

UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y AGUA
CARRERA EN GEOCIENCIAS

**DETERMINACIÓN DEL RIESGO ECOLÓGICO POR METALES
PESADOS EN EL RÍO HUAMBUNO, PARROQUIA AHUANO,
NAPO-ECUADOR**

Proyecto de investigación previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN GEOCIENCIAS

AUTOR: JOSUÉ GERONIMO PONCE RAMÍREZ

TUTOR: PhD. OSWALDO GUZMAN

Napo, Ecuador

2023

DECLARACIÓN DE DERECHO DE AUTOR, AUTENTICIDAD Y RESPONSABILIDAD

Yo, JOSUÉ GERONIMO PONCE RAMÍREZ, con documento de identidad N°1104788482, declaro que los resultados Obtenidos en la investigación que presento en este documento final, previo a la obtención del título de Ingeniería en Geociencias, son absolutamente inéditos, originales, auténticos y personales. En virtud de lo cual, el contenido, criterios, opiniones, resultados, análisis, interpretaciones, conclusiones, recomendaciones y todos los demás aspectos vertidos en la presente investigación son de mi autoría y de mi absoluta responsabilidad.

Tena, 1 de Agosto de 2023



Josué Geronimo Ponce Ramírez

1104788482

AUTORIZACION DE PUBLICACION EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Yo, JOSUÉ GERONIMO PONCE RAMÍREZ, con documento de identidad N° 1104788482, en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación: DETERMINACIÓN DEL RIESGO ECOLÓGICO POR METALES PESADOS EN EL RÍO HUAMBUNO, PARROQUIAN AHUANO, NAPO-ECUADOR de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN, reconozco a favor de la Universidad Regional Amazónica Ikiam una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos. Así mismo autorizo a la Universidad Regional Amazónica Ikiam para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el Repositorio Institucional de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación superior.

Tena, 1 de Agosto de 2023



Josué Geronimo Ponce Ramírez

1104788482

CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación: "Determinación de riesgo ecológico por metales pesados en el río Huambuno, parroquia Ahuano, Napo-Ecuador" en la modalidad de artículo, fue realizado por Josué Geronimo Ponce Ramírez, bajo mi dirección.

El mismo ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad Regional Amazónica Ikiam, para su entrega y defensa.

Tena, 1 de Agosto de 2023



Oswaldo José Guzman Gutierrez

C.I: 1759458613

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de titulación final, que marca mi graduación como ingeniero en geociencias, a las personas especiales que han sido parte fundamental en mi vida y han dejado una huella imborrable en mi camino.

Para mi padre (†) y hermana (†), aunque ya no están físicamente a mi lado, su influencia y amor perduran en mi corazón. Gracias por ser mi inspiración constante y por haberme enseñado el valor del sacrificio y el esfuerzo en la búsqueda de mis metas. Este logro es en honor a ustedes y a los valores que me inculcaron.

A mis amigos y amigas, quienes han estado a mi lado en cada paso de este camino académico, les agradezco profundamente. Han sido mi apoyo incondicional, compartiendo sacrificios y esfuerzos en la búsqueda de nuestros sueños. Su amistad ha sido un motor que me ha impulsado a seguir adelante y ha hecho posible que hoy esté alcanzando este objetivo. Gracias por creer en mí y por caminar junto a mí en este trayecto.

A todos aquellos que han sido parte de mi vida y han contribuido de alguna manera en mi formación académica y personal, les agradezco de corazón. Cada experiencia, cada enseñanza y cada encuentro ha dejado una marca indeleble en mi desarrollo como profesional y como ser humano.

Por último, quiero dedicar este logro a mí mismo, como recordatorio de que el sacrificio y el esfuerzo valen la pena. Este trabajo de titulación final es el resultado tangible de mi dedicación, perseverancia y pasión por las geociencias. Es un hito en mi camino, pero también es el inicio de una nueva etapa llena de desafíos y oportunidades para seguir creciendo y contribuyendo al mundo.

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a la Universidad Regional Amazónica IKIAM y a todos los trabajadores que forman parte de ella por su contribución en la formación de excelentes profesionales. Especialmente, quiero agradecer a mis maestros, quienes me han brindado conocimientos de manera adecuada, educativa e investigativa. Desde el proceso de nivelación hasta ahora, en la etapa de titulación, han sido fundamentales en mi desarrollo académico. Agradezco especialmente a aquellos profesores que creyeron en mí, brindándome confianza y ayudándome a fortalecer mis capacidades para alcanzar metas aún más grandes.

A mi madre, quiero expresarle mi más profundo agradecimiento por su amor incondicional. Ella me ha llenado de amor, responsabilidad, y rectitud, además de inculcarme valores fundamentales y un buen corazón para vivir en comunidad con los demás. Su apoyo económico ha sido fundamental para hacer realidad este objetivo de vida, por lo que estoy enormemente agradecido.

También quiero expresar mi gratitud a mis amigos y amigas que han confiado en mí desde el principio. Recuerdo nuestras conversaciones y es gratificante ver cómo todos estamos logrando nuestros objetivos. A aquellos amigos y amigas que estuvieron a mi lado en los momentos difíciles, les digo que solo confío en quienes demuestran estar hasta en las malas y gracias por estar ahí.

No puedo dejar de agradecer a aquellas personas que han querido verme fracasar. Cada vez que intentan desalentarme, me dan una razón más para seguir adelante con valentía y determinación hacia mis metas establecidas.

Por último, quiero expresar mi gratitud a Dios, quien ha permitido que todas estas personas formen parte de mi vida y me hayan ayudado en mi camino.

¡Gracias a todos!

TABLA DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE DERECHO DE AUTOR, AUTENTICIDAD Y RESPONSABILIDAD.....	i
AUTORIZACION DE PUBLICACION EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL.....	ii
CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
TABLA DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Minería de oro aluvial.....	1
1.2. Historia y políticas de la minería en la amazonia.....	1
1.3. Metales pesados.....	2
1.4. Parroquia Ahuano – Río Huambuno.....	3
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	5
2.1. Lugar de estudio.....	5
2.2. Evaluación de concentración de metales pesados.....	6
2.2.1 Toma de muestras.....	6
2.2.2 Análisis de laboratorio.....	7
2.3. Evaluación de riesgo ecológico.....	8
2.3.1 Límites regularizados por la norma internacional canadiense.....	8
2.3.2 Índice de Geo acumulación.....	9
2.3.3 Método Lars Hakanson.....	10
3. RESULTADOS.....	10
3.1. Resultados de conductividad-pH.....	11

3.2.	Resultados de espectrómetro S1 TITAN.....	12
3.3.	Resultados de geo acumulación.....	14
4.	DISCUSIÓN.....	16
4.1.	Conductividad-pH.....	16
4.2.	Concentración de metales pesados.....	18
4.3.	Geoacumulación.....	23
4.4.	Riesgo Ecológico en el río Huambuno.....	12
4.5.	Meteorización del material sedimentario.....	27
5.	CONCLUSIONES.....	28

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Elementos junto a su valor permisible en ppm o mg/kg y ug/kg Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.....	8
Tabla 2. Clasificación del índice de geoacumulación para entender el grado de contaminación.....	9
Tabla 3. Valores propuestos por Hakanson, para obtener el riesgo ecológico.....	10
Tabla 4. Resultados de conductividad-pH en el río Huambuno.....	11
Tabla 5. Resultados de los elementos mayoritarios a través del método fluorescencia de rayos x, usando el espectrómetro S1 TITAN.....	12
Tabla 6. Resultados en partes por millón (ppm) de los elementos traza seleccionados para el riesgo ecológico propuesto por Lars Hakanson empleando el método de fluorescencia de rayos x, utilizando el espectrómetro S1 TITAN.....	13
Tabla 7. Resultados de índice de geo acumulación (<i>Igeo</i>) sobre las 20 muestras del río Huambuno utilizando como línea base de referencia internacional los datos proporcionados por Geochemical Earth Reference Model.....	14
Tabla 8. Resultados de índice de geo acumulación (<i>Igeo</i>) sobre 19 muestras del río Huambuno utilizando como línea base a la muestra R-HUA-003 que fue la muestra recolectada sobre una terraza del río Huambuno.....	15
Tabla 9. Resultados del RE (riesgo ecológico) sobre las 20 muestras del río Huambuno, en color verde las que tiene un RE bajo, en color rojo las que tiene riesgo alto o muy alto.....	23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de la parroquia Ahuano, Tena, Napo, Ecuador.....	4
Figura 2. Puntos de muestreo sobre el río Huambuno, Ahuano, Napo, Ecuador.....	6
Figura 3. Graficas de los elementos As, Cd sobre las 20 muestras del río Huambuno.....	21
Figura 4. Graficas de los elementos Cr, Cu sobre las 20 muestras del río Huambuno.....	22
Figura 5. Graficas de los elementos Hg, Pb sobre las 20 muestras del río Huambuno.....	23
Figura 6. Graficas de los elementos Zn sobre las 20 muestras del río Huambuno.....	24
Figura 7. Gráficos de torta sobre las 20 muestras compuestas recogidas en el río Huambuno.....	25

RESUMEN

La contaminación por metales pesados se da alrededor del mundo entero; la minería de oro aluvial a pequeña escala es una actividad que contribuye a la presencia de metales pesados en el ambiente debido a las actividades antropogénicas que requiere esta actividad. La presente investigación tiene como objetivos principales: 1) Evidenciar si existe o no la presencia de metales pesados sobre el río Huambuno y 2) Cuantificar el riesgo ecológico por metales pesados que existe sobre el río Huambuno. El método en el que se analiza las muestras es a través de la espectrometría de fluorescencia de rayos X. Son un total de 20 muestras, se determina que 53% de todas las muestras presentes superan los límites permitidos por la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL. Luego de usar el límite internacional CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL, dos líneas de referencia para calcular el índice de geoacumulación Igeo y el método propuesto por Hakanson para determinar un riesgo ecológico se determina la presencia de metales pesados sobre el río Huambuno.

Palabras clave: Riesgo ecológico, metales pesados, XRF o fluorescencia de rayos x, amazonia, oro aluvial.

ABSTRACT

Heavy metal pollution occurs worldwide, and small-scale alluvial gold mining is an activity that contributes to the presence of heavy metals in the environment due to its anthropogenic activities. The main objectives of this research are: 1) To determine the presence or absence of heavy metals in the Huambuno River, and 2) To quantify the ecological risk posed by heavy metals in the Huambuno River. The samples are analyzed using X-ray fluorescence spectrometry. A total of 20 samples were collected, and it was found that 53% of all samples exceeded the limits set by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CMME). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL. Using the CMME limits, two reference lines were used to calculate the geoaccumulation index (Igeo) and the method proposed by Hakanson to determine ecological risk, confirming the presence of heavy metals in the Huambuno River.

Keywords: Ecological risk, heavy metals, XRF (X-ray fluorescence), Amazonia, alluvial gold.

INTRODUCCIÓN

1.1. Minería de oro aluvial

La extracción de oro se lleva a cabo en todo el mundo, y los países de los continentes sudamericano, asiático y africano son los que más frecuentemente se dedican a la extracción de oro aluvial informal o a pequeña escala. Se estima que entre 10 y 15 millones de personas están involucradas en esta actividad, con un porcentaje de niños y mujeres que oscila entre el 20% y el 40% [1], [2]. Además, es importante tener en cuenta que la minería de oro aluvial, que frecuentemente es a pequeña escala, es la principal fuente de contaminación de mercurio en la atmósfera mundial, lo que contribuye al cambio climático [3], [4].

La Amazonía ecuatoriana alberga la cuenca naciente del río Napo, que luego se une al río Amazonas [5]. El estudio de los cuerpos hídricos en esta región es de vital importancia, ya que sustentan la vida acuática y son responsables del transporte de sedimentos a través de las redes fluviales. Un ejemplo de esto es el transporte de sedimentos a los suelos utilizados en la agricultura, los cuales brindan servicios alimentarios a las comunidades ancestrales nacionales. Por tanto, es fundamental que los tomadores de decisiones gestionen de manera adecuada los territorios de la Amazonía ecuatoriana, basándose en estudios previos.

Recientemente, los informes difundidos en las redes sociales sobre la minería de oro aluvial en la provincia de Napo han generado alarma entre la población [6], [7]. Desafortunadamente, esta actividad minera informal y a pequeña escala está afectando gravemente las principales redes hídricas de la cuenca naciente del río Napo. La falta de personal técnico y recursos económicos en estas operaciones impide llevar a cabo una extracción minera responsable y respetuosa con el medio ambiente.

