

## 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

### Variations of seasonal and spatial Hg, Pb, Cr and organic matter contents in Ayapel Flood Plain Lake sediments, Córdoba, northwest Colombia

*Alex Fernando Rúa Cardona\**, *María Teresa Flórez Molina*, *Jaime Palacio Baena*

Grupo de investigación en gestión y modelación ambiental – GAIA. Universidad de Antioquia. Calle 67 N° 53-108. AA. 1226. Medellín, Colombia.

(Recibido el 12 de Enero de 2012. Aceptado el 11 de Octubre de 2013)

#### Resumen

Las planicies de inundación atlánticas colombianas están impactadas por la minería aurífera artesanal desarrollada durante las últimas décadas. Sin embargo, la contaminación local por mercurio ha sido comparada con niveles de acción de otras latitudes y no se han incluido otros metales de interés sanitario en las investigaciones. El presente estudio contribuyó al conocimiento de la respuesta geoquímica espacial inducida por el pulso hidrológico y la composición de materia orgánica (MO) en el área de influencia del complejo de humedales de Ayapel. Se evaluó la distribución espacial y temporal de mercurio (Hg), plomo (Pb), cromo (Cr) y MO en el sedimento reciente del complejo cenagoso de Ayapel y se contrastó con el nivel de referencia de contaminación local por Hg ( $0,032 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $2,39 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Cr ( $89,58 \mu\text{g g}^{-1}$ ) determinado en la Formación Betulia. Los rangos de los tres metales fueron:  $0,008-0,117 \mu\text{g Hg g}^{-1}$ ;  $1,090-11,870 \mu\text{g Pb g}^{-1}$  y  $5,350-93,430 \mu\text{g Cr g}^{-1}$ . El Hg mostró la mayor variabilidad espacial ( $0,083 \pm 0,064 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y niveles superiores en el afluente del frente de explotación aurífera en la década del 80. En comparación con el nivel de referencia, el 91 % del sedimento reciente presentó enriquecimiento por Pb ( $6,376 \pm 4,048 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y el 66,6 % enriquecimiento por Hg. En contraste, el contenido de Cr fue relativamente bajo ( $96,325 \pm 29,868 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y presentó tendencia a disminuir de oriente a occidente. El sedimento fue predominantemente inorgánico, con porcentajes medios de cenizas de  $88,154 \pm 3,822 \%$  y escasos niveles de MO

---

\* Autor de correspondencia: telefono: +57 + 4 + 219 65 68, correo electrónico: afruaca@gmail.com (A. Rúa)

(11,846 ± 3,822 %). Se presume el aumento en la movilidad del Hg debido a la alta tasa de respiración de MO en la zona central del espejo de agua principal de la ciénaga de Ayapel. La resuspensión y migración de sedimentos contaminados es facilitada por la inestabilidad térmica de la columna de agua influenciada por la acción del viento.

**Palabras clave:** Mercurio, plomo, cromo, materia orgánica, sedimento, minería aurífera, nivel de referencia para metales pesados, pulso hidrológico, humedal

### Abstract

The Flood Plain Lakes of the Atlantic Colombian have been impacted by artisanal gold mining during last decades. However, the obtained results have been compared to action levels relevant to other latitudes and the investigations have not included other trace metals of sanitary interest. The present study contributed to understanding the spatial geochemical response controlled by hydrological pulse and organic matter (OM) composition within the Ayapel Flood Plain Lake influence area. We assessed the seasonal and spatial variations of mercury (Hg), lead (Pb), and chromium (Cr) content in recent Ayapel Flood Plain Lake sediments and then compared them with the determined local pollution level of Hg (0.032  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb (2.39  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and Cr (89.58  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) found in Betulia Formation. The ranges of metal content were 0.008-0.117  $\mu\text{g Hg g}^{-1}$ , 1.090-11.870  $\mu\text{g Pb g}^{-1}$ , and 5.350-93.430  $\mu\text{g Cr g}^{-1}$ . Hg showed the largest spatial variation (0.083 ± 0.064  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and the highest values at the distributaries of the former gold mining fronts. About 91 % of samples displayed Pb enrichment (6.376 ± 4.048  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and 66.6 % Hg enrichment when compared with the reference levels. In contrast, Cr content was relatively low (96.325 ± 29.868  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and showed a decreasing trend from East towards West. The sediment was mainly inorganic (88.154 ± 3.822 %) with depleted OM levels (11.846 ± 3.822 %). The results suggested enhanced Hg motility owing to a high respiration rate of OM about the centre of the main water table. The sediment resuspension and migration was facilitated by thermal instability of the water column influenced by wind action.

**Keywords:** Mercury, lead, chromium, organic matter, sediment, gold mining, heavy metal action level, hydrological pulse, Flood Plain Lake

### Introducción

El sedimento lacustre registra las características temporales de las fluctuaciones hídricas [1] bióticas y antrópicas que condicionan el funcionamiento de estos ecosistemas. Este sedimento es el destino final de una gran fracción de los contaminantes que ingresan a los cuerpos de agua [2], lo que los convierte en integradores de las modificaciones del balance

geoquímico. Por ejemplo, la industrialización puede evidenciarse a través del contenido de metales pesados y otras sustancias persistentes en el sedimento [3]. Usualmente los contenidos más altos están asociados a cuencas de drenaje sujetas a excavación y extracción de polimetales [4]. En particular, la acumulación de Hg en sedimento está asociada a la minería aurífera. Esta actividad alcanzó su auge en la década de los 80 en las

cuenas aledañas al bajo Cauca colombiano, sumando 18 frentes de explotación dentro del área de influencia del complejo de humedales de Ayapel [5], por lo cual se esperarían variaciones en el contenido de Hg en sus sedimentos.

