y fulvicos y su caracterización mediante espectrofotometría infrarroja. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 1397–1407.
- Loredo, J., Pereira, A., & Ordoñez, A., 2003. Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain). *Environment International*, 29(4), 481–491. [http://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00007-2](http://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00007-2)
- Lucotte M., Montgomery S., and Begin M., 1999. Mercury dynamics at the flooded soil-water interface in reservoirs of Northern Québec: in situ observations. In *Mercury in the Biogeochemical Cycle, Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs of Northern Quebec* (eds. M. Lucotte et al.). Springer, Berlin, New York. pp. 334.
- Lusilao, J. G., 2012. Characterization and Modeling of Mercury Speciation in Industrially Polluted Areas Due To Energy Production and Mineral Processing in South Africa. Thesis, Doctor od Philosophy. University of the Witwatersrand, Johannesburg.
- Lusilao-Makiese, J. G., Cukrowska, E. M., Tessier, E., Amouroux, D., & Weiersbye, I., 2013. The impact of post gold mining on mercury pollution in the West Rand region, Gauteng, South Africa. *Journal of Geochemical Exploration*, 134, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.08.010>
- Lusilao-Makiese, J. G., Tessier, E., Amouroux, D., Tutu, H., Chimuka, L., Weiersbye, I., & Cukrowska, E. M., 2016. Mercury speciation and dispersion from an active gold mine at the West Wits area, South Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(1), 1– 11. <http://doi.org/10.1007/s10661-015-5059-4>
- Mac Donald, D., Ingersoll, C., Berger, T., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20-31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- McCurry, J. 2006. Japan remembers Minamata. *World Report*, 367 (9505), 99-100. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(06\)67944-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(06)67944-0)
- Mahbub, K.R., Krishnan, K., Naidu, R., Andrews, S., Megharaj, M., 2017. Mercury toxicity to terrestrial biota. *Ecological Indicators*, 74, 451-462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.12.004>
- Mahbub, K.R., Bahar, M.M., Labbate, M., Krishnan, K., Andrews, S., Naidu, R., Megharaj, M., 2017b. Bioremediation of mercury: not properly exploited in contaminated soils!. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 101 (3), 963–976.
- Mahbub, K.R., Krishnan, K., Megharaj, M., Naidu, R., 2016. Bioremediation potential of a highly mercury resistant bacterial strain *Sphingobium* SA2 isolated from contaminated soil. *Chemosphere* 144, 330–337.
- Male, Y.T., Reichelt-Brushett, Amanda Jean., Pocock, M., Nanlohy, A., 2013. Recent mercury contamination from artisanal gold mining on Buru Island, Indonesia – Potential future risks to

- environmental health and food safety. *Marine Pollution Bulletin*, 77, 428–433. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.011>
- Malehase, T., Daso, A.P., Okonkwo, J.O., 2016. Determination of mercury and its fractionation products in samples from legacy use of mercury amalgam in gold processing in Randfontein, South Africa. *Emerging Contaminants*, 2, 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.07.003>
- Maramba, N.P.C., Reyes, J.P., Francisco-Rivera, A.T., Crisanta, L.R., et al., 2006. Environmental and human exposure assessment monitoring of communities near an abandoned mercury mine in the Philippines: A toxic legacy. *Journal of Environmental Management* 81: 135–145. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.02.013>
- Marrugo, J.L., 2007. Modelo predictivo de la contaminación por mercurio a partir del biomonitorio con especies ícticas en ecosistemas de la región de La Mojana. Tesis doctoral. Universidad del Valle, Santiago de Cali.
- Marrugo-Negrete, J., Benitez, L. N., & Olivero-Verbel, J., 2008a. Distribution of mercury in several environmental compartments in an aquatic ecosystem impacted by gold mining in northern Colombia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(2), 305–316. <http://doi.org/10.1007/s00244-007-9129-7>
- Marrugo-Negrete; José; Olivero; Jesus; Ceballos; Edineldo Lans; Benitez; Luis Norberto. 2008b. Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(1), 21–30. <http://doi.org/10.1007/s10653-007-9104-2>
- Marrugo-Negrete, J., Norberto-Benítez, L., Olivero-Verbel, J., Lansa, E., Vazquez-Gutierrez, F., 2010. Spatial and seasonal mercury distribution in the Ayapel Marsh, Mojana region, Colombia. *International Journal of Environmental Health Research*. 20 (6), 451–459. <https://doi.org/10.1080/09603123.2010.499451>
- Marrugo-Negrete, J.L., Pinedo-Hernández, J., Díez, S., 2015. Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. *Chemosphere*, 134, 44–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.012>
- Marrugo-Negrete J, Pinedo- Hernández J, Combatt EM, Bravo AG, Díez S., 2019. Flood-induced metal contamination in the topsoil of floodplain agricultural soils: A case-study in Colombia. *Land Degrad Dev*, 1–11. <https://doi.org/10.1002/ldr.3398>
- Marrugo-Negrete, J.L, Vargas-Licona, S., Ruiz-Guzmán, J.A., Marrugo-Madrid, S., Bravo, A.G., Díez, S., 2020. Human health risk of methylmercury from fish consumption at the largest floodplain in Colombia. *Environmental Research*, 182: 109050. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.109050>
- Martyniuk, M.A.C., Couture, P., Tran, L., Beaupré, L., Power, M., 2020. Seasonal variation of total mercury and condition indices of Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) in Northern Québec, Canada. *Science of the Total Environment*, 738, 139450. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139450>

- Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R.S., Thomas, M., Krabbenhoft, D., et al., 2000. Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environ Sci Technol*, 34 (23): 4908–16. <https://doi.org/10.1021/es0013125>
- Mason, R., Fitzgerald, W., Morel, F., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 3191–3198, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90046-9)
- Mason, R.P., Baumann, Z., Hansen, G., Yao, K.M., Coulibaly, M., Coulibaly, S., 2019. An assessment of the impact of artisanal and commercial gold mining on mercury and methylmercury levels in the environment and fish in Cote d'Ivoire. *Science of the Total Environment*, 665: 1158–1167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.393>
- Maurice-Bourgoin L., Quiroga I., Chincheros J., & Courau P., 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira River and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci Tot Environ*, 260: 73-86
- Mathema, V.B., Thakuri, B.C., Sillanpää, M., 2011. Bacterial mer operon-mediated detoxification of mercurial compounds: a short review. *Arch. Microbiol.* 193, 837–844. <https://doi.org/10.1007/s00203-011-0751-4>
- Matthews, D.A., Babcock, D.B., Nolan, J.G., Prestigiacomo, A.R., et al., 2013. Whole-lake nitrate addition for control of methylmercury in mercury-contaminated Onondaga Lake, NY. *Environmental Research*, 125, 52-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2013.03.011>
- Mauro, J., & Guimaraes, et al., 2002. Mercury methylation in macrophytes, periphyton, and water-comparative studies with stable and radio-mercury additions. *Anal. Bioanal. Chem.* 374(6), 983–989.
- Mechora S., Germ M., Stibilj V., 2014. Monitoring of selenium in macrophytes—the case of Slovenia. *Chemosphere*, 111:464–470. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.133>
- Meech, J. A., Veiga, M. M., & Tromans, D., 1998. Reactivity of Mercury from Gold Mining Activities in Darkwater Ecosystems. *Ambio*, 27, 92–98.
- Medina-Mosquera, M. F., 2017. Efecto de la actividad minera sobre la comunidad de macroinvertebrados en cuerpos de agua lénticos y lóticos del municipio de Condoto, Chocó. *Tesis Maestría*. Universidad de Antioquia.
- Mehrotra A.S., Horne A.J., Sedlak D.L., 2003. Reduction of net mercury methylation by iron in *Desulfobulbus propionicus* (1pr3) cultures: Implications for engineered wetlands. *Environ Sci Technol*, 37: 3018–3023.
- Meili, M., 1997. Mercury in lakes and rivers. In I. of E. Sciences (Ed.), (p. 21). Sweden.
- MME, Ministerio de Minas y Energía, 2012. Censo Minero Departamental 2010-2011. Electronic Document. (revisado 14.04.19). <http://www.minminas.gov.co/censominero>

- MME, & UPME, 2014. Estudio de la cadena del mercurio en Colombia con énfasis en la actividad minera de oro. Tomo 3. Bogotá.
- De Miguel, E., Clavijo, D., Ortega, M.F., Gómez, A., 2014. Probabilistic meta-analysis of risk from the exposure to Hg in artisanal gold mining communities in Colombia. *Chemosphere*, 108, 183–189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.035>
- Millán, R., Carpena, R. O., Schmid, T., Sierra, M. J., Moreno, E., Peñalosa, J., et al., 2007. Rehabilitación de suelos contaminados con mercurio: estrategias aplicables en el área de Almadén. *Ecosistemas*, 16(2), 56–66.
- Millán, R., Lominchar, M.A., Rodríguez-Alonso, J., Schmid, T., Sierra, M.J., 2014. Riparian vegetation role in mercury uptake (Valdeazogues River, Almadén, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 140: 104–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.021>
- Miskimmin, B.M., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., 1992., Influence of Dissolved Organic-Carbon, Ph, and Microbial Respiration Rates on Mercury Methylation and Demethylation in Lake Water. *Can J Fish Aquat Sci*, 49 (1): 17–22. <https://doi.org/10.1139/f92-002>
- Molisani, M.M., Rocha, R., Machado, W., Barreto, R.C., Lacerda, L.D., 2006. Mercury contents in aquatic macrophytes from two reservoirs in the Paraíba do Sul: Guandú river system, SE Brazil. *Braz. J. Biol.* 66 (1), 101-107. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842006000100013>
- Moore, J. W., and Ramamoorthy, S., 1984. Heavy metals in natural waters: Applied Monitoring and Impact Assessment. Berlin Heidelberg New York: Springer
- Moore, T.R., Bubier, J.L., Heyes, A. and Flelt, R.J., 1995. Methyl and Total Mercury in Boreal Wetland Plants, Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario, J. Environ. Qual., 24, 845-850.
- Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L., & Amyot, M., 1998. The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29(1), 543–566. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543>
- Mostofa, K.M.G., Liu, C., Mottaleb, M.A., Wan, G., Ogawa, H., Vione, D., Yoshioka, T., Wu, F., 2013. Dissolved organic matter in natural waters. In: *Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 1-137 ch. 1.
- Muller, G., 1979. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2(3), 108–118.
- Munthe J, Bodaly RA, Branfireun BA, Driscoll CT, Gilmour CC, Harris R, et al. 2007. Recovery of mercury-contaminated fisheries. *Ambio*, 36: 33–44.
- Muresan, B., Cossa, D., Richard, S., Dominique, Y., 2008. Monomethylmercury sources in a tropical artificial reservoir. *Appl. Geochem.* 23 (5), 1101-1126. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.11.006>

- Nascimento, A.M.A., Chartone-Souza, E., 2003. Operon mer: bacterial resistance to mercury and potential for bioremediation of contaminated environments. *Genetics and molecular research: GMR* 2, 92–101.
- Naeem M, A Salam, SS Tahir and N Rauf., 2011. The effect of fish size and condition on the contents of twelve essential and non essential elements in *Aristichthys nobilis* from Pakistan. *Pak Vet J*, 31(2): 109-112.
- Naggar, Y.Al, Khalil, M. S., Ghorab, M. A., 2018. Environmental Pollution by Heavy Metals in the Aquatic Ecosystems of Egypt. *Journal of Toxicology*, 3(1). <http://doi.org/10.19080/OAJT.2018.03.555603>.
- Namieśnik J, Rabajczyk A (2010) The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. *Chemical Speciation & Bioavailability* 22(1): 1-24. <https://doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>
- Nartey, V.K., Klake, R.K., Doamekpor, L.K., Sarpong-Kumankomah, S., 2012. Speciation of mercury in mine waste: case study of abandoned and active gold mine sites at the Bibiani– Anwiaso–Bekwai area of South Western Ghana. *Environ Monit Assess*, 184:7623–7634. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2523-2>
- Navarro, A., Cardellach, E., Corbella, M., 2009. Mercury mobility in mine waste from Hg-mining areas in Almería, Andalusia (Se Spain). *Journal of Geochemical Exploration*. *Journal of Geochemical Exploration*, 101, 236–246. <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.004>
- Niane, B., Mortiz, R., Guédron, S., Ngom, P.M., Pfeifer, H.R., Mall, I., Poté, J., 2014. Effect of recent artisanal small-scale gold mining on the contamination of surface river sediment: case of Gambia River, Kedougou region, southeastern Senegal. *J. Geochem. Explor.* 144, 517–527. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.028>
- Niane, B., Guédron, S., Feder, F., Legros, S., Ngom, P.M., Moritz, R., 2019. Impact of recent artisanal small-scale gold mining in Senegal: Mercury and methylmercury contamination of terrestrial and aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 669: 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.108>
- Nogara, P.A., Oliveira, C.S., Schmitz, G.L., Piquini, P.C., Farina, M., Aschner, M., Rocha, J.B.T., 2019. Methylmercury's chemistry: From the environment to the mammalian brain. *BBA - General Subjects*, 1863: 129284. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2019.01.006>
- O'Connor, D., Hou, D., Ok, Y.S., Mulder, J., Duan, L., Wu, Q., Wang, S., Tack, F.M.G., Rinklebe, J., 2019. Mercury speciation, transformation and transportation in soils, atmospheric flux and implications for risk management: A critical review. *Environmental Int.*, 126, 747-761. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.019>