1.2. Historia y políticas de la minería en la amazonía

Ecuador ha sido un país minero desde hace mucho tiempo [8] y la búsqueda de oro por parte de los españoles llevó a la apertura de las primeras minas registradas en el país en el siglo XVI [9]. Fue la falta de apoyo político después del siglo XVII lo que hizo

que la minería declinara a favor de la industria textil y ganadera [10], [11]. Durante la época colonial, la corona española tenía la exclusividad de explotar las minas, pero en 1829, Simón Bolívar decretó que las minas eran propiedad de la república y podían ser concesionadas por la ciudadanía [10], [11]. En este sentido, la legislación minera ecuatoriana se mantuvo rudimentaria y se definió a partir de 1937, y en la década de 1970 se descubrió un gran yacimiento mineral en la Amazonía ecuatoriana [10], [11]. Para el año 1991 se promulgaron nuevas leyes ambientales para la minería, para años posteriores recibir financiamiento del Banco Mundial para el Proyecto de Desarrollo Minero y Control Ambiental [10], [11]. En 2002 se aprobó la norma ambiental para el suelo, agua y recursos bióticos, en 2015 y 2016, el gobierno hizo cambios desregulatorios a la ley de minería para incentivar la inversión extranjera, lo que llevó a un aumento en el número de concesiones mineras otorgadas, en paralelo para el 2015 se lanza oficialmente junto al Ministerio del Ambiente la actualización de los criterios para la norma de calidad de agua, aire, suelos y ruidos que rigen hasta la actualidad en Ecuador[12]. En el presente año 2023, el gobierno tiene previsto abrir nuevas concesiones en el catastro minero nacional como parte de su estrategia para diversificar la economía y reducir la dependencia del sector petrolero [13].

1.3. Metales pesados

Los metales pesados son elementos de la tabla periódica con un número atómico alto que se encuentran en forma de metal o metaloide en condiciones naturales. En bajas concentraciones de microgramos por litro (ug/L) [14]–[16], estos metales provocan daños en la salud de los seres vivos y el medio ambiente. Son frecuentemente lixiviados en la actividad minera, plantas industriales, plantas de tratamiento de residuos, productos químicos, residuos agropecuarios, piscicultura y debido a actividades antropogénicas [17]–[22].

Los problemas de salud relacionados con los metales pesados incluyen cáncer y problemas cardiovasculares causados por: cadmio, cromo y el plomo [23], [24]. El mercurio, utilizado en las amalgamas de las minerías de oro aluvial, provoca enfermedades como ataxia, temblores, parestesias, parálisis cerebral, disminución de la capacidad visual y auditiva, y alteraciones cardiovasculares, afectando especialmente a niños y adolescentes [24]–[26]. De esta manera, los metales pesados pueden considerarse elementos tóxicos para la naturaleza, ya que incluso se encuentran en la cadena alimentaria. En este sentido, el control de los lixiviados de oro

aluvial debe ser riguroso debido a los riesgos que los metales pesados representan para los seres vivos y los ecosistemas.

Es importante destacar que Ecuador forma parte del acuerdo internacional de Minamata, un convenio de las Naciones Unidas para la reducción del mercurio debido a los riesgos asociados con su uso en la minería. La protección de la vida y el medio ambiente se establece como prioridad en este acuerdo [27], lo que ha llevado a reemplazar el uso de amalgamas de mercurio por amalgamas de cianuro, métodos de flotación, procesos de lixiviación, extracción por solventes e incluso el proceso de electrólisis.

1.4. Parroquia Ahuano – Río Huambuno

La parroquia Ahuano está ubicada en la Amazonía ecuatoriana, una región caracterizada por su abundante biodiversidad y riqueza hídrica. La población de la parroquia cuenta con 6.080 habitantes, mayoritariamente de nacionalidad kichwa (comunidad ancestral), con una minoría mestiza. Las principales actividades socioculturales y socioeconómicas en esta zona son la agricultura, ganadería, silvicultura, comercio y la extracción artesanal de oro en áreas autorizadas por el estado ecuatoriano [28]. Cabe destacar que la parroquia se encuentra dentro de la Reserva de Biosfera del Sumaco y su geología se caracteriza por la presencia de depósitos aluviales [28]. Además, se encuentran las siguientes Formaciones Geológicas: Formación Tena, Formación Tiyuyacu, Formación Chalcana (caracterizadas principalmente por arcillolita roja, arcillas, limolitas, areniscas y conglomerados) y Formación Napo (caracterizada por lutitas negras, calizas negras, chert negro y arenisca calcárea) [29].

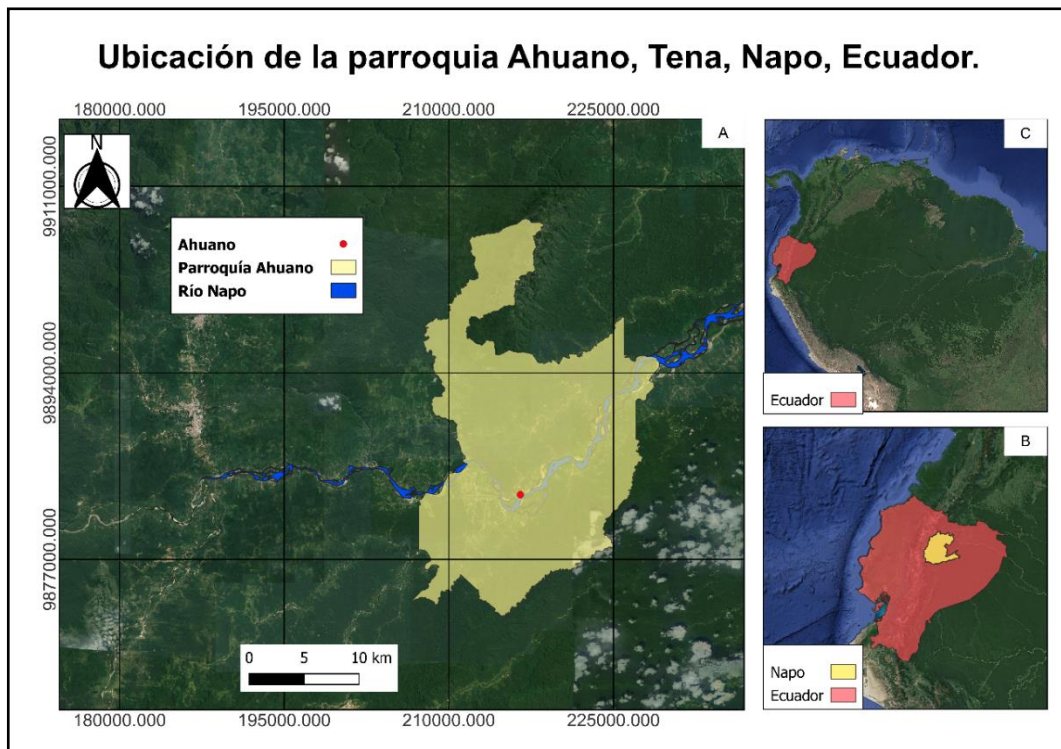


Figura 1. Ubicación de la parroquia Ahuano, Tena, Napo, Ecuador.
Realizado por: Josué Ponce, 2023

A) Se tiene un mapa con flecha norte junto a su escala, ubicando la cabecera parroquial “Ahuano” (en punto rojo), la parroquia Ahuano se encuentra en formato de polígono (con color amarillo pastel), el polígono en azul es el río Napo. B) Ubicación de la provincia Napo (amarillo), en el país Ecuador (rojo). C) Ecuador representado en la cuenca amazónica, América del Sur. El mapa base utilizado en el mapa es parte del grupo Google Satelital del año 2020, mientras que las capas de parroquia, poblados y ríos se obtuvieron del sistema nacional de información ecuatoriana [30], [31]

La extracción artesanal de oro ha sido llevada a cabo por los comuneros desde antes de 2005, con registros que indican su inicio aproximadamente en la década de los 90 [28]. En 2006, una compañía extranjera inició la explotación a pequeña escala en la parroquia, y actualmente existe un proyecto minero de interés nacional en fase de exploración inicial, cuya licencia ambiental se encuentra aún en proceso de elaboración[28]. Actualmente, existen 36 concesiones mineras legales a lo largo del río Huambuno con permisos para la minería a pequeña escala, la mayoría de las cuales están inscritas y están elaborando la documentación necesaria para la fase de exploración-explotación y los permisos ambientales según el portal geoespacial nacional [32].

En este contexto, los objetivos de esta investigación son los siguientes: (1) Evidenciar la presencia o ausencia de metales pesados en el río Huambuno, (2) Determinar si la presencia de metales pesados supera las normas internacionales establecidas por el CMME (Consejo Canadiense de Ministro del Medio Ambiente) en las Directrices de Calidad de Sedimentos para la Protección de la Vida Acuática de Agua Dulce y Marina, y (3) Cuantificar el riesgo ecológico existente en el río Huambuno. Además, se plantea la siguiente pregunta: ¿Existe una mayor concentración de metales pesados cuando hay una mayor cantidad de concesiones mineras a pequeña escala?

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Lugar de estudio

El río Huambuno, ubicado aproximadamente a 6 Km NO de la parroquia Ahuano, cantón Tena, provincia Napo, país Ecuador (Figura 2). Es uno de los primeros afluentes del río Napo, además, cuenta con una longitud de 20km que rodea a más de 4 comunidades con un total de aproximadamente 2000 ciudadanos. La principal actividad que realizan los locales para generar ingresos, es trabajar en la minería de oro aluvial artesanal, así como desempeñar funciones agrícolas-ganaderas o realizando servicios para la minería a pequeña escala.



Figura 2. Puntos de muestreo sobre el río Huambuno, Ahuano, Napo, Ecuador.
Realizado por: Josué Ponce, 2023

A) Se tiene los puntos de muestreo en punto color blanco con contorno negro, las concesiones mineras están en color amarillo, y los poblados cerca del río Huambuno en color rojo. También se encuentran represento el río Huambuno y el río Napo. B) Ubicación de la provincia Napo (color amarillo) en el país Ecuador (rojo). C) Representación del país Ecuador (en rojo) en Sudamérica. El mapa base utilizado en el mapa es parte del grupo Google Satelital del año 2020, mientras que las capas de concesiones mineras, poblados y ríos se obtuvieron del sistema nacional de información ecuatoriana [30], [31].

2.2. Evaluación de concentración de metales pesados

2.2.1 Toma de muestras

La toma de muestras se realiza en el mes de noviembre, cuando el caudal es bajo [33], lo que facilita el acceso a lugares donde se deposita el sedimento. Al llegar al campo, se toman todas las precauciones higiénicas y se utilizan herramientas plásticas para minimizar la contaminación de las áreas de muestreo. Se consideran dos aspectos fundamentales: 1) Los lugares convexos al río, conocidos por ser áreas prioritarias para la deposición de sedimento de grano fino [34]–[36], y 2) Los

parámetros establecidos para una evaluación precisa de las muestras de sedimento [37]–[39]. Se recolectan 97 submuestras en 20 puntos para formar 20 muestras compuestas. Estas muestras compuestas abarcan un área mayor en cada punto, lo que proporciona resultados más representativos en lugar de selectivos. El método del cuarteo es utilizado para transformar las submuestras en una única muestra [40]–[43]. El etiquetado se realiza en bolsas herméticas antes de salir al campo, lo que facilita su reconocimiento en el laboratorio y su transporte.

Durante el proceso de colecta de muestras surgieron algunos inconvenientes. La restricción impuesta por la propiedad privada limitó la cantidad de muestras que se pudieron obtener en el río. Además, se observaron cambios en la geomorfología del lugar, lo cual alteró la dirección del río y generó áreas cóncavas y convexas distintas a las conocidas. A pesar de estos desafíos, se logró recolectar muestras a una profundidad de hasta 15 cm en algunos casos, llegando al nivel freático y cumpliendo con los parámetros establecidos para una evaluación adecuada de las muestras de sedimento [[37]–[39]. Cabe destacar que, entre las 20 muestras obtenidas, la muestra R-HUA-003, tomada de una terraza fluvial del río Huambuno, resulta especialmente relevante al contener dos submuestras.

