

NIVELES DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO PUYANGO, ECUADOR

Abrahan MORA*, Diana JUMBO-FLORES, Max GONZÁLEZ-MERIZALDE y Santos Amable BERMEO-FLORES

Universidad Nacional de Loja. Avenida Pío Jaramillo Alvarado, La Argelia, Provincia de Loja, Ecuador, C.P. 110113

*Autor para correspondencia: abrahammora@hotmail.com

(Recibido julio 2015; aceptado febrero 2016)

Palabras clave: minería, mercurio, Sudamérica, contaminación

RESUMEN

En este estudio se determinaron las concentraciones de Al, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn en muestras de sedimentos de fondo del río Puyango y de algunos de sus tributarios con el objeto de conocer los factores de enriquecimiento de estos elementos en los sedimentos. Las muestras de sedimento fueron sometidas a digestión ácida utilizando el método EPA 3050B, para luego ser analizadas por espectrofotometría de absorción atómica. Las muestras para el análisis de Hg total fueron digeridas con una mezcla de HNO₃, HCl y KMNO₄ y determinadas con la técnica de arrastre de vapor frío. Las mayores concentraciones de metales pesados fueron encontradas en los sedimentos colectados en el sector localizado después de la confluencia entre los ríos Calera y Amarillo. Los altos niveles de metales pesados y las bajas concentraciones de Al en los sedimentos de este sector indican que estos últimos están compuestos principalmente de mineral polimetálico, el cual ha sido descargado por las plantas procesadoras de mineral después del proceso de extracción de oro. Los sedimentos de las secciones media y baja del río Puyango se encuentran severamente contaminados con los elementos Hg, Cu, Pb, Zn y Mn, así como moderadamente contaminados con Co y Fe. Las altas concentraciones de Hg, Cu, Pb, Zn, Mn y Fe en los sedimentos de estos ríos pueden tener un efecto adverso para la biota acuática, de acuerdo con los criterios establecidos en normas internacionales.

Key words: mining, mercury, South America, contamination

ABSTRACT

In this study the concentrations of Al, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn were determined in bottom sediment samples of the Puyango River and its tributaries with the goal to know the enrichment factors of these elements in the sediments. Bulk sediment samples were digested using the EPA method 3050B and then analyzed by atomic absorption spectrometry. The samples for Hg determinations were digested with a mixture of HNO₃, HCl y KMNO₄ and then analyzed by the cold-vapor generation technique. The highest concentrations of heavy metals in sediments were found in the sector located after the Calera-Amarillo rivers confluence. The high levels of heavy metals and the low concentrations of Al in the bottom sediments of this sector indicate

that these riverine sediments are mainly composed by polymetallic mineral, which has been discharged from the ore processing plants after the gold extraction process. Sediments from the middle and lower Puyango River showed a severe contamination for Hg, Cu, Pb, Zn and Mn, and a moderate contamination for Co and Fe. The high concentrations of Hg, Cu, Pb, Zn, Mn and Fe in the sediments of these rivers can have adverse effects on aquatic biota, according to international guidelines.

INTRODUCCIÓN

La cuenca del río Puyango abarca una superficie de unos 4400 km² y se encuentra localizada al suroeste de Ecuador, cerca de la zona fronteriza entre el norte de Perú y el sur de Ecuador. En la zona alta de la cuenca se encuentra la región de Portovelo-Zaruma, en la cual se han llevado a cabo actividades mineras para la extracción de oro y plata desde el periodo precolonial. En esta zona existen más de 110 plantas procesadoras de mineral proveniente de unas 400 minas (plantas de beneficio), las cuales se encuentran localizadas a orillas de los principales tributarios del río Puyango (Guimaraes *et al.* 2011). Para la extracción de oro del mineral, las plantas de beneficio utilizan un proceso combinado de amalgamación con Hg y lixiviación con cianuro, lo que permite una mayor recuperación y beneficio económico. El proceso de molienda del mineral sulfuroso rico en metales pesados y su posterior lavado produce lixiviados mineros con un alto contenido de metales potencialmente tóxicos, los cuales se encuentran tanto en la fracción disuelta como en la fracción particulada. Debido al inadecuado manejo de estos lixiviados mineros, la mayoría de ellos llegan a los principales tributarios del río Puyango (ríos Calera y Amarillo), incorporando a ellos, grandes cantidades de cianuro, Hg y metales pesados (Tarras-Wahlberg 2002, Betancourt *et al.* 2005).

Hasta ahora, existen diversos trabajos que han analizado el contenido de algunos elementos como el Zn, Pb, Cd, Cu, As y Hg en agua, sedimentos suspendidos, sedimentos de fondo y biota en los ríos de la cuenca del Puyango (Tarras-Wahlberg *et al.* 2000, 2001). De manera similar, estudios más recientes han determinado la concentración de Pb, Mn, As y Hg en agua, sedimentos suspendidos y sedimentos de fondo de estos ríos, haciendo énfasis en las implicaciones que este tipo de contaminación tiene sobre las poblaciones humanas que viven aguas abajo de las zonas mineras (Betancourt *et al.* 2005, García *et al.* 2012). Aunque estos estudios exponen el alto contenido de los elementos mencionados en diferentes matrices ambientales, no hacen referencia al contenido de otros elementos

como el Ni, Co y Fe, los cuales también pueden estar enriquecidos en los sedimentos. Además, tampoco determinan la magnitud del enriquecimiento de metales pesados en los sedimentos de los ríos de la cuenca. Por consiguiente, el objetivo de este trabajo fue analizar la concentración de ciertos elementos (Al, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn) en sedimentos de algunos sectores de la cuenca del río Puyango y determinar el factor de enriquecimiento que presentan los metales pesados en esos sedimentos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Zona de estudio

El río Puyango posee un caudal promedio anual de unos 88 m³/s antes de alcanzar la quebrada Cazaderos, en la frontera Perú-Ecuador. De allí en adelante, el canal principal del río es territorio completamente peruano y se denomina río Tumbes. Hacia sus cabeceras, el río Puyango recibe a sus tres principales tributarios (ríos Calera, Amarillo y Pindo), los cuales poseen un caudal promedio anual de 9 m³/s, 15 m³/s y 24 m³/s, respectivamente (Tarras-Wahlberg *et al.* 2001). Las plantas de procesamiento del mineral aurífero o plantas de beneficio se encuentran ubicadas en las poblaciones de Portovelo y Zaruma, principalmente hacia las orillas de los ríos Calera y Amarillo. No obstante, después de la confluencia entre los ríos Calera y Amarillo y antes de la confluencia con el río Pindo, existen algunas lagunas de lixiviados y plantas de beneficio (**Fig. 1**). Esta zona se encuentra ubicada en la Provincia de El Oro, en las colinas y laderas occidentales de la cordillera de los Andes, al sur de Ecuador. El régimen hidrológico del río Puyango y sus tributarios se encuentra determinado por una temporada seca y una temporada lluviosa. Durante la época seca, la cual se extiende desde finales de mayo hasta principios de enero, el río Puyango posee bajos valores de caudal (caudal mínimo promedio de 21 m³/s), mientras que durante la época de lluvias (desde finales de enero hasta principios de mayo), el caudal del río aumenta considerablemente, alcanzando un valor máximo promedio de 230 m³/s (Tarras-Wahlberg y Lane 2003). Asimismo, los ríos