- Odumo, B. O., Carbonell, G., Angeyo, H. K., Patel, J. P., Torrijos, M., & Rodríguez Martín, J. A., 2014. Impact of gold mining associated with mercury contamination in soil, biota sediments and tailings in Kenya. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(21), 12426–12435. <http://doi.org/10.1007/s11356-014-3190-3>
- Olivero-Verbel, J., Caballero-Gallardo, K., Turizo-Tapia, A., 2015. Mercury in the gold mining district of San Martin de Loba, South of Bolivar (Colombia). *Environ Sci Pollut Res*. 22(8): 5895-907. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3724-8>
- Olivero-Verbel, J., Carranza-Lopez, L., Caballero-Gallardo, K., Ripoll-Arboleda, A., Muñoz-Sosa, D., 2016. Human exposure and risk assessment associated with mercury pollution in the Caqueta River, Colombian Amazon. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(20): 20761-20771. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7255-3>
- Olsen, M., Schaanning, M.T., Braaten, H.F.V., Eek, E., Moy, F.E., Lydersen, E., 2018. The influence of permanently submerged macrophytes on sediment mercury distribution, mobility and methylation potential in a brackish Norwegian fjord. *Science of the Total Environment*. 610-611: 1364-1374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.136>
- Orem, W.H., Gilmour, D.M., Krabbenhoft, D.P., 2011. Sulfur in the South Florida Ecosystem: Distribution, Sources, Biogeochemistry, Impacts, and Management for Restoration. <http://doi.org/10.1080/10643389.2010.531201>
- Orem, W.H., Fitz, C., Krabbenhoft, D.P. et al., 2020., Ecosystem-Scale Modeling and Field Observations of Sulfate and Methylmercury Distributions in the Florida Everglades: Responses to Reductions in Sulfate Loading. *Aquat Geochem*, 26, 191–220. <https://doi.org/10.1007/s10498-020-09368-w>
- Oremland, R. S., Culbertson, C. W., and Winfrey, M. R., 1991. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures — involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 130.
- Ouédraogo, O., & Amyot, M., 2013. Mercury, arsenic and selenium concentrations in water and fish from sub-Saharan semi-arid freshwater reservoirs (Burkina Faso). *Science of The Total Environment*, 444, 243–254. <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.095>
- Palacios-Torres, Y., Caballero-Gallardo, K., & Olivero-Verbel, J., 2018. Chemosphere Mercury pollution by gold mining in a global biodiversity hotspot, the Choco biogeographic region, Colombia. *Chemosphere*, 193, 421–430. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.160>
- Palermo, E.F.A., Kasper, D., Soares, T., Nogueira, S., Branco, C., Malm, O., 2004. Mercury Level increase in Fish Tissues Downstream the Tucuruí Reservoir, Brazil. 7<sup>a</sup> International Conference on Mercurio as a Global Pollutante.
- Paquette KE, Helz GR., 1997. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur. *Environ Sci Technol*, 31: 2148– 2153.

- Paranjape, A.R., Hall, B.D., 2017. Recent advances in the study of mercury methylation in aquatic systems. *FACETS* 2: 85–119. <https://doi:10.1139/facets-2016-0027>
- Pastor, D., C. Sanpera, J. Gonzalez-Sols, X. Ruiz y J. Albaig.s., 2004. Factors affecting the organochlorine pollutant load in biota of a rice field ecosystem (Ebro Delta, NE Spain). *Chemosphere*. 55:567–576.
- Pathak, A. K., Yadav, S., Kumar, P., & Kumar, R. (2013). Source apportionment and spatial-temporal variations in the metal content of surface dust collected from an industrial area adjoining Delhi, India. *Science of the Total Environment*, 443, 662–672. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.030>
- Pelcová, P., Vičarová, P., Dočekalová, H., Poštulková, E., Kopp, R., Mareš, J., Smolíková, V., 2018. The prediction of mercury bioavailability for common carp (*Cyprinus carpio* L.) using the DGT technique in the presence of chloride ions and humic acid. *Chemosphere*, 211, 1109–1112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.202>
- Pestana, I.A., Bastos, W.R., Almeida, M.G., Mussu, M.H., Souza, C.M., 2019. Methylmercury in environmental compartments of a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. *Chemosphere*, 215: 758–765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.106>
- Pinedo-Hernández, J., Marrugo-Negrete, J., Díez, S., 2015. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere*, 119: 1289–1295. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.044>
- Pestana, M.H.D., Lechler, P., Formoso, M. L. L., & Miller, J. 2000. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Ä River Basin , Southern Brazil Camaqua. *Journal of South American Earth Sciences*, 13, 537–547. [http://doi.org/10.1016/S0895-9811\(00\)00039-0](http://doi.org/10.1016/S0895-9811(00)00039-0)
- Pestana, I.A., Bastos, W.R., Almeida, M.G., Mussu, M.H., Souza, C.M., 2019. Methylmercury in environmental compartments of a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. *Chemosphere*, 215: 758–765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.106>
- Pfeiffer WC, de Lacerda LD, Malm O, Souza CMM, Silveira EG, Bastos WR., 1989. Mercury concentrations in inland waters of gold-mining areas in Rondônia, Brazil. *Science of the Total Environment*. 87/88:233–40.
- Pfeiffer, W. C., Lacerda, L. D., Salomons, W., & Malm, O., 1993. Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. *Environ. Rev*, 1, 26–37. <https://doi.org/10.1139/a93-004>
- PNUMA. (2005). Evaluación Mundial Sobre el Mercurio, 303.
- PNUMA, 2012. Sinopsis Nacional de la Minería Aurífera Artesanal y de Pequeña Escala. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Bogotá D.C. Colombia.
- Portafolio, 2016. El 88% de la Producción de Oro en Colombia es Ilegal: ACM. (revisado:16.06.19). <https://www.portafolio.co/economia/el-88-de-la-produccion-de-oro-en-colombia-es-ilegal->

[499274](#).

- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., & Rauret, G., 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152(2), 330–341. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020>
- Quevauviller P., Rauret G., Lopez J., Rubio R., Ure A., 1997. Muntau H. Science of the Total Environment. 205: 223–234.
- Rabenstein, D.L., Evans, C.A., 1978. Themobilityofmethylmercuryinbiologicalsystems. *Bioinorg. Chem.* 8: 107–114. [https://doi.org/10.1016/S0006-3061\(00\)80237-9](https://doi.org/10.1016/S0006-3061(00)80237-9)
- Rakotondrabe, F., Ngoupayou, J.R.N., Mfonka, Z., Rasolomanana, E.H., Abolo, A.J.N., Ako, A.A., 2018. Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroon): Multivariate Statistical Analysis approach. *Science of the Total Environment*. 610-611: 831-844. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.080>
- Ralston N.V.C., Raymond, L.J., 2010. Dietary selenium's protective effects against methylmercury toxicity. *Toxicology*, 278:112–23.
- Ramasamy, E.V., Toms, A., Shylesh, C.M.S., Jayasooryan, K.K., Mahesh, M., 2012. Mercury fractionation in the sediments of Vembanad wetland, west coast of India. *Environ Geochem Health*, 34:575–586. <https://doi.org/10.1007/s10653-012-9457-z>
- Ramos, J.F.F., Costa, M.Q., 1990. Distribuição de mercurio em dois garimpos do Estado do Para. In: Hacon S, Lacerda LD, Pfeiffer WC, Carvalho D (eds) Riscos e Consequencias do uso do Mercurio. UFRJ Rio de Janeiro, pp 70-79.
- Randall, P.M., Chattopadhyay, S., 2013. Mercury contaminated sediment sites-An evaluation of remedial options. *Environmental Research*, 125, 131–149. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2013.01.007>
- Reddy, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., & Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29, 83–146. <https://doi.org/10.1080/10643389991259182>
- Regnell, O., Ewald, G., Lord, E., 1997. Factors controlling temporal variation in methyl mercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake. *Limnol Oceanogr*, 42 (8): 1784–95.
- Reid, W.V., 1998. Biodiversity hotspots. *Trends Ecol. Evol.*, 13, 275-280. [https://doi.org/10.1016/S0169-5347\(98\)01363-9](https://doi.org/10.1016/S0169-5347(98)01363-9)
- Reis, A. T., Rodrigues, S. M., Davidson, C. M., Pereira, E., & Duarte, A. C., 2010. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere*, 81(11), 1369–1377. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.030>
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J., 2009. Heavy metal distribution and chemical

- speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90, 1106–1116. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.04.007>
- Rodrigues, J., Branco, V., Lu, J., Holmgren, A., Carvalho, C., 2015. Toxicological effects of thiomersal and ethylmercury: inhibition of the thioredoxin system and NADP+- dependent dehydrogenases of the pentose phosphate pathway, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 286: 216–223, <https://doi.org/10.1016/j.taap.2015.05.002>
- Roy, V., Amyot, M. and Carignan, R., 2009. Beaver Ponds Increase Methylmercury Concentrations in Canadian Shield Streams along Vegetation and Pond-Age Gradients. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5605–5611. <https://doi.org/10.1021/es901193x>
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Farella, N., Courcelles, M., Guimaraes, J., Mergler, D., Amorim, M., 2000. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in central Amazon. *Chem. Geol.* 165 (3), 243-266. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00172-2)
- Rúa-Cardona, A. F., Flórez Molina, M. T., & Baena, J. P., 2013. Variación espacial y temporal en los contenidos de mercurio, plomo, cromo y materia orgánica en sedimento del complejo de humedales de Ayapel, Córdoba, noroccidente colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería*, (69), 244–255.
- Rudd, J.W.M., Bodaly, R.A., Fisher, N.S., Kelly, C.A., Kopec, D., Whipple, C., 2018. Fifty years after its discharge, methylation of legacy mercury trapped in the Penobscot Estuary sustains high mercury in biota. *Science of The Total Environment*, 642, 1340-1352. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.060>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. 4.1 - Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition). Volume 4, 2014, Pages 1-51. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Salomons, W., & Förstner, U., 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo.
- Sakamoto, M., Nakamura M, Murata K., 2018. Mercury as a Global Pollutant and Mercury Exposure Assessment and Health Effects. *Nihon eiseigaku zasshi. Japanese journal of hygiene*, 73: 258-264.
- Sadiq, M., Zaidi, T.H., Al-Mohama, M., 1991. Sample weight and digestion temperature as critical factors in mercury determination in fish. *Bull Environ Contam Toxicol*, 47, 335–341.
- Salazar, J., 2013. Dinámica geoquímica del Mn en el embalse Riogrande II. Universidad de Antioquia. Tesis Doctoral.
- Salazar-Camacho, C., Salas-Moreno, M., Marrugo-Madrid, S., Marrugo-Negrete, J., & Díez, S., 2017. Dietary human exposure to mercury in two artisanal small-scale gold mining communities of northwestern Colombia. *Environment International*, 107, 47–54. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2017.06.011>
- Santos-Francés, F., García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P., Contreras, F., & Adams, M., 2011.

- Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1268–1276. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.003>
- Sahuquillo, A., Rauret, G., Bianchi, M., Rehnert, A., & Muntau, H., 2003. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: A valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(4), 578–583. <http://doi.org/10.1007/s00216-002-1732-x>
- Schaefer, J.K., Yagi, J., Reinfelder, J.R., Cardona, T., et al., 2004. Role of the Bacterial Organomercury Lyase (MerB) in Controlling Methylmercury Accumulation in Mercury-Contaminated Natural Waters. *Environ. Sci. Technol*, 38, 16, 4304–4311. <https://doi.org/10.1021/es049895w>
- Scheuhammer, A.M., Meyer, M.W., Sandheinrich, M.B., Murray, M.W., 2007. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. *Ambio*, 36, 12-18.
- Seccatore, J., Veiga, M., Origliasso, C., Marin, T., De Tomi, G., 2014. An estimation of the artisanal small-scale production of gold in the world. *Sci. Total Environ.* 496, 662–667. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.003>
- Selin, N.E., 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 34, 43-63. <https://doi.org/10.1146/annurev.environ.051308.084314>
- Shi, J.B, Lianga, L., Jianga, G., Jin, X., 2005. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. *Environment International*, 31, 357–365. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.008>
- Silva, S.F., Oliveira, D.C., Pereira, J.P.G., Castro, S.P., Costa, B.N.S., Lima, M.O., 2019. Seasonal variation of mercury in commercial fishes of the Amazon Triple Frontier, Western Amazon Basin. *Ecological Indicators*, 106: 105-549. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105549>
- Singh, A., Sharma, R. K., Agrawal, M., & Marshall, F. M., 2010. Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from wastewater irrigated area of Varanasi, India. *Tropical Ecology*, 51, 375–387. <https://doi.org/10.1007/s00128-006-1065-0>
- Siqueira, G.W., Aprile, F., Irion, G., Marshall, B.G., Braga, E.S., 2016. Source and Distribution of Mercury in Sediments of the Brazilian Amazon Continental Shelf with Influence from Fluvial Discharges. *American Chemical Science Journal*. 15(1): 1-15 <http://doi.org/10.9734/ACSJ/2016/26625>
- Soares, L.C., Egreja Filho, F.B., Linhares, L.A., Windmoller, C.C., Yoshida, M.I., 2015. Accumulation and oxidation of elemental mercury in tropical soils. *Chemosphere*, 134: 181–191, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.020>
- Spiegel, S.J., Veiga, M.M., 2010. International guidelines on mercury management in small-scale gold mining. *J. Cleaner Prod.* 18, 375–385.

- Stapper, D. (2011). Artisanal Gold Mining, Mercury and Sediment in Central Kalimantan, Indonesia. University of Victoria.
- St. Louis, V.L., Kelly, C.A., Duchemin, É., Rudd, J.W.M., Rosenberg, D.M., 2000. Reservoir Surfaces as Sources of Greenhouse Gases to the Atmosphere: A Global Estimate. *Bioscience*, Vol. 50, 9. [http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568\(2000\)050\[0766:RSASOG\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568(2000)050[0766:RSASOG]2.0.CO;2)
- Sunderland, E.M., Gobas, F., Branfireun, B.A., Heyes, A., 2006. Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Mar Chem*, 102:111–123. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.019>
- Sujitha, S.B., 2017. Análisis geoquímico-ambiental del Complejo Lagunar de Bahía Magdalena, B.C.S., México. Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. Ciudad de México.
- Tang, W.L., Liu, Y.R., Guan, W.Y., Zhong, H., Qu, X.M., Zhang, T., 2020. Understanding mercury methylation in the changing environment: Recent advances in assessing microbial methylators and mercury bioavailability. *Science of The Total Environment*, 714, 136827. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136827>
- Tchounwou, P.B., Ayensu, W.K., Ninashvili, N., Sutton, D., 2003. Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health, *Environ. Toxicol.* 18: 149–175, <https://doi.org/10.1002/tox.10116>
- Takashi Tomiyasu, T., Kono, Y., Kodamatani, H., Hidayati, N., Rahajoe, J.S., 2013. The distribution of mercury around the small-scale gold mining area along the Cikaniki river, Bogor, Indonesia. *Environmental Research*, 125: 12–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2013.03.015>
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, G., Muntau, H., & Leeuwen, V., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.*, 72(8), 1453–1470.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <http://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Todorova, S.G., Driscoll, C.T., Matthews, D.A., Effler, S.W., Hines, M.E., Henry, E.A. 2009. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 17, 6572–6578. <https://doi.org/10.1021/es900887b>
- Tomiyasu, T., Kodamatani, H., Hamada, Y.K., Matsuyama, A., Imura, R., Taniguchi, Y., Hidayati, N., Rahajoe, J.S., 2017. Distribution of total mercury and methylmercury around the small-scale gold mining area along the Cikaniki River, Bogor, Indonesia. *Environ Sci Pollut Res*, 24:2643–2652. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7998-x>
- Tomiyasu, T., Matsuyama, A., Imura, R., Kodamatani, H., Miyamoto, J., Kono, Y., Kocman, D., Kotnik, J., Fajon, V., Horvat, M., 2012. The distribution of total and methylmercury concentrations in soils near the Idrija mercury mine, Slovenia, and the dependence of the mercury concentrations on the

- chemical composition and organic carbon levels of the soil. *Environ. Earth Sci.* 65, 1309–1322.  
<http://doi.org/10.1007/s12665-011-1379-z>
- Tubb, D., 2015. Muddy decisions: gold in the Chocó, Colombia. *Extractive Industries Soc.* 2, 722–733.
- Ullrich, S., Tanton, T., Abdrashitova, S., 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 31, 241–293.  
<https://doi.org/10.1080/20016491089226>
- UNEP, 2013a. Minamata Convention on Mercury: Texts and annexes. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- UNEP, 2013b. Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 44p.
- UNEP, 2016. Annual Report 2015. United Nations Environment Programme.
- UNEP, 2018. The Global Mercury Assessment 2018.
- USEPA. 1974. Method 245.5. Mercury in sediments (Manual Cold Vapor Technique).
- USEPA, 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health, Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/540/1-89/002. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC
- USEPA, 1994. Methods 2451 for determination of mercury in water. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH
- US EPA, 1997. Mercury Study Report to Congress: Volume III Fate and Transport of Mercury in the Environment ed^eds. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington, US.
- USEPA, Method 1630, 1998a. Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, U.S. Environmental Protection Agency Office of Water.
- USEPA, 1998b. Method 7471B for determination of mercury in solid or semisolid waste. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH
- USEPA, 2000. Reference dose for mercury. External review. National Center for Environmental Assessment NCEA-S-0930. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH
- US EPA, 2002. Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA, 2014. Human Health Evaluation Manual, Supplemental Guidance: Update of Standard Default Exposure Factors OSWER Directive 9200.1-120 Available at: <https://www.epa.gov/risk/oswer-directive-92001-120>.
- USEPA, 2015. Priority pollutant list. Retrieved August 15, 2016, from

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>

- Vallejo, P.P., Vásquez, L.F., Correa, I.D., Bernal, G.R., Alcántara, J., & Palacio, J.A., 2016. Impact of terrestrial mining and intensive agriculture in pollution of estuarine surface sediments: Spatial distribution of trace metals in the Gulf of Urab??, Colombia. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1–2), 311–320. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.093>
- Valois, H., 2016. Sucesión primaria y ecología de la revegetación de selvas degradadas por minería en el Chocó, Colombia: bases para su restauración ecológica. Universidad de Valladolid. Tesis Doctoral.
- Van Straaten, P., 2000. Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *Science of the Total Environment*, 259 (1–3), 105–113. [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00553-2](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00553-2)
- Varejão, E.V.V., Bellato, C.R., Fontes, M.P.F., 2009. Mercury fractionation in the stream sediments from the Quadrilátero Ferrífero gold mining region, Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 157: 125-135. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0522-0>
- Veiga, M.M. & Baker, R.F., 2004. Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-Scale Gold Miners. Vienna, Austria: GEF/UNDP/UNIDO, 294p.
- Veiga, M. M., Angeloci-santos, G., & Meech, J. A., 2014. The Extractive Industries and Society Review of barriers to reduce mercury use in artisanal gold mining. *Biochemical Pharmacology*, 1(2), 351–361. <http://doi.org/10.1016/j.exis.2014.03.00>
- Velásquez-López, P., Veiga, M., Hall, K., 2010. Mercury balance in amalgamation in artisanal and small-scale gold mining: identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo-Zaruma, Ecuador. *J. Clean Prod.* 18, 226– 232.
- Vieira, M., Bernardi, J. V. E., Dórea, J. G., Rocha, B. C. P., Ribeiro, R., & Zara, L. F., 2018. Distribution and availability of mercury and methylmercury in different waters from the Rio Madeira Basin, Amazon. *Environmental Pollution*, 235, 771–779. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.020>
- Wallschläger, D., Desai, M. V. M., Spengler, M., Windmoler, C. C., & Wilken, R. D., 1998. Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect. *Journal of Environmental Quality*: 27, 1034–1044. <http://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700050008x>
- Wagner-Döbler, I., 2003. Pilot plant for bioremediation of mercury-containing industrial wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 62 (2–3), 124–133.
- Wang, F., & Chen, J., 2000. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: A statistical study. *Water Research*, 34, 694–698. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00184-0](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00184-0)
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A., & Timberlake, D., 2004. Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems—a literature review. *Environmental Pollution*, 131, 323–336. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.01.010>

- Wang, S., Zhang, M., Li, B., Xing, D., Wang, X., Wei, C., & Jia, Y., 2012. Comparison of mercury speciation and distribution in the water column and sediments between the algal type zone and the macrophytic type zone in a hypereutrophic lake (Dianchi Lake) in Southwestern China. *Science of the Total Environment*, 417–418, 204–213. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.036>
- Wang, Y., Li, Y., Liu, G., Wang, D., Jiang, G., Cai, Y., 2015. Elemental mercury in natural waters: occurrence and determination of particulate Hg(0). *Environ. Sci. Tech-nol.* 49, 9742-9749. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01940>
- Wang, Q., Liu, R., Men, C., Xu, F., Guo, L., Shen, Z., 2017. Spatial-temporal distribution and risk assessment of mercury in different fractions in surface sediments from the Yangtze River estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 124, 488-495. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.034>
- Wang, J., Sun, X., Xing, Y., Xia, J., Feng, X., 2019. Immobilization of mercury and arsenic in a mine tailing from a typical Carlin-type gold mining site in southwestern part of China. *Journal of Cleaner Production*. 240: 118171. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118171>
- Wang, Y.L., Fang, M.D., Chien, L.C., Lin, C.C., Hsi, H.C., 2019. Distribution of mercury and methylmercury in surface water and surface sediment of river, irrigation canal, reservoir, and wetland in Taiwan. *Environmental Science and Pollution Research*. 26:17762–17773. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05176-0>
- Wang, L., Hou, D., Cao, Y., Ok, Y.S., Tack, F.M.G., Rinklebe, J., O'Connor, D., 2020. Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies. *Environment International*, 134: 105281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105281>
- Welby, C. W., 1958. Occurrence of alkali metals in some Gulf of Mexico sediments. *J. Sediment. Res.*, 28 (4), 431 – 452.
- WHO, 1990. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO, 2017. Ten chemicals of major health concern. Retrieved from. [www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/chemicals\\_phc/en/index.html](http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/index.html).
- Winfrey, M.R., Rudd, J.W.M., 1990. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes: a review. *Environ. Contam. Toxicol.* 9, 853–869. <https://doi.org/10.1002/etc.5620090705>
- Wright D.R., Hamilton R.D., 1982. Release of methyl mercury from sediments: Effects of mercury concentration, low-temperature, and nutrient addition. *Can J Fish Aquat Sci*, 39: 1459– 1466.
- Wu, H., Ding, Z., Liu, Y., Liu, J., Yan, H., Pan, J., Li, L., Lin, H., Lin, G., Lu, H., 2011. Methylmercury and sulfate-reducing bacteria in mangrove sediments from Jiulong River Estuary, China. *J. Environ. Sci.* 23 (1), 14–21. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60368-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60368-3)

- Xia, K., Skyllberg, U. L., Blears, W. F., Bloom, R. P., Nater, E. A., & Helmke, P. A., 1999. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environmental Science and Technology*, 33, 257–261. <https://doi.org/10.1021/es980433q>
- Xiang, Y., Wang, Y., Zhang, C., Shen, H., Wang, D., 2018. Water level fluctuations influence microbial communities and mercury methylation in soils in the Three Gorges Reservoir, China. *Journal of Environmental Sciences*, 68, 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.009>
- Xu, Q., Zhao, L., Wang, Y., Xie, Q., Yin, D., Feng, X., Wang, D., 2018. Bioaccumulation characteristics of mercury in fish in the Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Pollution*, 243: 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.048>
- Yan, H.Y., Feng, X.B., Shang, L.H., Qiu G.L., Dai, Q.J., Wang, S.F., et al., 2008. The variations of mercury in sediment profiles from a historically mercury-contaminated reservoir, Guizhou province, China. *Sci Total Environ*; 407(1): 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.043>
- Yuan, C.G., Wang, T.F., Song, Y.F., Chang, A.L., 2010. Total mercury and sequential extracted mercury in soil near a coal-fired power plant, Fresenius. *Environ. Bull.* 19: 2857-2863.
- Yong-kui, Y., Zhang, C., Xiao-jun, S., Ding-Yong, W., 2007. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils. *Journal of Environmental Sciences* 19 (11), 1349-1354. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60220-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60220-4)
- Zhang, H., Lindberg, S.E., 2001. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 35, 928-935. <https://doi.org/10.1021/es001521p>
- Zhang, T., Lu, Q., Su, C., Yang, Y., Hu, D., Xu, Q., 2017. Mercury induced oxidative stress, DNA damage, and activation of antioxidative system and Hsp70 induction in duckweed (*Lemna minor*). *Ecotoxicology and Environment Safety*, 143, 46–56. <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.058>
- Zhang, W., Zhang, X., Tian, Y., Zhu, Y., Tong, Y., Li, Y., Wang, X., 2018. Risk assessment of total mercury and methylmercury in aquatic products from offshore farms in China. *Journal of Hazardous Materials*, 354, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.039>
- Zhao, L., Meng, B., Feng, X., 2020. Mercury methylation in rice paddy and accumulation in rice plant: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 195: 110462. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110462>

# **ANEXOS**

Tabla A-1. Concentraciones de HgT (ng g<sup>-1</sup>) y propiedades generales de los sedimentos de AGMPs del Chocó.