2.2.2 *Análisis de laboratorio*

Para que las muestras de sedimento se permitan ser analizadas es necesario contar con un laboratorio, esta experimentación se la realiza en el Laboratorio de Geociencias en la universidad regional amazónica ikiam. Primero, pasa por un proceso de almacenado en frío a 2 °C, un secado en horno a 60 °C, un tamizado N^o10 de partícula para el análisis de conductividad-pH y un tamizado N^o 120 para la concentración de metales pesados [37], [39]. Para el análisis de conductividad-pH se usó la normativa colombiana NTC 5264 con el equipo Hach HQ14d con una exactitud de ± 0,5 % a partir de 1 µS/cm - 200 mS/cm y el equipo Mettler Toledo con una exactitud de pH (±) 0,002 respectivamente.

La herramienta que permite analizar la concentración de elementos en las muestras de sedimento es un espectrómetro S1 TITAN de la marca BRUKER que aplica fluorescencia de rayos x o XRF. La fluorescencia de rayos X, es una técnica analítica no destructiva que mide los rayos X fluorescentes emitidos por una muestra cuando esta está excitada por una fuente primaria de rayos X, lo que permite medir en un

rango de concentraciones desde 100% hasta el nivel de ppm [44]. El espectrómetro S1 TITAN con el método XRF trabajó realizando cinco disparos por muestra tomando en cuenta que, si más de un valor no es cuantificado por la pistola, el valor es descartado, en este sentido sí el elemento no es determinado por el espectrómetro en un porcentaje de 80% el elemento es descartado.

Los elementos que se ha escogido para analizar principalmente son: arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercurio (Hg), plomo (Pb) y Zinc (Zn) por la razón de lixiviado de mina, elementos peligrosos y de acuerdo a los parámetros que existen en el método propuesto para la investigación [17]–[22], [45].

2.3. Evaluación de riesgo ecológico

2.3.1 Límites regularizados por la norma internacional canadiense

La normativa que se aplica (Tabla 1) es la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL[46].

Tabla 1. Elementos junto a su valor permisible en ppm o mg/kg y ug/kg Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.

Chemical Name	(Freshwater) Concentration (mg/kg dry weight) ISQG	(Freshwater) Concentration (µg/kg dry weight) ISQG
Arsenic	5,9	5900,00
Cadmium	0,6	600,00
Chromium (total)	37,3	37 300
Copper	35,7	35 700
Lead	35	35 000
Mercury	0,17	170,00
pH	No data	No data
Zinc	123	123 000

Realizado por: Josué Ponce, 2023

2.3.2 Índice de Geo acumulación

El cálculo del índice de geoacumulación implica comparar las concentraciones de metales pesados en las muestras de sedimentos con un valor de fondo o de referencia[47]. El valor de referencia se basa generalmente en sedimentos no contaminados o en datos históricos de la región.

El índice de geoacumulación (*Igeo*) se calcula mediante la fórmula:

$$Igeo = \log_2\left(\frac{C_i}{1,5 * B_i}\right)$$

Donde:

C_i es la concentración del metal pesado en la muestra de sedimento.

B_i es el valor de referencia del metal pesado.

La constante de 1.5 es introducido para reducir al mínimo los efectos de las posibles variaciones en los valores para líneas de referencia, base o de fondo.

El valor del índice de geoacumulación (*Igeo*) se clasifica en diferentes categorías (Tabla 2) para interpretar el nivel de contaminación o acumulación. Por lo general, se utilizan los siguientes rangos:

Tabla 2. Clasificación del índice de geoacumulación para entender el grado de contaminación.

Índice de geoacumulación (<i>Igeo</i>)	Grado de contaminación
$Igeo \leq 0$	No contaminado
$0 < Igeo \leq 1$	No contaminado o moderadamente contaminado
$1 < Igeo \leq 2$	Moderadamente contaminado
$2 < Igeo \leq 3$	Moderadamente a fuertemente contaminado
$3 < Igeo \leq 4$	Fuertemente contaminado
$4 < Igeo \leq 5$	Fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
$Igeo > 5$	Extremadamente contaminado

Realizado por: Josué Ponce, 2023

2.3.3 Método Lars Hakanson

El método propuesto por Hakanson [45] es un grado de contaminación sobre ambientes acuáticos a través de su estudio en sedimentos fluviales, tiene como propósito identificar la concentración de metales pesados en la muestra para evaluar el factor de contaminación (C_f^i), el potencial de riesgo ecológico (Er^i) y el índice de potencial riesgo ecológico (RI); se los resuelve con las siguientes ecuaciones:

$$C_f^i = C_{0-1}^i / C_n^i$$

C_{0-1}^i Es la concentración de metal pesado en la muestra

C_n^i = Corresponde a los valores propuestos por Hakanson.

$$Er^i = Tr^i * C_f^i$$

Tr^i = Corresponde al valor de respuesta tóxica de la sustancia, propuesto por Hakanson

$$RI = \sum Er^i$$

Se lo interpreta bajo la siguiente tabla, propuesta por Hakanson [11].

Tabla 3. Valores propuestos por Hakanson, para obtener el riesgo ecológico

Factor de contaminación		Potencial de riesgo ecológico		Índice de riesgo	
Valor	Categoría	Valor	Categoría	Valor	Categoría
$C_f^i < 1$	Bajo	$Er^i < 40$	Bajo	$RI \leq 150$	Bajo
$1 \leq C_f^i < 3$ f	Moderado	$40 \leq Er^i < 80$	Moderado	$150 \leq RI < 300$	Moderado
$3 \leq C_f^i \leq 6$ f	Alto	$80 \leq Er^i < 160$	Alto	$300 \leq RI < 600$	Alto
$6 \leq C_f^i$ f	Muy alto	$160 \leq Er^i \leq 320$	Muy Alto	$RI \geq 600$	Muy alto
		$320 \leq Er^i$	Serio		

Realizado por: Josué Ponce, 2023

3. RESULTADOS

3.1. Resultados de conductividad-pH

La conductividad eléctrica tanto como el pH de las 20 muestras tiende a descender de acuerdo a como el río Huambuno se acerca al río Napo.

El resultado de la muestra R-HUA-003 es el valor de conductividad más bajo que es igual a 18,25 $\mu\text{S/cm}$ junto al valor de pH más alto igual a 8,08. Por otra parte, el valor más ácido lo presento la muestra R-HUA-017 con un valor pH igual a 5,64. El valor de conductividad más alto es de 164,10 $\mu\text{S/cm}$ en la muestra R-HUA-001.

Aunque la capacidad de conducir electricidad en las muestras va reduciendo desde 164,10 $\mu\text{S/cm}$ en la muestra R-HUA-001 a 27,20 $\mu\text{S/cm}$ en la muestra R-HUA-013, existe un cambio de inflexión porque comienza a ascender hasta llegar a 66,50 $\mu\text{S/cm}$ en la muestra R-HUA-020. El pH se comporta en una forma similar ya que desciende desde 7,39 en la muestra R-HUA-001 al valor de 5,64 en la muestra R-HUA-017, que es el punto de inflexión para ascender hasta el valor de pH = 7,14 en su punto más cercano al río Napo.

Tabla 4. Resultados de conductividad-pH en el río Huambuno.

Muestra	Conductividad $\mu\text{S/cm}$	pH
R-HUA-001	164,10	7,39
R-HUA-002	143,20	7,53
R-HUA-003	18,25	8,08
R-HUA-004	102,10	7,63
R-HUA-005	89,30	7,46
R-HUA-006	119,40	7,49
R-HUA-007	99,80	7,39
R-HUA-008	135,10	7,33
R-HUA-009	77,40	7,22
R-HUA-010	54,10	7,19
R-HUA-011	41,60	7,16
R-HUA-012	36,50	7,01
R-HUA-013	27,20	7,11
R-HUA-014	33,00	7,07
R-HUA-015	43,40	6,30
R-HUA-016	41,90	6,70
R-HUA-017	53,80	5,64
R-HUA-018	71,20	6,80
R-HUA-019	51,00	6,96
R-HUA-020	66,50	7,14

Realizado por: Josué Ponce, 2023

3.2. Resultados de espectrómetro S1 TITAN

Los resultados de fluorescencia de rayos X con el equipo S1 TITAN son en unidades ppm o mg/kg. Se clasificó como elementos mayoritarios y elementos traza, según el siguiente criterio; los elementos mayoritarios son los que están con valores superiores de 1000 ppm como: sílice (Si), aluminio (Al), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg) y titanio (Ti), mientras que, los elementos trazas seleccionados para el método Hakanson son los siguientes: zinc (Zn), cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd) y mercurio (Hg).

Es necesario entender que la concentración de concesiones mineras se intensifica sobre el río Huambuno entre las muestras R-HUA-005 a R-HUA-012 y R-HUA-016 a R-HUA-020, el resto de muestras se encuentra sobre poca concentración de

concesiones mineras. Como elementos mayoritarios (Tabla 5), en las muestras del sedimento del río Huambuno, se tiene que; la sílice (Si) es el elemento con mayor porcentaje sobre todas las muestras del río Huambuno, seguido del aluminio (Al), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), titanio (Ti) y fósforo (P). Sin embargo, es importante tomar en cuenta que el calcio (Ca) comienza a descender a partir de la muestra R-HUA-002, sin embargo, el hierro (Fe) se mantiene más lineal que el calcio (Ca).

Tabla 5. Resultados de los elementos mayoritarios a través del método fluorescencia de rayos x, usando el espectrómetro S1 TITAN.

Muestra	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg	Ti	P
R-HUA-001	56,12%	20,13%	10,62%	8,60%	2,19%	0,99%	1,03%	0,31%
R-HUA-002	63,70%	19,04%	4,70%	8,03%	2,08%	1,37%	0,90%	0,19%
R-HUA-003	62,42%	24,21%	0,72%	8,68%	1,99%	0,92%	0,98%	0,08%
R-HUA-004	65,38%	19,39%	2,36%	9,06%	1,70%	0,87%	1,11%	0,12%
R-HUA-005	65,85%	17,24%	1,52%	9,22%	2,42%	2,55%	1,10%	0,09%
R-HUA-006	68,84%	14,86%	1,77%	8,21%	2,38%	2,64%	1,22%	0,09%
R-HUA-007	65,46%	18,18%	1,72%	8,98%	2,56%	1,75%	1,23%	0,11%
R-HUA-008	68,93%	16,22%	1,59%	6,99%	2,42%	2,77%	1,00%	0,09%
R-HUA-009	66,72%	17,03%	1,54%	8,37%	2,47%	2,78%	1,01%	0,08%
R-HUA-010	64,24%	19,83%	1,48%	8,27%	2,89%	2,05%	1,16%	0,08%
R-HUA-011	62,65%	20,46%	1,59%	8,60%	3,06%	2,37%	1,17%	0,10%
R-HUA-012	64,50%	19,27%	1,48%	8,37%	2,97%	2,18%	1,14%	0,09%
R-HUA-013	62,88%	21,07%	1,41%	7,89%	3,18%	2,39%	1,10%	0,08%
R-HUA-014	68,65%	16,80%	1,12%	6,37%	2,23%	3,77%	1,00%	0,06%
R-HUA-015	72,92%	11,45%	0,99%	9,46%	1,35%	2,05%	1,71%	0,08%
R-HUA-016	76,49%	11,25%	0,97%	5,43%	1,44%	3,43%	0,94%	0,05%
R-HUA-017	70,65%	15,80%	1,09%	6,68%	2,18%	2,49%	1,04%	0,07%
R-HUA-018	70,81%	15,23%	1,26%	6,35%	2,12%	3,28%	0,88%	0,07%
R-HUA-019	64,72%	19,45%	1,34%	8,24%	2,76%	2,37%	1,04%	0,08%
R-HUA-020	67,74%	17,66%	1,36%	6,48%	2,42%	3,43%	0,85%	0,06%

Realizado por: Josué Ponce, 2023

Los elementos traza están representados en la (Tabla 6), el zinc (Zn) es el elemento con mayor presencia en valores de parte por millón (ppm), el siguiente elemento con mayor presencia sobre las 20 muestras recogidas en el río Huambuno es el cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd) y mercurio (Hg), respectivamente.

Tabla 6. Resultados (ppm) de elementos traza seleccionados para el riesgo ecológico propuesto por Lars Hakanson, con el método de fluorescencia de rayos x.