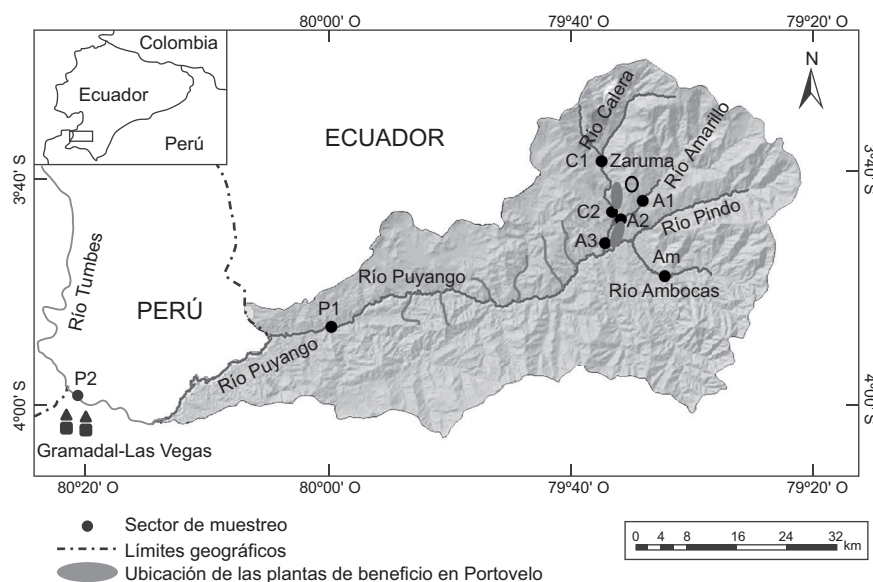


Fig. 1. Ubicación de los sectores de muestreo de sedimentos en la cuenca del río Puyango, Ecuador

Calera, Amarillo y Pindo presentan un régimen hidrológico determinado por la estacionalidad de las precipitaciones, con valores mínimos promedios de $2.1 \text{ m}^3/\text{s}$, $3.5 \text{ m}^3/\text{s}$ y $6.4 \text{ m}^3/\text{s}$, respectivamente, durante la sequía y valores máximos promedios de $20 \text{ m}^3/\text{s}$, $33 \text{ m}^3/\text{s}$ y $56 \text{ m}^3/\text{s}$, respectivamente, durante el periodo lluvioso (Tarras-Walshberg y Lane 2003). Debido a las variaciones de altitud y topografía, el clima a lo largo de la cuenca del Puyango es muy variado. En la zona de Zaruma-Portovelo, la vegetación es bosque húmedo templado y la temperatura oscila entre los 14 y los $22 \text{ }^\circ\text{C}$, con una precipitación media anual de 1500 mm (Gobierno Provincial Autónomo de El Oro 2014). No obstante, los valores de temperatura aumentan y las precipitaciones disminuyen hacia las zonas bajas de la cuenca. En la parte baja, se encuentran los bosques secos de la provincia de Loja, zona que presenta un clima tropical semiárido, con una temperatura y una precipitación media anual de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ y 500 mm , respectivamente.

Colecta de muestras de sedimento

Se colectaron muestras de sedimento en 8 sectores distribuidos a lo largo de la cuenca de río Puyango. En el río Calera se tomaron muestras de sedimento en 2 sectores (antes y después de las plantas de beneficio), mientras que el río Amarillo fue muestreado en 3 diferentes sectores (uno localizado antes de las plantas de beneficio, otro después de las plantas de beneficio y el último después de la confluencia entre los ríos Calera y Amarillo). El río Ambocas, uno de los

principales tributarios del río Pindo, fue muestreado en un solo sector, mientras que en el río Puyango se tomaron muestras hacia las cercanías de la población de Puyango (cuenca media) y en la zona baja de la cuenca, localizada en los bosques secos de la provincia de Loja (sector Gramadal-Las Vegas). En cada sector, se colectaron tres muestras de sedimento mediante una pala de polietileno previamente lavada con agua desionizada. El muestreo se realizó durante la finalización del periodo seco (enero 2015), aprovechando el bajo nivel que presentan los ríos durante esta temporada. Durante esta época del año, el material polimetálico molido aportado por las plantas de beneficio, el cual es rico en metales pesados, tiende a sedimentar debido a la baja velocidad de las aguas. Sin embargo, durante la época lluviosa este material se re-suspende y es arrastrado hacia la sección más baja de la cuenca como resultado del incremento en la corriente de las aguas (Betancourt *et al.* 2005), haciendo que disminuyan las concentraciones de metales pesados en el sedimento de fondo (Tarras-Wahlberg *et al.* 2001). Por consiguiente, el análisis de las muestras de sedimento colectadas durante la época seca proporciona una mayor información del impacto producido por la minería sobre este sistema hídrico. Las muestras de sedimento se almacenaron individualmente en bolsas de plástico y se colocaron en hieleras para su posterior traslado. El **cuadro 1** muestra la codificación y las coordenadas geográficas de los sectores de muestreo, mientras que la **figura 1** muestra la ubicación de cada uno de estos sectores en la cuenca del río Puyango.

CUADRO I. CODIFICACIÓN, ALTITUD Y LOCALIZACIÓN DE LOS SECTORES DE MUESTREO DE SEDIMENTOS EN LOS RÍOS AMBOCAS, CALERA, AMARILLO Y PUYANGO

Río	Identificador del Sector	Altitud (msnm)	Latitud	Longitud
Ambocas	Am	649	3°47'10.1"S	79°35'12.1"O
Amarillo	A1	669	3°42'40.6"S	79°36'21.8"O
Amarillo	A2	608	3°43'41.4"S	79°38'02.6"O
Amarillo	A3	548	3°46'02.9"S	79°38'49.7"O
Calera	C1	805	3°38'50.2"S	79°39'00.6"O
Calera	C2	611	3°43'20.8"S	79°38'01.0"O
Puyango	P1	299	3°52'29.7"S	80°02'58.0"O
Puyango	P2	154	3°59'07.2"S	80°21'37.1"O

Tratamiento y análisis de muestras

En el laboratorio, las muestras de sedimentos fueron colocadas en platos de polietileno y secadas a 40 °C en una estufa. Posteriormente, estas muestras se disgregaron con un mortero de porcelana y se tomó una nueva muestra representativa por el método del cuarteo. Los metales pesados que son lixiviados por actividades industriales y mineras suelen acumularse tanto en los limos como en las arcillas (tamaño de grano < 63 µm) que se encuentran presentes en los sedimentos de los sistemas ribereños y marino-costeros, por lo cual es conveniente realizar un tamizado de la muestra de sedimento para la posterior determinación de metales en esta fracción fina. Sin embargo, debido a que el sedimento del río Puyango se encuentra constituido principalmente por el mineral polimetálico que es procesado en la zona alta de la cuenca (Betancourt *et al.* 2005), los metales pesados pueden encontrarse tanto en la fracción fina como en la fracción gruesa, motivo por el cual las muestras colectadas no fueron previamente tamizadas.