Mupio	Poza	Muestra	HgT (ng g <sup>-1</sup> )	pH	<i>Eh</i> (mV)	CE (μS/cm)	MO (%)	A (%)	Ar+L (%)	Tiempo (años)
UP	P1	M1	63.22	6.10	-316.2	245.1	7.47	-	-	9
		M2	146.13	6.79	-132.4	102.4	6.55	3.12	96.88	
		M3	71.47	6.96	NA	188.1	7.71	6.33	93.68	
UP	P2	M4	85.34	-	-	-	5.91	-	-	9
		M5	151.53	7.31	-198.3	102.2	5.77	8.07	91.93	
		M6	58.50	6.89	-	138.8	5.22	0.1	99.9	
UP	P3	M7	193.58	6.16	-167.9	126.8	7.08	13.99	86.01	10
		M8	91.16	6.51	-186.2	103.9	3.13	22.83	77.17	
UP	P4	M9	80.86	6.56	-264.0	106.3	3.04	42.13	57.87	6
		M10	227.82	6.51	-264.0	83.3	3.05	10.13	89.87	
		M11	135.37	6.12	-75.9	176.2	3.03	-	-	
UP	P5	M12	114.66	6.39	-167.8	192.3	3.34	1.77	98.23	6
		M13	122.14	6.48	-15.6	187.9	3.61	0.70	99.30	
		M14	66.02	6.48	-174.5	137.3	3.50	8.83	91.17	
UP	P6	M15	59.75	6.29	-135.7	198.3	4.15	-	-	6
		M16	71.80	6.52	-161.5	220.3	5.19	1.96	98.04	
		M17	111.54	6.41	-196.9	112.4	2.30	27.62	72.38	
UP	P7	M18	120.88	6.82	-198.3	82.7	3.20	2.76	97.24	6
		M19	108.89	6.78	-201.3	114.8	2.52	16.90	83.10	
		M20	48.72	6.23	-140.3	115.5	2.33	0.33	99.67	
UP	P8	M21	60.51	6.77	-202.6	154.5	4.53	8.33	91.67	11
		M22	173.56	6.49	-135.1	103.9	6.79	10.33	89.67	
		M23	74.67	6.62	-86.4	42.6	5.19	6.90	93.10	
UP	P9	M24	71.72	6.7	-134.6	66.1	4.96	1.12	98.88	5
		M25	171.73	6.68	-140.1	47.3	4.77	20.62	79.38	
		M26	414.85	6.4	-28.4	95.4	2.69	0.22	99.78	
UP	P10	M27	97.27	6.38	-44.4	90.8	2.80	0.17	99.83	13
		M28	98.77	6.35	-111.3	53.4	2.96	0.90	99.10	
		M29	86.53	5.02	198.4	-	6.76	-	-	
UP	P11	M30	57.89	5.6	52.4	-	2.87	-	-	5
		M31	160.55	5.86	96.6	-	7.89	-	-	
		M32	147.03	6.39	-111.4	-	11.53	0.17	99.83	
UP	P12	M33	162.35	6.07	-54.8	76.2	9.35	21.08	78.92	5
		M34	127.09	5.84	-6.4	74.3	7.27	-	-	
		M35	84.88	6.19	-98.7	54.1	6.56	20.41	79.59	
UP	P13	M36	118.81	6.74	-181.3	23.7	-	79.41	20.59	5
		M37	163.43	6.43	-181.0	-	6.97	31.41	68.59	
		M38	1271.32	5.96	-87.9	167.6	5.31	28.62	71.38	
UP	P14	M39	975.20	6.38	-220.0	153.5	4.83	8.69	91.31	6
		M40	129.27	6.43	-146.5	198.5	4.39	0.98	99.02	
		M41	164.69	6.24	-213.6	123.5	4.38	8.26	91.74	
		M42	70.12	6.51	-163.5	119.4	2.83	0.91	99.09	
UP	P15	M43	68.56	6.69	-81.6	139.4	3.87	-	-	4
		M44	72.95	6.42	-142.8	130.7	4.39	-	-	
		M45	66.76	6.46	-208.4	102.4	5.07	40.83	59.17	
UP	P16	M46	65.60	6.55	-230.0	145.7	4.78	6.98	93.02	4
		M47	80.65	6.61	-219.6	84.4	4.19	21.77	78.23	
		M48	68.33	6.39	-194.6	36.8	6.71	34.11	65.89	
UP	P17	M49	76.11	6.47	-141.3	40.9	4.62	24.18	75.82	5
		M50	52.63	6.37	-138.2	35.2	4.49	50.18	49.82	
UP	P18	M51	69.50	5.28	-60.5	56.6	5.85	7.75	92.25	6
		M52	65.79	5.92	-151.5	60.1	6.48	1.82	98.18	
		M53	76.43	5.94	-101.6	55.3	6.00	0.68	99.32	
UP	P19	M54	100.88	6.21	-123.2	65.3	2.72	-	-	4
		M55	41.45	6.43	-146.6	76.6	2.34	-	-	
		M56	39.06	5.66	-5.4	101.3	2.32	5.70	94.30	

Mupio	Poza	Muestra	HgT (ng g <sup>-1</sup> )	pH	<i>Eh</i> (mV)	CE (μS/cm)	MO (%)	A (%)	Ar+L (%)	Tiempo (años)
UP	P20	M57	56.36	6.37	-199.6	207	2.97	0.19	99.81	7
		M58	64.06	6.55	-17.1	198	3.72	-	-	
		M59	67.97	6.46	-178.3	216	4.46	-	-	
T	P21	M60	155.99	6.17	-223.6	276	9.80	-	-	10
		M61	110.66	6.42	-232.3	150.7	12.51	-	-	
		M62	96.94	6.36	-204.9	137.5	-	66.8	33.2	
T	P22	M63	105.35	6.24	-214.8	308	14.39	30.33	69.67	17
		M64	53.67	5.99	-175.1	110	6.86	50.06	49.94	
		M65	102.15	6.34	-195.1	283	11.06	10.4	89.6	
T	P23	M66	92.33	6.02	-173.3	110.5	9.52	19.05	80.95	10
		M67	37.11	6.2	-172.2	101.1	3.73	27.12	72.88	
		M68	164.76	5.72	-164.6	293	8.11	0.33	99.67	
T	P24	M69	129.63	6.05	-168.7	119.4	9.45	39.12	60.88	10
		M70	120.92	6.67	-200.0	175.7	14.32	16.47	83.53	
		M71	171.90	6.55	-200.3	117.5	16.11	19.29	80.71	
T	P25	M72	106.69	5.93	-72.7	56.1	22.29	13.53	86.47	4
		M73	98.02	6.39	-143.3	87.7	12.49	16.83	83.17	
		M74	198.46	6.53	-218.6	112.2	18.52	16.90	83.10	
T	P26	M75	168.55	6.42	-176.0	105.3	-	-	-	18
		M76	246.36	6.03	-80.3	-	-	-	-	
		M77	419.35	6.2	-113.6	-	19.01	-	-	
		M78	406.36	5.74	-165.5	-	-	-	-	
		M79	75.39	6.02	-203.1	98.7	8.93	15.19	84.81	
		M80	94.97	6.03	-220.4	81.4	11.98	0.47	99.53	
		M81	58.54	6.31	-274.0	-	7.40	-	-	
		M82	71.64	6.52	-271.0	110.2	12.09	-	-	
		M83	80.25	6.27	-83.7	125.3	8.32	0.98	99.02	
T	P27	M84	61.12	6.33	-176.1	162.2	11.30	4.47	95.53	17
		M85	78.97	6.44	-214.5	163.3	10.46	12.08	87.92	
		M86	62.59	6.37	-237.7	165.5	8.96	22.47	77.53	
T	P28	M87	68.14	6.34	-75.8	81.8	6.71	25.12	74.88	11
		M88	71.48	6.44	-149.6	67.4	5.86	33.75	66.25	
		M89	106.87	6.56	-141.4	48.7	5.2	25.12	74.88	
T	P29	M90	117.95	6.41	-133.1	120.2	9.46	5.20	94.8	16
		M91	82.15	6.35	-138.4	140.4	9.15	0.72	99.28	
		M92	84.57	6.32	-192.6	132.8	12.37	3.41	96.59	
T	P30	M93	326.63	6.25	-197.1	134.7	9.42	9.20	90.80	16
		M94	294.43	6.24	-183.7	106.9	8.02	5.47	94.53	
		M95	356.63	6.26	-184.2	149.6	10.11	8.54	91.46	
T	P31	M96	108.08	6.59	-233.2	225.1	7.14	31.19	68.81	16
		M97	165.81	6.51	-238.1	271.2	7.84	8.47	91.53	
		M98	154.58	6.49	-236	134.6	8.64	4.26	95.74	
T	P32	M99	89.91	5.77	-219.4	38.2	5.5	8.83	91.17	7
		M100	89.20	6.10	-77.9	23.8	4.87	40.69	59.31	
		M101	126.44	6.16	-191.4	32.5	8.10	32.26	67.74	
T	P33	M102	178.01	5.93	-150	24.4	12.79	50.33	49.67	9
		M103	654.43	5.94	-196.3	27.3	11.82	13.01	86.99	
		M104	335.23	5.91	-204.5	32.9	11.61	2.47	97.53	
T	P34	M105	58.25	5.84	-218.3	56.8	5.09	1.84	98.16	9
		M106	116.44	6.08	-228.6	80.5	7.48	1.55	98.45	
		M107	93.67	6.12	-203.2	98.5	5.45	1.55	98.45	
T	P35	M108	161.10	6.43	-226.4	98.4	4.26	26.18	73.82	16
		M109	183.31	6.82	-273.8	77.2	7.58	8.33	91.67	
		M110	119.33	6.45	-224.5	83.8	6.37	55.19	44.81	
T	P36	M111	140.41	6.11	-181.5	117.5	8.15	25.19	74.81	13
		M112	146.02	6.63	-253.6	77.5	9.28	66.76	33.24	
		M113	134.04	6.17	-198.7	102.1	8.15	37.95	62.05	
N	P37	M114	61.93	6.62	-199.0	103.4	2.20	1.48	98.52	11
		M115	52.62	6.55	-176.7	123.8	2.59	27.91	72.09	
		M116	47.25	5.40	53.3	45.7	2.04	69.62	30.38	