Muestra	Zn	Cr	Cu	Pb	As	Cd	Hg
R-HUA-001	95,6	70	24,2	17,2	12,6	0	0
R-HUA-002	84,2	29,4	25,2	14,8	9	0	0
R-HUA-003	100,8	62,2	29,2	15	6,8	0	0
R-HUA-004	85,8	29,8	28,6	14,6	7,8	0	0
R-HUA-005	108,6	64,4	27,4	11,2	12,8	3,2	2,8
R-HUA-006	85,6	49	26	13,6	9,4	0	0
R-HUA-007	110,2	93,2	34,4	10,6	12,4	0	0
R-HUA-008	84,4	44,4	23,4	12,6	8,8	0	0
R-HUA-009	92	63,8	27	13,6	8,6	0	0
R-HUA-010	117,2	98,2	31,4	11	11,8	0	0
R-HUA-011	131,6	106,6	34,6	15,2	13	0	0
R-HUA-012	108	96	31,4	14,2	9,2	0	0
R-HUA-013	117,6	79,6	29,8	15	10,8	1,8	0
R-HUA-014	73,2	8,8	16,2	15,4	9,4	0	0
R-HUA-015	82,4	56,8	18,2	21,6	9,2	0	0
R-HUA-016	51	0	12,4	10,8	4,8	0	0
R-HUA-017	77,4	28	20,2	11,6	9	9,6	3,2
R-HUA-018	82,4	4,2	20	14,4	6,8	0	0
R-HUA-019	118,4	48,4	26,2	16,4	9,6	0	0
R-HUA-020	76,4	10	20,4	23,2	5,8	0	0

Realizado por: Josué Ponce, 2023

3.3. Resultados de geo acumulación.

Utilizando como línea base los datos de rocas carbonáticas-carbonatadas proporcionados por el Modelo de Referencia Geoquímica de la Tierra (Geochemical Earth Reference Model), se llevó a cabo un análisis exhaustivo que revela resultados significativos, presentados en la Tabla 7. Se observa un índice de geoacumulación entre $0 < I_{geo} \leq 1$ principalmente para arsénico (As), en cambio el cadmio (Cd) presente valores entre $3 < I_{geo} \leq 5$, mientras que el cromo (Cr) $0 < I_{geo} \leq 2$ pero cuenta también con valores negativos, el cobre (Cu) tienes los valores de I_{geo} más negativos, el caso de mercurio (Hg) se cuantifico dos muestras con valores de $I_{geo} > 5$ dentro de este I_{geo} tambien se encuentra una muestra de cadmio (Cd), el plomo (Pb) exhibe el I_{geo} en un rango de $0 < I_{geo} \leq 1$ para una sola muestra.

Finalmente, se observa que el zinc (Zn) presenta un índice de geoacumulación principalmente entre $1 < I_{geo} \leq 2$.

Tabla 7. Resultados de índice de geo acumulación (*Igeo*) de 20 muestras río Huambuno utilizando datos proporcionados por Geochemical Earth Reference Model.

Muestra	Igeo (As)	Igeo (Cd)	Igeo (Cr)	Igeo (Cu)	Igeo (Hg)	Igeo (Pb)	Igeo (Zn)
R-HUA-001	0,82	0,00	0,74	-3,09	0	-0,21	1,35
R-HUA-002	0,34	0,00	-0,51	-3,03	0	-0,43	1,17
R-HUA-003	-0,07	0,00	0,57	-2,82	0	-0,41	1,43
R-HUA-004	0,13	0,00	-0,50	-2,85	0	-0,45	1,19
R-HUA-005	0,85	4,04	0,62	-2,91	6,22	-0,83	1,53
R-HUA-006	0,40	0,00	0,22	-2,98	0	-0,55	1,19
R-HUA-007	0,80	0,00	1,15	-2,58	0	-0,91	1,56
R-HUA-008	0,30	0,00	0,08	-3,14	0	-0,66	1,17
R-HUA-009	0,27	0,00	0,60	-2,93	0	-0,55	1,29
R-HUA-010	0,73	0,00	1,23	-2,71	0	-0,86	1,64
R-HUA-011	0,87	0,00	1,34	-2,57	0	-0,39	1,81
R-HUA-012	0,37	0,00	1,19	-2,71	0	-0,49	1,53
R-HUA-013	0,60	3,21	0,92	-2,79	0	-0,41	1,65
R-HUA-014	0,40	0,00	-2,25	-3,67	0	-0,37	0,96
R-HUA-015	0,37	0,00	0,44	-3,50	0	0,11	1,14
R-HUA-016	-0,57	0,00	0,00	-4,05	0	-0,89	0,44
R-HUA-017	0,34	5,62	-0,58	-3,35	6,42	-0,78	1,05
R-HUA-018	-0,07	0,00	-3,32	-3,36	0	-0,47	1,14
R-HUA-019	0,43	0,00	0,20	-2,97	0	-0,28	1,66
R-HUA-020	-0,30	0,00	-2,07	-3,33	0	0,22	1,03

Realizado por: Josué Ponce, 2023

Utilizando como línea base a la muestra de sedimento tomada sobre la terraza del río Huambuno, con estos nos referimos a la muestra R-HUA-003, se evidencia que existe principalmente un índice de geoacumulación $I_{geo} \leq 0$ principalmente sobre los elementos arsénico (As), cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn).

Las muestras con mercurio (Hg) y cadmio (Cd) presentan un índice de geoacumulación $I_{geo} > 5$.

Tabla 8. Resultados de índice de geo acumulación (*Igeo*) de 19 muestras del río Huambuno utilizando la muestra R-HUA-003 recolectada del río Huambuno.

Muestra	Igeo (As)	Igeo (Cd)	Igeo (Cr)	Igeo (Cu)	Igeo (Hg)	Igeo (Pb)	Igeo (Zn)
R-HUA-001	0,30	0,00	-0,41	-0,86	0,00	-0,39	-0,66
R-HUA-002	-0,18	0,00	-1,67	-0,80	0,00	-0,60	-0,84
R-HUA-004	-0,39	0,00	-1,65	-0,61	0,00	-0,62	-0,82
R-HUA-005	0,33	7,74	-0,53	-0,68	7,54	-1,01	-0,48
R-HUA-006	-0,12	0,00	-0,93	-0,75	0,00	-0,73	-0,82
R-HUA-007	0,28	0,00	0,00	-0,35	0,00	-1,09	-0,46
R-HUA-008	-0,21	0,00	-1,07	-0,90	0,00	-0,84	-0,84
R-HUA-009	-0,25	0,00	-0,55	-0,70	0,00	-0,73	-0,72
R-HUA-010	0,21	0,00	0,07	-0,48	0,00	-1,03	-0,37
R-HUA-011	0,35	0,00	0,19	-0,34	0,00	-0,57	-0,20
R-HUA-012	-0,15	0,00	0,04	-0,48	0,00	-0,66	-0,49
R-HUA-013	0,08	6,91	-0,23	-0,56	0,00	-0,58	-0,36
R-HUA-014	-0,12	0,00	-3,41	-1,43	0,00	-0,55	-1,05
R-HUA-015	-0,15	0,00	-0,72	-1,27	0,00	-0,06	-0,88
R-HUA-016	-1,09	0,00	0,00	-1,82	0,00	-1,06	-1,57
R-HUA-017	-0,18	9,32	-1,74	-1,12	7,74	-0,96	-0,97
R-HUA-018	-0,58	0,00	-4,47	-1,13	0,00	-0,64	-0,88
R-HUA-019	-0,09	0,00	-0,95	-0,74	0,00	-0,46	-0,35
R-HUA-020	-0,81	0,00	-3,22	-1,10	0,00	0,04	-0,98

Realizado por: Josué Ponce, 2023

4. DISCUSIÓN

4.1. Conductividad-pH

Se ha observado que la conductividad eléctrica, tal como fue documentada por Capparelli en 2021 en el río Huambuno [48], muestra valores consistentes con los obtenidos en este estudio. Específicamente, se registraron valores de 70.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 187.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para los puntos de muestreo P7 y P8, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango de los 20 puntos de muestreo realizados a lo largo del río Huambuno. De manera similar, los resultados de pH para los puntos de muestreo P7 y P8 fueron de 6.61 y 8.06, respectivamente. Estos valores consistentes también se encuentran dentro del rango de pH observado en el presente estudio.

Tomando en cuenta que los valores más ácidos de pH tienen mayores efectos sobre la naturaleza, se encuentra que los pH óptimos para los cultivos oscilan entre valores de 6 y 8 [49], [50]. Un valor por debajo de $\text{pH} = 6$ sería perjudicial para los cultivos que tienen sedimentos transportados por cualquier río. Los residuos de la extracción de oro a pequeña escala son metales pesados que suelen modificar el pH del agua debido a la cantidad de iones disueltos que se forman, lo que resulta en liberación y retención en los suelos, potenciando la contaminación en el ambiente [51]. Con esta explicación, se asume que la presencia de mercurio (Hg) en la muestra R-HUA-017 influye en el pH más ácido ($\text{pH} = 5.64$), así como en el contenido de mercurio (Hg) (3.2 ppm).

Los metales pesados como el cobre (Cu), plomo (Pb) y el mercurio (Hg) son principalmente conocidos por su alta conductividad eléctrica y su capacidad de desplazarse hacia metales preciosos como el oro y la plata en condiciones naturales [52]. Sin embargo, al enfocarse en la conductividad eléctrica de los ríos de la Amazonía, por lo general, suele ser baja debido a que la lluvia favorece la disminución de su conductividad, lo que resulta en una baja cantidad de sales disueltas [53]. No obstante, el valor más alto de conductividad eléctrica se encuentra en la muestra R-HUA-001, pero se asume que esto se debe a la gran presencia de calcio (Ca) en la muestra. La conductividad de la muestra R-HUA-003 es la más baja debido a que está totalmente relacionada con la turbidez que brinda la corriente del río, ya que la geomorfología del área de estudio puede modificar la conductividad eléctrica debido a que la altura de las cascadas, donde se produce la oxigenación del agua, actúa como catalizador de conductividad eléctrica en el río [52], [53]. Lo anterior permite entender que la muestra R-HUA-003 se encontró sobre la terraza del río Huambuno sin impacto de la corriente del río, lo que hace que los iones se transfieran a la biomasa vegetal, resultando en una baja conductividad eléctrica de la muestra [54].

En general, la conductividad y el pH en muestras recolectadas en Ghana, donde se realiza minería de oro aluvial informal o a pequeña escala [55], evidencian valores de pH entre 6.8 y 7.1, así como una conductividad entre 86 y 179 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Por otra parte, los ríos Pashimbi, Colonso y Tena [56] han sido reportados con valores de conductividad eléctrica entre 23 y 927 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y pH entre 7.5 y 8.3. Si bien en los ríos Pashimbi, Colonso y Tena no existen concesiones mineras, ni registro de minería artesanal o ilegal hasta la fecha del estudio [56], esto permite visualizar el pH y la conductividad en ríos que no han sido intervenidos por minería de oro aluvial a pequeña escala en el cantón Tena, Napo, Ecuador.

En este estudio, se ha determinado una tendencia descendente en el pH entre las muestras R-HUA-001 a R-HUA-017, con valores inferiores a 7.5 (que es el umbral más bajo encontrado en los ríos Pashimbi, Colonso y Tena [56]). Es importante comprender que las concesiones mineras están fuertemente concentradas en las muestras R-HUA-005 a R-HUA-012 y R-HUA-016 a R-HUA-020, lo que sugiere que la presencia de estas concesiones mineras afecta el pH en las muestras recolectadas en este estudio.

4.2. Concentración de metales pesados.

Los elementos tóxicos, conocidos como metales pesados, son bioacumulables, lo que provoca daños severos en los seres vivos [57]–[61]. El medio ambiente es el primer afectado, ya que las amalgamas de mercurio utilizadas en la extracción de oro aluvial son la principal fuente de emisión de mercurio gaseoso a la atmósfera [62], [63].

Capparelli ha trabajado en el río Huambuno [48], se ha evaluado la calidad del agua y el sedimento en relación con el desarrollo de la vida. Los puntos P7 y P8 han sido categorizados como los mejores para el desarrollo de macroinvertebrados y una especie de planta, *Lactuca sativa*. Sin embargo, en el presente estudio (Figura 3), se encontraron los siguientes metales pesados que exceden los límites internacionales establecidos por la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL: arsénico (As) en 18 muestras superando hasta dos veces, cadmio (Cd) en 3 muestras, en una especial 16 veces mayor, cromo (Cr) 13 muestras, mercurio (Hg) dos muestras y finalmente zinc (Zn) en una muestra.