Se empleó el método EPA 3050B (HNO₃ + HCl + H₂O₂; EPA 1996) para la digestión y posterior determinación de los elementos ambientalmente disponibles en los sedimentos colectados. Este método consiste en una fuerte digestión ácida que produce una disolución selectiva de elementos intercambiables, oxihidróxidos de Fe-Mn, carbonatos y elementos enlazados tanto a la materia orgánica como a estructuras minerales (Kaasalainen y Yli-Halla 2003). Este procedimiento consistió en tomar 1 g de cada muestra de sedimento y someterlo a digestión con reflujo usando 10 mL de solución de HNO₃ (1:1) a 95 °C por 10 min, evitando la ebullición para impedir la pérdida de ciertos elementos como el Pb. Posteriormente, se agregaron 5 mL de HNO₃ concentrado (65 %) a cada muestra y se calentó nuevamente por

30 min con reflujo. A continuación, se evaporaron las muestras sin ebullición por 2 h hasta obtener 5 mL de solución. Después de enfriar y agregar 2 mL de agua desionizada y 3 mL de H₂O₂ (30 %), las muestras fueron calentadas a 95 °C por 2 h, lo que permitió la evaporación hasta obtener 5 mL de solución. Como último paso, se agregaron 10 mL de HCl concentrado a cada muestra y después se calentaron a 95 °C por 15 min. Una vez ambientadas, las muestras fueron filtradas a través de membranas Whatman 41 para evitar la presencia de pequeñas partículas que pudieran tapar el nebulizador del equipo de absorción atómica durante los análisis. Los filtrados fueron aforados a 100 mL y colocados en envases de polietileno previamente lavados con ácido nítrico y agua desionizada. Dichos extractos fueron almacenados a 4 °C para la posterior determinación de metales pesados. Este mismo procedimiento de digestión se utilizó para preparar los blancos y los patrones usados para realizar el control de calidad de los análisis. Las determinaciones de los metales en los extractos se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica con un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo AA-6800 y lámpara de deuterio para la corrección de la absorbancia no atómica. Para la preparación de los patrones utilizados en las curvas de calibración se emplearon estándares certificados de 1000 mg/L marca Accustandard. Los elementos Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn fueron analizados por la llama de aire-acetileno, mientras que el Al fue medido a través de la llama de óxido nitroso-acetileno, agregando 2000 mg/L de K tanto a extractos como a patrones, para así evitar la ionización del analito.

Para la determinación de Hg en las muestras de sedimento, se tomó 0.1 g de cada muestra y se sometió a digestión con HNO₃, HCl y K₂MnO₄, de acuerdo con APHA (2012). El método consiste en la digestión del sedimento con esos tres reactivos a 95 °C en un baño de agua. Una vez frías las muestras, se agregaron 2 mL de una solución de clorhidrato de hidroxilamina (12 %) a cada una, para eliminar el exceso de permanganato. Se determinó la concentración de Hg por absorción atómica a través del método de arrastre de vapor frío con un generador de hidruros marca Shimadzu modelo HVG-1.

La precisión de los análisis (valor basado en tres muestras colectadas en cada sector de muestreo) varió entre 1 y 20 % para todos los elementos estudiados. El material de referencia de sedimentos de lago del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA-SL1) se utilizó para determinar la exactitud del procedimiento analítico. El **cuadro II** muestra los límites de detección para los elementos

CUADRO II. LÍMITES DE DETECCIÓN DE LOS ELEMENTOS DETERMINADOS Y COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS EN EL MATERIAL DE REFERENCIA DEL ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (IAEA-SL1, en inglés) CON LOS VALORES RECOMENDADOS

Elemento	Límite de detección	Valor obtenido	Valor recomendado	Diferencia relativa (%)	Intervalo de confianza 95 %
Mn (mg/kg)	3	3560 ± 54	3460	2.9	3300-3620
Zn (mg/kg)	1	193 ± 4	223	13.5	213-233
Fe (mg/kg)	8	62282 ± 160	67400	7.6	65 700-69 100
Pb (mg/kg)	10	31.5 ± 1.3	37.7	16.4	30.3-45.1
Cu (mg/kg)	4	27.1 ± 0.4	30	9.7	24-36
Ni (mg/kg)	8	37 ± 2	44.9	17.6	36.9-53.9
Co (mg/kg)	3	17.5 ± 0.3	19.8	11.6	18.3-21.3
Hg (mg/kg)	0.015	0.08 ± 0.04	0.13	37.8	0.08-0.18

analizados por espectrofotometría de absorción atómica y compara los resultados de los análisis realizados en el material de referencia con los valores recomendados por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). Aunque la diferencia relativa entre los resultados obtenidos y los valores recomendados por el OIEA no fue superior al 18 % en la mayoría de los casos, el valor presentado para el análisis de Hg mostró una diferencia relativa de un 37.8 %. Sin embargo, este valor se encuentra dentro del intervalo de confianza del 95 % estimado por el OIEA para las determinaciones de Hg en este material de referencia.

Análisis estadísticos

Se utilizó el programa Statistica 7.0 para generar los diagramas de dispersión utilizados para calcular los factores de enriquecimiento normalizados. Además, se utilizó la prueba t de Student para comparar los valores de concentración media de los elementos en las muestras de sedimentos. Las regresiones lineales y las comparaciones entre muestras fueron consideradas significativas para un valor de $p < 0.05$.

RESULTADOS

La **figura 2** muestra las concentraciones promedio y las desviaciones estándar de los elementos determinados en los sedimentos de los ríos Calera, Amarillo, Ambocas y Puyango. Los sedimentos colectados en el río Ambocas presentaron las concentraciones más bajas de los elementos estudiados, lo que indica que este río no es afectado por las actividades mineras que se desarrollan en la cuenca. Las concentraciones de los elementos determinados en los sedimentos colectados

en los ríos Amarillo y Calera en los sectores ubicados antes de las plantas de beneficio (sectores C1 y A1), presentaron valores superiores a los observados en los sedimentos del río Ambocas, posiblemente debido a la presencia de depósitos masivos de sulfuros polimetálicos, los cuales son abundantes en la parte alta de la cuenca del Puyango. Las concentraciones de los metales Mn, Zn, Cu, Pb y Hg presentaron un incremento significativo ($p < 0.05$) en los sedimentos colectados en los sectores C2 y A2 de los ríos Calera y Amarillo (después de las plantas de beneficio) en relación con los valores observados en los sectores C1 y A1. Los sedimentos del sector A3 presentaron las mayores concentraciones de Zn, Fe, Cu, Pb, Ni y Co encontradas en la cuenca durante este estudio. Hacia la sección media y baja de la cuenca, se observó una disminución significativa en la concentración de los metales Zn, Fe, Cu, Pb, Ni y Co en los sedimentos de fondo del Puyango, en comparación con las muestras colectadas en el sector A3. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en la concentración de algunos metales (Mn, Zn, Fe, Cu, Pb y Co) entre los sedimentos tomados en la sección media (sector P1) y en la sección baja (sector P2) del río Puyango.

En general, las concentraciones de los elementos estudiados en los sedimentos colectados decrecieron en el orden $Fe > Al > Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Ni > Hg$ en los sectores no impactados o poco impactados (Am, C1 y A1). Sin embargo, en los sectores ya impactados por lixiviados mineros (C2, A2, A3, P1 y P2), el Zn desplaza al Mn como elemento más abundante en los sedimentos. Inclusive, en el sector A3, las concentraciones de Zn fueron superiores a las concentraciones de Al. En los sectores C2 y A3 también se observa que las concentraciones de Pb y Cu son muy altas en los sedimentos, siendo superiores a las concentraciones de Mn.

