



Universidad
Politécnica
de Cartagena



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Campus
de Excelencia
Internacional

*EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS
AMBIENTALES DE LA MINERÍA
AURÍFERA A PEQUEÑA ESCALA EN EL
ANMIN - APOLOBAMBA (BOLIVIA)*

*Programa de Doctorado en Tecnología y
Modelización en Ingeniería Civil, Minería
y Ambiental*



*Autor: Tania Ángela Terán Mita
Director/es: Dr. Ángel Faz Cano
Dr. Jose Alberto Acosta Avilés
Dra. María Ángeles Muñoz García*

Cartagena, 2021

Agradecimientos

La elaboración de esta tesis no hubiera sido posible sin la colaboración, esfuerzo y paciencia de muchas personas quienes, de alguna u otra manera, han brindado los recursos, tiempo, conocimientos y apoyo para su culminación. Por ello, quiero expresar mi profundo agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. Ángel Faz Cano - Director de la tesis, quien me dio la gran oportunidad de ser parte de su equipo de investigadores, por permitirme incursionar en el importante mundo de la investigación; por apoyar con sus conocimientos y con los recursos necesarios al desarrollo de este estudio que, sin duda, será de gran aporte para mi país Bolivia. Porque a pesar de las circunstancias, no ha dejado apoyar y de tener confianza en la culminación de la tesis.

A los Dres. Jose A. Acosta Avilés y Ma. Ángeles Muñoz García – Codirectores de la tesis, quienes con su experiencia y conocimientos impulsaron el desarrollo y finalización de la tesis. Su apoyo, paciencia y constantes muestras de ánimo, fueron realmente imprescindibles para que pueda llegar al cumplimiento de la meta trazada.

A los profesores que me acogieron en las breves estancias de investigación, al Dr. Joselito Arocena (†) de la University of Northern British Columbia, a la Dra. Rocío Millán – Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, al Ing. Jaime Chicheros de la Universidad Mayor de San Andrés, y a la Dra. Flor Salvador de la Universidad de Alicante, su contribución a la tesis fue fundamental.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto CTM2006-02812) por otorgarme la beca de estudios de doctorado. A la Secretaría de Relaciones Exteriores de España, a la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, a la Agencia Española de Cooperación Internacional al Desarrollo (AECID en Bolivia), por su valioso apoyo económico.

Al Servicio Nacional de Áreas Protegidas (SERNAP) de Bolivia por la gestión, coordinación y apoyo logístico para realizar los emocionantes viajes a las áreas mineras de estudio y por otorgar información importante acerca del ANMIN-Apolobamba. La participación de los Guardaparques de área, realmente ayudó y facilitó el trabajo de

campo. A la Fundación MEDMIN, a WCS – Bolivia y al Ing. Félix Carrillo, por brindarme información precisa que retroalimentaron este estudio.

A la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), por abrirme sus puertas y haberme permitido ser parte de tan prestigiosa Universidad. A todos y cada uno de los investigadores y amigos del Grupo de Investigación Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Agua (GARSA), muchas gracias por todo lo vivido y compartido, su recuerdo estuvo y está conmigo.

A mis padres, por su amor infinito, por su confianza y apoyo incondicional, a ustedes va dedicada esta meta alcanzada...promesa cumplida. A mis hermanos (as), cuñados (as), sobrinos (as) y a toda mi familia, son y serán siempre motivo de fortaleza y entereza.

Finalmente quiero agradecer desde el fondo de mi corazón a BeTTo, quien está siempre a mi lado, en las buenas y en las no tan buenas, por su confianza, apoyo y amor; a mis princesas Tania y Briana, ellas son el sentido y el motor de mi vida, su sola existencia me anima a seguir siempre adelante.

INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. EL CONTEXTO TEMPORAL DE LA TESIS DOCTORAL.....	5
1.2. ANTECEDENTES.....	5
1.2.1 Sinopsis de la historia de la minería en Bolivia.....	5
1.3 LA MINERÍA AURÍFERA EN BOLIVIA	8
1.3.2 Tipología de Yacimientos y Centros Mineros Auríferos en Bolivia	9
1.3.3 Minería Aurífera en el Departamento de La Paz.....	10
1.3.4 Minería Aurífera en Áreas Protegidas.....	12
1.4. EL USO DEL MERCURIO EN BOLIVIA	14
1.4.2 El uso del mercurio en el sector de las cooperativas auríferas	15
1.4.3 Concentración de oro en la minería aurífera filoniana y aluvial.....	16
1.5 POLÍTICA MINERA EN BOLIVIA	19
1.5.1 Constitución Política del Estado	20
1.5.2 Plan Nacional de Desarrollo Económico y Social – PDES.....	20
1.5.3 Plan Sectorial de Desarrollo Integral Minero Metalúrgico.....	20
1.5.4 Convenio de Minamata	21
1.6 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA A LA MINERÍA AURÍFERA	21
1.7. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO	23
1.7.1 Justificación	23
1.7.2 Objetivos.....	24
II. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	25
2.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA, POBLACIÓN Y CLIMA.....	25
2.2. CLIMATOLOGÍA.....	26
2.3. FISIOGRAFÍA, GEOLOGÍA, GEOMORFOLOGÍA E HIDROGRAFÍA.....	27
2.3.1 Fisiografía.....	27
2.3.2 Geología.....	28
2.3.3 Geomorfología.....	29
2.3.4 Hidrografía.....	29
2.4. EDAFOLOGÍA.....	31
2.4.1 Suelos de la Vertiente Occidental.....	31
2.4.2 Suelos de la Vertiente Oriental.....	32
2.5. BIODIVERSIDAD	35
2.5.1 Flora y Vegetación	35
2.5.2 Fauna	36
2.6. RECURSOS MINERALÓGICOS.....	37
2.6.1 Actividad minera en el ANMIN - Apolobamba.....	38
2.7. Descripción del área de estudio	39
III. ESTUDIO DEL RECURSO SUELO - METALES PESADOS.....	42
3.1. INTRODUCCIÓN.....	42
3.2. MATERIALES Y MÉTODOS	43
3.2.1 Zonas de estudio.....	43
3.2.2 Diseño de muestreo y toma de muestras de suelos de perfiles y parcelas	43
3.2.3 Análisis físicos y químicos.....	45
3.2.3 Análisis estadístico.....	46
3.3. RESULTADOS.....	47
3.3.1 Perfiles de suelos en las zonas identificadas.....	47
3.3.2 Suelos de Parcelas	60
3.4. DISCUSIÓN.....	65
3.4.1 Caracterización geoquímica de los suelos	65
3.4.2 Fuentes de metales y la contaminación asociada	65
3.4.3 Presencia y comportamiento de metales en los suelos	67
IV. ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN SUELO Y EN RIZOSFERA.....	69
4.1. INTRODUCCIÓN.....	69
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS	71
4.2.1 Zonas de estudio.....	71
4.2.2 Diseño de muestreo y toma de muestras de suelo y rizosfera.....	71
4.2.3 Contenido total de As.....	71

4.2.4	Especiación de As.....	72
4.2.5	Otros Análisis.....	72
4.2.6	Análisis estadísticos.....	72
4.3.	RESULTADOS.....	73
4.3.1	Contenido total de As.....	73
4.3.2	Especiación de As.....	73
4.3.3	Transformación de As(V) a As(III)	75
4.4.	DISCUSIÓN.....	77
4.4.1	Enriquecimiento de As en los suelos.....	77
4.4.2	Especiación de As.....	78
	V. ESTUDIO DEL RECURSO VEGETACIÓN Y SU INTERRELACIÓN CON EL SUELO	80
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	80
5.2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	82
5.2.1	Zonas de Estudio.....	82
5.2.2	Diseño de muestreo y toma de muestras de suelo y las plantas.....	82
5.2.3	Medición de mercurio en plantas y suelos.....	84
5.2.4	Relación entre la concentración	85
5.2.5	Análisis estadístico	85
5.3.	RESULTADOS	85
5.3.1	Identificación Botánico de muestras de plantas.....	85
5.3.2	pH y mercurio en los suelos, residuos y los sedimentos.....	86
5.3.3	El mercurio en muestras de hojas y raíces.....	87
5.4.	DISCUSIÓN.....	88
5.4.1	Vegetación muestreada	88
5.4.2	Mercurio en suelos.....	89
5.4.3	Mercurio en plantas	90
5.4.4	Posible acumulación de mercurio en las carnes de camélidos	92
	VI. CONCLUSIONES.....	93
	Referencias bibliográficas.....	96