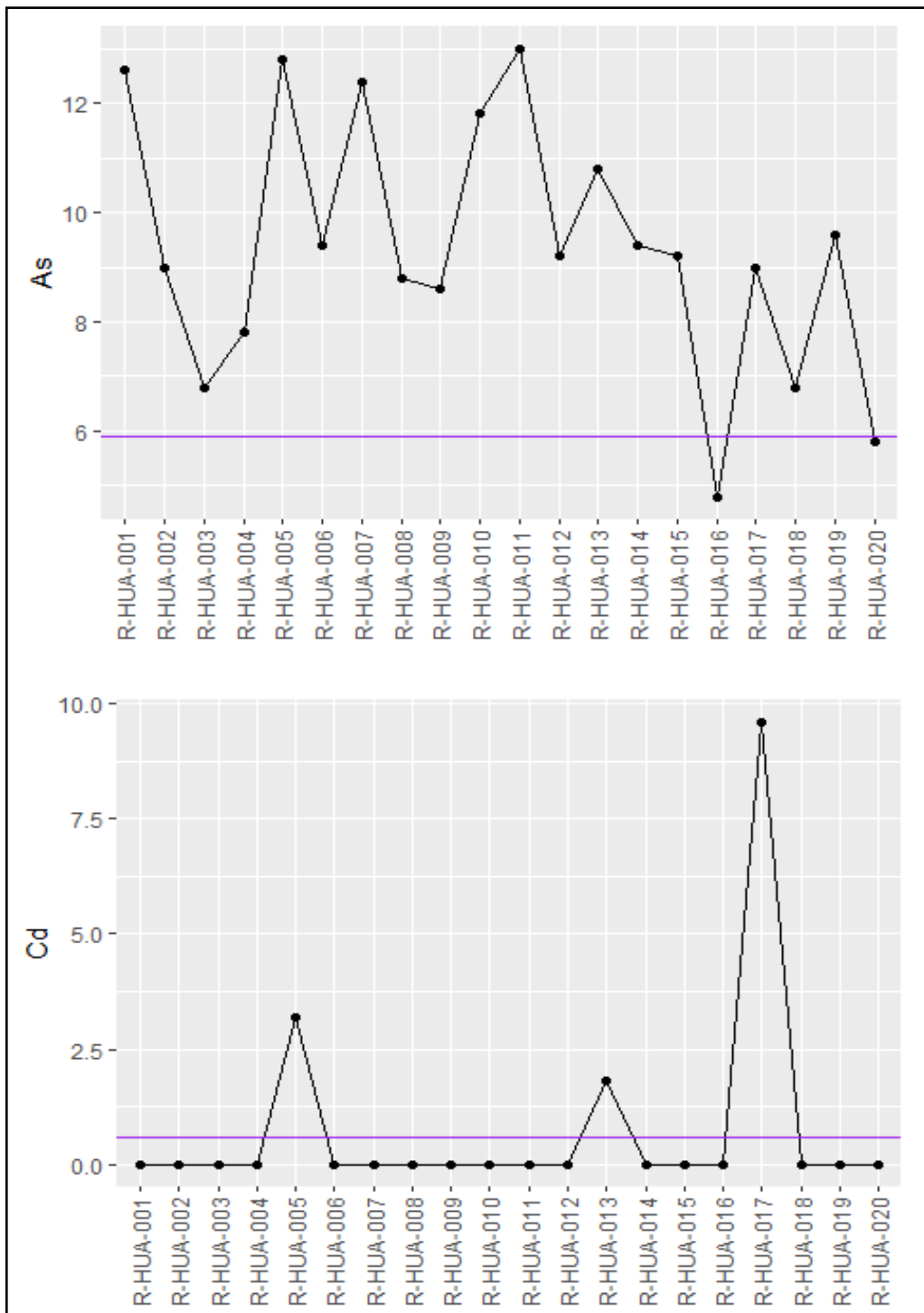


Figura 3. Gráficas de los elementos As, Cd de 20 muestras del río Huambuno.
Realizado por: Josué Ponce, 2023

En morado el límite permisible (LP) de acuerdo a la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL.

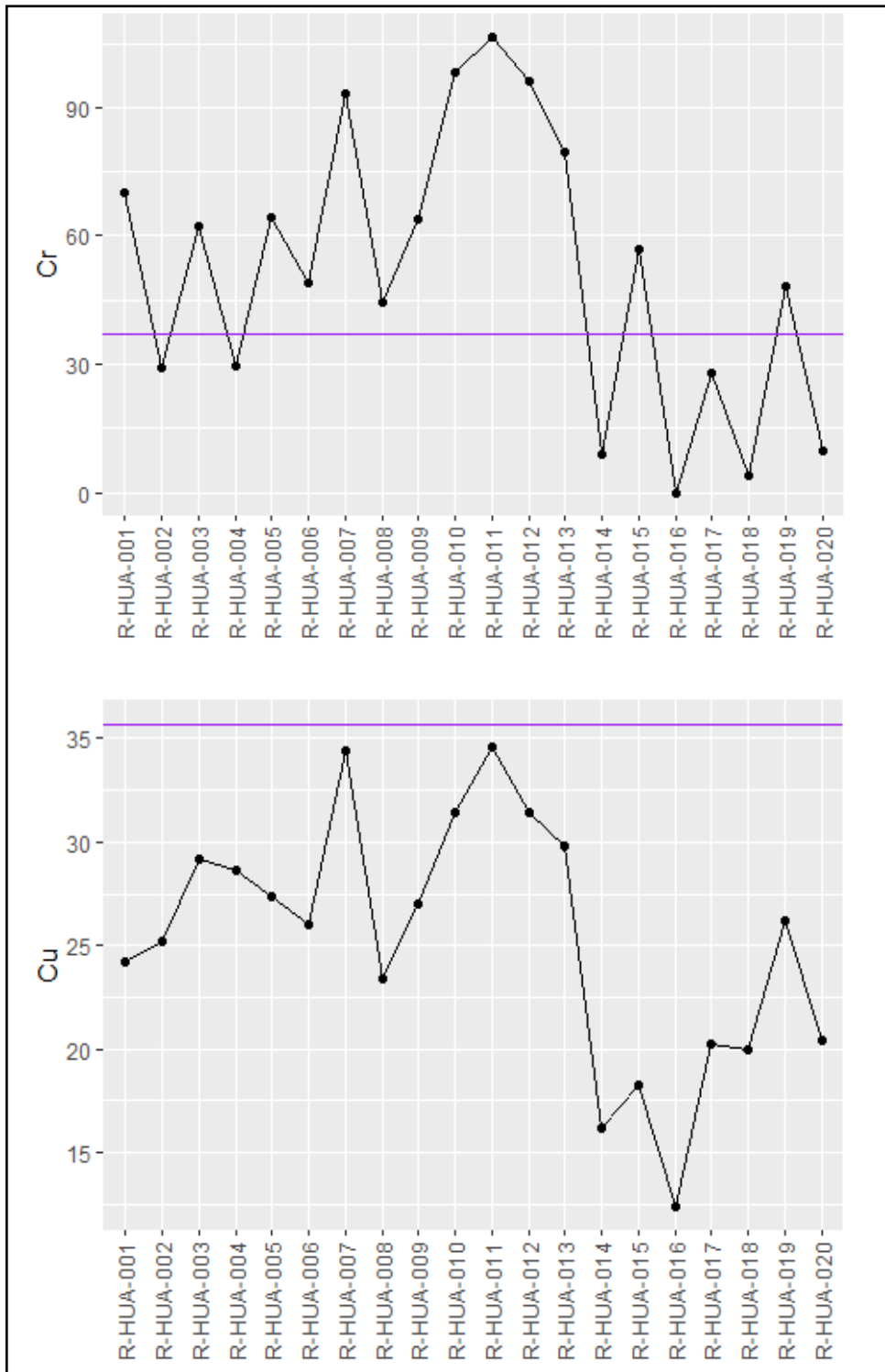


Figura 4. Gráficas de los elementos Cr, Cu de 20 muestras del río Huambuno.
Realizado por: Josué Ponce, 2023

En morado el límite permisible (LP) de acuerdo a la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL.

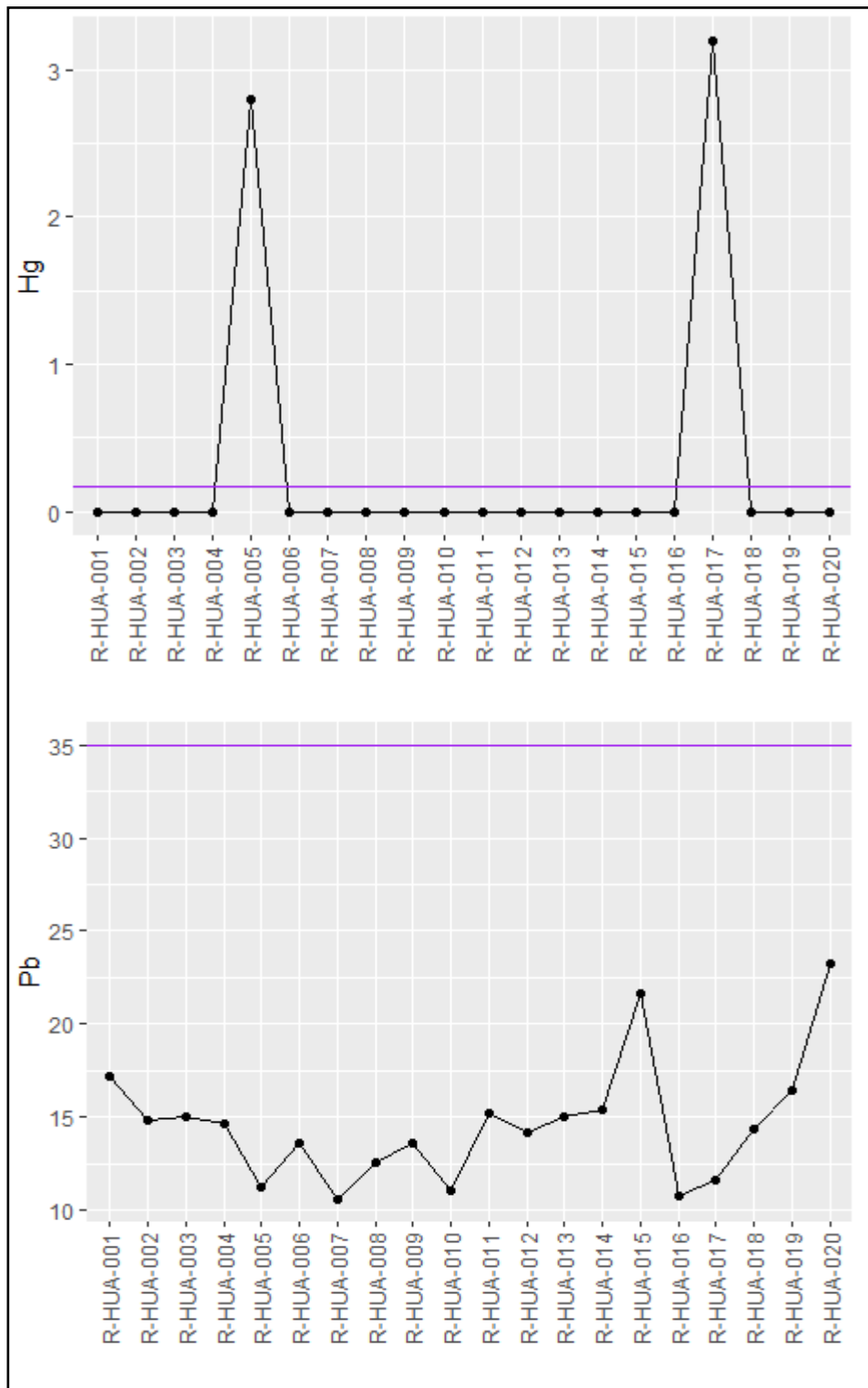


Figura 5. Gráficas de los elementos Hg, Pb de 20 muestras del río Huambuno.
Realizado por: Josué Ponce, 2023

En morado el límite permisible (LP) de acuerdo a la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL.