El ingreso de metales pesados (*e.g.*, Hg) a los ecosistemas acuáticos constituye un riesgo debido a su bioacumulación y bioconcentración a través de la red trófica, resultando en toxicidad incluso para las especies no acuáticas a kilómetros de distancia de los vertimientos. Adicionalmente, los bienes y servicios ambientales de los ecosistemas cenagosos se ven disminuidos como consecuencia del ingreso de sustancias xenobióticas [6] ya que provocan efectos subletales en la fauna acuática.

El transporte de especies metálicas en los cuerpos de agua está asociado principalmente a las superficies activas de los sólidos en suspensión, cuyas cargas varían constantemente con el flujo [7]. La migración y precipitación de cationes metálicos persistentes también es función de la batimetría y la hidrodinámica local, por lo que su estudio requiere una alta resolución temporal. Aunque los niveles de Hg en el complejo de humedales de Ayapel han sido evaluados de manera discreta en diferentes compartimentos, *e.g.* agua, sedimento y tejido vivo; los resultados han sido comparados históricamente con promedios basales globales y umbrales de acción de otras latitudes. Dichos estudios omiten las posibles interrelaciones entre el Hg, otras especies metálicas, la MO o el carbono orgánico (CO), que en conjunto pueden ayudar a explicar la distribución espacial de los metales pesados en el sedimento reciente. Es por esto que en el presente estudio se evaluó, cuantificó y describió la distribución espacio-temporal de Hg, Pb y Cr en los sedimentos recientes del complejo de humedales de Ayapel. La tendencia hidrosedimentaria espacial fue aproximada mediante la generación de mapas de peligrosidad geoquímica para este sistema cenagoso. Finalmente, los contenidos de Hg, Pb y Cr se cotejaron con un nivel de referencia establecido para la zona de influencia del cuerpo de agua y

discutidos desde el punto de vista hidrodinámico prevalente.

### Descripción del área de estudio

El complejo de humedales de Ayapel es un ecosistema acuático neotropical de tierras bajas de origen meándrico, localizado en una antigua llanura aluvial del río Cauca que fue colmatada. Se encuentra al noroccidente colombiano en el departamento de Córdoba, en jurisdicción del municipio de Ayapel, entre 8° 4' y 8° 3' N y 75° 48' y 75° 20' W y 22-110 msnm. Esta zona presenta dos períodos climáticos bien definidos, seco (abril-noviembre) y lluvioso (diciembre-marzo). El régimen de precipitaciones local y el patrón hidrológico de los afluentes del complejo cenagoso de Ayapel (Quebrada Quebradona, río San Jorge y, en menor medida, río Cauca) inducen altas variaciones temporales en la profundidad (1-8 m) y superficie inundada (20-150 km<sup>2</sup>) del espejo de agua [8]. Durante el estiaje, algunas ciénagas periféricas son aisladas parcial o totalmente del cuerpo de agua principal y una porción de sedimento emerge. En contraste, la topografía de escaso declive permite que el agua desborde en todas las direcciones sobre los caños en temporada de alta pluviosidad, convirtiendo gran parte del territorio en un solo humedal de profundidad variable.

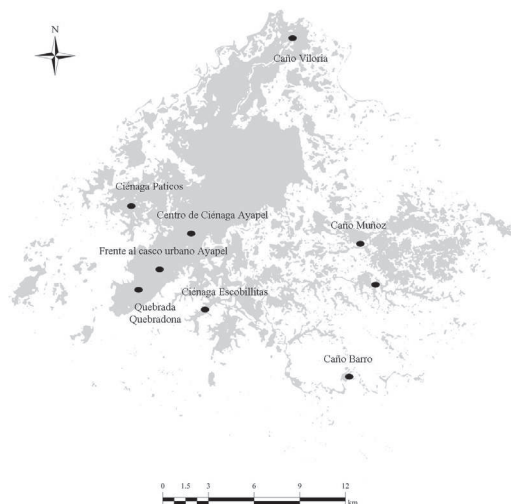
En cuanto a la geología, el área de estudio se localiza dentro del denominado Cinturón de San Jacinto [9] del cual hace parte en la zona de interés el Grupo Sincelejo. El Grupo Sincelejo consta a grandes rasgos de una secuencia de ambientes transicionales a continentales, compuesta principalmente por areniscas, conglomerados arenosos, limos y minerales arcillosos que descansan sobre la Formación Cerrito. Debido a rápidos cambios faciales hacia el norte, la secuencia se divide en tres unidades: Sincelejo, Morroa y Betulia [9]. La Formación Betulia subyace el relleno cuaternario, alcanza hasta 20000 m de espesor y está compuesta principalmente por arcilla arenosa y plástica, limo, arena y grava con fuertes cambios laterales de facies.

## Materiales y métodos

### Estaciones de muestreo

La red espacial de sitios de muestreo se levantó considerando las principales actividades antrópicas desarrolladas en el área de influencia directa del complejo de humedales (figura 1). A saber, agricultura y ganadería a la altura de los caños Vloria, Muñoz y Barro y alrededor de la ciénaga Playa Blanca. Por su parte, la ciénaga Escobillitas y quebrada Quebradona han sido históricamente afectadas por minería aurífera y de playa. Las demás estaciones son receptores de descarga de agua residual sin tratamiento previo. En la fase de campo, se extrajo sedimento con draga Eckman en nueve sitios (tabla 1) en septiembre 2006, diciembre 2006, marzo 2007, octubre 2007 y febrero 2008. Adicionalmente, se tomaron cuatro muestras de sedimento del afloramiento de la Formación Betulia al suroccidente del casco urbano del municipio de Ayapel, a diferentes alturas bajo el nivel de la superficie, con el fin de determinar los mismos metales que en el sedimento lacustre. El

contenido medio de Hg, Pb y Cr en el sedimento de la Formación Betulia fue usado como valor de referencia de contaminación en la zona.



