

ANÁLISIS DEL MERCURIO POR FLUORESCENCIA ATÓMICA EN LOS PRINCIPALES RÍOS DE LA CUENCA AMAZONICA BOLIVIANA

Laurence Maurice-Bourgoin*, Philippe Courau**, Jorge Quintanilla A.***

* ORSTOM Bolivia, CP 9214, La Paz - Bolivia

Instituto Francés de Investigación Científica para el Desarrollo en Cooperación

** Laboratoire de Physique et Chimie Marines,

BP 8, 06230 Villefranche Sur Mer - Francia

*** Universidad Mayor de San Andrés, Instituto de Investigaciones Químicas
Casilla 303, La Paz - Bolivia

RESUMEN

Un problema importante de medio ambiente, tanto en Brasil como en Bolivia, concierne a la contaminación del medio acuático por el mercurio utilizado para la extracción del oro por amalgamación. Este estudio presenta dos transectas longitudinales, realizadas en junio de 1995 y mayo de 1996, de las concentraciones en mercurio en las aguas de superficie de la cuenca amazónica boliviana desde las sub-cuencas andinas hasta los puntos más abajo de los ríos Beni y Mamoré. La combinación de técnicas 'ultra-limpias' de muestreo, de conservación y de tratamiento de las muestras, con la extrema sensibilidad de la técnica de fluorescencia atómica permite presentar, por primera vez en Bolivia, resultados fiables de mercurio total en aguas naturales.

Las concentraciones en mercurio total varían de 2 ng l⁻¹ en las aguas del río Zongo, al pie del glaciar, punto más alto de la cuenca, hasta 9,35 ng l⁻¹ en las aguas del río Coroico en Teoponte con una mediana en la cuenca del Beni de 2,5 ng l⁻¹ en mayo 96 y de 6,0 ng l⁻¹ en junio 95. Se puede observar que la concentración mediana de mercurio en los sólidos suspendidos de las sub-cuencas andinas del río Beni, explotadas por su oro aluvial, es de 0,12 µg g⁻¹, en

cambio esta concentración alcanza 0,29 µg g⁻¹ en el punto de integración de estas sub-cuencas, es decir el río Beni en Rurrenabaque.

Así, parece que el mercurio emitido por las actividades mineras ligadas a la explotación de oro no contaminan las aguas de superficie directamente a las salidas de las minas, pero la contaminación es sensible al exutorio de esas sub-cuencas, en la cuenca alta del Beni en Rurrenabaque, es decir 150 Km más abajo del área de explotación minera.

ABSTRACT

An important problem of contamination now existing in Brazil and in Bolivia concerns mercury contamination. In mining areas around the world, mercury is used to separate gold by amalgamation. Concentrations of mercury were determined in river water and suspended sediments from Andean basins, which some of them are highly exploited for their alluvial gold, to the Madeira river formation by the Beni and the Mamore rivers.

The purpose of this study is to follow, during the hydrological period of low waters, in 1995 and 1996, the evolution of the concentrations of mercury in surface waters and in suspended sediments,



from their Andean sources to the downer part of the Beni and Mamore rivers, main tributaries of the Madeira river.

The combination of 'ultra-clean' techniques with the Atomic Fluorescence Spectrophotometry allows to expose, for the first time in Bolivia, confident results of mercury in natural waters.

Concentrations of total mercury change from 2 ng l⁻¹ in the Zongo river, at the glacier exutory and at the upper point of the Bolivian amazonian basin, to 9,35 ng l⁻¹ in the downer part of the Coroico river, with an average value of 2,5 ng l⁻¹, in the Beni drainage basin in may 96 and of 6,0 ng l⁻¹, in June 95. The particulate mercury average concentration of Andean sub-basins exploited for their alluvial gold is 0,12 µg g⁻¹, but on the other hand, this concentration reaches 0,29 µg g⁻¹, at this sub-basins exutory. So, it appears that the mercury released in the environment during gold-mining activities doesn't contaminate directly the exploited rivers but the pollution is detectable at the integration point of this sub-basins, in the Beni at Rurrenabaque, 150 Km downstream from the gold mining area.