Mupio	Poza	Muestra	HgT (ng g <sup>-1</sup> )	pH	<i>Eh</i> (mV)	CE (μS/cm)	MO (%)	A (%)	Ar+L (%)	Tiempo (años)
N	P38	M117	73.54	6.29	-137.9	96.7	3.48	14.54	85.46	6
		M118	60.31	6.41	-151.4	83.5	2.70	1.04	98.96	
		M119	59.06	6.36	-111.6	78.3	2.15	36.69	63.31	
N	P39	M120	76.79	6.49	-196.6	140.6	3.50	0.67	99.33	9
		M121	73.52	6.65	-217.9	124.8	3.13	1.32	98.68	
		M122	55.34	6.40	-133.4	48.5	2.10	-	-	
		M123	58.29	6.48	-128.6	87.4	2.12	-	-	
N	P40	M124	27.61	5.05	25.5	110.5	1.45	1.05	98.95	7
		M125	28.22	5.74	97.5	109.6	1.85	1.47	98.53	
		M126	34.74	5.06	128.7	111.4	1.65	3.05	96.95	
N	P41	M127	102.23	6.93	-216.9	109.7	4.46	-	-	8
		M128	81.46	6.88	-224.3	125.9	3.77	10.83	89.17	
		M129	199.19	6.75	-220.6	112.3	4.60	0.98	99.02	
N	P42	M130	107.30	6.85	-219.9	132.2	4.37	1.75	98.25	
		M131	91.20	6.82	-182.1	102.6	3.97	20.62	79.38	
		M132	84.43	6.89	-173.4	99.3	3.93	32.62	67.38	
N	P43	M133	90.28	6.48	-198.6	88.1	10.80	44.98	55.02	11
		M134	64.26	6.81	-197.4	124.1	6.74	8.90	91.10	
		M135	62.36	6.82	-222.3	232.0	10.67	5.05	94.95	
N	P44	M136	87.85	6.74	-170.2	242.0	10.65	3.05	96.95	6
		M137	91.31	6.60	-130.9	304.0	8.60	15.05	84.95	
		M138	98.39	6.47	-176.7	178.0	9.06	28.90	71.10	
N	P45	M139	99.51	6.56	-166.5	154.2	9.37	-	-	6
		M140	83.96	6.85	-180.6	110.3	7.21	-	-	
		M141	85.05	6.77	-108.6	98.6	5.99	-	-	
C	P46	M142	77.28	-	-	-	-	-	-	5
C	P47	M143	39.65	-	-	-	-	-	-	10
C	P48	M144	35.94	-	-	-	-	-	-	11
C	P49	M145	21.26	-	-	-	-	-	-	12
C	P50	M146	61.29	-	-	-	-	-	-	10
C	P51	M147	26.58	-	-	-	-	-	-	12

Tabla A-2. Concentración de elementos mayores (%) y trazas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimentos superficiales de AGMPs en el distrito minero del San Juan.

Pozas	No. Muestra	Si	Ti	Al	Fe	Mn <sup>b</sup>	Mg	Ca	K	P <sup>b</sup>	Sr	Zr	Pb	Rb	Zn	HgT
P4	M10	23.30	0.52	4.32	1.87	97.10	0.99	0.20	0.53	73.47	31.00	94.51	5.67	24.08	113.72	0.23
P5	M11	21.18	0.48	4.53	1.83	91.32	1.12	0.18	0.51	73.11	27.46	69.22	-	22.31	105.71	0.14
P9	M25	19.35	0.50	5.07	1.98	97.72	1.63	0.32	0.51	78.30	38.95	62.15	6.16	22.70	102.88	0.17
P13	M37	23.96	0.56	3.89	1.67	89.34	0.96	0.28	0.47	77.14	33.72	138.26	-	18.14	90.00	0.16
P14	M38	23.16	0.54	4.54	1.62	89.16	0.84	0.18	0.44	81.63	22.91	169.26	-	15.29	87.13	1.27
P16	M47	24.14	0.47	4.41	1.92	98.08	1.28	0.23	0.55	75.16	36.32	94.22	5.73	23.66	126.81	0.08
P17	M49	24.17	0.40	3.44	2.09	95.86	1.12	0.45	0.48	84.13	55.82	103.02	-	19.02	97.25	0.08
P18	M51	24.68	0.42	3.57	1.44	94.33	1.05	0.33	0.48	75.89	40.97	58.88	-	17.45	93.12	0.07
P19	M56	19.42	0.51	5.37	1.71	97.43	0.93	0.22	0.53	64.57	35.40	61.51	-	23.23	112.16	0.04
P1	M2	22.83	0.57	3.77	2.69	95.36	1.08	0.47	0.57	94.33	37.19	66.06	5.56	18.18	113.23	0.15
P2	M5	22.00	0.51	3.60	2.45	92.75	0.81	0.41	0.48	83.11	45.99	131.02	5.45	20.60	103.05	0.15
P3	M7	22.04	0.49	4.23	2.04	93.61	1.01	0.28	0.55	82.38	25.28	13.18	-	18.10	115.00	0.19
P8	M22	19.12	0.49	4.78	2.18	94.39	1.71	0.22	0.48	76.33	24.94	61.29	5.34	17.72	93.66	0.17
P21	M60	17.53	0.53	4.27	3.19	115.97	1.37	0.76	0.60	108.70	68.33	35.53	6.58	25.94	130.41	0.16
P23	M66	19.93	0.57	3.59	2.56	116.91	1.15	1.10	0.63	107.61	86.56	41.03	6.75	25.69	158.28	0.09
P24	M70	19.14	0.59	3.42	2.87	109.48	1.26	0.72	0.66	96.62	58.29	47.84	5.64	27.53	135.25	0.12
P28	M87	19.03	0.47	3.53	2.43	116.87	1.34	1.05	0.57	88.94	101.73	70.16	5.29	24.65	110.84	0.65
P32	M99	20.39	0.64	5.07	1.76	96.29	1.16	0.51	0.54	95.93	38.13	93.24	7.17	22.16	118.21	0.15
P33	M103	20.71	0.74	4.83	1.71	96.04	1.07	0.47	0.50	108.23	31.58	131.73	10.62	19.82	129.84	0.11
P10	M26	21.28	0.45	4.49	2.08	105.18	1.57	0.48	0.61	82.82	58.49	43.49	5.92	28.76	102.37	0.41
P22	M65	18.01	0.50	4.00	2.87	133.93	1.34	1.07	0.60	105.89	81.69	28.51	-	22.30	123.23	0.10
P26	M79	19.82	0.55	3.93	2.36	106.70	1.47	0.76	0.63	89.09	64.05	57.12	6.63	30.07	129.04	0.08
P27	M85	15.84	0.67	4.93	2.84	103.44	1.59	0.37	0.63	117.46	43.09	31.89	8.59	30.38	146.70	0.08
P29	M90	18.43	0.48	3.70	3.19	132.61	1.33	1.01	0.60	97.33	76.15	36.11	7.58	30.32	130.80	0.12
P30	M94	22.55	0.58	3.39	2.33	79.22	0.86	-	0.57	82.00	17.78	51.43	-	25.63	143.71	0.29
P31	M97	23.06	0.58	3.49	2.60	81.34	0.92	-	0.56	85.14	17.91	45.24	5.77	21.65	123.53	0.17
P35	M109	17.13	0.55	4.06	3.59	123.09	1.36	0.87	0.57	133.94	55.62	27.50	9.84	23.61	133.38	0.18
P36	M111	19.19	0.51	3.23	3.04	100.72	1.09	0.80	0.50	94.00	50.97	58.58	6.65	19.22	113.66	0.14
<b>Nivel de fondo</b>																
UCCA <sup>a</sup> (sigla en ingles)		31.13	<b>0.38</b>	8.15	3.92	774.00	1.71	2.56	2.30	655.00	320.00	193.00	17.00	84.00	<b>65.00</b>	<b>0.05</b>
Suelos en la región		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05

<sup>a</sup> abundancia en la corteza continental superior (Fuente: Rudnick & Gao, 2014).

<sup>b</sup> valores en  $\mu\text{g g}^{-1}$

Tabla A-3. Correlación de Spearman para los parámetros analizados en sedimentos superficiales colectados en diferentes reservorios en minas de oro del Distrito Minero del San Juan

	pH	Eh	CE	MO	ArL	Años	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Sr	Zr	Pb	Rb	Zn	HgT	MeHg	
pH	1.00	-0.43*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eh		1.00	-	-	-	-	-	-	-	-0.59**	-	-	-	-	-0.40*	-	-	-	-	-	-0.53**	-	-
CE			1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.44*	-	-	-	-	-	-
MO				1.00	-	0.50**	-0.57**	0.41	-	0.60**	0.43*	-	0.69**	0.55	0.70**	0.47**	-0.47*	-	-	-	0.55**	-	-
ArL					1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Años						1.00	-0.52**	-	-	0.66**	-	-	0.57**	0.58**	0.60**	-	-0.68**	-	0.39*	0.55**	-	-	-
Si							1.00	-	-	-0.65**	-0.70**	-0.65**	-0.57**	-0.52**	-0.61**	-0.47*	0.58**	-	-0.51**	-0.47*	-	-	-
Ti								1.00	-	-	-	-	-	-	0.48*	-	-	-0.46*	-	0.55**	-	-	-
Al									1.00	-0.44*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe										1.00	0.59**	0.40*	0.58**	0.64**	0.71**	0.55**	-0.66**	-	0.47*	0.59**	-	-	-
Mn											1.00	0.68**	0.84**	0.67**	0.58**	0.85**	-0.50**	-	0.65**	0.48*	-	-	-
Mg												1.00	0.49**	0.50**	-	0.53**	-0.43*	-	0.48*	-	-	-	-
Ca													1.00	0.51**	0.75**	0.90**	-0.38*	-	0.37*	0.56**	-	-	-
K														1.00	0.57**	0.53**	-0.71**	-	0.83**	0.76**	-	-	-
P															1.00	0.59**	-0.48**	0.70**	-	0.65**	-	-	-
Sr																1.00	-0.43*	-	0.51**	-	-	-	-
Zr																	1.00	-	-0.46*	-0.58**	-	-	-
Pb																		1.00	-	0.62**	-	-	-
Rb																			1.00	0.68**	-	-	-
Zn																				1.00	-	-	-
HgT																					1.00	0.84**	-
MeHg																						1.00	1.00

$p < 0.05^*$ ;  $0.01^{**}$

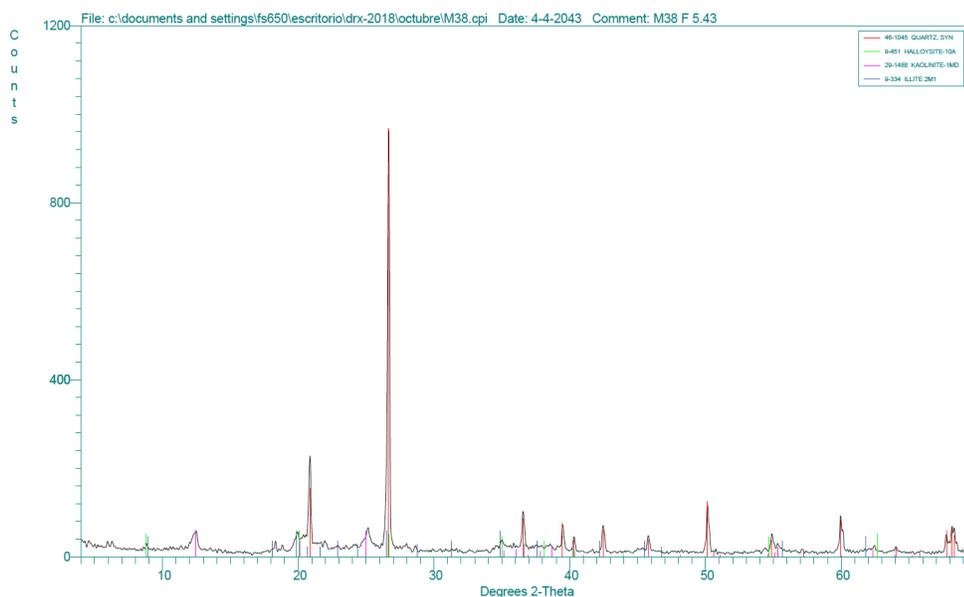


Figura A-1. Difractograma muestra de sedimentos de la poza P14

Tabla A-4. Resultados de las mediciones de HgT en macrófitas de las pozas abandonadas

Ubicación		Especie	HgT ( $\mu\text{g/g}$ )	
Municipio	Poza		B. Aérea	B. Subterránea
Ánimas	P1	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0151	0.0762
Ánimas	P2	<i>Eliocharis elegans</i>	0.1505	0.3152
Ánimas	P6	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0173	0.0752
Ánimas	P8	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0237	0.1428
Ánimas	P14	<i>Eliocharis elegans</i>	0.1414	0.5397
Ánimas	P15	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0266	0.1550
Ánimas	P16	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0110	0.0511
Ánimas	P17	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0494	0.1974
Ánimas	P18	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0484	0.1099
Tadó	P23	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0562	0.1506
Tadó	P24	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0191	0.0552
Tadó	P29	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0625	0.1023
Tadó	P30	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0239	0.1601
Tadó	P31	<i>Eliocharis elegans</i>	0.0565	0.1676
Ánimas	P2	<i>Becquerelia cymosa</i>	0.1435	0.1990
Ánimas	P15	<i>Becquerelia cymosa</i>	0.0523	0.0700
Tadó	P30	<i>Tripogandra serrulata</i>	0.1616	-