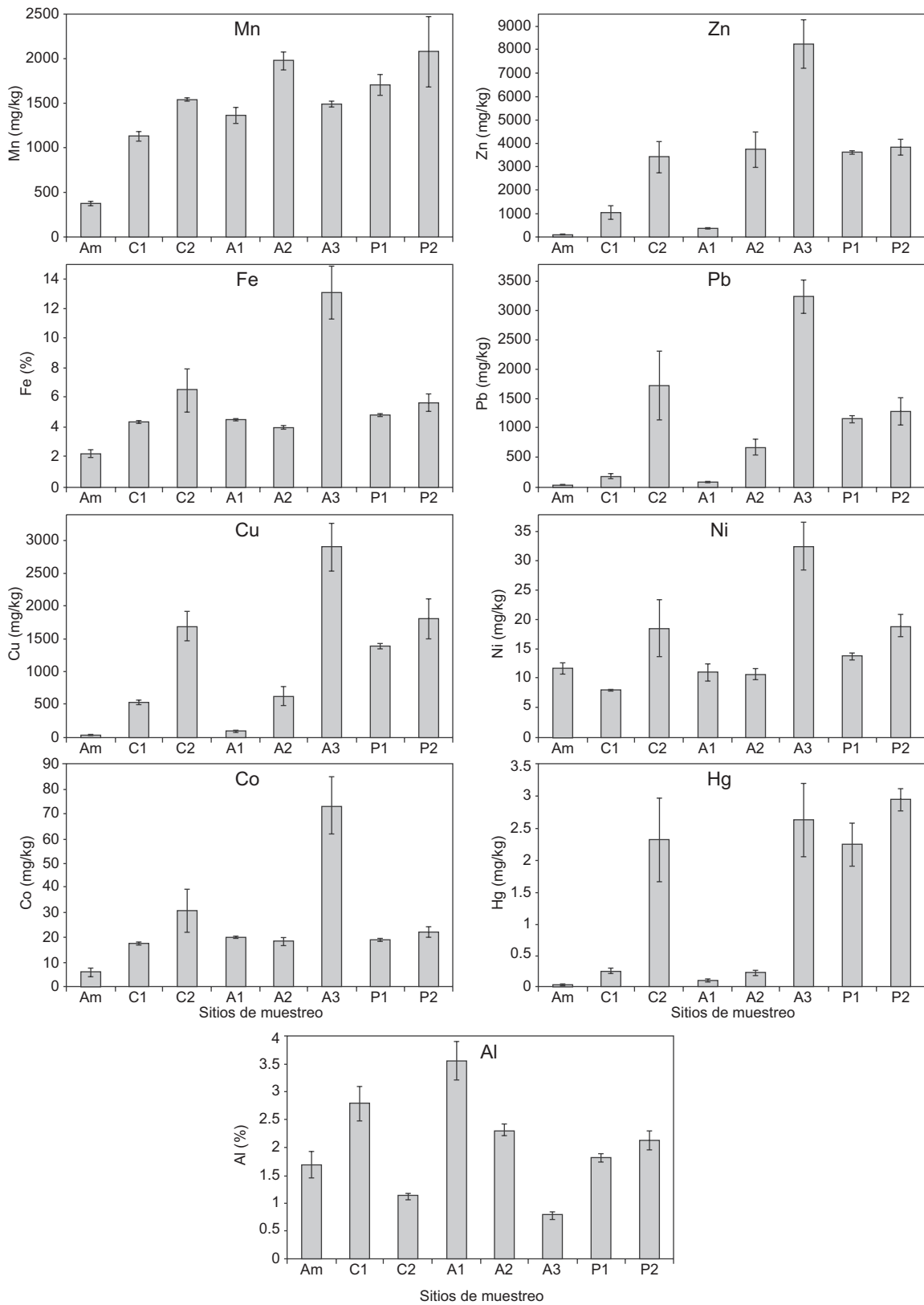


Fig. 2. Valores de concentración promedio y desviaciones estándar de los elementos determinados en los sedimentos de los ríos Amboacas, Calera, Amarillo y Puyango

DISCUSIÓN

Distribución espacial de los metales pesados en sedimentos de la cuenca del río Puyango

Como se mencionó anteriormente, existe un incremento significativo de la concentración de Mn, Zn, Pb, Cu y Hg en los sedimentos colectados en los sectores C2 y A2 en comparación con los valores observados en los sedimentos de los ríos Amarillo y Calera antes de las plantas de beneficio. Este incremento es producido por la incorporación de lixiviados mineros procedentes de las plantas procesadoras de mineral, los cuales son tratados inadecuadamente antes de ser vertidos a estos ríos. De manera similar, las altas concentraciones de Zn, Fe, Cu, Pb, Ni y Co encontradas en el sector A3 indican que existe un incremento en el flujo de efluentes procedentes de las lagunas de lixiviado y plantas de beneficio que se encuentran después de la confluencia entre los ríos Amarillo y Calera. Hacia la sección media de la cuenca (sector P1), la concentración de estos elementos disminuye considerablemente, probablemente debido a la incorporación de material particulado no contaminado aportado por el río Pindo y por los demás tributarios que discurren en esta sección. Sin embargo, la concentración de estos elementos permanece casi constante hacia la sección baja de la cuenca (sector P2), hecho que podría estar relacionado con una disminución en los valores de precipitación media anual en esta zona, que posee características propias de una región semiárida. Por consiguiente, al haber valores bajos de precipitación y escorrentía, el caudal y el flujo de material particulado no contaminado aportado por los tributarios de la sección baja de la cuenca es muy bajo, lo que induce

a que existan pocas variaciones en la concentración de metales pesados en sedimentos a lo largo del canal principal del bajo río Puyango.

El **cuadro III** compara los resultados obtenidos en este estudio con los trabajos anteriores realizados en la cuenca del Puyango y con las normas para la protección y el manejo de sedimentos acuáticos del Ministerio del Ambiente de Ontario (Persaud *et al.* 1993). Las concentraciones de Zn, Pb y Cu determinadas en este estudio en los sedimentos de fondo de los ríos Calera y Amarillo (sectores C2 y A2), fueron entre un 50 y 75 % menores a los valores medidos entre 1998 y 1999 por Tarras-Wahlberg *et al.* (2001). Sin embargo, los valores de concentración de estos elementos en los sedimentos de la sección media de la cuenca (sector P1) fueron muy parecidos a los reportados por Tarras-Wahlberg *et al.* (2001) para este mismo sector. De igual forma, los valores de Mn y Pb presentados en este estudio estuvieron dentro de los rangos de concentración reportados por García *et al.* (2012) para los sedimentos de la cuenca del Puyango.