RESUME

Un important problème d'environnement particulièrement à l'ordre du jour au Brésil et en Bolivie concerne la contamination du milieu aquatique par le mercure, utilisé pour extraire l'or par amalgamation. Cette étude présente un transect longitudinal, réalisé en juin 1995 et mai 1996, des concentrations en mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien bolivien depuis les sous-bassins andins jusqu'aux points les plus aval des rivières Beni et au Mamore. La combinaison de techniques 'ultra-propres' de prélèvement et de stockage des échantillons avec la

spectrophotométrie de fluorescence atomique permet de présenter, pour la première fois en Bolivie, des résultats fiables dans les phases dissoute et particulaire des eaux de surface.

Les concentrations en mercure total varient de 2 ng l⁻¹ dans les eaux du Zongo, au pied du glacier, c'est-à-dire au point le plus amont du bassin, à 9,35 ng l⁻¹ dans les eaux du Coroico à Teoponte avec une moyenne dans le bassin du Béni de 2,5 ng l⁻¹ en mai 96 et de 6,0 ng l⁻¹ en juin 95. On peut observer que si la teneur moyenne en mercure particulaire des eaux des sous-bassins andins du Beni, exploités pour leur or alluvial, est de 0,12 µg g⁻¹, en revanche, cette teneur atteint 0,29 µg g⁻¹ à l'exutoire de ces sous-bassins, à Rurrenabaque.

Ainsi, il apparaît que le mercure rejeté dans l'environnement au cours des activités minières liées à l'exploitation de l'or ne contaminent pas directement les rivières sur lesquelles sont implantées les mines mais en revanche, se fait sentir plus en aval dans le Béni, à plus de 150 Km en aval, à Rurrenabaque, point d'intégration des sous-bassins andins étudiés.

INTRODUCCION

La cuenca amazónica boliviana representa 68% de la superficie total del país con un área de drenaje de 851 180 km² cubriendo las cuencas de los ríos Mamoré (66,7%) y Beni (33,3%); la participación andina de esta área de drenaje es de 24%.

Bolivia es un país tradicionalmente minero y la 'carrera del oro' comenzó desde el siglo XVII por los Jesuitas en la serranía San Simón, al noreste del país. Una parte muy importante de la producción de oro procede de la explotación de placeres. Estos yacimientos están distribuidos en todo el territorio pero son más numerosos en la Cordillera Oriental.

La mayoría de los yacimientos bolivianos son de origen fluvial conservados en los cauces de los ríos o en terrazas aluviales.

El mercurio es utilizado para extraer el oro de las otras partículas contenidas en los sedimentos o aluviones. Una selección granulométrica es realizada en las suspensiones antes de su amalgamación. Durante esta operación, 5 a 30% del mercurio utilizado puede ser directamente botado en los ríos (Malm et al., 1990) mientras que lo que queda puede escaparse en forma de mercurio elemental en la atmósfera durante la extracción del oro por la quema del amalgama. Por las condiciones de trabajo y por la falta de información sobre las cantidades de oro extraído en los ríos, es muy difícil de estimar las cantidades de mercurio utilizado y perdido en el medio ambiente. Varios autores (Lacerda et al., 1989 ; Malm et al., 1990 ; Pfeiffer et al., 1993 ; LIDEMA, 1993) se refieren a una relación Hg escapado/Au extraído de 1 a 10 en la cuenca del río Madeira.

En la cuenca alta del río Beni, las actividades mineras auríferas son importantes y comenzaron hace unos cincuenta años. En las cuencas de los ríos Tipuani, caracterizada por la formación aurífera Cangalli (Coudrain-Ribstein et al., 1992), Mapiri, K'akha, Alto-Beni y Beni, los aluviones de las terrazas y del cauce actual de los ríos constituyen la segunda fuente de oro explotable, la primera es contenida en el paleovalle hasta 100 m de profundidad. En los ríos Mapiri y K'akha, las dos principales compañías auríferas han explotado hasta 1992, 86 Mm³ de oro. En el sector central del río Tipuani, fueron estimados 8,5 Mm³ de aluviones conteniendo un valor promedio de oro de 1,7 g m⁻³ (Hérail et al., 1986). Las fuentes de esos ríos se encuentran mayormente en el norte de la cordillera Oriental. Esta minería se desarrolla principalmente en las márgenes de los ríos durante

la época seca y en las series de depósitos aluviales descubiertas. El oro puede ser explotado por cooperativas, o por familias en pequeña escala. Entonces, es imposible conocer exactamente el volumen de oro extraído de los aluviones y de estimar el volumen de mercurio utilizado desde el inicio del siglo.