**Figura 1** Distribución espacial de las estaciones de muestreo de sedimentos dentro del complejo de humedales de Ayapel

**Tabla 1** Ubicación y descripción de las estaciones de muestreo del complejo de humedales de Ayapel, Colombia

Nº	Estación	Coordenadas		Descripción
		N	W	
1	Boca Quebradona	8°17'31,2"	75°09'01,0"	Afluente principal
2	Caño Barro	8°17'10,2"	75°03'48,5"	Entrada escorrentía
3	Caño Muñoz	8°19'33,33"	74°59'56,6"	Entrada escorrentía y rebose Río Cauca
4	Frente al casco urbano	8°18'21,9"	75°06'57,4"	Inundación permanente
5	Caño Vloria	8°25'14,6"	75°04'14,3"	Drenaje y desagüe del sistema
6	Escobillitas	8°17'18,6"	75°05'37,9"	Ciénaga satélite
7	Centro ciénaga Ayapel	8°18'57,3"	75°07'34,5"	Cuerpo de agua principal
8	Paticos	08°21'47,6"	75°07'09,8"	Desecación intermitente
9	Playa Blanca	8°17'59,8"	75°59'50,8"	Aislada de ciénaga principal en estiaje
10	Vía Ayapel-la Apartada	8°12'3,4"	75°15'41,0"	Formación Betulia

La totalidad de las muestras fueron refrigeradas en recipientes de polietileno herméticos hasta su análisis en el laboratorio. El Hg se cuantificó por espectrometría de absorción

atómica de vapor frío (Buck Scientific Mercury Analyzer 410); el Pb y Cr por espectrometría de absorción atómica de llama (Thermo Scientific M 650543). Los protocolos de extracción de

metales y determinación de los demás parámetros físicos y químicos de este estudio son listados en la tabla 2.

**Tabla 2** Protocolos de laboratorio seguidos en la determinación de las variables de estudio en sedimento

<i>Variable</i>	<i>Unidad</i>	<i>Método</i>	<i>Referencia</i>
Humedad	%	Gravimetría (secado a $104 \pm 1^\circ\text{C}$ )	[10]
Cenizas	%	Gravimetría (calcinado a $550^\circ\text{C}$ )	[11]
MO	%	Gravimetría (calcinado a $550^\circ\text{C}$ )	[12]
CO	%	Factor de corrección	[12]
Hg	$\mu\text{g g}^{-1}$ (p.s.)	Absorción atómica de vapor frío	[13, 14]
Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$ (p.s.)	Absorción atómica de llama aire-acetileno	[14, 15]
Cr	$\mu\text{g g}^{-1}$ (p.s.)	Absorción atómica de llama óxido nitroso-acetileno	[14, 15]

### **Análisis de datos**

Las variables principales de análisis de este estudio fueron los contenidos de Hg, Cr y Pb. Las covariables usadas en las correlaciones estadísticas fueron profundidad, humedad, cenizas, MO y CO. Se aplicó la prueba de normalidad de Shapiro Wilk. La media y la desviación estándar se usaron para describir variables con distribución normal; la mediana y el rango intercuartílico para las que no cumplieron dicha condición. El tratamiento estadístico de los datos se realizó con el software SPSS 16.0. La comparación de medias de variables y covariables entre estaciones y muestreos se realizó por análisis de varianza de una vía (ANOVA), considerando los cinco muestreos y las nueve estaciones como factores independientes. Teniendo en cuenta el análisis exploratorio de datos, se construyó un mapa de peligrosidad de contaminación geoquímica en sedimento superficial para cada metal y la MO con el software Arc GIS v. 9.2.

## **Resultados y discusión**

### **Niveles de referencia de Hg, Pb y Cr en sedimento de la Formación Betulia**

La humedad, MO y Hg disminuyeron concomitantemente con la profundidad en el

afloresamiento de la Formación Betulia (Tabla 3), adicionando peso a la hipótesis general de que existe una correlación fuerte entre MO y acumulación de Hg [16]. El balance de Hg y Pb en la atmósfera se encuentra altamente influenciado por emisiones antrópicas. La quema de combustibles fósiles en termoeléctricas y por el parque automotor son sus principales fuentes globales [17], siendo la minería aurífera artesanal una fuente importante a escala local [18]. Teniendo en cuenta que el ciclo del Hg está dominado por su transporte troposférico [19], y que la contribución humana de Pb alcanza el 97 % del flux atmosférico total [17], los niveles de referencia de estas especies metálicas en la Formación Betulia ( $0,032 \mu\text{g Hg g}^{-1}$  y  $2,400 \mu\text{g Pb g}^{-1}$ ) deben corresponder a fracciones concentradas localmente tras depositación atmosférica húmeda y seca, en sus formas disuelta y particulada, respectivamente. Por su parte, el Cr es un elemento litófilo concentrado en formaciones minerales (Clasificación Goldschmidt). La elevada proporción de material inorgánico en la Formación Betulia (ca. 26 veces su contenido de MO), sugirió correspondencia del contenido de Cr ( $89,585 \mu\text{g g}^{-1}$ ) con fuentes naturales en el afloramiento.