Respecto al Hg, las concentraciones de este elemento en los sedimentos de los sectores C2, P1 y P2 fueron muy superiores a los valores reportados en estudios previos (Tarras-Wahlberg *et al.* 2001, García *et al.* 2012). En principio, esto podría ser consecuencia de un incremento en la actividad minera que se desarrolla en la región. Las cifras de producción de oro proveniente de la pequeña minería y de la minería artesanal en Ecuador han registrado un crecimiento sostenido en estos últimos años (ARCOM 2016). No obstante, estudios realizados por Mainville *et al.* (2006) han demostrado que la deforestación en las zonas andinas de Ecuador puede propiciar la lixiviación

CUADRO III. CONCENTRACIONES PROMEDIO DE LOS ELEMENTOS DETERMINADOS EN LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO PUYANGO Y COMPARACIÓN CON LOS VALORES OBTENIDOS EN OTROS ESTUDIOS Y CON LOS VALORES DEL NIVEL DE BAJO EFECTO (NBE) Y DEL NIVEL DE EFECTO SEVERO (NES) DESCRITOS EN LAS NORMAS PARA LA PROTECCIÓN Y EL MANEJO DE SEDIMENTOS ACUÁTICOS DE ONTARIO, CANADÁ

Elemento (mg/kg)	Este estudio								Tarras-Wahlberg <i>et al.</i> 2001			García <i>et al.</i> 2012	Normas de Ontario	
	Am	A1	C1	C2	A2	A3	P1	P2	C2	A2	P1	Rango	NBE	NES
Mn	374	1362	1130	1539	1977	1488	1706	2079	-	-	-	809-1490	460	1100
Zn	89.3	370	1040	3398	3716	8225	3595	3836	5100	3800	2400	-	120	820
Pb	19.1	101	172	1745	693	3272	1174	1312	3200	2400	1400	440-1090	31	250
Cu	22.3	83.8	522	1683	622	2894	1390	1807	6200	1500	2100	-	16	110
Ni	11.8	11.1	8.10	18.6	10.8	32.7	13.9	19.1	-	-	-	-	16	75
Co	5.8	20.0	17.7	30.6	18.3	73.4	19.2	22.1	-	-	-	-	-	-
Hg	0.03	0.11	0.26	2.32	0.23	2.64	2.25	2.96	0.85	0.22	0.66	0.45-0.82	0.2	2
Fe (%)	2.17	4.47	4.31	6.47	3.97	13.06	4.79	5.64	-	-	-	-	2	4
Al (%)	1.68	3.56	2.80	1.12	2.32	0.78	1.81	2.13	-	-	-	-	-	-

del Hg natural que se encuentra contenido en los suelos de la región, lo que incrementaría el flujo de Hg hacia las zonas bajas de las cuencas hidrográficas. Por consiguiente, tanto el incremento en la actividad minera artesanal como la deforestación pudieran ser responsables del aumento de Hg en los sedimentos de la sección media y baja del río Puyango.

El **cuadro III** también indica que los elementos Mn, Cu, Pb, Zn, Hg y Fe en los sedimentos de los sectores A2, C2, A3, P1 y P2 presentan concentraciones muy superiores (con excepción del Hg en A2) al nivel de bajo efecto (NBE) y al nivel de efecto severo (NES), reportados en las normas para la protección y el manejo de sedimentos acuáticos del Ministerio del Ambiente de Ontario (Persaud *et al.* 1993). Según esta norma, el NES indica que a estos niveles de concentración el sedimento es considerado altamente contaminado y puede tener un efecto adverso para los organismos bentónicos que habitan en ellos.

Aunque los sedimentos de los ríos Calera, Amarillo y Puyango muestran concentraciones de Mn, Cu, Co y Ni inferiores a las encontradas en sedimentos de zonas marino-costeras ubicadas en la Península de Baja California (México), también impactadas por la explotación minera del Cobre (Shumilin *et al.* 2011, Shumilin *et al.* 2013), las concentraciones de Pb y Zn en los sedimentos del Puyango son superiores a las de los sedimentos de esas zonas de México. Los resultados obtenidos en este estudio también indican que las concentraciones de Mn, Pb, Cu y Zn en los sedimentos del Puyango son mayores a las concentraciones de estos mismos elementos reportadas por Adánez *et al.* (2014) en los sedimentos de los ríos Odiel y Tinto (Mn 717 y 187 mg/kg, Pb 212 y 977 mg/kg, Cu 1220 y 535 mg/kg y Zn 452 y 232 mg/kg), ríos que drenan cuencas localizadas en la Faja Pirítica Ibérica (Huelva, España) y que han sido fuertemente afectados por las actividades mineras y el drenaje ácido de minas por más de 5000 años (Cánovas *et al.* 2007). De manera similar, las concentraciones de Hg total en los sedimentos después de las plantas de beneficio presentan valores muy parecidos a los encontrados en los sedimentos de ciertos ríos que han sido impactados por la minería aurífera artesanal en Ghana (valores entre 1.2 y 8.5 mg/kg), en el sureste de Senegal (valor máximo de 9.9 mg/kg) y en la región de La Mojana (valores entre 0.19 y 1,19 mg/kg), al norte de Colombia (Niane *et al.* 2014, Adjei-Kyereme *et al.* 2015, Pinedo-Hernández *et al.* 2015). Aunque el Hg que se reporta en este estudio es Hg total, es importante comentar que las cantidades de metal mercurio son mínimas en la sección alta y media de la cuenca del Puyango, debido a la toxicidad que

representa el cianuro para las bacterias metiladoras de Hg. Estudios realizados por Guimaraes *et al.* (2011) indican que el cianuro presente en las aguas del río Puyango reduce la actividad de las bacterias metiladoras y por ende la metilación de Hg.

Debido a que este estudio sólo se realizó durante la época de sequía, los valores reportados pueden ser considerados como altos, dado que durante la época de alto caudal los sedimentos superficiales ricos en metales pesados suelen resuspenderse y fluir hacia los sectores más bajos de la cuenca (río Tumbes). De manera similar, el río Puyango es muy susceptible a los cambios en las precipitaciones producidas por el evento climático El Niño. Es decir, los impactos ambientales producidos por las plantas de beneficio pueden ser aún más severos en los años de extrema sequía (La Niña), debido a la ineficiencia que posee el río para transportar los sedimentos contaminados aguas abajo durante los periodos de bajas precipitaciones (Tarras-Wahlberg y Lane 2003).

Relaciones lineales con el aluminio

La **figura 3** muestra los diagramas de dispersión en donde se presentan las concentraciones de los metales pesados determinados vs. las concentraciones de Al en cada una de las muestras de sedimento. Con el fin de visualizar el enriquecimiento de elementos en las zonas impactadas por la minería, se realizaron dos diagramas de dispersión para cada elemento en función de las concentraciones de Al. El primer diagrama (círculos negros), muestra las concentraciones de los metales determinados en los sedimentos de los sectores no impactados (Am y A1). Se excluyó al sector C1 de este análisis debido a que presentó evidencia de desarrollo de minería artesanal, a pesar de que está localizado en el río Calera aguas arriba de las plantas de beneficio, en la zona de alta montaña. En estos diagramas, las líneas discontinuas representan un intervalo de confianza de 95 % para todos los datos de concentración colectados. Cuando los valores de concentración de los metales en los sedimentos se encuentran por arriba de estas líneas, existe un enriquecimiento antrópico del elemento en los sedimentos de ese sector en particular (Marmolejo-Rodríguez *et al.* 2007). El segundo diagrama (cuadrados blancos), muestra la relación existente entre los metales determinados y las concentraciones de Al en los sectores impactados por la actividad minera.