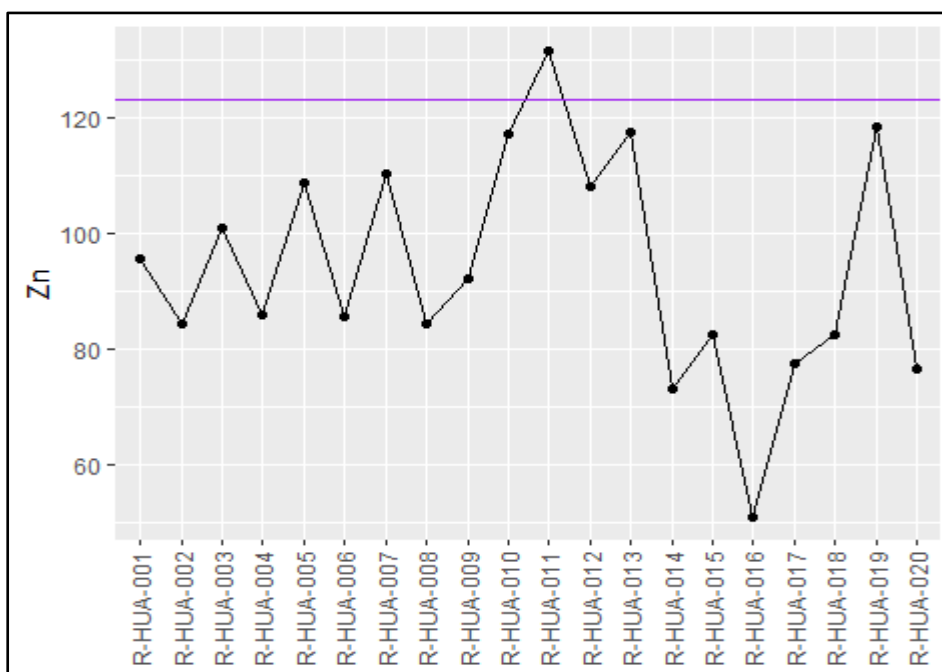


Figura 6. Gráficas de los elementos Zn de las 20 muestras del río Huambuno.
Realizado por: Josué Ponce, 2023

En morado el límite permisible (LP) de acuerdo a la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL.

Se ha evidenciado que, en algunas áreas urbanas, los suelos están generalmente contaminados con plomo (Pb), zinc (Zn), cadmio (Cd) y cobre (Cu) provenientes del tráfico vehicular, pintura y diversas fuentes urbanas [64], en este caso estamos hablando de comunidades kiwcha que uniendo algunas comunidades formamos 2000 ciudadanos, sin duda debe existir contaminación antrópica, pero de igual forma en [56] las muestras del río Pashimbi, Colonso y Tena existe una población mayor a 2000 ciudadanos que realizan diferentes actividades antropogénicas.

En el río Amarillo de China, se encuentra los mismos metales pesados: arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), plomo (Pb) y zinc (Zn) pero aquí con una gran influencia dada por la gran población y producción agrícola importante del sector [65], en este caso las muestras recolectados en el río Huambuno tienen una mayor presencia de metales pesados con respecto a la media de las muestras recolectadas en el río Amarillo a excepción de plomo (Pb), sin embargo existen muestras con cantidades superiores a las muestras recolectadas en la presente investigación esto podría deberse a que la minería de oro aluvial en el río Huambuno

se va practicando 13 años mientras que la población del sector estudiado en el río Amarillo es de millones y se ha venido desarrollando durante milenios[65], esto es relevante ya que el daño provocado en 13 años de minería a pequeña escala en el río Huambuno, supera la media de la muestras recolectadas en el río Amarillo que es una gran población agrícola de milenios.

En el presente estudio se evidencia que el 53% de todas las muestras presentes superan los límites permitidos por la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL.

4.3. Geoacumulación

El índice de geoacumulación (*I_{geo}*) para los datos internacionales proporcionados por el Geochemical Earth Reference Model y a través de la muestra recolectada en una terraza del río Huambuno se asemejan en evidenciar que el cadmio (Cd) y mercurio (Hg) tienen el mayor *I_{geo}* de las muestras. Aunque solo contamos con una muestra compuesta por dos submuestras para utilizarla como línea de referencia sobre el río Huambuno, esto podría no ser suficiente para establecerla como tal. Sin embargo, es la única muestra tomada en una terraza del río Huambuno hasta la fecha del presente estudio, lo cual abre la posibilidad de realizar estudios más profundos sobre esta área y contar con una línea de referencia adecuada para los estudios de geoquímica en el lugar. Por otra parte, los datos internacionales proporcionados por el Modelo de Referencia Geoquímica Terrestre podrían considerarse más establecidos como norma, ya que se basan en más de 900 muestras recolectadas en rocas carbonáticas-carbonatadas para establecer una línea de referencia base.

Los estudios realizados en Ecuador sobre la geoacumulación de metales pesados en áreas con minería de oro aluvial o minería subterránea, donde existen sedimentos transportados por el río, han demostrado que existe una acumulación de metales pesados. Sin embargo, al evaluar sus líneas base, se observa que son muestras recolectadas cerca del área de estudio y que no han sido afectadas por la minería [20], [66], [67]. En este sentido, no existen líneas de referencia sólidas para los estudios geoquímicos en áreas donde se lleva a cabo la minería en Ecuador.

A pesar de la falta de líneas de referencia sólidas para las áreas antes de la intervención minera, la evidencia de geoacumulación de arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y zinc (Zn) sigue siendo relevante.

4.4. Riesgo Ecológico en el río Huambuno.

Para el uso del método de Lars Hakanson [45], para encontrar un riesgo ecológico, es necesario usar los resultados cuantificados por el método XRF con la herramienta S1 TITAN en ppm o mg/kg, específicamente los valores que existen en los elementos, mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cobre (Cu), plomo (Pb), cromo (Cr) y zinc (Zn), los cuales están ordenados jerárquicamente de acuerdo al valor cuantitativo que los elementos tienen en el método. Existe una (1) muestra con un índice de riesgo ecológico alto, es la muestra; R-HUA-005 = 558,96 y una (1) muestra con un índice de riesgo ecológico muy alto, la muestra R-HUA-017 = 809,45. Los mayores elementos que aporta al riesgo ecológico son el mercurio y cadmio respectivamente. Las muestras restantes tienen un riesgo ecológico bajo.

Tabla 9. Resultados del RE (riesgo ecológico) de las 20 muestras del río Huambuno.

Muestra	RE
R-HUA-001	15,62
R-HUA-002	9,82
R-HUA-003	11,02
R-HUA-004	9,05
R-HUA-005	558,96
R-HUA-006	11,54
R-HUA-007	16,90
R-HUA-008	10,70
R-HUA-009	12,19
R-HUA-010	16,96
R-HUA-011	18,80
R-HUA-012	15,23
R-HUA-013	69,13
R-HUA-014	8,47
R-HUA-015	12,56
R-HUA-016	4,26
R-HUA-017	809,45
R-HUA-018	6,36
R-HUA-019	12,01
R-HUA-020	6,74

Realizado por: Josué Ponce, 2023

En color verde las que tiene un RE bajo, en color rojo las que tiene riesgo alto o muy alto.

Otras investigaciones que han utilizado el método propuesto por Hakanson [45], principalmente para medir riesgos ecológicos en campos de agricultura [4], [68] tienen valores superiormente bajos principalmente debido a la poca cantidad de mercurio en sus muestras de sedimento, pues en el método, el mercurio (Hg) y cadmio (Cd) son quien tiene más aporte de bioacumulación. Sin embargo, en otro estudio realizado en un manglar que recibe lixiviado de mina por parte del complejo minero Portovelo – Zaruma, se encontró un nivel de riesgo ecológico con un nivel de 173,76 debido a que en su investigación se encontró 0,9 ppm de mercurio (Hg) en sedimento, esto a pesar de que en investigaciones anteriores encontraron mercurio en sedimento hasta de 12ppm [10], [69] , la explicación podría ser que ahora se utiliza nuevos métodos de extracción. Por otra parte, en el río Amarillo en China se evalúa el riesgo ecológico

con el mismo método Hakanson, aquí se determina que los índices de riesgo potencial de As, Pb, Cu, Cr y Zn son significativamente más bajos que los de Hg y Cd, pero aun así también tienen riesgos ecológicos potenciales bajos. Al igual en el presente estudio se determina que la presencia de mercurio (Hg) en las muestras es relevante debido a que el mercurio (Hg) es un metal pesado con un alto coeficiente de toxicidad porque puede ser fácilmente absorbido por la piel humana, el tracto respiratorio y el sistema digestivo [16], [25] . También puede acumularse dentro de los organismos biológicos y causar daños en el cerebro y el hígado humanos [70]–[72].

Luego de usar el límite internacional CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL, dos líneas de referencia para calcular el índice de geoacumulación *I_{geo}* y el método propuesto por Hakanson para determinar un riesgo ecológico. Se determina que existe la presencia de metales pesados que podrían estar afectando al río Huambuno conjunto con la vida acuática y poblaciones que usen agua de este río. No existen las evidencias suficientes como para afirmar que la minería de oro aluvial a pequeña escala es la responsable directa de los metales pesados sobre el río Huambuno, pero si se hace la comparación con ríos del lugar (Pashimbi, Colonso y Tena) para evaluar parámetros de pH, conductividad y presencia de metales pesados.

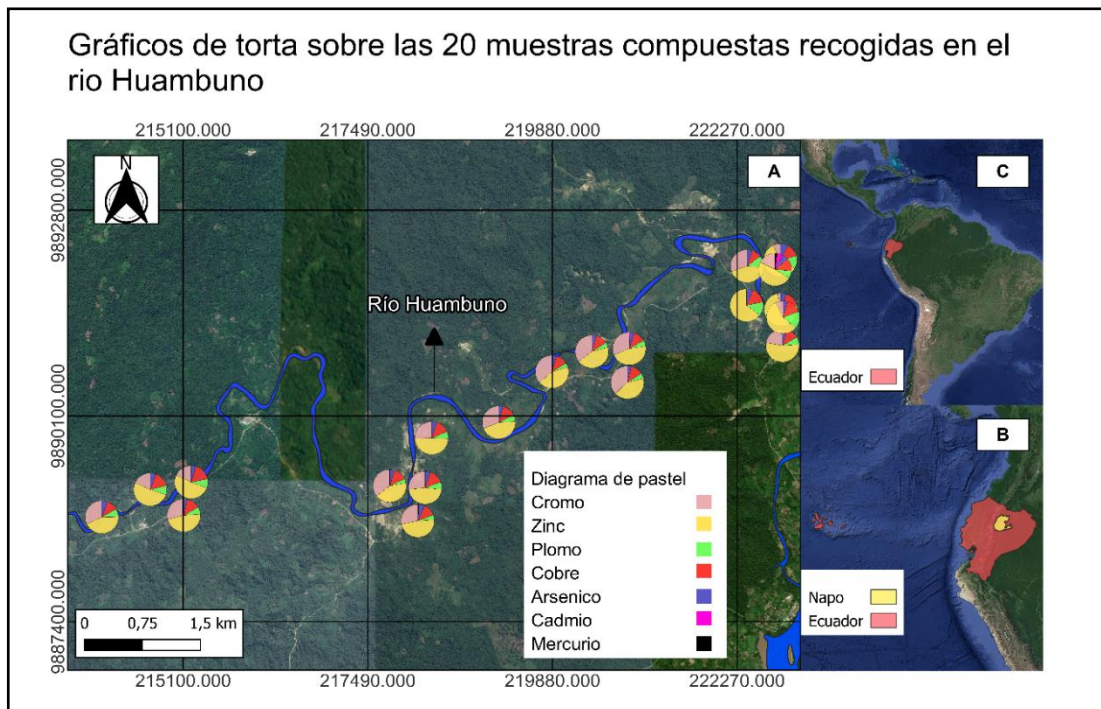


Figura 7. Gráficos de torta sobre las 20 muestras compuestas recogidas en el río Huambuno.

Realizado por: Josué Ponce, 2023.

A) En la leyenda se encuentra descrito gráficamente el color que representa cada elemento: cromo (rosado), zinc (amarillo), plomo (verde), cobre (rojo), arsénico (morado), cadmio (púrpura) y mercurio (negro), se presenta crecimiento de cromo y zinc. B) Provincia Napo (amarilla) representada en Ecuador. C) Ecuador (rojo) sobre el continente americano. El mapa base utilizado es un mapa de parte del grupo Google Satelital del año 2020, mientras que las capas de país y provincias se obtuvieron del sistema nacional de información ecuatoriana [30], [31].