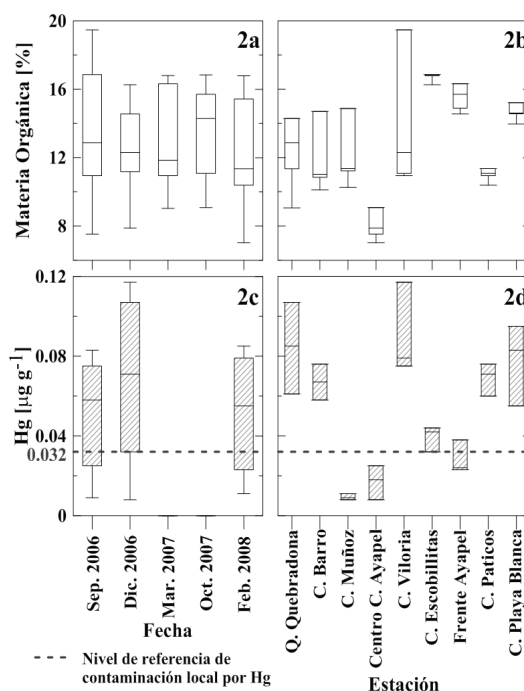
**Tabla 3** Variables medidas en el afloramiento de la Formación Betulia y consideradas como niveles de referencia para la sabana inundable del valle del Río San Jorge y Cauca

Variable	Profundidad bajo la superficie del terreno (m)				
	4,7	3,5	2,3	2,0	Media
Humedad (%)	5,9	5,8	9,7	9,7	7,8
Cenizas (%)	99,775	95,966	94,736	94,631	96,277
MO (%)	0,225	4,034	5,264	5,369	3,723
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,009	0,016	0,038	0,065	0,032
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2,098	3,362	2,287	1,852	2,400
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80,011	145,068	58,965	74,295	89,585

### Sedimento superficial

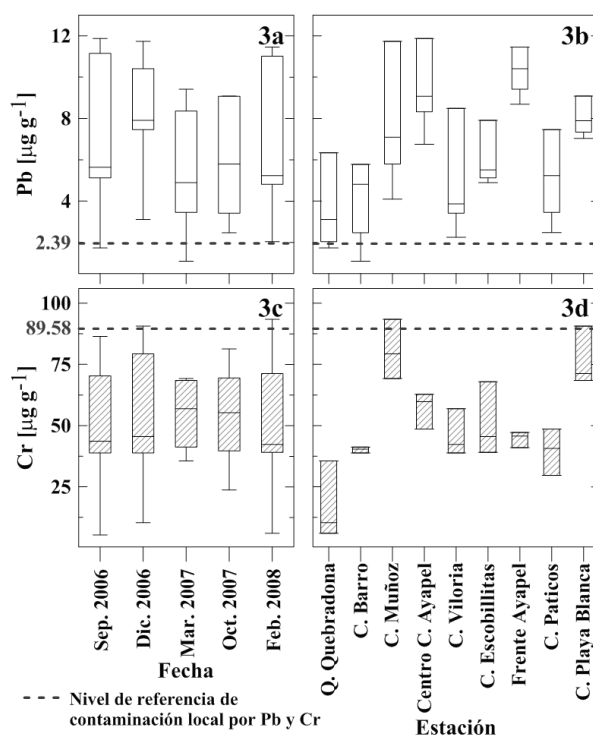
La totalidad de las variables presentó distribución normal ( $p > 0,05$ ), excepto la humedad ( $p < 0,05$ ). Las diferencias espaciales estadísticamente significativas ( $p < 0,01$ ) del Hg, Pb y Cr, y sus covariables (Figura 2 y 3) podrían atribuirse a las considerables distancias entre estaciones, su localización respecto a descargas puntuales,

composición natural del sustrato, relación área-volumen del tamaño de grano, acción microbiana, influencia de los fuertes vientos sobre la laminación de los sedimentos del fondo, lavado de los mismos durante el estiaje, etc. En contraste, la homogeneidad de los resultados ( $p > 0,01$ ) entre muestreos (Figura 2 y 3) sugirió que los cambios temporales tienen lugar a escalas de tiempo diferentes a las muestreadas.



**Figura 2** Variación temporal y espacial de la materia orgánica (2a y 2b) y Hg (2c y 2d) en sedimentos del complejo de humedales de Ayapel. La línea punteada representa el nivel de acción local determinado en la Formación Betulia





**Figura 3** Variación temporal y espacial del Pb (3a y 3b) y Cr (3c y 3d) en sedimentos del complejo de humedales de Ayapel. La línea punteada representa el nivel de acción determinado en la Formación Betulia

La humedad varió en un rango amplio (entre 27,2 % en Quebrada Quebradona y 80,6 % al frente del casco urbano de Ayapel), típico de materiales con distribución de tamaños de partícula entre arcilla y arena fina. La humedad y la capacidad de retención de agua del sedimento estuvieron afectados por la presencia de fitoclastos y minerales transferidos desde la columna de agua hasta el lecho. Dicha transferencia fue función de las condiciones de drenaje particulares de las distintas zonas del complejo de humedales. El aumento en el aporte fluvial durante la época de alta precipitación distribuye propágulos de *Eichhornia crassipes*, *E. heterosperma* y *E. azurea* en la totalidad del cuerpo de agua [20], incluyendo láminas de agua remotas previamente aisladas. Estas macrófitas crecen en comunidades densas y una fracción de las mismas es exportada de nuevo hacia los

ríos durante el descenso del nivel limnimétrico. La segunda fracción es acumulada como MO alóctona en los sedimentos y mineralizada a tasas considerables en períodos de sequía [21].