Como se observa en la **figura 3**, la relación entre las concentraciones de los elementos determinados y las concentraciones de Al en los sectores Am y A1 varía de altamente significativa ($p < 0.001$) para el

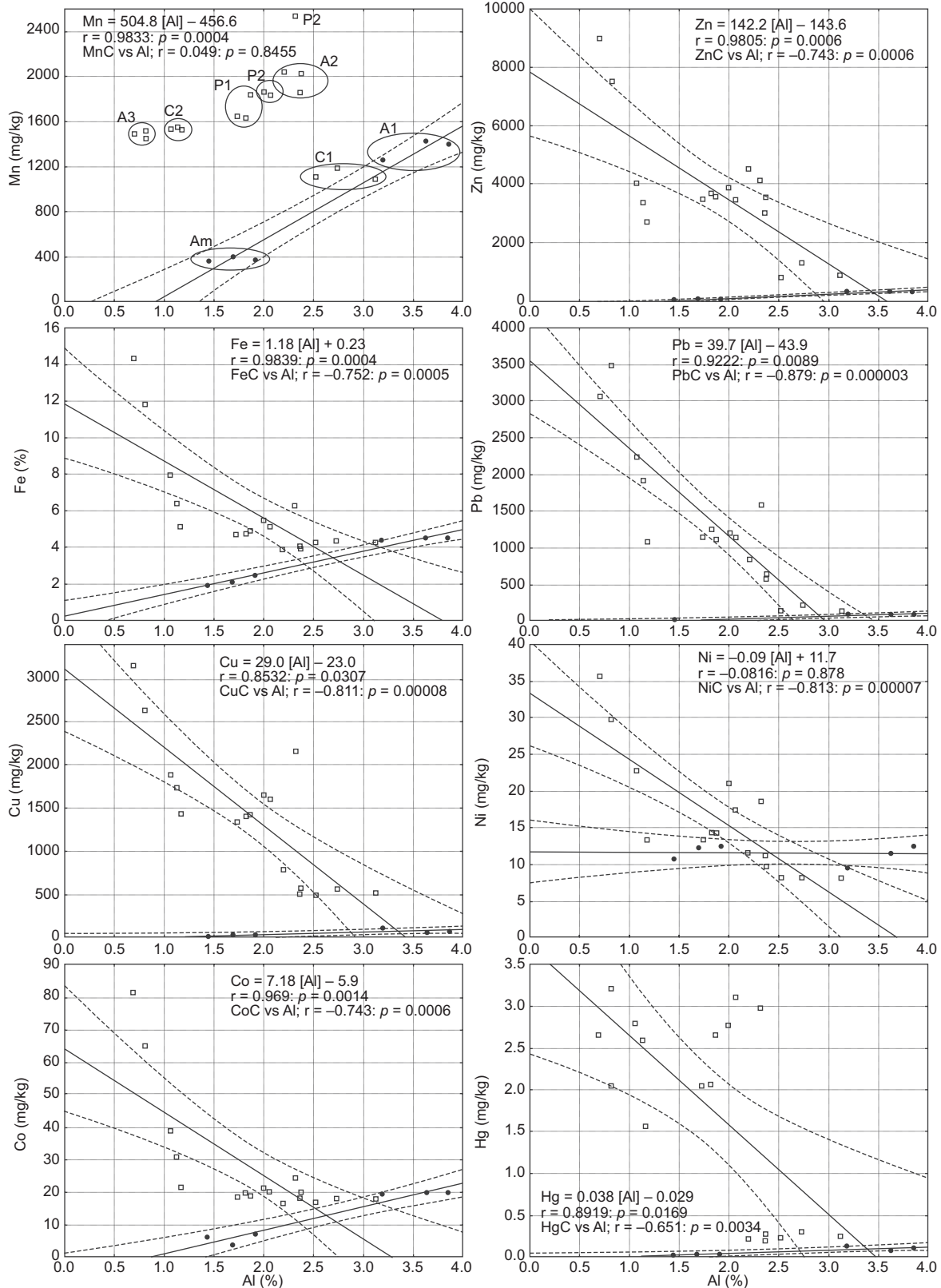


Fig. 3. Diagramas de dispersión de las concentraciones de los metales pesados determinados vs. las concentraciones de Aluminio tanto en sectores no impactados (círculos negros) como en sectores impactados (cuadros). MetalC denota la relación lineal en los sectores impactados por la minería

Mn, Zn y Fe, muy significativa ($p < 0.01$) para el Pb y el Co y significativa ($p < 0.05$) para el Cu y el Hg. Asimismo, esta figura muestra que los sedimentos de las zonas impactadas presentan un enriquecimiento en los elementos Mn, Zn, Fe, Cu, Pb, Co y Hg, debido a que las concentraciones encontradas son superiores a los niveles que debería tener ese sedimento de acuerdo con su concentración de Al. De manera similar esta figura muestra que existe una relación negativa significativa ($p < 0.001$) entre las concentraciones de Zn, Fe, Cu, Pb, Ni y Co y las concentraciones de Al en los sedimentos de los sectores impactados por la minería. Estudios realizados por Betancourt *et al.* (2005) demuestran que la cantidad de sólidos suspendidos que transportan los ríos Calera y Amarillo antes de las plantas de beneficio es muy baja (3 mg/L). Sin embargo, después de las plantas de beneficio, las concentraciones de material en suspensión se incrementan considerablemente en ambos ríos (por arriba de los 700 mg/L). El material suspendido aportado por las plantas de beneficio (el cual sedimenta aguas abajo) es rico en metales pesados. Lo anterior debido a que dicho material es el producto de la molienda del mineral polimetálico en el que se encuentra contenido el oro. Por consiguiente, la disminución de las concentraciones de Zn, Fe, Cu, Pb, Ni y Co a medida de que se incrementan las concentraciones de Al en los sedimentos se debe a que los sólidos provenientes de las procesadoras de mineral se mezclan con sedimentos no contaminados ricos en Al (arcillas), los cuales son aportados por los tributarios de las secciones alta (Pindo y Ambocas) y media de la cuenca. Este hecho se evidencia claramente en los sedimentos colectados en el sector A3, los cuales poseen muy poco contenido de Al (entre 0.70 y 0.82 %) y elevadas concentraciones de Zn, Fe, Cu, Pb, Ni y Co, lo que indica que están constituidos principalmente por el mineral molido aportado por las plantas de beneficio.

Las concentraciones de Ni no mostraron una relación significativa con las concentraciones de Al en las muestras de sedimentos de los sectores no impactados (**Fig. 3**). Esto posiblemente se debe a que el ion Ni^{2+} es fácilmente desplazado por otros elementos de los sitios de intercambio que poseen los minerales arcillosos (Imhoff y Koppe 1981). Las concentraciones de Mn no mostraron una relación negativa con el Al en los sedimentos de los sectores impactados, posiblemente debido a que las cantidades de Mn contenidas en el mineral sulfurado molido, que es aportado por las plantas de beneficio, son ligeramente superiores a las concentraciones basales de Mn que

poseen los ríos no impactados de la zona de estudio. Las concentraciones de Mn en los sedimentos de los sectores impactados son sólo cuatro veces superiores a los valores base, mientras que las concentraciones de Zn, Cu y Pb en estos mismos sedimentos fueron entre uno y dos órdenes de magnitud superiores a los valores base.