Tabla A-5. Descripción de los sitios de capturas de peces, su biometría y las concentraciones de HgT y MeHg

Especie de pescado	Sitio de muestreo	Antigüedad (años)	Rango Antigüedad (Años)	Municipio	Nivel Trófico (TL)	Grupos Tróficos	Tipo	Long (cm)	Peso (g)	HgT (µg/g)	MeHg (µg/g)
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 30	16	>12	T	3.4	OPMA	C	19.5	122.16	0.37	0.34
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 30	16	>12	T	3.4	OPMA	C	18.0	87.78	0.36	0.33
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 30	16	>12	T	3.4	OPMA	C	17.5	95.68	0.19	0.17
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 30	16	>12	T	2.3	OPMV	NC	13.0	50.09	0.16	0.15
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 30	16	>12	T	2.3	OPMV	NC	11.5	27.29	0.17	0.15
<i>Especie 3 Sternopygus aequilabius (Veringo)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	3.2	OPMA	C	31	30.7	0.09	0.08
<i>Especie 4 Rhamdia quelen (Barbudo)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	3.9	CPI	C	24.5	109.78	0.20	0.15
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	3.4	OPMA	C	12	21.98	0.26	0.22
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.3	OPMV	NC	9.5	17.17	0.25	0.21
<i>Especie 5 Astyanax atratoensis (Sardina)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.8	OPMV	NC	11	13.7	0.16	0.14
<i>Especie 5 Astyanax atratoensis (Sardina)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.8	OPMV	NC	9	7.8	0.18	0.15
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	27	262.2	0.73	0.62
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.0	OPMV	NC	21	164.0	0.20	0.19
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.0	OPMV	NC	21	177.8	0.10	0.09
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.0	OPMV	NC	15.5	78.9	0.17	0.16
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 2	9	7 a 12	UP	2.3	OPMV	NC	14.1	59.4	0.08	0.07
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza G	12	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	33.0	283.74	0.46	0.44
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza G	12	7 a 12	UP	2.3	OPMV	NC	12.0	29.18	0.02	0.02
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza G	12	7 a 12	UP	2.3	OPMV	NC	9.5	14.49	0.03	0.02
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza H	12	7 a 12	UP	2.3	OPMV	NC	8.5	8.5	0.03	0.03
<i>Especie 5 Astyanax atratoensis (Sardina)</i>	Poza H	12	7 a 12	UP	2.8	OPMV	NC	10.0	11.95	0.03	0.03
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza E	---	---	UP	3.4	OPMA	C	13.0	20.52	0.01	0.01
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza E	---	---	UP	3.4	OPMA	C	11.0	14.78	0.03	0.02
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza F	---	---	UP	3.4	OPMA	C	10.5	12.73	0.11	0.10
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza F	---	---	UP	3.4	OPMA	C	9.0	7.52	0.05	0.04
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 25	4	≤ 6	T	4.5	DVPP	C	25.5	166.98	0.16	0.15
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 25	4	≤ 6	T	3.4	OPMA	C	11.0	27.62	0.05	0.05
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 26	18	>12	T	3.4	OPMA	C	16.0	61.42	0.73	0.66
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 26	18	>12	T	2.3	OPMV	NC	11.0	27.31	0.02	0.02
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 23	10	7 a 12	T	2.3	OPMV	NC	13.5	63.17	0.02	0.02
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 23	10	7 a 12	T	3.4	OPMA	C	12.5	38.5	0.02	0.02
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 23	10	7 a 12	T	3.4	OPMA	C	10.5	37.98	0.12	0.11
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 23	10	7 a 12	T	3.4	OPMA	C	10	20.97	0.02	0.02
<i>Especie 8 10-1 Ctenolucius beani (aguja)</i>	Poza 14	6	≤ 6	UP	4.0	DVPP	C	30	138.0	1.43	1.35
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 1	9	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	32	345.7	0.30	0.26
<i>Especie 4 Rhamdia quelen (Barbudo)</i>	Poza 1	9	7 a 12	UP	3.9	CPI	C	27	179.2	0.22	0.19
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza A	---	---	UP	4.5	DVPP	C	33	333.5	0.73	0.66
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza A	---	---	UP	4.5	DVPP	C	24	165.5	0.55	0.49
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza A	---	---	UP	4.5	DVPP	C	23	130.8	0.46	0.39
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza B	---	---	UP	4.5	DVPP	C	32	328.1	0.46	0.39
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza B	---	---	UP	4.5	DVPP	C	30	261.6	0.63	0.59

Especie de pescado	Sitio de muestreo	Antigüedad (años)	Rango Antigüedad (Años)	Municipio	Nivel Trófico (TL)	Grupos Tróficos	Tipo	Long (cm)	Peso (g)	HgT (µg/g)	MeHg (µg/g)
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza B	---	---	UP	4.5	DVPP	C	27	245.8	0.28	0.25
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	17.5	127.7	0.08	0.07
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	17	103	0.09	0.09
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	16	91.75	0.09	0.07
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	16.5	105.8	0.06	0.05
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	15	78.79	0.04	0.04
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	15	88.77	0.05	0.04
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	14	73.07	0.04	0.04
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 15	4	≤ 6	UP	3.4	OPMA	C	13.5	60.47	0.24	0.21
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 17	5	≤ 6	UP	3.4	OPMA	C	21	150	0.13	0.12
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 17	5	≤ 6	UP	3.4	OPMA	C	20.5	139.3	0.17	0.15
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 17	5	≤ 6	UP	3.4	OPMA	C	12	29.4	0.12	0.11
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	3.4	OPMA	C	21	194	0.47	0.39
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	19	145	0.03	0.03
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	15	85.6	0.07	0.06
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	16	90.37	0.06	0.05
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	15.5	77.91	0.03	0.03
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	15	72.5	0.07	0.06
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.3	OPMV	NC	16	79.8	0.03	0.03
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	15.5	83	0.11	0.10
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	15	66.8	0.07	0.06
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	17	110.1	0.08	0.06
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza 18	6	≤ 6	UP	2.0	OPMV	NC	15	78	0.07	0.06
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza D	---	---	UP	3.4	OPMA	C	16	99.79	0.02	0.02
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza D	---	---	UP	2.3	OPMV	NC	17	151.97	0.02	0.02
<i>Especie 8 Cyphocharax magdalenae (Mazorca)</i>	Poza D	---	---	UP	2.0	OPMV	NC	16.5	108.87	0.07	0.06
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza D	---	---	UP	3.4	OPMA	C	13.5	79.25	0.06	0.05
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza D	---	---	UP	3.4	OPMA	C	13	68.52	0.08	0.08
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	32	411.6	0.45	0.39
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	32	423.1	0.45	0.40
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	21	87.5	0.24	0.21
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	28	265	0.57	0.51
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	26	175	0.33	0.30
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	27	210	0.37	0.34
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	31	300	0.27	0.24
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	30	460	0.55	0.51
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	23	155	0.15	0.14
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	22	125	0.53	0.46
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	31	400	0.24	0.22
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 8	11	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	19	95	0.79	0.74
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 9	12	7 a 12	UP	4.5	DVPP	C	26	205	0.64	0.57
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	32	390	0.90	0.79

Especie de pescado	Sitio de muestreo	Antigüedad (años)	Rango Antigüedad (Años)	Municipio	Nivel Tráfico (TL)	Grupos Tráficos	Tipo	Long (cm)	Peso (g)	HgT (µg/g)	MeHg (µg/g)
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	15	75	0.81	0.69
<i>Especie 4 Rhamdia quelen (Barbudo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	3.9	CPI	C	27	230	0.19	0.16
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	18	95	0.89	0.79
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	30	345	0.23	0.21
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	16	55	0.48	0.42
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 5	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	33	480	0.35	0.31
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 4	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	31	375	0.54	0.50
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 4	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	23	201	0.38	0.35
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 4	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	25	225	0.53	0.48
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 4	6	≤ 6	UP	4.5	DVPP	C	30	335	0.20	0.18
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza C	---	---	UP	4.5	DVPP	C	26	245	0.37	0.33
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza C	---	---	UP	4.5	DVPP	C	31	355	0.36	0.33
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza C	---	---	UP	4.5	DVPP	C	30	330	0.42	0.39
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 31	16	>12	T	4.5	DVPP	C	40	995	0.42	0.38
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 31	16	>12	T	4.5	DVPP	C	31	385	0.72	0.64
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 29	16	>12	T	3.4	OPMA	C	15.5	42.48	0.20	0.17
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 29	16	>12	T	2.3	OPMV	NC	12.5	36.8	0.03	0.02
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 29	16	>12	T	2.3	OPMV	NC	12	30	0.03	0.03
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 29	16	>12	T	2.3	OPMV	NC	11.5	27.32	0.09	0.08
<i>Especie 4 Rhamdia quelen (Barbudo)</i>	Poza 29	16	>12	T	3.9	CPI	C	30	247.64	0.23	0.18
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 29	16	>12	T	4.5	DVPP	C	18.5	62.08	0.28	0.23
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 29	16	>12	T	4.5	DVPP	C	16	42.44	0.12	0.10
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 29	16	>12	T	3.4	OPMA	C	14	40.21	0.06	0.06
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 29	16	>12	T	3.4	OPMA	C	12	25.34	0.09	0.08
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 29	16	>12	T	3.4	OPMA	C	11.5	21.97	0.13	0.10
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 29	16	>12	T	3.4	OPMA	C	19	128.17	0.46	0.40
<i>Especie 6 Hoplias malabaricus (quicharo. moncholo)</i>	Poza 26	18	>12	T	4.5	DVPP	C	31	333.27	0.62	0.55
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 26	18	>12	T	2.3	OPMV	NC	14.5	64.72	0.06	0.05
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 26	18	>12	T	3.4	OPMA	C	14	40.32	0.04	0.04
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 26	18	>12	T	3.4	OPMA	C	12.5	27.41	0.05	0.04
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 26	18	>12	T	2.3	OPMV	NC	12.5	42.8	0.02	0.02
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 26	18	>12	T	2.3	OPMV	NC	11.5	31.8	0.10	0.09
<i>Especie 2 Geophagus pellegrini (Mojarra)</i>	Poza 26	18	>12	T	2.3	OPMV	NC	11	30.1	0.11	0.10
<i>Especie 1 Caquetaia kraussii (Mojarra amarilla)</i>	Poza 26	18	>12	T	3.4	OPMA	C	11.5	21.6	0.10	0.09