En concordancia, los niveles más escasos de MO se encontraron en febrero y marzo (figura 2a). Estos meses son definidos para el complejo de humedales de Ayapel como momentos hidrológicos de aguas bajas en descenso y aguas bajas, respectivamente [22]. En contraste, los contenidos más altos de MO coincidieron con dinámicas de ascenso del nivel del agua en octubre. El origen de la MO en algunas estaciones *e.g.* las ciénagas periféricas Playa Blanca y Patícos (Figura 2b) es diferente y está constituido por la descarga directa de residuos de origen doméstico, vertidos desde los centros poblados a la altura de estos sitios [23]. Dada la relativamente baja proporción de

MO ( $12,82 \pm 2,92\%$ ) y CO ( $7,44 \pm 1,70\%$ ), la naturaleza litológica del sedimento del complejo de humedales de Ayapel es eminentemente mineral, con una fracción de cenizas variando alrededor  $87,18 \pm 2,92\%$ .

El Hg en sedimentos recientes del complejo cenagoso de Ayapel fluctuó entre  $0,008-0,117 \mu\text{g g}^{-1}$ . Es decir, su acumulación neta debida al transporte fluvial y sedimentación fue hasta 3,6 veces mayor que la representada por depositación atmosférica sobre el área circundante. Este aporte adicional proviene posiblemente del uso de Hg en la amalgamación de depósitos aluviales de oro descubiertos en las cuencas de los ríos Cauca y Magdalena desde el siglo XVI [24, 25]. Al igual que en Colombia, la minería artesanal en la actualidad constituye un legado de subsistencia en Brasil, Ecuador, Indonesia, México, Mozambique, Perú y Zimbabue [18, 24, 26], pero Colombia es hoy uno de los mayores consumidores a nivel global, superado en el continente solo por Brasil [27]. No obstante su uso intensivo, no se han reportado factores de enriquecimiento (FE) por Hg tan altos como en Zacatecas México llegando a 190 [28]. En Brasil son comunes FE elevados entre 1,5-8 en sedimento lacustre del Amazonas en áreas con niveles preindustriales de Hg entre  $0,07-0,15 \mu\text{g g}^{-1}$  [29] y contenido típico en suelos de  $0,02-0,08 \mu\text{g g}^{-1}$  [30].

Sin embargo, bajos niveles de Hg en sedimento superficial pueden ser interpretados como altas velocidades de reacción y transferencia a la columna de agua, particularmente en zonas con historias conocidas de uso intensivo de suelos con fines extractivos. El bajo nivel de Hg en los sitios Caño Muñoz, Escobillitas y frente al casco Urbano fue concomitante con contenidos relativamente elevados de MO (Figura 2b, 2d), sugiriendo que ésta última es de origen natural y que su inherente labilidad facilita la liberación del Hg tras su mineralización, posibilitando así la migración del metal a través de la red trófica. Belzile *et al.* [31] reportaron efectos

competitivos entre MO de origen natural y amorfa (u organo-sulfuros) sobre el ciclo y movilidad del Hg, mientras Olivero-Verbel y Restrepo [32] evidenciaron biomagnificación de Hg iniciando con niveles  $0,013 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$  en sedimento,  $0,36 \pm 0,47 \mu\text{g g}^{-1}$  en peces carnívoros y alcanzando  $4,91 \pm 0,55 \mu\text{g g}^{-1}$  en cabello de humanos consumidores frecuentes de los recursos hidrobiológicos de la Mojana Sucreña.

Una serie de factores bióticos y abióticos influyen la partición de Hg entre diferentes compartimentos ambientales, su especiación y cambio de fase en ecosistemas acuáticos. El complejo cenagoso de Ayapel no es una excepción, ya que sus concentraciones de oxígeno disuelto  $>0,14 \text{ mM}$  y temperaturas  $>27^\circ\text{C}$  en el hipolimnio a lo largo del pulso hidrológico [33] y la alta proporción de oxihidróxidos de Fe en el sedimento [8] apoyan la hipótesis de efectos diagenéticos tempranos en la matriz sedimentaria [34]. De otro lado, el Hg aumentó con la cercanía a centros mineros como puede apreciarse en Quebrada Quebradona ( $0,084 \pm 0,023 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (figura 2d), lo cual fue corroborado por [35] en una planicie de inundación atlántica colombiana impactada por minería aurífera, donde el Hg en sedimento varió entre  $0,140-0,355 \mu\text{g g}^{-1}$ .

El Pb fluctuó entre  $1,090 \mu\text{g g}^{-1}$  en Caño Barro y  $11,870 \mu\text{g g}^{-1}$  en el centro de Ciénaga de Ayapel. La gran carga atmosférica global por uso de gasolinas aditivadas con tetraetil-plomo en automóviles y motores fuera de borda en el pasado continúa hoy siendo reciclada y depositada sobre la superficie terrestre. Los vertimientos accidentales de combustibles en cuerpos de agua son también una fuente importante de Pb en Ayapel. En concordancia, el Pb evidenció cierto grado de enriquecimiento principalmente frente al casco urbano de Ayapel ( $10,222 \pm 1,163 \mu\text{g g}^{-1}$ ), en el centro de la Ciénaga de Ayapel ( $9,404 \pm 2,061 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y la ciénaga Playa Blanca ( $7,940 \pm 0,816 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