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. 1. a) Empleo por actor minero b) Regalía minera por actor productivo minero.....	7
Fig. 1. 2. a) Valor de producción de principales minerales de las Cooperativas b) Valor de Producción de Principales Minerales.....	9
Fig. 1. 3. Distribución de Yacimientos Auríferos en el Departamento de La Paz.....	10
Fig. 1. 4. Extracción de oro por departamento.....	11
Fig. 1. 5. a) Valor de la exportación por depto. b) Valor de la exportación – dpto. La Paz.....	12
Fig. 1. 6. Actividades Mineras Auríferas en Áreas Protegidas del SNAP - Bolivia.....	13
Fig. 1. 7. Producción de Oro e Importación de Mercurio.....	15
Fig. 1. 8. Proceso de concentración de oro proveniente de yacimiento primario.	17
Fig. 1. 9. Proceso de concentración de oro proveniente de yacimiento secundario.....	19
Fig. 2. 1. Localización geográfica de ANMIN-Apolobamba.....	26
Fig. 2. 2. Fisiografía del ANMIN-Apolobamba.....	27
Fig. 2. 3. Mapa Geológico del ANMIN-Apolobamba.....	28
Fig. 2. 4. Mapa físico de ANMIN-Apolobamba.....	29
Fig. 2. 5. Mapa hidrológico de ANMIN-Apolobamba.....	30
Fig. 2. 6. Mapa de suelos de ANMIN - Apolobamba.....	34
Fig. 2. 7. Mapa de distribución de vegetación de ANMIN-Apolobamba.....	35
Fig. 2. 8. a) Ganado de Alpacas; b) Vicuñas.Municipio de Pelechuco en ANMIN-Apolobamba.....	36
Fig. 2. 9. Mapa de Cobertura e Intensidad de Actividades Minera en ANMIN-Apolobamba.....	39
Fig. 3. 1. Muestreo de parcelas de Suelos.....	44
Fig. 3. 2. a) Muestreo de parcelas en la cooperativa Virgen del Rosario. b) Las parcelas cercanas a las operaciones de procesamiento del mineral también está próxima a la población minera.....	44
Fig. 3. 3. Registro de cobertura vegetal en la localidad minera de Agua Blanca.....	45
Fig. 3. 4. Panorámica del perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.....	48
Fig. 3. 5. Detalle del perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario..	49
Fig. 3. 6. Panorámica perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario...	51
Fig. 3. 7. Detalle del perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.....	52
Fig. 3. 8. Panorámica perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.....	55
Fig. 3. 9. Detalle del perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.....	56
Fig. 3. 10. Panorámica perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.....	58
Fig. 3. 11. Detalle del perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.....	59
Fig. 3. 12. Análisis Multivariante.....	64
Fig. 4. 1. Especiación de As en las muestras de suelo no rizosférico y rizosfera recogidas de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo en ANMIN - Apolobamba.....	74
Fig. 4. 2. Especiación de As en suelo de rizosfera de vegetación común en las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo en ANMIN - Apolobamba.....	75
Fig. 4. 3. Especiación de As en muestras de suelo no rizosferico (bulk) y rizosfera sujetas a tratamientos de saturación de agua y ditionito para inducir la reducción de As-V a As-III.....	76
Fig. 4. 4. Asociación espacial de As y Fe en el suelo de rizosfera de <i>Agrosties sp.</i> , recogida de la cooperativa minera Virgen del Rosario en ANMIN - Apolobamba.....	76
Fig. 5.1. Localización de lugares de muestreo. (A) – Virgen del Rosario VR-C, (B) – Rayo Rojo RR-D, (C) Rayo Rojo RR-E, (D) Virgen del Rosario VR-B, (E) Virgen del Rosario VR-A, (F) área de disposición de residuos en Rayo Rojo entre RR-A y RR-B.....	83
Fig. 5.2. Muestras de plantas colectadas en Rayo Rojo. A) <i>Aciachne Acicularis</i> . B) <i>Perezia Pungens</i> . C) <i>Agrosties</i>	84
Fig. 5.3. Coeficiente de concentración (CR) en hojas y raíces de las familias botánicas colectadas. LS – Hoja Hg/Suelo Hg; RS – Raiz Hg/Suelo Hg.....	88

INDICE DE TABLAS

Tabla 3. 1. Descripción macromorfológica del perfil. Zona cercana a los sitios de procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.....	47
Tabla 3.2 Propiedades físico-químicas del perfil de suelo.....	49
Tabla 3.3. Metales pesados del perfil de suelo.....	50
Tabla 3.4. Descripción macromorfológica del perfil. Zona lejana a los sitios de procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.....	50
Tabla 3.5. Propiedades físicas y físico-químicas del perfil de suelo.....	53
Tabla 3.6. Metales pesados del perfil de suelo.....	53
Tabla 3.7. Descripción macromorfológica del perfil. Zona cercana a los sitios de procesamiento del mineral. Rayo Rojo.....	54
Tabla 3.8. Propiedades físicas y físico-químicas del perfil de suelo.....	56
Tabla 3.9. Metales pesados del perfil de suelo.....	57
Tabla 3. 10. Descripción macromorfológica del perfil. Zona lejana a los sitios de procesamiento del mineral. Rayo Rojo.....	57
Tabla 3.11. Propiedades físicas y físico-químicas del perfil de suelo.....	60
Tabla 3.12. Metales pesados del perfil de suelo.....	60
Tabla 3.13. Medias (y desviación standard) de propiedades del suelo para diferentes profundidades, proximidades y cooperativas mineras (n=9).....	62
Tabla 3. 14. Media (y desviación standard) para metales totales, biodisponibles y solubles en diferentes profundidades y proximidades a los lugares de operación minera (n=9).....	60
Tabla 3.15. Coeficientes de correlación (r) para las relaciones entre las diferentes propiedades del suelo (n = 36).....	61
Tabla 3.16. F values de ANOVA de tres factores para todas las propiedades del suelo en todas las muestras (n=72)	63
Tabla 4. 1. Concentración total de As (mg kg ⁻¹) en suelos no rizosféricos y rizosféricos en las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo, media (desviación estándar).....	73
Tabla 5. 1. Media (desviación estándar) del contenido de Hg en hojas y raíces de las plantas colectadas de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo.....	86
Tabla 5. 2. Media (desviación estándar) de los valores de pH y contenido de Hg en suelos, residuos y sedimentos de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo.	87