Factores de enriquecimiento normalizados (FEN)

Debido a que la composición litológica de la cuenca del río Puyango comprende depósitos masivos de sulfuros polimetálicos, los sedimentos colectados en los sectores no impactados por la minería poseen mayores concentraciones de metales pesados que las presentadas por otros sedimentos no impactados a nivel global, tales como los sedimentos de fondo del río Orinoco y sus tributarios (Mora *et al.* 2013). Por consiguiente, los niveles base de los elementos en los sedimentos impactados de esta cuenca deben ser calculados a partir de las ecuaciones obtenidas en los diagramas de dispersión realizados en los sectores no impactados (Am y A1), los cuales se muestran en la **figura 3**. Los factores de enriquecimiento normalizados (FEN), fueron calculados siguiendo el método utilizado por Marmolejo-Rodríguez *et al.* (2007), con la ecuación 1:

$$\text{FEN} = [\text{Me}]_S / [\text{Me}]_{\text{NB}} \quad (1)$$

donde $[\text{Me}]_S$ representa la concentración del metal en una muestra dada y $[\text{Me}]_{\text{NB}}$ representa la concentración del metal que tendría una muestra no contaminada de acuerdo con su concentración de Al. Los valores de $[\text{Me}]_{\text{NB}}$ se obtuvieron a partir de las relaciones lineales obtenidas en los diagramas de dispersión realizados para cada elemento (metal vs. aluminio) en los sectores no impactados (Am y A1) y que se muestran en la ecuación 2:

$$[\text{Me}]_{\text{NB}} = a[\text{Al}] + b \quad (2)$$

Debido a que no se encontró una relación lineal significativa entre las concentraciones de Ni y las de Al en los sedimentos de los sectores no impactados ($p = 0.8779$), se tomó el valor promedio de Ni de los sedimentos colectados en los sectores Am y A1 (11.47 mg/kg) como el nivel base para el Ni. Para calcular los niveles base elementales para los sedimentos de los sectores C2 y A3, se interpoló la recta en el valor "0" de la ordenada ($b = 0$), dado que la ecuación resultante indicaba valores base negativos para casi todos los elementos estudiados en los sedimentos de dichos sectores. Esto se debe principalmente a

que los sedimentos de ambos sectores se encuentran constituidos principalmente por mineral polimetálico molido, el cual posee una concentración de Al muy inferior a la que poseen los sedimentos de río.

La interpretación de los FEN fue llevada a cabo de acuerdo con la clasificación propuesta por Hakanson (1980), la cual ha sido también recientemente utilizada por Cobelo-García y Prego (2004) y por Marmolejo-Rodríguez *et al.* (2007). Esta clasificación expone que para valores de FEN < 2, la contaminación es baja o despreciable, para valores de FEN entre 2 y 3 la contaminación es moderada, mientras que valores de FEN > 3 indican la existencia de una severa contaminación con el metal en el sedimento estudiado. El **cuadro IV** muestra un FEN cercano a 1 para todos los elementos determinados en los sedimentos de los sectores Am y A1, lo que indica que el contenido de metales pesados en estos sedimentos se debe a fuentes geológicas naturales. Sin embargo, los sedimentos colectados en el sector del río Calera antes de las plantas de beneficio (sector C1) presentan una contaminación que va de moderada a severa (valores de FEN entre 2 y 9) en los elementos Zn, Cu, Pb y Hg, lo cual señala que existe un impacto provocado por la pequeña minería en esta zona de alta montaña. Los sedimentos colectados en los ríos Calera y Amarillo después de las plantas de beneficio (sectores C2 y A2) presentaron factores de enriquecimiento altos (≥ 10) para los metales Zn, Cu, Pb y Hg, lo que indica que estos sedimentos se encuentran severamente contaminados por dichos metales pesados. Los sedimentos colectados en el sector A3 presentaron altos factores de enriquecimiento para todos los elementos estudiados. Inclusive, estos factores de enriquecimiento fueron los más altos para toda la cuenca del Puyango (FEN mínimo de 2.85 para el Ni y máximo de 182 para el Cu). Lo anterior indica que la mayor parte del sedimento en este sector

se encuentra constituido por mineral polimetálico proveniente de las plantas de beneficio, el cual posee altas cantidades de Hg como consecuencia del proceso de amalgamación del oro.

Hacia la sección media y baja de la cuenca del Puyango (sectores P1 y P2), no existe una alta variabilidad en los FEN determinados en los sedimentos. En estas secciones, la contaminación por Ni resultó ser despreciable (FEN ≤ 2), mientras que el Fe presentó un ligero enriquecimiento. Los elementos más enriquecidos en estos sedimentos (FEN ≥ 10) fueron el Hg, el Cu, el Pb y el Zn, respectivamente. Incluso, los FEN determinados para el Pb fueron superiores a los encontrados en sedimentos marino-costeros (valor mínimo de 12.5 y máximo de 22.4) de la región minera de Santa Rosalía (Baja California, México), en la cual se ha desarrollado una intensa actividad minera e industrial de Cu (Shumilin *et al.* 2013). Los sedimentos de la sección baja de la cuenca resultaron estar también severamente contaminados con Mn (FEN de 3.35). Estudios realizados por Betancourt *et al.* (2015) han demostrado que existe un decrecimiento de la inteligencia en niños que habitan la sección baja de la cuenca, principalmente por la ingesta del agua del río Puyango, que posee cantidades considerables de Mn en la fase particulada. Dado que en los sectores bajos de la cuenca (sector Gramadal-Las Vegas), el clima es semiárido, las fuentes de agua son muy limitadas, lo que promueve el consumo de agua del río Puyango por parte de las comunidades rurales que habitan en esa zona (Betancourt *et al.* 2005). Dado que los sedimentos severamente contaminados con metales pesados son resuspendidos durante la época de alto caudal del río, el consumo de agua del río Puyango sin ningún tipo de tratamiento, incrementa considerablemente el riesgo de intoxicación por metales pesados en las poblaciones que utilizan esta fuente de agua para su sustento.

CUADRO IV. PROMEDIO DE LOS FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO NORMALIZADOS CALCULADOS PARA LOS SEDIMENTOS COLECTADOS EN LOS SECTORES DE ESTUDIO

Sector	Mn	Zn	Fe	Pb	Cu	Ni	Co	Hg
Am	1.01	0.99	0.98	1.09	0.87	1.03	0.98	0.93
C1	1.20	4.16	1.23	2.63	9.12	0.71	1.27	3.44
C2	3.89	32.32	4.18	62.89	70.55	1.62	5.28	73.75
A1	1.02	1.03	1.01	1.06	1.07	0.97	1.03	1.05
A2	2.79	20.29	1.34	14.70	14.27	0.94	1.71	3.87
A3	5.47	117.07	11.75	173.73	182.03	2.85	18.93	120.97
P1	3.73	31.66	2.02	42.39	47.16	1.21	2.71	56.55
P2	3.35	24.28	2.05	32.32	46.42	1.66	2.36	57.44