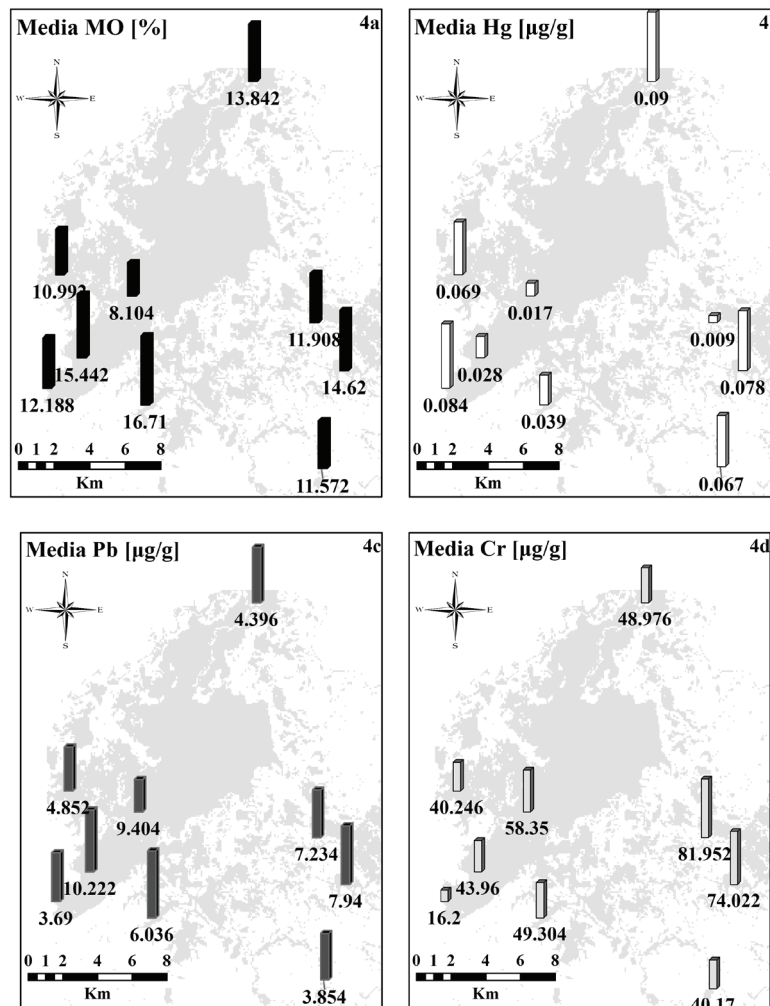


Por su parte, en el Caño Muñoz y en la Ciénaga Escobillitas circula una cantidad importante de embarcaciones privadas (figura 3b). El Pb no participa en reacciones redox, pero es fácilmente adsorbido en el material particulado que flocula y precipita constantemente [36]. Por esta razón, todos los sitios de muestreo deberían superar el nivel de referencia. Sin embargo, el 9% de los valores fueron  $<2,40 \mu\text{g g}^{-1}$ , indicando dilución causada por erosión de la banca de los tributarios Quebradona y caño Barro en época de aguas bajas en 2007 y aguas bajas en descenso en 2008 (figuras 3a, 3b). Al igual que para el Hg, altos niveles limnimétricos favorecieron la depositación de Pb sobre los sedimentos del fondo en diciembre de 2006.

En contraste con la volatilidad del Hg y Pb, el Cr es un metal pesado refractario. Especies trivalentes de Cr son conspicuas en minerales ferro-magnésicos [37] y su presencia en el sustrato del complejo de humedales de Ayapel es probablemente huella de la presencia de piroxenos. Sólo 4% de las muestras excedieron  $89,58 \mu\text{g g}^{-1}$  (figura 3), lo cual implica que esta formación mineral está siendo lavada desde el costado oriental del complejo cenagoso y diluida en clastos sedimentarios insolubles como Al, Si y Fe, que son los componentes mayoritarios de las arcillas. Aunque las fluctuaciones del Cr fueron elevadas ( $5,350 \mu\text{g g}^{-1}$  en Quebrada Quebradona y  $93,430 \mu\text{g g}^{-1}$  en Caño Muñoz) y su valor máximo fue ligeramente superior al nivel de referencia, los niveles centrales en escala temporal presentaron alta homogeneidad, demostrando su abundancia y carácter conservativo. En lugar de acumularse, el Cr es disuelto en el sedimento superficial por el material suspendido que precipita desde la columna de agua. Para el Cr en sedimentos la EPA (1999) estableció un marco de referencia de  $2 \mu\text{g g}^{-1}$ , el ministerio del ambiente de Canadá

definió  $26 \mu\text{g g}^{-1}$  y el holandés estableció  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  como nivel mínimo aceptable para protección de la biota. Los valores más altos de Cr se encontraron en época de aguas bajas en marzo de 2007 (figura 3c). Sin embargo, es posible afirmar que los niveles de Cr en el sedimento de Ayapel son bajos.