DESCRIPCION DE LA ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio cubre la parte boliviana de la cuenca amazónica desde las fuentes andinas del río Madeira, el más importante afluente meridional del Amazonas.

La particularidad de la cuenca del río Madeira hasta su confluencia con el Amazonas es de cruzar tres zonas geomorfológicamente distintas: la cordillera de los Andes (25%), el Escudo Brasileño (27%) y la llanura amazónica (48%), todas más o menos explotados por su oro, en veta o aluvial.

Los ríos estudiados son: Coroico, Zongo, Challana, Tipuani, Mapiri, Alto Beni, K'akha, Beni, Yata, Madre de Dios, Orthon, Mamoré y Madera (figura 1).

La cuenca estudiada es muy importante por que en el punto más bajo del río Beni, Cachuela Esperanza, 60 km más abajo de Riberalta, la superficie es de 282 500 km², para un caudal promedio de 1990 m³ s⁻¹ (Bourges et al., 1990).

Dos campañas de muestreo fueron realizadas en época de aguas bajas, del 15 de junio a 06 de julio 1995, y del 02 al 14 de mayo 1996.

Las principales zonas de actividad minera son distribuidas en la cuenca del Madeira, por una parte, en las sub-cuencas de los ríos Challana, Tipuani, Mapiri y K'akha, localizadas en el pie de monte andino, y por otra parte, en los afluentes de llanura

cerca de la frontera con el Brasil (Orthon, Madre de Dios).

MATERIAL Y MÉTODOS

Procedimiento de muestreo

Las muestras de aguas de superficie fueron colectadas en frascos de teflón, previamente lavados con ácido nítrico, según el protocolo "ultra-limpio" (Ahlers et al., 1990 ; Nolting y Jong, 1994 ; Gaudet et al., 1995) y conservados en bolsas de polietileno. En cada punto de muestreo, la temperatura, la conductividad y el pH fueron tomados in situ con sondas HACH.

Las muestras de agua fueron filtradas con filtros de micro-fibras de cuarzo (Whatman QM-A ; porosidad, 0,8 μm), prepesados, y calcinados a 450 °C durante 24 horas, y lavados con ácido nítrico (5% v/v HNO₃ Ultrapuro) durante 3 días. Cada filtro fue conservado en porta-filtros de poliestireno y lavados con ácido nítrico 5% v/v.

Las filtraciones fueron realizadas en una campana portátil de flujo laminar de clase 100, de 1 a 6 horas después del muestreo. Las fracciones disueltas fueron conservadas en frascos de teflón "ultra-limpios" y acidificados a pH=1, con HCl ultrapuro Merck, hasta su posterior análisis.

Determinación analítica

El mercurio total fué determinado por la técnica de espectrofotometría de fluorescencia atómica (MER-LIN PSA), método analítico mucho más sensible que la espectrofotometría de absorción atómica, porque permite detectar concentraciones en mercurio hasta 0,05 ng l⁻¹. El mercurio es reducido a su forma elemental por la adición de SnCl₂, después, una burbuja de argón permite transportar el vapor de mercurio retenido por inmovilización sobre una trampa de oro (fig. 2). Una vez que la

totalidad del mercurio es transferido sobre el oro, el calentamiento de la trampa a la llama libera rápidamente el mercurio al estado de vapor que será detectada por fluorescencia atómica (a 253,7 nm). El añadido de patrón y las curvas de calibración realizadas cada día permitieron calcular precisamente las concentraciones de mercurio contenidas en las muestras. La precisión y la exactitud del método fueron verificados por su excelente reproductibilidad (0,1 à 2%) y la débil respuesta de los blancos de reactivos que son del mismo orden del límite de detección impuesto por el blanco de argón. En la fracción disuelta de las muestras de agua, el límite de detección es de 5 pg Hg. La media de los blancos de ácido añadido a cada filtrado es de 8 pg l⁻¹, con una contribución de 0,1% sobre las concentraciones analizadas de alícuotas de 5 à 10 ml. En cambio, la precisión de los análisis realizados en las suspensiones es limitada por el error de los blancos de filtros, de 25 pg Hg, con un valor medio de 64 pg Hg analizada sobre filtros limpios.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las concentraciones de mercurio total muestreadas durante las campañas MADEIRA 95, en junio 95, y BENI 3, en mayo 96, varían de 2 ng l⁻¹ en las aguas del río Zongo, al pie del glaciar (punto más alto de la cuenca), hasta 9,35 ng l⁻¹ en las aguas del río Coroico en Teoponte (Fig. 4) con un valor medio en la cuenca del Beni de 2,5 ng l⁻¹ en mayo 96 y de 6,0 ng l⁻¹ en junio 95. La diferencia obtenida entre las 2 campañas puede tener 2 orígenes: una diferencia analítica, debida al hecho de que los análisis de las muestras del 95 fueron realizadas un año después el muestreo, y/o una diferencia debida al régimen hidrológico y a la carga turbia (fig. 3 y 4).