CONCLUSIONES

Los sedimentos de la sección media y baja del río Puyango se encuentran severamente contaminados ($FEN \geq 3$) con los elementos Hg, Cu, Pb, Mn y Zn como consecuencia de la descargas de lixiviados mineros hacia los principales tributarios del Puyango (ríos Calera y Amarillo). Estos lixiviados poseen una alta concentración de Hg y otros metales pesados, que son el resultado del proceso de molienda del mineral sulfuroso polimetálico procedente de las minas. Las relaciones negativas encontradas entre las concentraciones de metales pesados y las concentraciones de Al en los sedimentos de los sitios impactados, revelan que la mayor parte del sedimento en estos sitios se encuentra constituido por mineral polimetálico. Los sedimentos colectados en la sección baja de la cuenca no mostraron evidencia de enriquecimiento en Ni. Sin embargo, estos sedimentos también presentan una moderada contaminación con Co y Fe, los cuales son también incorporados por los lixiviados provenientes de las plantas de beneficio del mineral aurífero. Las altas concentraciones de Hg, Cu, Pb, Zn, Mn, Co y Fe encontradas en estos sedimentos pueden tener un efecto adverso para la biota y para la salud de las poblaciones humanas que residen en la sección baja de la cuenca. Lo anterior, debido a que el agua del río Puyango es utilizada para consumo como consecuencia de la poca disponibilidad de este recurso en la región.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue totalmente financiado por la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de la República del Ecuador y por la Universidad Nacional de Loja.

REFERENCIAS

- Adánez P., Llamas J.F., Locutura J. y García A. (2014). Estudio geoquímico de los sedimentos de llanura de inundación en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). *Bol. Geol. Min.* 125, 585-599.
- Adjei-Kyereme Y., Donkor A.K., Golow A.A., Yeboah P.O. y Pwamang J. (2015). Mercury concentrations in water and sediments in rivers impacted by artisanal gold mining in the Asutifi district, Ghana. *Res. J. Chem. Environ. Sci.* 3, 40-48.
- APHA (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22a ed. American Public Health Association, Washington, EUA, 1360 pp.
- ARCOM (2016). Plan nacional de desarrollo del sector minero. Agencia de Regulación y Control Minero [en línea]. <https://drive.google.com/file/d/0B9t02UvtK83SRTJJekJsdK1CeTg/view> 18/10/2016
- Betancourt O., Narváez A. y Roulet M. (2005). Small-scale gold mining in the Puyango River basin, southern Ecuador: A study of environmental impacts and human exposures. *EcoHealth* 2, 323-332. DOI: 10.1007/s10393-005-8462-4
- Betancourt O., Tapia M. y Méndez I. (2015). Decline of general intelligence in children exposed to Manganese from mining contamination in Puyango River basin, southern Ecuador. *EcoHealth* 12, 453-460. DOI: 10.1007/s10393-015-1027-2
- Cánovas C.R., Ollas M., Nieto J.M., Sarmiento A.M. y Cerón J.C. (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Sci. Total Environ.* 373, 363-382. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.022
- Cobelo-García A. y Prego R. (2004). Influence of point sources on trace metal contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: The Ferrol Ria (NW Spain). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 60, 695-703. DOI: 10.1016/j.ecss.2004.03.008
- EPA (1996). Acid digestion of sediments, sludges and soils. Method 3050B. Environmental Protection Agency [en línea]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf> 14/01/2016
- García M.E., Betancourt O., Cueva E. y Gimaraes J.R.D. (2012). Mining and seasonal variation of the metals concentration in the Puyango River basin-Ecuador. *J. Environ. Protect.* 3, 1542-1550. DOI: 10.4236/jep.2012.311170
- Gobierno Provincial Autónomo de El Oro (2014). Plan de desarrollo y ordenamiento territorial de la Provincia de El Oro, 2014-2025, 479 pp [en línea]. http://www.eloro.gob.ec/wp-content/uploads/2013/12/PDOT_2014.pdf 14/01/2016
- Guimaraes J.R.D., Betancourt O., Rodrigues M., Barriga R., Cueva E. y Betancourt S. (2011). Long-range effect of cyanide on mercury methylation in a gold mining area in southern Ecuador. *Sci. Total Environ.* 409, 5026-5033. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.021
- Hakanson L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975-1001. DOI: 10.1016/0043-1354(80)90143-8
- Imhoff K.R. y Koppe P. (1981). The fate of heavy metals in the Ruhr system and their influence on drinking water quality. *Water Sci. Technol.* 13, 211-225.

- Kaasalainen M. y Yli-Halla M. (2003). Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environ. Pollut.* 126, 225-233.
DOI: 10.1016/S0269-7491(03)00191-X
- Marmolejo-Rodríguez A., Prego R., Meyer-Willerer A., Shumilin E. y Cobelo-García A. (2007). Total and labile metals in surface sediments of the tropical river-estuary system of Marabasco (Pacific coast of Mexico): Influence of an iron mine. *Mar. Pollut. Bull.* 55, 459-468.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.09.008
- Mainville N., Webb J., Lucotte M., Davidson R., Betancourt O., Cueva E. y Mergler D. (2006). Decrease of soil fertility and release of mercury following deforestation in the Andean Amazon, Napo River Valley, Ecuador. *Sci. Total Environ.* 368, 88-98.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.064
- Mora A., Alfonso J.A., Baquero J.C., Handt H. y Vásquez Y. (2013) Elementos mayoritarios, minoritarios y traza en muestras de sedimentos del medio y bajo río Orinoco, Venezuela. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29, 165-178.
- Niane B., Moritz R., Guédron S., Ngom P.M., Pfeifer H.R., Mall I. y 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.
DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.03.028
- Persaud D., Jaagumagi R. y Hayton A. (1993). Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Ontario Ministry of the Environment. Ottawa, Canadá, 23 pp.
- Pinedo-Hernández J., Marrugo-Negrete J. y Díez S. (2015). Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere* 119, 1289-1295.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.044
- Shumilin E., Gordeev V., Rodríguez G., Demina L. y Choumiline K. (2011). Assessment of geochemical mobility of metals in surface sediments of the Santa Rosalia mining region, western gulf of California. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 8-25.
DOI: 10.1007/s00244-010-9532-3
- Shumilin E., Jiménez A.R. y López-López S. (2013). Anthropogenic contamination of metals in sediments of the Santa Rosalia Harbor, Baja California peninsula. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90, 333-337.
DOI: 10.1007/s00128-012-0923-1
- Tarras-Wahlberg N.H. (2002). Environmental management of small-scale and artisanal mining: The Portovelo-Zaruma goldmining area, southern Ecuador. *J. Environ. Manage.* 65, 165-179.
DOI: 10.1006/jema.2002.0542
- Tarras-Wahlberg N.H. y Lane S.N. (2003). Suspended sediment yield and metal contamination in a river catchment affected by El Niño events and gold mining activities: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Hydrol. Process.* 17, 3101-3123.
DOI: 10.1002/hyp.1297
- Tarras-Wahlberg N.H., Flachier A., Fredriksson G., Lane S., Lundberg B. y Sangfors O. (2000). Environmental impact of small-scale and artisanal gold mining in southern Ecuador: Implications for the setting of environmental standards and for the management of small-scale mining operations. *Ambio* 29, 484-491.
DOI: 10.1579/0044-7447-29.8.484
- Tarras-Wahlberg N.H., Flachier A., Lane S.N. y Sangfors O. (2001). Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci. Total Environ.* 278, 239-261.
DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00655-6