Nuestra red de muestreo estuvo limitada por un bajo número de sitios hacia el norte del complejo de humedales. Sin embargo, se construyeron mapas de peligrosidad geoquímica de MO, Hg, Pb y Cr que deben ser tratados con precaución. Con la información de los mapas se pretende dar un punto de partida en la toma de decisiones y además en prueba de hipótesis hidrodinámicas, modelos de transporte de material suspendido y estudio de diagénesis temprana mediante el estudio de cationes de interés ambiental como hierro (Fe), aluminio (Al) y cobre (Cu) en el perfil sedimentario. Las mayores diferencias espaciales en MO se presentaron entre el centro de la Ciénaga de Ayapel y la Ciénaga Escobillitas, así como entre el centro de la Ciénaga de Ayapel y la zona al frente del casco urbano de Ayapel (figura 4a). Alrededor del 66% de los contenidos de Hg superaron el nivel de referencia de la Formación Betulia ( $0,032 \mu\text{g g}^{-1}$ ); los resultados más contrastantes se presentaron entre el Caño Muñoz y los caños Viloría y Quebradona (figura 4b). El 91% de las muestras de sedimento superó el nivel de referencia de Pb ( $2,39 \mu\text{g g}^{-1}$ ) sugerido para la zona, con las diferencias espaciales más importantes entre el frente del casco urbano de Ayapel y la Quebrada Quebradona y el Caño Barro (figura 4c). Finalmente, el Cr sugirió un gradiente de transporte de oriente a nor-occidente (figura 4d) que coincide con la dirección de desagüe tras los desbordes eventuales del Río Cauca.



**Figura 4** Mapa de peligrosidad geoquímica del complejo cenagoso de Ayapel para (a) MO, (b) Hg, (c) Pb y (d) Cr

### Conclusiones

El sedimento del complejo de humedales de Ayapel es inorgánico y por consiguiente debe presentar una baja demanda béntica. No obstante, el sedimento recibe aportes de MO de origen natural y amorfo que se asocian de manera diferente al Hg y posiblemente a tensores ambientales como el pulso hidrológico, la aireación por el viento y la temperatura. La MO

de proveniencia natural se degrada fácilmente, liberando el Hg ligado y exportándolo hacia el cuerpo de agua. De otro lado, la MO amorfa produce precipitados mercuriales aparentemente más estables que los anteriores. En general, el Hg y la MO depositados sobre el sedimento reciente del sistema cenagoso de Ayapel tienen bajos tiempos de residencia y alta movilidad. En consecuencia, existe un riesgo considerable de transferencia de Hg a niveles tróficos superiores.

La precipitación atmosférica juega un papel importante en el ingreso de Hg y Pb al sistema de humedales de Ayapel, así como el ciclo hidrológico favorece su precipitación sobre el sedimento. Mientras el Hg es al mismo tiempo exportado desde el sedimento, el Pb presentó una tendencia neta de acumulación en el mismo. Sin embargo, el Hg, Pb y Cr tienden a acumularse en el periodo de aguas en descenso.

La reducida profundidad del sistema favorece una tasa apreciable de resuspensión y migración de minerales refractarios desde el sedimento que evita el enriquecimiento y favorece su dilución, como en el caso del Cr y los componentes de las arcillas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a los evaluadores anónimos de este manuscrito por sus oportunos comentarios. Al grupo de investigación en gestión y modelación ambiental [GAIA] de la Universidad de Antioquia por apoyar la ejecución de esta investigación. Este trabajo fue apoyado por el programa de sostenibilidad 2011/2012 de la vicerrectoría de investigación de la Universidad de Antioquia.

### Referencias

1. M. Florín, C. Montes, F. Rueda. "Origin, hydrologic functioning, and morphometric characteristics of small, shallow, semiarid lakes (Lagunas) in La Mancha, central Spain". *Wetl.* Vol. 13. 1993. pp. 247-259.
2. J. Arnason, B. Fletcher. "A 40+ year record of Cd, Hg, Pb and U deposition in sediments of Patroon Reservoir". *Environ. Pollut.* Vol. 123. 2003. pp. 383-391.
3. D. Ciszewska, I. Malick. "The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mala Panew River Valley, southern Poland". *Geomorphol.* Vol. 58. 2004. pp. 161-174.
4. R. Swennen, I. Van Keer, W. De Vos. "Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul River (East Belgium): its relation to former Pb-Zn mining activities". *Environ. Geol.* Vol. 24. 1994. pp. 12-21.
5. Eco Estudios Ltda. *Estudio manejo integral ciénaga de Ayapel*. Introducción, descripción general de la zona de estudio, aspectos socioeconómicos. Tomo N° 1. Corporación Autónoma Regional de los Valles del Sinú y del San Jorge (CVS). Montería, Colombia. 1989.
6. W. Mitsch, J. Gosselink. *Wetlands*. 3ª. ed. Ed. Wiley New York, USA. 2000. pp. 920.
7. J. Miller. "The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites". *J Geochem. Explor.* Vol. 58. 1997. pp. 01-118.
8. N. Aguirre, J. Palacio, M. Flórez, A. Wills, O. Caicedo, L. Jiménez, N. Villegas, H. Grajales, C. Palacio. *Análisis de la relación río-ciénaga y su efecto sobre la producción pesquera en la ciénaga de Ayapel, Córdoba-Colombia*. Colciencias-Código 1115 13 13962. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Grupo GAIA Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2005. pp. 425.
9. H. Duque-Caro. "Structural style, diapirism and accretionary episodes of the Sinú San Jacinto terrane, southwestern Caribbean borderland". W. Bonini, R. Hargraves, R. Shagam (Eds). *The South American-Caribbean Plate Boundary and Regional Tectonics*. *Geol. Soc. Amer. Mem.* Vol. 162. 1984. pp. 303-316.
10. Icontec Internacional. *NTC 1495. Suelos. Ensayo para determinar el contenido de humedad de suelos y rocas, con base en la masa*. Medio ambiente, protección de la salud, seguridad. Ed. Instituto Colombiano de Norma Técnica y certificación. Bogotá, Colombia. 2001. pp. 9.
11. Icontec Internacional. *NTC 435. 1971 Azufre Determinación de cenizas*. "Tecnología Química". Ed. Instituto Colombiano de Norma Técnica y Certificación. Bogotá, Colombia. 1971. pp. 4.
12. Soil Survey Laboratory (SSL). *Methods Manual. Soil survey investigations Report N°42*. Version 3.0. United States Department of Agriculture (USDA). Lincoln, US. 1996. pp. 693
13. Method 7471A, U.S. *Environmental Protection Agency*. "Mercury in solid or semisolid waste". Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7471b.pdf>. Consultado el 20 Mayo 2013.
14. American Public Health Association; American Water Works Association. "Water Pollution Control Federation". *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. 17ª. ed. Ed. Díaz de Santos, S.A. Madrid, España. 1992. pp. 1816.