La distribución longitudinal del mercurio total en

las aguas de superficie de la cuenca del Beni es uniforme. Los valores obtenidos están situados en la mediana mundial a la inversa de los valores publicadas en el río Madera (Pfeiffer et al., 1993) que presentan concentraciones mucho más elevadas, de 19 a 33 ng l⁻¹ (Nriagu et al., 1992). La combinación de técnicas "ultra-limpias" de muestreo, de conservación y tratamiento de las muestras, con la extrema sensibilidad de la técnica de fluorescencia atómica permite presentar resultados fiables de mercurio total en las aguas naturales (Cossa et al., 1995) y entonces, corregir los altos valores publicados hasta ahora.

En las suspensiones, las concentraciones de mercurio varían de 0,02 µg g⁻¹, en el río Beni abajo de Riberalta, hasta 0,29 µg g⁻¹ en el río Beni arriba, en Rurrenabaque (Angosto del Bala) y 0,35 µg g⁻¹ en el río Coroico en Teoponte. Su distribución en función de los sólidos suspendidos, SS o MES, (Fig. 5), desde las sub-cuencas andinas hasta los ríos de llanura, el Beni y el Mamoré en Riberalta, sigue una función de tipo exponencial ($\ln(\text{MES}(\text{mg l}^{-1})) = -1,2757 \cdot \ln(\text{Hg part.}(\mu\text{g g}^{-1})) + 1,5009$; $r^2 = 0,77$; $n = 27$). Se puede observar que la concentración media de mercurio en los sólidos suspendidos de las sub-cuencas andinas del río Beni, explotadas por su oro aluvial, es de 0,12 µg g⁻¹, en cambio esta concentración alcanza 0,29 µg g⁻¹ en el punto de integración de estas sub-cuencas, es decir el río Beni en Rurrenabaque. Considerando el contenido en MES, el valor máximo de mercurio contenido en las aguas superficiales de los ríos Beni y Mamoré en mayo 96, es la del Beni en Rurrenabaque (Angosto del Bala) con un valor de 3,60 ng Hg l⁻¹ (Fig. 3). Excepto el contenido en mercurio de las suspensiones del río Coroico y del río Beni en Rurrenabaque, las otras concentraciones y especialmente las de las sub-cuencas mineras, como las del Tipuani, Mapiri o K'akha, son relativamente débiles porque se sitúan en el rango mundial (i.e.

0,1 - 0,19 µg g⁻¹).

Así, parece que el mercurio emitido por las actividades mineras ligadas a la explotación de oro no contaminan las aguas de superficie directamente a las salidas de las minas pero la contaminación es sensible al exutorio de esas sub-cuencas, en la cuenca alta del Beni, en Rurrenabaque. Las partículas contaminadas son así transportadas por los ríos Coroico, Tipuani, Mapiri y K'akha hasta la formación del río Beni en Rurrenabaque (150 Km más abajo del área de explotación minera). Más abajo en Riberalta, las concentraciones de mercurio en los MES alcanzan valores normales, excepto en los ríos Orthon y Madre de Dios donde siguen las actividades de extracción de oro mayoritariamente a partir de dragas flotantes. La diferencia de caudal entre los ríos Orthon y Madre de Dios (3%) explica el menor grado de contaminación del río Madre de Dios respecto al río Orthon.

A pesar de eso, es necesaria una gran prudencia respecto a la potabilidad de las aguas de las minas analizadas, donde se detectaron concentraciones de mercurio total que sobrepasan 50 veces las concentraciones admisibles, de 1 ng l⁻¹. Si la hidrodinámica y la disminución de las actividades de explotación de oro aluvial favorece el transporte y la dispersión del mercurio en las aguas, por el contrario la contaminación por el mercurio puede no ser despreciable en el medio ambiente cercano de los mineros (aguas potables, especies de peces comestibles, etc ...).