4.5. Meteorización del material sedimentario

En la actualidad se tiene la Formación Chalcana, Formación Tiyuyacu, Formación Napo y Formación Tena como principales fuentes para desprender sedimentos arrastrados por los drenajes fluviales que alimentan al río Huambuno. Las formaciones geológicas están representadas de la siguiente forma: Formación Chalcana, Formación Tiyuyacu y Formación Tena principalmente por arcillita roja, arcillas, limolitas, areniscas, conglomerados y conglomerados cuarzosos, la Formación Napo por lutitas negras, calizas negras, chert negro y arenisca calcárea [29], [30], [73]–[76]. El sílice (Si), aluminio (Al) y hierro (Fe) son los elementos que se representan principalmente como mayoritarios en las muestras recolectadas; en este sentido la

bauxita es una roca sedimentaria que se presentan en los sedimentos fluviales de la amazonia en su mayoría, siendo los minerales como: gibbsita y bohemita los principales aportadores de aluminio (Al) en las muestras [77], por otra parte, el hierro (Fe) es aportado por las menas de hematita, magnetita y limolita que también han sido evidenciadas en la zona de estudio para la Evaluación Cuantitativa de la Geodiversidad en la Amazonía Ecuatoriana—Estudio de Caso: Napo Sumaco Aspirante a Geoparque de la UNESCO [78], de esta forma validando los elementos mayoritarios.

5. CONCLUSIONES

Se evidenció la presencia de metales pesados en el río Huambuno, y se determinó que en ciertas muestras las concentraciones superan las normas internacionales establecidas por el CMME en las Directrices de Calidad de Sedimentos para la Protección de la Vida Acuática de Agua Dulce y Marina Canadiense.

Se observó una tendencia descendente en la conductividad eléctrica y el pH del río Huambuno a medida que se acerca al río Napo. Estos parámetros son influenciados por la presencia de concesiones mineras a pequeña escala en la zona.

Los elementos mayoritarios encontrados en las muestras de sedimento del río Huambuno son sílice (Si), aluminio (Al), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), titanio (Ti) y fósforo. En cuanto a los elementos traza, se encontraron altas concentraciones de zinc, cromo, cobre, plomo, arsénico, cadmio y mercurio.

Los análisis de geoacumulación (*Igeo*) revelaron que generalmente con ambas líneas de referencia son las muestras con mercurio (Hg) y cadmio (Cd) las que presentan un índice de geoacumulación $Igeo > 5$, mientras que el zinc (Zn) presenta un índice de geoacumulación principalmente entre $1 < Igeo \leq 2$ tan solo para la línea de referencia internacional, el arsénico (As) presento un valor entre $0 < Igeo \leq 1$ pero tan solo en la línea de referencia internacional, para el resto de elementos tuvieron ninguna geoacumulación.

El método de Lars Hakanson fue utilizado para evaluar el riesgo ecológico en el río Huambuno. Se encontró que una muestra presentó un riesgo ecológico alto y otra un

riesgo ecológico muy alto, principalmente debido a la presencia de mercurio (Hg) y cadmio (Cd).

Comparando los resultados con otros ríos y estudios similares, se observa que el río Huambuno presenta mayores concentraciones de metales pesados en comparación con áreas no afectadas por la minería a pequeña escala.

En conclusión, se evidencia la presencia de metales pesados que podrían estar afectando al río Huambuno y su vida acuática. Aunque no se puede afirmar de manera concluyente que la minería a pequeña escala sea la responsable directa, existe una asociación entre la presencia de concesiones mineras con la concentración de metales pesados en el río.

Estos hallazgos resaltan la importancia de monitorear y tomar medidas para mitigar la contaminación por metales pesados en el río Huambuno, así como la necesidad de establecer líneas de referencia sólidas para futuros estudios geoquímicos en áreas mineras de Ecuador.

Este estudio contribuye al conocimiento de los sedimentos en el río Huambuno y resalta la importancia de la protección del medio ambiente y la salud humana en áreas afectadas por la minería de oro a pequeña escala.

REFERENCIAS

- [1] M. E. Ramírez Requelme, J. F. F. Ramos, R. S. Angélica, and E. S. Brabo, "Assessment of Hg-contamination in soils and stream sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon (example of an impacted area affected by artisanal gold mining)," *Applied Geochemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 371–381, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0883-2927(02)00088-4.
- [2] S. Protschky and R. A. Morgan, "Historicising sulfur mining, lime extraction and geotourism in Indonesia and Australia," *Extr Ind Soc*, vol. 8, no. 4, p. 100881, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.EXIS.2021.02.001.
- [3] Y. Zhang *et al.*, "Global health effects of future atmospheric mercury emissions," *Nat Commun*, vol. 12, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-23391-7.
- [4] H. Ye, S. Zang, H. Xiao, and L. Zhang, "Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Zhalong Wetland in China," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, no. 1, pp. 115–124, Jan. 2015, doi: 10.1007/s13762-013-0399-5.
- [5] P. Gonzales, E. Bedoya, and P. Little, "Nueva Amazonía, reconfiguraciones socioterritoriales y ambientales a partir de la implementación de políticas de desarrollo, extractivas y de integración regional en las riberas del río Napo y norte amazónico del Ecuador.," Santiago de Chile, 2016.
- [6] periodista independiente PLAN V, "Minería ilegal en Napo se llevaron el oro mientras sembraban un cementerio," Feb. 24, 2021. planv.com.ec/investigacion/mineria-ilegal-napo-se-llevaron-el-oro-mientras-sembraban-un-cementerio (accessed Jan. 13, 2023).
- [7] Ministerio del Ambiente, "MAE combate contra minería ilegal," 2012. <https://www.ambiente.gob.ec/mae-combate-la-mineria-ilegal/> (accessed Feb. 01, 2023).
- [8] Ministerio de cultura y patrimonio, "Red de museos nacionales," Jan. 18, 2023. <https://www.culturaypatrimonio.gob.ec/> (accessed Jul. 12, 2023).
- [9] C. M. Navarro, "Investigación histórica de la minería en el Ecuador," 1990. https://books.google.com.ec/books/about/Investigaci%C3%B3n_hist%C3%B3rica_de_la_miner%C3%ADa.html?hl=es&id=Alq0AAAAIAAJ&utm_source=gb-gplus-shareInvestigaci (accessed Jan. 13, 2023).
- [10] C. Mestanza-Ramón *et al.*, "History, current situation and challenges of gold mining in ecuador's litoral region," *Land (Basel)*, vol. 10, no. 11, Nov. 2021, doi: 10.3390/land10111220.
- [11] C. Mestanza-Ramón *et al.*, "Gold Mining in the Amazon Region of Ecuador: History and a Review of Its Socio-Environmental Impacts," *Land (Basel)*, vol. 11, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.3390/land11020221.
- [12] L. V. INEN_Suelos contaminados.Anexo, "NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL RECURSO SUELO Y CRITERIOS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS," 2013.
- [13] E. Tapia, "Gobierno aplaza por tercera vez apertura del catastro minero ," Dec. 22, 2022.

- [14] M. V. G. M. C. T. C. E. S. A. B. F. and M. O. S. C. José A. Menezes-Filho*, "Heavy Metal Exposure Determinants in School-Aged Children from a Mining Zone of Southern Ecuadorian Amazon," in *Abstract Number:2183*, Environmental Health Perspectives, Ed., ISEE Conference Abstracts, 2014.
- [15] C. A. Dooyema *et al.*, "Outbreak of fatal childhood lead poisoning related to artisanal gold mining in northwestern Nigeria, 2010," *Environ Health Perspect*, vol. 120, no. 4, pp. 601–607, Apr. 2012, doi: 10.1289/ehp.1103965.
- [16] S. A. Counter, L. H. Buchanan, and F. Ortega, "Mercury Levels in Urine and Hair of Children in an Andean Gold-mining Settlement," *Int J Occup Environ Health*, 2005, [Online]. Available: www.ijoh.com
- [17] M. Moustafa-Farag *et al.*, "Role of Melatonin in Plant Tolerance to Soil Stressors: Salinity, pH and Heavy Metals," *Molecules*, vol. 25, no. 22. MDPI, Nov. 01, 2020. doi: 10.3390/molecules25225359.
- [18] M. Maanan, M. Saddik, M. Maanan, M. Chaibi, O. Assobhei, and B. Zourarah, "Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco," *Ecol Indic*, vol. 48, pp. 616–626, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.ECOLIND.2014.09.034.
- [19] A. Zwolak, M. Sarzyńska, E. Szyrka, and K. Stawarczyk, "Sources of Soil Pollution by Heavy Metals and Their Accumulation in Vegetables: a Review," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 230, no. 7. Springer International Publishing, Jul. 01, 2019. doi: 10.1007/s11270-019-4221-y.
- [20] Escobar-Segovia *et al.*, *Heavy metals in rivers affected by mining activities in Ecuador: Pollution and human health implications*, vol. 250. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 2021. Accessed: Jul. 12, 2023. [Online]. Available: https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=4Oc9EAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA61&dq=S+Jim%C3%A9nez-Oyola,+geoaccumulation+index&ots=jPRUxBRa4W&sig=CVBLHUGtoBjwvxNwWxEPxKeN5iU&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [21] W. Guo, X. Liu, Z. Liu, and G. Li, "Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin," *Procedia Environ Sci*, vol. 2, pp. 729–736, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.PROENV.2010.10.084.
- [22] B. K. Kaninga *et al.*, "Review: mine tailings in an African tropical environment—mechanisms for the bioavailability of heavy metals in soils," *Environ Geochem Health*, vol. 42, no. 4, pp. 1069–1094, Apr. 2020, doi: 10.1007/s10653-019-00326-2.
- [23] F. P. Arantes, L. A. Savassi, H. B. Santos, M. V. T. Gomes, and N. Bazzoli, "Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil," *An Acad Bras Cienc*, vol. 88, no. 1, pp. 137–147, Mar. 2016, doi: 10.1590/0001-3765201620140434.
- [24] F. Khan, S. Momtaz, and M. Abdollahi, "The relationship between mercury exposure and epigenetic alterations regarding human health, risk assessment and diagnostic strategies," *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 52. Elsevier GmbH, pp. 37–47, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jtemb.2018.11.006.

- [25] P. M. , Bolger and B. A. & Schwetz, "Mercury and health," *New England Journal of Medicine*, Nov. 2002, doi: doi:10.1056/nejmp020139.
- [26] S. Ferreira da Silva and M. de Oliveira Lima, "Mercury in fish marketed in the Amazon Triple Frontier and Health Risk Assessment," *Chemosphere*, vol. 248, p. 125989, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.125989.
- [27] M. S. Bank, D. A. L. Vignati, and B. Vigon, "United Nations Environment Programme's Global Mercury Partnership: Science for successful implementation of the Minamata Convention," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 33, no. 6. Wiley Blackwell, pp. 1199–1201, 2014. doi: 10.1002/etc.2592.
- [28] Franz Ríos, Ariel Ruiz, Catalina Rehpani, Pedro Ramírez, Luis Romero, and Francisco Silva, *PLAN DE DESARROLLO Y ORDENAMIENTO TERRITORIAL DE LA PARROQUIA AHUANO, PROVINCIA DE NAPO – ECUADOR*. 2023.
- [29] S. Julissa and A. Abad, "Caracterización Sedimentológica y Estratigráfica de la Formación Tiyuyacu en la zona de Costa Azul, Cantón Tena, Provincia de Napo," Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2020.
- [30] Secretaria Nacional de Planificación, INEC (Instituto Nacional de Estadística y Catastro), and Instituto Geográfico Militar, "Sistema Nacional de Información Ecuatoriana," Dec. 06, 2022.
- [31] Google Satelital, "Mapping GIS." mappinggis.com/2018/03/como-anadir-mapas-base-en-qgis-3-0-openstreetmap-google-carto-stamen/ (accessed Dec. 01, 2022).
- [32] Agencia de regulación y control de energía y recursos naturales no renovables, "Geoportal de Catastro minero Ecuador," 2020.
- [33] W. Solis and E. Cazco, "Estudio de Factibilidad para Electrificación rural en la organización pueblo Kiwcha Rukullakta en la provincia de Napo de la Amazonía del Ecuador," Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2008. Accessed: Jun. 06, 2023. [Online]. Available: <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/880>
- [34] C. Konrad and A. Gellis, "Factors Influencing Fine Sediment on Stream Beds in the Midwestern United States," *J Environ Qual*, vol. 47, no. 5, pp. 1214–1222, Sep. 2018, doi: 10.2134/jeq2018.02.0060.
- [35] Y. J. Joo, A. M. Soreghan, M. E. E. Madden, and G. S. Soreghan, "Quantification of particle shape by an automated image analysis system: a case study in natural sediment samples from extreme climates," *Geosciences Journal*, vol. 22, no. 4, pp. 525–532, Aug. 2018, doi: 10.1007/s12303-018-0025-0.
- [36] F.-X. Masson, G. Beaudoin, and D. Laurendeau, "Quantitative 3D shape descriptors of gold grains from Quaternary sediments: application to mineral exploration in glaciated terrain, Amaruq orogenic gold deposit (Nunavut, Canada)," *Ore Geol Rev*, vol. 146, p. 104929, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.OREGEOREV.2022.104929.
- [37] I. Guagliardi, C. Apollaro, F. Scarciglia, and R. De Rosa, "B A Influence of particle-size on geochemical distribution of stream sediments in the Lese river catchment, southern Italy," 2013.