15. Method 2.002, U.S. *Environmental Protection Agency*. "Sample preparation procedure for espectrochemical determination of total recoverable elements". Ohio, USA. 1994. pp. 12. Disponible en: [http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_200\\_2.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_200_2.pdf). Consultado el 20 Mayo 2013.
16. T. He, J. Lu, F. Yang, X. Feng. "Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario". *Sci. Total. Environ.* Vol. 386. 2007. pp. 53-64.
17. O. Nriagu. "Global metal pollution: Poisoning the biosphere". *Environment*. Vol. 32. 1990. pp. 8-11, 28-33.
18. P. Cordy, M. Veiga, I. Salih, S. Al-Saadi, S. Console, O. García, L. Mesa, P. Velázquez, M. Roeser. "Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: The world's highest per capita mercury pollution". *Sci. Total. Environ.* Vol. 410-411. 2011. pp. 154-160.
19. N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. Mukherjee, G. B. Stracher, D. Streets, K. Telmer. "Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources". *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* Vol. 10. 2010. pp. 4719-4752.
20. S. Villabona, N. Aguirre, A. Estrada. "Influencia de las macrófitas sobre la estructura poblacional de rotíferos y microcrustáceos en un plano de inundación tropical". *Rev. Biol. Trop.* Vol. 59. 2011. pp. 853-870.
21. Y. Montoya, N. Aguirre. "Cambios nictemerales de variables físicas y químicas en la Ciénaga de Paticos, complejo cenagoso de Ayapel, Colombia". *Rev. Biol. Trop.* Vol. 57. 2009. pp. 635-646.
22. E. Hernández, N. Aguirre, J. Palacio, J. Ramírez. "Variación espacio-temporal de la asociación fitoplanctónica en diferentes momentos del pulso hidrológico en la ciénaga de Ayapel (Córdoba), Colombia." *Actual. Biol.* Vol. 30. 2008. pp. 67-81.
23. D. Chalarca, R. Mejía, N. Aguirre. "Aproximación a la determinación del impacto de los vertimientos de las aguas residuales domésticas del municipio de Ayapel, sobre la calidad del agua de la ciénaga". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Vol. 40. 2007. pp. 41-58.
24. L. Hylander, M. Meili. "500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions". *Sci. Total. Environ.* Vol. 304. 2003. pp. 13-27.
25. L. Bethell. *The Cambridge history of Latin America*. "Vol II: Colonial Latin America". 1ª. ed. Ed. Cambridge University press. Cambridge.1984. pp. 932.
26. J. Nriagu. "Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas". *Sci. Total. Environ.* Vol. 149. 1994. pp. 167-181.
27. M. Veiga, P. Maxson, L. Hylander. "Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining". *J. Clean. Prod.* Vol 14. 2006. pp. 436-447.
28. F. Iskander, H. Vega, E. Manzanares. "Determination of mercury and other elements in La Zacatecana Dam sediment in Mexico." *Sci. Total. Environ.* Vol. 148. 1994. pp. 45-48.
29. R. Villas. "The mercury problem in the Amazon due to gold extraction". *J. Geochem. Explor.* Vol. 58. 1997. pp. 217-222.
30. L. de Lacerda. "Amazon mercury emissions". *Nat.* Vol. 374. 1995. pp. 20-21.
31. N. Belzile, L. Chun, C. Yu, W. Mohui. "The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments". *Sci. Total. Environ.* Vol. 405. 2008. pp. 226-238.
32. J. Olivero, B. Restrepo. "Niveles de mercurio en muestras ambientales y de cabello en habitantes del sur de Sucre". *El lado gris de la minería del oro: la contaminación con mercurio en el norte de Colombia*. 1ª. ed. Ed. Sección Publicaciones Universidad de Cartagena. Cartagena, Colombia. 2002. pp. 123.
33. C. Restrepo, M. Toro, N. Aguirre. "Aproximación a la dinámica del transporte del nitrógeno y del fósforo en la ciénaga de Ayapel". *Av. Recur. Hidraul.* Vol. 13. 2006. pp. 7-22.
34. C. Gagnon, E. Pelletier, A. Mucci. "Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments". *Mar. Chem.* Vol. 59. 1997. pp. 159-176.
35. J. Olivero, B. Solano. "Mercury in Environmental Samples From a Waterbody Contaminated by Gold Mining in Colombia, South America". *Sci. Total. Environ.* Vol. 217. 1998. pp. 83-89.
36. S. Libes. *Introduction to marine biogeochemistry*. "Types of trace element distributions". 2ª. ed. Ed. Elsevier. London, England. 2009. pp. 909.
37. F. Albarède. *Geochemistry an introduction*. "Mass conservation and elemental fractionation". 2ª. ed. Ed. Cambridge University Press. Cambridge. 2009. pp. 342.