De manera global, hemos estimado los aportes en mercurio total para cada tributario estudiado. Según los cálculos realizados a partir de los resultados de 1995 y 1996, en época de aguas bajas, la contribución del río K'akha en el aporte de mercurio total por el río Beni en Rurrenabaque es de 20 a 24%; el flujo diario de Hg total en el Angosto del Bala para la época

de aguas bajas de 1995 y 1996 es respectivamente de 500 y 320 g Hg d⁻¹. El aporte diario del río Beni al punto de integración de toda su cuenca, en Cachuela Esperanza, es respectivamente de 2 y 1 kg Hg d⁻¹ en época de aguas bajas de 1995 y 1996, lo que equivale al aporte diario, en mismas épocas, del río Mamore, en Guayaramerin.

CONCLUSION

Este estudio, presentando la distribución longitudinal del mercurio total contenido en las fracciones disuelta y particular de las aguas de superficie de toda la cuenca amazónica boliviana, en época de aguas bajas, permite :

1. la obtención y difusión de concentraciones en mercurio disuelto y asociado a los sólidos suspendidos fiables gracias a un protocolo analítico "ultra-limpio" y a técnicas de análisis sumamente finas (espectrofotometría de fluorescencia atómica) adaptadas a las gamas de concentración encontradas,
2. Observar que el mercurio emitido por las actividades mineras ligadas a la explotación de oro no contaminan las aguas de superficie directamente a las salidas de las minas pero la contaminación es sensible al exutorio de esas sub-cuencas, en el Beni arriba, en Rurrenabaque, especialmente el mercurio adsorbido sobre las partículas suspendidas.

A pesar de eso, es necesario tener mucha prudencia en lo que concierne a la potabilidad de las aguas en las minas donde hemos detectado concentraciones de mercurio total sobrepasando 50 veces las concentraciones admisibles, de 1 ng l⁻¹. Si la hidrodinámica y la disminución de las cantidades de mercurio utilizado en las actividades de explotación de oro aluvial debido a su mayor recuperación y a la disminución de esas actividades

respecto a las del medio siglo, favorecen el transporte y la dispersión del mercurio en las aguas; por el contrario la contaminación por el mercurio puede no ser despreciable en el medio ambiente cercano de los mineros (aguas potables, especies de peces comestibles, etc ...).

Agradecimientos.- Este trabajo fué realizado en marco de un programa de investigación científica dirigido por ORSTOM y CNRS-INSU, Centro nacional de Investigación Científica Francesa, organizado en las grandes cuencas intertropicales, en cooperación con las instituciones bolivianas involucradas en el programa como la UMSA-IIQ. Agradecemos a nuestros colegas de ORSTOM, especialmente Patrick Seyler, Jean-Marie Fritsch y Jean-Loup Guyot, coordinadores de este programa en la amazonía brasileña.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M.; Reuther, R., *Ambio*. 1990,19(1), 11-15.
- (2) Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C.; Ott, A.T.; Silveira, E.G., *Biotrop*. 1989, 21(1), 91-93.
- (3) Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Salomons, W.; Malm, O., *Environ. Rev.* 1993,1:26-37.
- (4) LIDEMA, 1993. Estudio de impacto ambiental por la explotación de oro en la region de Nueva Esperanza, Araras, del departamento de Pando, La Paz, Bolivia, 175 p.
- (5) Coudrain-Ribstein A.; Hérail G.; Bergeron M.; Martinez J., *Revista Boliviana de Química*. 1992, 11(1): 47-54.
- (6) Hérail, G.; Argollo, J.; Fornari, M.; Laubacher, G.; Viscarra, G., *Khrysos*. 1986,2:9-15.