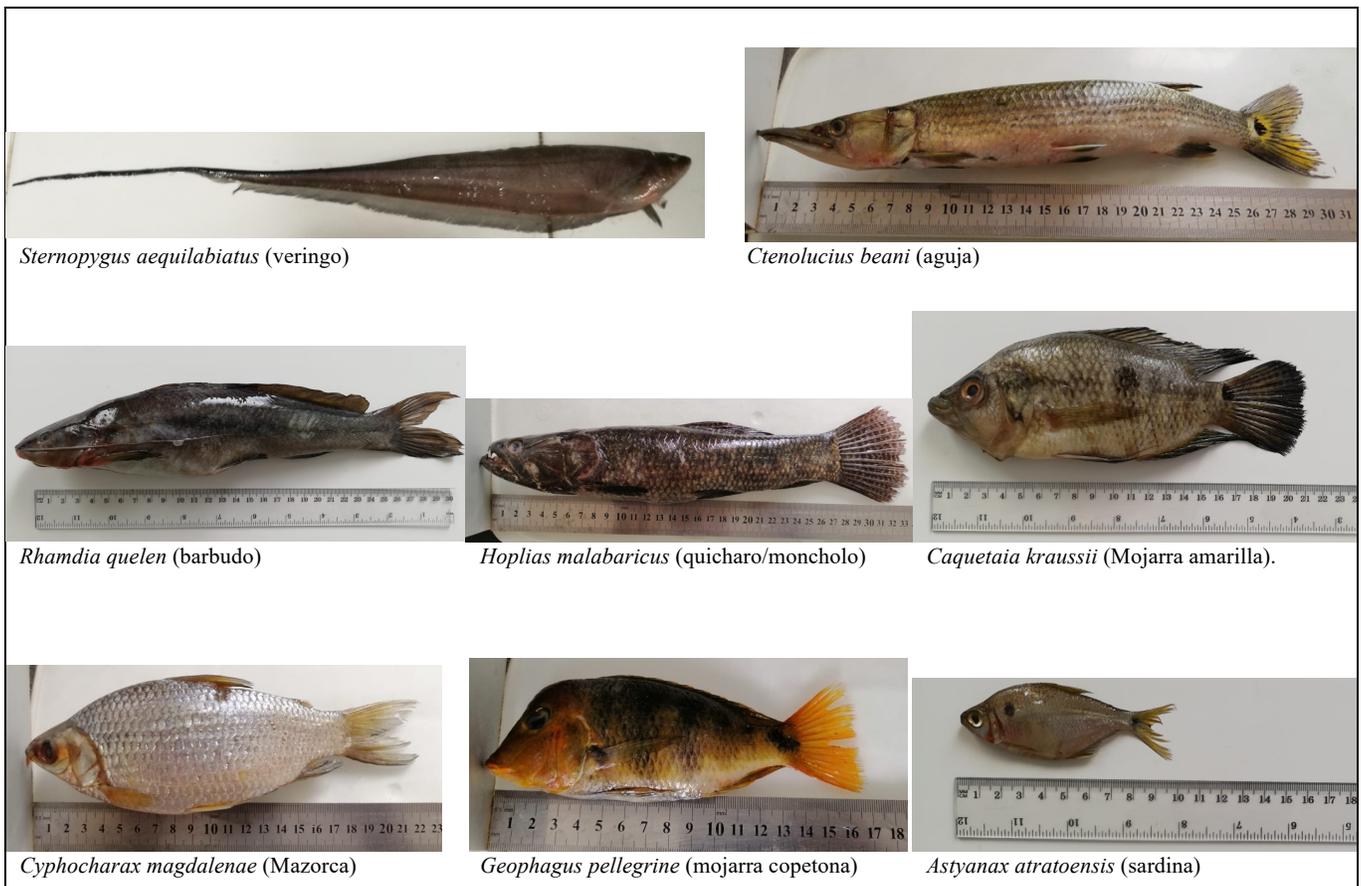


Figura A-2. Especies ícticas de consumo local, pesca artesanal y comercial evaluadas en este estudio

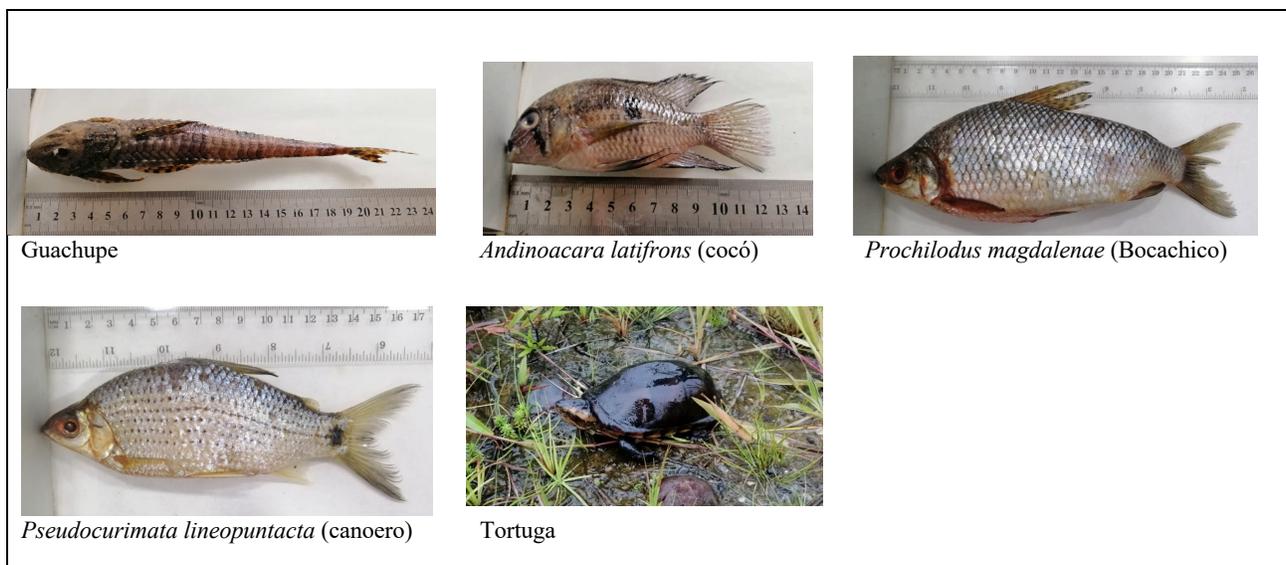


Figura A-3. Otras especies ícticas observadas en las pozas durante varias jornadas de campo adicionales el área de estudio

Tabla A-6. Método de extracción secuencial para el análisis de Hg en sedimentos del Distrito Minero del Sanjuan Chocó

Paso	Fracción de Hg	Método de extracción
1	Soluble en agua (Hg-w)	2 g de sedimento seco fueron mezclados con 25 ml de agua ultra pura en un tubo de centrifuga, y se agitó a 30 rpm durante $18 \pm 2$ h. El extracto se separó del residuo mediante centrifugación a 3000 rpm durante 20 min. Los extractos centrifugados se filtraron y se adicionó 1 ml de BrCl (0.2M). Como una etapa de enjuague, los viales de extracción que contenían el residuo de sedimento se llenaron con 20 ml de agente de extracción, se agitaron vigorosamente para resuspender el sedimento, se centrifugaron nuevamente y se filtraron. Posteriormente, se combinó el enjuague con el extracto de la misma muestra y se diluyó hasta 100 ml con agua ultrapura.
2	Soluble en ácidos estomacales humanos (Hg-h)	Al residuo de la etapa 1 - se le adicionó 25 mL de $\text{CH}_3\text{COOH}$ (0.1 M) + 0.01 M HCl (pH = 2). Posteriormente, la mezcla se centrifugó durante $18 \pm 2$ h. El extracto se centrifugó según el paso y finalmente se enjuagó con 20 mL del mismo extracto. Los detalles de las condiciones operacionales fueron las mismas aplicadas a la Hg-w
3	Organo-quelado (Hg-o)	El residuo del paso 2 se combinó con 25 mL de KOH (1.0 M) y se centrifugó. Como la solución (extracto) tenía una alta capacidad de neutralización de ácidos, se agregaron 10 mL de BrCl (2 M). Las condiciones detalladas de operación fueron las mismas aplicadas al paso 1 (Hg-w).
4	Mercurio elemental (Hg-e)	El residuo de la etapa 3 se extrajo con 25 mL $\text{HNO}_3$ (12 M) y luego se enjuagó con otros 20 mL de $\text{HNO}_3$ . Las condiciones de operación fueron las mismas aplicadas al paso 1 (Hg-w), pero no se empleó ningún paso de filtración porque la solución puede destruir el papel filtro
5	Sulfuro de mercurio (Hg-s)	10 mL de HCl concentrado fueron adicionados el residuo de sedimento restante en el vial. Después de agitar la muestra manualmente para desalojar el sedimento, se adicionaron 3 mL de $\text{HNO}_3$ concentrado. Luego, los viales se taparon sin apretar y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 12 h. El extracto se separó del residuo sólido mediante centrifugación a 3000 rpm durante 20 min, y el volumen final se llevó a 50 mL utilizando agua extra-pura.

Pinedo-Hernández et al., 2015

Anexo A-7. Concentraciones de HgT y MeHg, MeHg/HgT, MO, pH, Eh, A y Ar+L en sedimentos de AGMPs del Chocó.

Mupio	Poza	Hg-w	Hg-h	Hg-o	Hg-e	Hg-s	ΣHg	HgT	ΣHg/HgT (%)	MeHg	MeHg/HgT	MO (%)	pH	Eh (mV)	A (%)	Ar+L (%)	t (años)
AGMPs 2-6 años																	
UP	P4	0.44	0.90	47.57	169.29	14.76	232.96	227.82	102.26	8.23	3.61	3.05	6.51	-264.0	10.13	89.87	6
UP	P5	0.22	0.30	55.54	67.58	20.05	143.68	135.37	106.14	10.58	7.82	3.03	6.12	-75.9	18.74	81.26	6
UP	P9	0.44	0.24	37.09	126.42	13.91	178.10	171.73	103.71	12.24	7.13	4.77	6.68	-140.1	20.62	79.38	5
UP	P13	0.21	0.50	152.73	16.66	11.63	181.73	163.43	111.20	10.62	6.50	6.97	6.43	-181.0	31.41	68.59	5
UP	P14	8.43	11.33	300.83	823.14	48.96	1192.69	1271.32	93.82	138.33	10.88	5.31	5.96	-87.9	28.62	71.38	6
UP	P16	<0.10	0.25	29.87	54.83	9.03	94.07	80.65	116.64	7.48	9.28	4.19	6.61	-219.6	21.76	78.24	4
UP	P17	0.13	0.39	72.78	17.38	5.70	96.38	76.11	126.63	<5.0	-	4.62	6.47	-141.3	24.18	75.82	5
UP	P18	0.11	0.39	62.26	20.82	5.51	89.10	69.50	128.20	<5.0	-	5.85	5.28	-60.5	7.76	92.24	6
UP	P19	<0.10	0.30	3.07	38.12	10.10	51.60	39.06	132.10	<5.0	-	2.32	5.66	-5.4	5.70	94.30	4
	<b>Prom.</b>	<b>1.43</b>	<b>1.62</b>	<b>84.64</b>	<b>148.25</b>	<b>15.52</b>	<b>251.15</b>	<b>248.33</b>	<b>113.41</b>	<b>21.66</b>	<b>5.86</b>	<b>4.46</b>	<b>6.19</b>	<b>-130.63</b>	<b>18.77</b>	<b>81.23</b>	<b>5</b>
AGMPs 7-12 años																	
UP	P1	<0.10	1.19	97.07	44.21	12.51	155.06	146.13	106.16	8.87	6.07	6.55	6.79	-132.4	3.12	96.88	9
UP	P2	0.18	1.14	94.08	54.95	11.46	161.81	151.53	106.80	9.24	6.10	5.76	7.31	-198.3	8.07	91.93	9
UP	P3	<0.10	0.55	72.17	131.99	11.83	216.62	193.58	111.88	10.65	5.50	7.08	6.16	-167.9	13.99	86.01	10
UP	P8	0.13	0.72	110.79	53.05	16.35	181.03	173.56	104.28	9.20	5.30	6.79	6.49	-135.1	10.33	89.67	11
T	P21	<0.10	0.34	54.32	95.89	10.96	161.60	155.99	103.59	11.39	7.30	9.80	6.17	-223.6	2.46	97.54	10
T	P24	0.15	0.54	37.84	81.10	18.16	137.79	120.92	113.98	6.80	5.63	14.32	6.67	-200.0	16.47	83.53	10
T	P28	<0.10	1.08	45.25	52.50	17.55	116.46	106.87	108.94	6.31	5.90	5.20	6.56	-141.4	25.12	74.88	11
T	P32	<0.10	0.42	36.77	96.63	15.21	149.05	147.03	101.39	8.67	5.90	11.53	6.39	-111.4	0.18	99.82	7
T	P33	3.01	4.08	107.60	568.98	21.62	705.38	654.43	107.79	38.42	5.87	11.82	5.94	-196.3	13.01	86.99	9
	<b>Prom.</b>	<b>0.87</b>	<b>1.12</b>	<b>72.88</b>	<b>131.03</b>	<b>15.07</b>	<b>220.53</b>	<b>205.56</b>	<b>107.20</b>	<b>12.17</b>	<b>5.95</b>	<b>8.76</b>	<b>6.50</b>	<b>-167.38</b>	<b>10.31</b>	<b>89.69</b>	<b>10</b>
AGMPs 13-20 años																	
UP	P10	1.07	0.68	65.69	322.58	29.20	419.22	414.85	101.05	20.66	4.98	2.69	6.4	-28.4	0.22	99.78	13
T	P22	0.10	0.60	68.40	28.28	15.60	112.98	102.15	110.60	9.68	9.48	11.06	6.34	-195.1	10.4	89.6	17
T	P26	0.12	0.34	34.87	51.56	11.54	98.43	75.39	130.56	5.59	7.41	8.93	6.02	-203.1	15.19	84.81	18
T	P27	<0.10	0.28	19.39	49.68	10.86	80.25	78.97	101.62	5.51	6.98	10.46	6.44	-214.5	12.08	87.92	17
T	P29	0.14	0.90	55.63	62.28	12.42	131.38	117.95	111.39	8.63	7.32	9.47	6.41	-133.1	5.2	94.8	16
T	P30	0.15	1.00	173.44	112.39	17.57	304.54	294.43	103.43	21.82	7.41	8.02	6.24	-183.7	5.47	94.53	16
T	P31	0.19	0.89	132.43	35.39	13.62	182.52	165.81	110.08	11.81	7.12	7.84	6.51	-238.1	8.47	91.53	16
T	P35	0.24	1.81	146.53	19.90	19.90	188.38	183.31	102.77	11.99	6.54	7.58	6.82	-273.8	8.33	91.67	16
T	P36	<0.10	0.49	79.59	67.16	15.32	162.62	140.41	115.81	8.40	5.98	8.53	6.29	-211.3	43.3	56.7	13
	<b>Prom.</b>	<b>0.29</b>	<b>0.78</b>	<b>86.22</b>	<b>83.25</b>	<b>16.23</b>	<b>186.70</b>	<b>174.81</b>	<b>109.70</b>	<b>11.57</b>	<b>7.02</b>	<b>8.29</b>	<b>6.39</b>	<b>-186.79</b>	<b>12.07</b>	<b>87.93</b>	<b>16</b>

UP – Unión Panamericana; T – Tadó. AGMP: Pozas Abandonadas por la Minería del Oro; t : tiempo de abandono respecto al momento de realizar los muestreos (marzo de 2017). Hg-w: soluble en agua; Hg-h: soluble en ácidos estomacales; Hg-o: organo quelado; Hg-e: mercurio elemental; Hg-s: sulfuro de mercurio. Todos los valores de Hg en ng g<sup>-1</sup>.