- [38] S. (Stuart L. Simpson, G. E. Batley, and CSIRO (Australia), *Sediment quality assessment: a practical guide*, CSIRO Publishing. Australia, 2016.
- [39] M. De Ultra, B. Densidad, Y. De Baja, and A. Densidad, "colección GUÍAS Y MANUALES GLORIA PRIETO RINCÓN ÁLVARO ESPINOSA GONZÁLEZ MANUAL DE GEOQUÍMICA INGEOMINAS INSTITUTO COLOMBIANO DE GEOLOGÍA Y MINERÍA República de Colombia," Bogotá, 2011.
- [40] S. Sundar, L. Chokkalingam, P. D. Roy, and T. Usha, "Estimation of microplastics in sediments at the southernmost coast of India (Kanyakumari)," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 15, pp. 18495–18500, Apr. 2021, doi: 10.1007/s11356-020-10333-x.
- [41] A. Coskun, B. Y. Horasan, and A. Ozturk, "Heavy metal distribution in stream sediments and potential ecological risk assessment in Konya Northeast region," *Environ Earth Sci*, vol. 80, no. 5, Mar. 2021, doi: 10.1007/s12665-021-09495-9.
- [42] C. Becouze-Lareure *et al.*, "Spatial and temporal dynamics of sediment ecotoxicity in urban stormwater retention basins: Methodological approach and application to a pilot site close to Lyon in France," *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, vol. 53, no. 13, pp. 1123–1130, Nov. 2018, doi: 10.1080/10934529.2018.1529894.
- [43] H. Gutiérrez-Mosquera, V. C. Shruti, M. P. Jonathan, P. D. Roy, and D. M. Rivera-Rivera, "Metal concentrations in the beach sediments of Bahia Solano and Nuquí along the Pacific coast of Chocó, Colombia: A baseline study," *Mar Pollut Bull*, vol. 135, pp. 1–8, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2018.06.060.
- [44] BRUKER, "Micro-XRF Spectrometers," Jun. 14, 2023. https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/micro-xrf-spectrometers.html?source=google&medium=cpc&campaign=GSN_|_Latin-America&content=03_-_GSN_|_Generic_|_Micro_XRF&s_kwid=AL14677!3!635254738516!p!!g!!xrf&gad=1&gclid=EAlaIQobChMlgNvhk6PE_wlV3oRaBR1gig2REAAAYASAAEgJM2_D_BwE (accessed Jun. 13, 2023).
- [45] L. Hakanson, "An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach," *Water Res*, vol. 14, no. 8, pp. 975–1001, Jan. 1980, doi: 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- [46] la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL., "la CMME (Canadian Council of Minister of the Environment). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Freshwater and Marine ISQG/PEL.," 2023.
- [47] M. Barbieri, "The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination," *Journal of Geology & Geophysics*, vol. 5, no. 1, 2016, doi: 10.4172/2381-8719.1000237.
- [48] M. V. Capparelli *et al.*, "An integrative approach to assess the environmental impacts of gold mining contamination in the amazon," *Toxics*, vol. 9, no. 7, Jul. 2021, doi: 10.3390/toxics9070149.
- [49] M. Soto-Benavente, L. Rodriguez-Achata, M. Olivera, V. A. Sanchez, C. C. Nano, and J. G. Quispe, "Health risks due to the presence of heavy metals in agricultural products cultivated in

areas abandoned by gold mining in the Peruvian Amazon,” *Scientia Agropecuaria*, vol. 11, no. 1, pp. 49–59, Mar. 2020, doi: 10.17268/sci.agropecu.2020.01.06.

- [50] J. Yang *et al.*, “Heavy metal pollution in agricultural soils of a typical volcanic area: Risk assessment and source appointment,” *Chemosphere*, vol. 304, p. 135340, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135340.
- [51] V. Davidov, “Mining versus Oil Extraction: Divergent and Differentiated Environmental Subjectivities in ‘Post-Neoliberal’ Ecuador,” *Journal of Latin American and Caribbean Anthropology*, vol. 18, no. 3, pp. 485–504, Nov. 2013, doi: 10.1111/jlca.12043.
- [52] G. J. Jiménez and D. M. Palacio, “Determinación del contenido de metales pesados en sedimentos generados por la actividad minera en los distritos de vetas y california,” 2016.
- [53] T. A. Gutiérrez and L. Torre, “Impactos mineros, agropecuarios en la calidad de agua y sedimentos en la cuenca de Madre de Dios,” 2015.
- [54] L. Loaiza and J. E. Chira, “Evaluación del riesgo ambiental por metales pesados, generados por la actividad minera artesanal en los ríos Quiroz y Chira - Piura por el método de especiación secuencial,” 2016.
- [55] K. J. Bansah, N. K. Dumakor-Dupey, B. A. Kansake, E. Assan, and P. Bekui, “Socioeconomic and environmental assessment of informal artisanal and small-scale mining in Ghana,” *J Clean Prod*, vol. 202, pp. 465–475, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.08.150.
- [56] M. V. Capparelli *et al.*, “An integrative approach to identify the impacts of multiple metal contamination sources on the Eastern Andean foothills of the Ecuadorian Amazonia,” *Science of the Total Environment*, vol. 709, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136088.
- [57] R. X. Armijos, M. M. Weigel, E. Obeng-Gyasi, and M. Racines-Orbe, “Elevated blood lead and metal/metalloid levels and environmental exposure sources in urban Ecuadorian school-age children and mothers,” *Int J Hyg Environ Health*, vol. 235, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijheh.2021.113770.
- [58] N. R. Maddela, D. Kakarla, L. C. García, S. Chakraborty, K. Venkateswarlu, and M. Megharaj, “Cocoa-laden cadmium threatens human health and cacao economy: A critical view,” *Science of The Total Environment*, vol. 720, p. 137645, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.137645.
- [59] J. Aurelio Rosales-Huamani *et al.*, “Study to determine levels of heavy metals in cocoa crops applied to inland areas of Peru: The case of the Campo Verde-Honorio Tournavista Corridor,” *Preprints (Basel)*, 2020, doi: 10.20944/preprints202007.0339.v1.
- [60] E. Chavez *et al.*, “Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador,” *Science of The Total Environment*, vol. 533, pp. 205–214, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.06.106.
- [61] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Human health risk assessment for exposure to potentially toxic elements in polluted rivers in the ecuadorian amazon,” *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 5, Mar. 2021, doi: 10.3390/w13050613.

- [62] J. R. Gerson *et al.*, "Amazon forests capture high levels of atmospheric mercury pollution from artisanal gold mining," *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-27997-3.
- [63] J. R. Gerson *et al.*, "Amazon forests capture high levels of atmospheric mercury pollution from artisanal gold mining," *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-27997-3.
- [64] J. Afrifa, Y. K. Opoku, E. O. Gyamerah, G. Ashiagbor, and R. D. Sorkpor, "The clinical importance of the mercury problem in artisanal small-scale gold mining," *Frontiers in Public Health*, vol. 7, no. May. Frontiers Media S.A., 2019. doi: 10.3389/fpubh.2019.00131.
- [65] P. Zhang *et al.*, "Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China," *Science of The Total Environment*, vol. 633, pp. 1136–1147, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.03.228.
- [66] S. , V.-A. P. E. , R.-C. P. et al. Jiménez-Oyola, "Heavy metal(loid)s contamination in water and sediments in a mining area in Ecuador: a comprehensive assessment for drinking water quality and human health risk. ," *Environ Geochem Health*, 2023.
- [67] A. A. Pesantes, E. P. Carpio, T. Vitvar, M. M. M. López, and J. M. Menéndez-Aguado, "A multi-index analysis approach to heavy metal pollution assessment in river sediments in the Ponce Enríquez Area, Ecuador," *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.3390/w11030590.
- [68] B. Hu, J. Zhou, L. Liu, W. Meng, and Z. Wang, "Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Soils of Tianjin Sewage Irrigation Region, North China," *J Environ Anal Toxicol*, vol. 07, no. 01, 2017, doi: 10.4172/2161-0525.1000425.
- [69] P. Colón Velásquez-López, I. Yadira López Sánchez, Y. María, and F. Rivera Velásquez, "Publicado por INVEMAR Este es un manuscrito de acceso abierto bajo la licencia CC Reconocimiento-No Comercial-Compartir Igual Estimación del riesgo ecológico y a la salud humana del mercurio en una zona de manglar del estuario La Puntilla, provincia de El Oro, sur del Ecuador Estimation of the ecological and human health risk of mercury in a mangrove area of the La Puntilla estuary, El Oro province, southern Ecuador," *Bulletin of Marine and Coastal Research*, vol. 49, no. 1, pp. 81–100, 2020.
- [70] X. F. Piñeiro *et al.*, "Heavy metal contamination in Peru: implications on children's health," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-02163-9.
- [71] H. Chen, Y. Teng, S. Lu, Y. Wang, and J. Wang, "Contamination features and health risk of soil heavy metals in China," *Science of The Total Environment*, vol. 512–513, pp. 143–153, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2015.01.025.
- [72] A. Nargis *et al.*, "Source identification, contamination status and health risk assessment of heavy metals from road dusts in Dhaka, Bangladesh," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 121, pp. 159–174, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JES.2021.09.011.
- [73] M. Zhongzhen *et al.*, "GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND CHARGE HISTORY OF OIL IN THE UPPER CRETACEOUS M1 SANDSTONES (NAPO FORMATION) IN BLOCK T, ORIENTE BASIN, ECUADOR," 2021. [Online]. Available: www.jpg.co.uk168

- [74] F. Christophoul, P. Baby, and C. Dávila, "Stratigraphic responses to a major tectonic event in a foreland basin: the Ecuadorian Oriente Basin from Eocene to Oligocene times," *Tectonophysics*, vol. 345, no. 1–4, pp. 281–298, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0040-1951(01)00217-7.
- [75] E. Jaillard, "Late Cretaceous-Paleogene orogenic build-up of the Ecuadorian Andes: Review and discussion," *Earth Sci Rev*, vol. 230, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.earscirev.2022.104033.
- [76] E. G. Gutiérrez, B. K. Horton, C. Vallejo, L. J. Jackson, and S. W. M. George, "Provenance and geochronological insights into Late Cretaceous-Cenozoic foreland basin development in the Subandean Zone and Oriente Basin of Ecuador," *Andean Tectonics*, pp. 237–268, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-816009-1.00011-3.
- [77] F. C. Chr, I. Houl, D. Vid B Urcos, P. Baby I T ;"j, and J.-C. S. Oula " ' , *LA CUENCA ORIENTE GEOLOGÍA Y PETRÓLEO SECCIÓN_DINÁMICA DE LA CUENCA DE ANTE-PAÍS ORIENTE DESDE EL PALEÓGENO*, PETROECUADOR. Quito, 2004.
- [78] D. Vera *et al.*, "Quantitative Assessment of Geodiversity in Ecuadorian Amazon—Case Study: Napo Sumaco Aspiring UNESCO Geopark," *Geoheritage*, vol. 15, no. 1, Mar. 2023, doi: 10.1007/s12371-023-00792-2.