- (7) Bourges, J.; Guyot, J.L.; Carrasco, L.M.; Barragan, M.C.; Cortes, J., Hydrology in Mountainous Regions, Lausanne, August 1990. IAHS Publ. 193, 1990, pp 351-356.
- (8) Alhers, W.W.; Reid, M.R.; Kim, J.P.; Hunter, K.A., Austr. J. Mar. Freshwater Res. 1990, 41, 713-720.
- (9) Nolting, R.F.; De Jong, J.T.M., Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1994, 57: 189-196.
- (10) Gaudet, C.; Lingard, S.; Cureton, P.; Keenleyside, K.; Smith, S; Raju, G., Water, Air and Soil Pollution. 1995, 80:1149-1159.
- (11) Nriagu, J.O.; Pfeiffer, W.C.; Malm, O.; Souza, C.M.M.; Mierle, G., Nature (London). 1992, 356:389.
- (12) Cossa, D.; Sanjuan, J.; Cloud, J.; Stockwell, P.B.; Corns, W., J. Anal. At. Spectrom. 1995, 10:287-291.

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES**

**CARRERA DE CIENCIAS QUIMICAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUIMICAS**

**MAESTRIA EN QUIMICA DE
PRODUCTOS NATURALES**

MENCIONES

- **FITOQUIMICA**
- **CIENCIA DE LOS ALIMENTOS**
- **PRODUCTOS NATURALES Y
DESARROLLO SOSTENIBLE**

PROGRAMA 1997 - 98

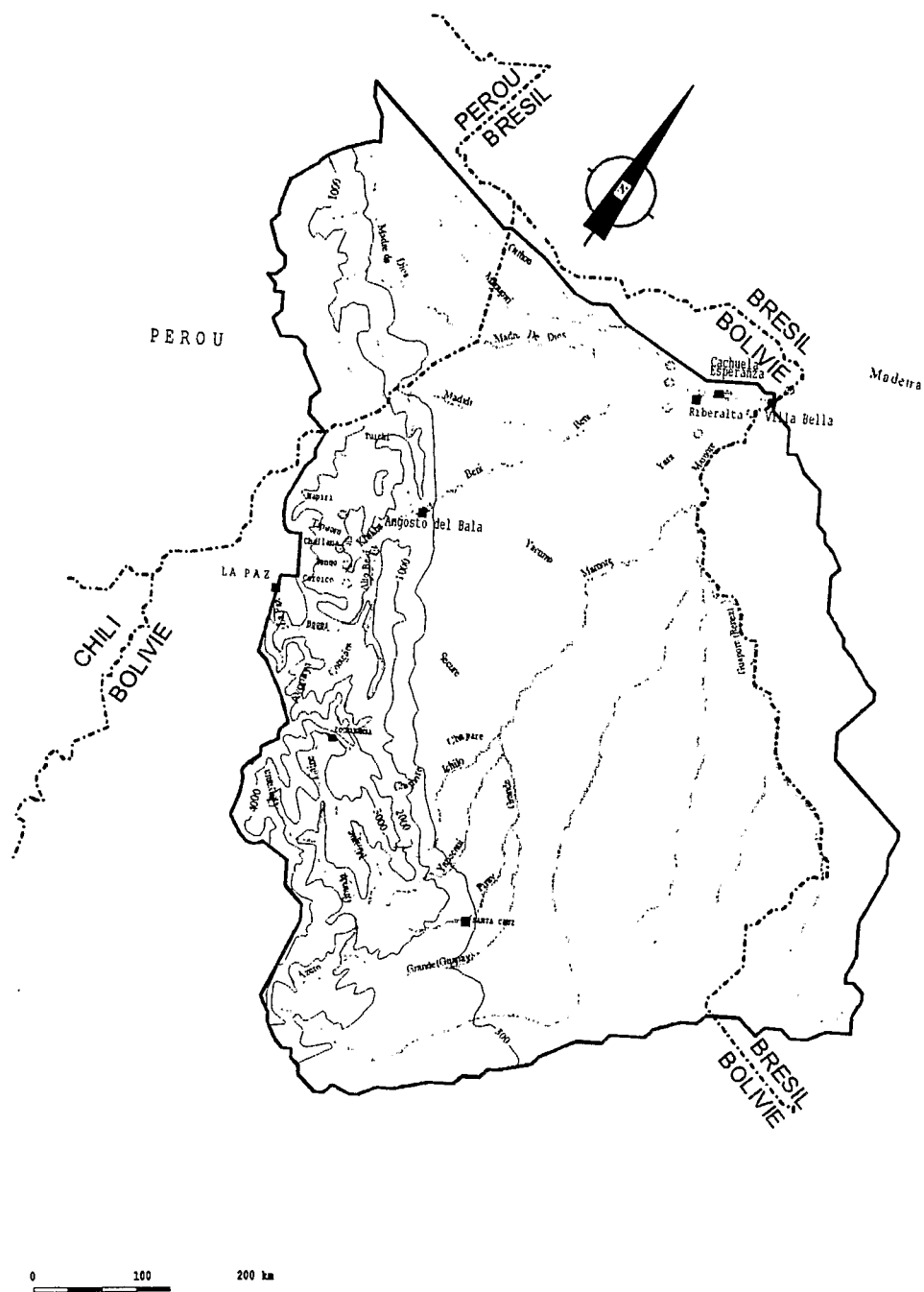
INFORMACIONES E INSCRIPCIONES

COTA COTA CALLE 27 / CAMPUS UNIVERSITARIO

TEL.: 795878 FAX 02 - 792238

e mail: fitoquim@unbol.bo

La Paz - Bolivia



Localisation des principaux points de prélèvements et jaugeages

Figura 1: Mapa hidrográfico de la cuenca amazónica boliviana y ubicación de los puntos de muestreo durante las campañas MADEIRA 95, del 15 de junio al 6 de julio 1995, y BENI 3, del 2 al 14 de mayo de 1996.

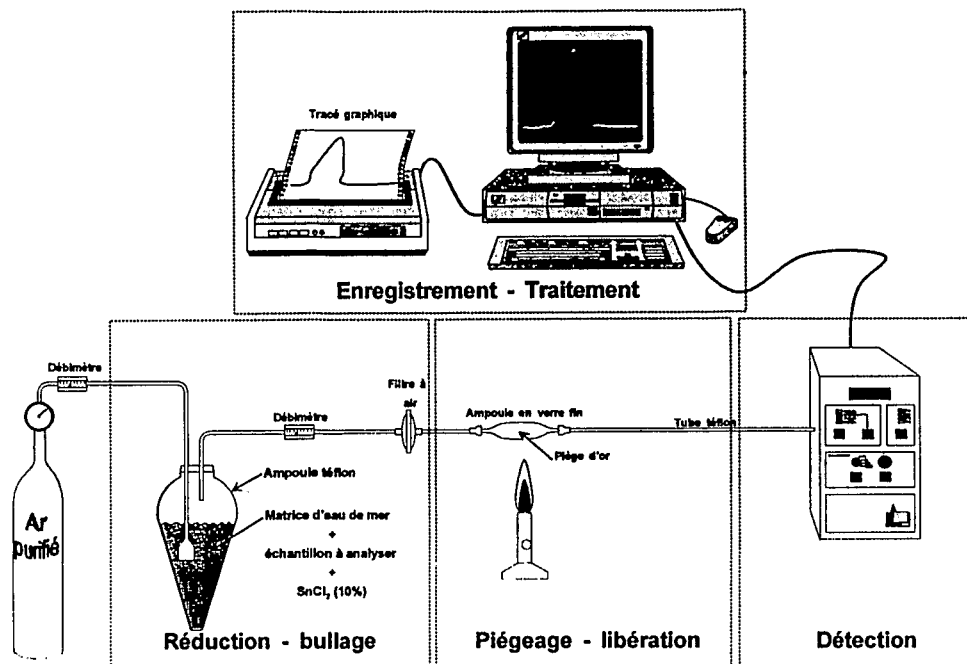


Figura 2: Esquema del montaje analítico de detección del mercurio por Espectrofotometría de Fluorescencia Atómica.