Tabla A-8. Parámetros fisicoquímicos medidos en agua y sedimentos de AGMPs en el distrito minero del San Juan

Tiempo (Años)	Poza	M	pH-s	Eh-s mV	CE-s $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Eh mV	OD mg/L	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	Turb UNT	T °C	Cl <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	HgT ng/L
2-6	P14	M1	6.23	-154.1	126	5.41	163.8	4.97	16.49	5.9	27.0	0.38	2.26	<1.2	13.20
		M2	6.58	-189.7	163.8	5.72	162.0	-	12.63	4.5	27.9	<0.36	1.84	<1.2	11.50
		M3	6.35	-159.5	120	5.63	193.4	-	15.62	7.6	28.1	0.37	<1.8	<1.2	<10
		M4	6.70	-122.3	77.2	5.69	100.2	-	20.60	8.8	26.4	<0.36	2.14	<1.2	10.53
		M5	6.29	-220.9	118.3	5.57	188.2	5.94	15.28	40.9	27.6	<0.36	2.30	<1.2	24.50
		M6	6.34	-150.9	-	5.86	109.1	-	-	2.1	28.9	<0.36	2.90	<1.2	22.77
	P16	M1	6.38	-175.9	136.9	5.63	163.0	6.02	13.21	8.1	28.1	0.60	0.94	<1.2	11.60
		M2	6.87	-194.3	84.5	5.99	155.1	5.07	10.83	5.6	28.6	0.58	<1.8	<1.2	25.04
		M3	6.67	-186.4	71.8	6.06	201.7	7.00	16.58	3.6	28.3	<0.36	<1.8	<1.2	16.72
		M4	6.67	-110.9	77.2	5.87	93.4	-	17.40	9.9	27.4	<0.36	2.07	<1.2	11.03
		M5	6.23	-231.7	44.7	5.86	158.7	-	13.61	11.5	27.4	<0.36	2.37	<1.2	18.55
		M6	6.82	-209.6	-	6.23	122.6	-	-	1.1	29.7	<0.36	2.50	<1.2	14.49
	P17	M1	6.6	-234.2	279	5.75	161.2	5.33	27.75	19.0	28.0	1.10	0.85	<1.2	<10
		M2	6.63	-178.1	230	5.98	150.5	-	21.10	17.8	25.3	<0.36	<1.8	<1.2	<10
		M3	6.98	-210	228	6.09	197.1	-	30.55	21.2	27.9	0.41	<1.8	<1.2	11.18
		M4	6.73	-165.7	168.2	5.84	103.6	-	33.60	52.6	26.9	<0.36	<1.8	<1.2	<10
		M5	6.16	-183.4	124.5	5.80	168.2	4.94	33.40	84.9	27.6	<0.36	<1.8	<1.2	19.33
		M6	7.07	-246.2	-	6.07	111.6	-	-	9.4	28.5	-	-	-	-
7-12	P2	M1	6.02	-115.8	102.2	6.20	96.2	4.91	22.80	5.1	27.0	0.37	2.22	<1.2	10.00
		M2	6.03	-	13.2	6.25	127.0	-	37.85	22.2	28.3	-	<1.8	<1.2	14.21
		M3	5.87	-57.9	62	6.20	158.2	-	33.57	25.5	27.3	<0.36	2.08	<1.2	10.05
		M4	6.67	-102.9	70.2	6.23	97.9	-	21.52	28.1	26.8	<0.36	<1.8	<1.2	<10
		M5	6.23	-117.4	121.5	5.90	143.4	-	33.10	215.0	27.2	<0.36	2.03	<1.2	16.81
		M6	6.45	-170.2	-	6.42	109.1	-	-	11.5	27.7	-	-	-	-
	P8	M1	6.23	-114.3	256	5.95	43.6	4.76	80.87	35.4	27.6	0.48	4.57	<1.2	21.20
		M2	6.70	-140.2	329	6.33	160.6	5.24	51.45	13.6	29.7	-	3.24	<1.2	11.80
		M3	6.60	-197.5	338	6.08	168.0	-	42.50	12.8	28.4	-	2.12	<1.2	10.02
		M4	6.43	-125.8	175.2	6.13	103.0	-	26.35	16.2	27.5	<0.36	4.05	<1.2	12.06
		M5	6.19	-165.5	264	5.65	175.0	5.11	47.25	20.5	27.6	<0.36	<1.8	<1.2	22.15
		M6	6.61	-191.5	-	6.32	126.0	5.93	-	3.7	29.0	<0.36	<1.8	<1.2	32.73
	P24	M1	6.37	-166.7	397	5.61	95.2	5.81	47.97	35.4	27.8	0.98	4.62	<1.2	10.00
		M2	6.65	-128.2	360	6.31	187.1	6.40	45.43	10.6	28.2	-	3.51	<1.2	17.80
		M3	6.76	-59.7	81.4	6.33	191.2	-	30.33	6.0	28.6	<0.36	<1.8	<1.2	13.91
		M4	6.75	-105.2	339	5.99	53.6	-	58.05	11.8	26.9	<0.36	4.26	<1.2	10.80
		M5	6.43	-152.8	429	5.99	115.4	6.39	37.90	11.5	27.3	<0.36	<1.8	<1.2	12.05
		M6	6.67	-	-	6.18	95.2	-	-	3.6	28.7	-	-	-	-
13-20	P29	M1	6.22	-89.3	173.4	5.78	105.2	4.10	28.40	2.8	28.5	0.44	2.01	<1.2	<10
		M2	6.38	-69.9	149.2	6.67	170.2	-	39.55	13.3	28.4	0.47	<1.8	<1.2	12.23
		M3	6.07	-48.50	95.3	6.22	184.4	5.48	37.97	6.4	28.8	0.48	<1.8	<1.2	10.32
		M4	6.33	-56.60	123.5	5.92	73.3	-	79.60	7.5	26.9	<0.36	<1.8	<1.2	<10
		M5	6.19	-110.6	112.2	5.97	107.6	-	41.85	14.9	28.0	<0.36	2.07	<1.2	15.00
		M6	6.22	-97.2	-	6.23	79.0	6.34	-	98.3	29.5	-	-	-	-
	P30	M1	6.00	-124.4	203.1	6.03	128.8	4.12	23.17	10.7	29.0	0.61	1.84	<1.2	<10
		M2	6.23	-68.9	193.7	6.54	176.2	-	29.60	11.8	27.9	0.45	<1.8	<1.2	13.51
		M3	6.03	-144.7	78.1	6.13	192.0	5.06	31.87	8.5	28.6	0.43	<1.8	<1.2	12.18
		M4	6.28	-81.6	257	4.93	63.9	-	38.85	20.5	26.2	<0.36	<1.8	<1.2	<10
		M5	6.19	-108.6	307	5.70	128.0	3.59	32.80	22.9	27.3	0.48	<1.8	<1.2	18.51
		M6	6.33	-207.4	-	5.93	95.3	6.16	-	13.4	29.5	-	-	-	-
	P35	M1	6.43	-231.2	249	5.96	154.2	3.77	29.27	3.3	30.8	0.45	2.81	<1.2	18.00
		M2	6.61	-106.3	162.1	6.51	164.6	-	25.63	4.6	30.0	0.56	2.32	<1.2	15.11
		M3	6.65	-158.9	90	6.35	184.9	-	24.10	7.7	29.4	0.41	<1.8	<1.2	11.41
		M4	6.75	-119	146	6.17	48.0	-	39.30	6.0	27.3	0.39	2.99	<1.2	<10
		M5	6.62	-191.8	224	6.07	123.4	6.54	38.35	12.1	27.5	0.60	<1.8	<1.2	14.63
		M6	6.67	-222.7	-	6.18	81.2	-	-	1.1	28.9	0.39	<1.8	<1.2	24.81

pH-s; Eh-s; CE-s: mediciones en sedimentos

# PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

## Publicaciones directas

Gutiérrez-Mosquera, H., Marrugo-Negrete, J., Díez, S., Morales-Mira, G., Montoya-Jaramillo, L.J., Jonathan, M.P., 2020. Distribution of chemical forms of mercury in sediments from abandoned ponds created during former gold mining operations in Colombia. *Chemosphere*, 258, 127319. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127319>

Gutiérrez-Mosquera, H., Marrugo-Negrete, J., Díez, S., Morales-Mira, G., Montoya-Jaramillo, L.J., Jonathan, M.P., 2020. Mercury distribution in different environmental matrices in aquatic systems of abandoned gold mines, western Colombia Focus on human health. *Journal of Hazardous Material*. (Aceptado, 21 septiembre 2020).

## Otras publicaciones asociadas

Gutiérrez-Mosquera, H., Sujitha, S. B., Jonathan, M. P., Sarkar, S. K., Medina-Mosquera, F., Ayala-Mosquera, H., Arreola-Mendoza, L., 2018. Mercury levels in human population from a mining district in Western Colombia. *Journal of Environmental Sciences*, 8, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.007>

Gutiérrez-Mosquera, H., V.C. Shruti., Jonathan, M.P., Roy, P.D., Rivera-Rivera, D.M., 2018. Metal concentrations in the beach sediments of Bahía Solano and Nuquí along the Pacific coast of Chocó, Colombia: A baseline study. *Marine Pollution Bulletin*. 135, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.060>

## Poster y presentaciones en seminarios

Gutiérrez-Mosquera, H., Marrugo-Negrete, J.L., Morales-Mira, G.E., Jonathan, M.P., 2019. V Seminario Internacional de Cooperación Universitaria para el Desarrollo Sostenible. Primer Encuentro Internacional de Doctorados en Ciencias Ambientales. Ponencia-Poster: Mercurio en reservorios abandonados por la minería del oro en el Chocó Biogeográfico. 15 noviembre de 2019, Pereira, Colombia.

Gutiérrez-Mosquera, H., 2019. Distribución del mercurio en ecosistemas acuáticos abandonados por la minería del oro en el distrito minero del San Juan, Chocó. Ponencia-Magistral. VI semana de la Biodiversidad. Octubre, 2019. SENA-Quibdó..

Gutiérrez-Mosquera, H., Marrugo-Negrete, J.L., Morales-Mira, G.E., Jonathan, M.P., 2018. Evaluación del contenido de mercurio en peces capturados en sistemas acuáticos de antiguas minas de oro del Occidente de Colombia”. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), del Instituto Politécnico Nacional. Ponencia-Poster, en el 6° Coloquio en Celebración del Día Mundial del Medio Ambiente, 11-12 de junio. CD México.

Gutiérrez-Mosquera, H., Morales-Mira, G.S., Montoya, L.J., Marrugo-Negrete, J.L., Montoya. P., 2018. Distribución espacial y evaluación de la contaminación por mercurio en sedimentos superficiales de lagunas de sedimentación abandonadas en un área aurífera del departamento del Chocó, Colombia. VI Congreso Internacional del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible 25-27 de abril 2018. Ponencia-Magistral. Pamplona - Norte de Santander.