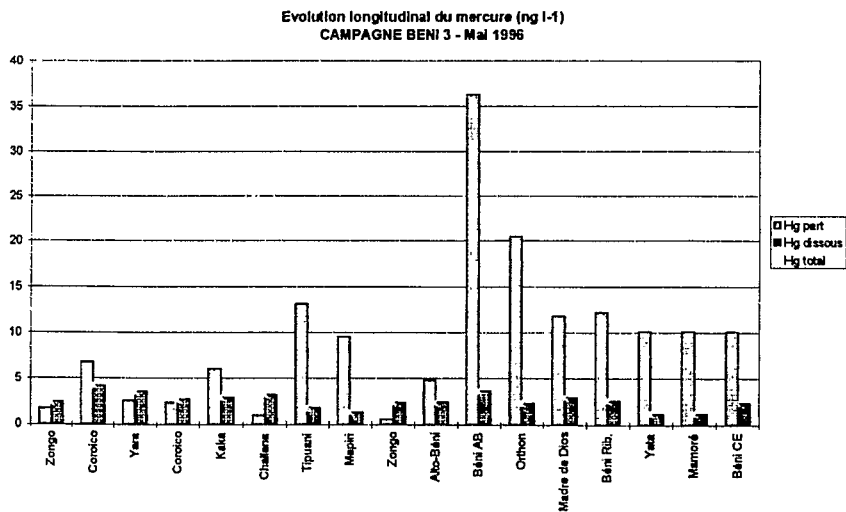


Figura 3: Evolución longitudinal de las concentraciones en mercurio (en ng l-1) contenido en la fracción disuelta y en las suspensiones de las aguas de superficie de la cuenca amazónica boliviana (mayo 1996).

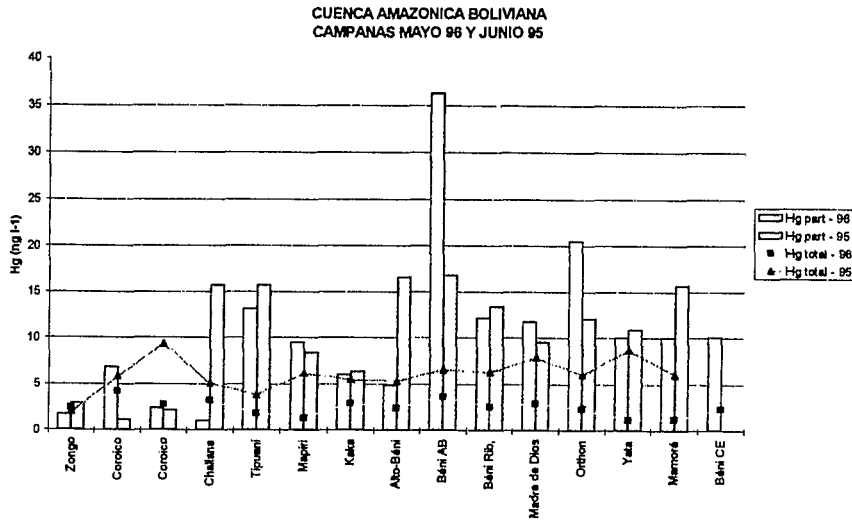


Figura 4: Repartición longitudinal de las concentraciones (en ng l-1) en mercurio contenido en las suspensiones y en mercurio total en las aguas de superficie de la cuenca amazónica boliviana (junio 1995 y mayo 1996).

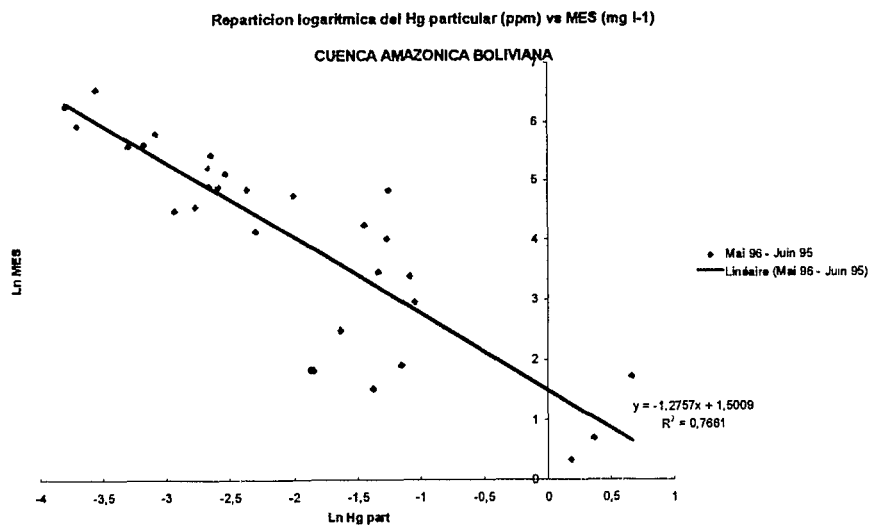


Figura 5: Repartición logarítmica del mercurio particular (en $\mu\text{g g}^{-1}$) en función de los sólidos suspendidos (MES, en mg l^{-1}) en las aguas de superficie de la cuenca amazónica boliviana (junio 1995 y mayo 1996).