RESUMEN

Bolivia llegó a ser uno de los principales productores de plata del mundo; su producción llegó a ser muy importante a mediados del siglo XVI cuando el proceso de amalgamación permitió la producción masiva de plata, dejando una cantidad sin precedentes de mercurio, con la consiguiente repercusión medioambiental, económica y social en varias zonas de Bolivia.

En los últimos años, en Bolivia se ha visto un importante aumento de las operaciones mineras auríferas, motivado por el incremento del precio y la demanda internacional del oro. La minería aurífera boliviana tiene como principales protagonistas a las cooperativas mineras, que producen el 97 % del oro a nivel nacional, generando la mayor cantidad de empleo en el sector. El departamento de La Paz es el mayor productor de oro a nivel nacional, donde opera el 57% del total de cooperativas del país, explotando yacimientos auríferos primarios y secundarios. En el proceso de extracción de oro en Bolivia, el uso del mercurio es la práctica más habitual; la cantidad y su forma de uso, varía fundamentalmente por el tipo de yacimiento.

Varias de las áreas protegidas nacionales, subnacionales e incluso territorios indígenas y originarios, que albergan una parte significativa de la biodiversidad del país, y son proveedoras de funciones ambientales vitales para el desarrollo, tienen dentro de su territorio actividades de extracción minera. El Área Natural de Manejo Integrado Nacional (ANMIN) - Apolobamba, que se encuentra en el departamento de La Paz, es una de las áreas protegidas más afectadas por las actividades mineras auríferas a pequeña escala.

El objetivo principal de la tesis fue determinar los impactos ambientales de la minería aurífera filoniana a pequeña escala sobre medios bióticos (vegetación nativa) y abióticos (suelos, sedimentos y residuos) en ANMIN-Apolobamba. Para ello, se han seleccionado dos cooperativas mineras auríferas especialmente representativas por su ubicación en zonas de alta intensidad de actividad minera, estas son: Virgen del Rosario y Rayo Rojo. En cada cooperativa minera, se identificaron dos zonas, una zona cercana a las actividades de procesamiento del mineral y/o de concentración del oro incluyendo la quema de la amalgama, que podría denominarse zona minera, y otra alejada de estas operaciones mineras, pudiendo considerarse zona de control. En cada zona, de acuerdo a los objetivos específicos de la tesis, se identificaron perfiles representativos de suelos, se tomaron muestras edáficas superficiales y de profundidad, así como material vegetal, finalmente se colectaron muestras de residuos mineros y de sedimentos.

En general, los metales totales no mostraron diferencias significativas entre los suelos superficiales y de profundidad y la proximidad a las zonas mineras, lo que sugiere

que estos metales podrían ser de origen geogénico. Se detectó un incremento de mercurio en el suelo superficial en las zonas mineras, lo que indica una deposición directa de mercurio. También, se obtuvieron altos valores de arsénico total, biodisponible y soluble en los alrededores de la zona minera, probablemente relacionados con la presencia de residuos ricos en arsenopirita. Los contenidos de materia orgánica y arcilla podrían controlar las concentraciones de cadmio y zinc biodisponibles, mientras que el pH del suelo se relaciona con el comportamiento del arsénico, mercurio y cobre. Por el contrario, la concentración de plomo biodisponible estuvo directamente relacionada con su concentración total. En general, los metales solubles fueron altamente independientes, sin correlaciones significativas con las propiedades físicas y químicas del suelo.

Se determinó el contenido y la especiación del arsénico en las muestras de suelo rizosférico y no rizosférico, colectadas en las dos cooperativas de estudio, para entender su destino y los riesgos ambientales de las acumulaciones de este metal. El valor promedio de arsénico total en los suelos rizosféricos y no rizosféricos osciló entre 13 y 64 mg kg⁻¹. La rizosfera presentó valores de al menos el doble del contenido de arsénico en suelo no rizosférico. El mapeo elemental, usando un haz de rayos X de 4-5 μm generado por sincrotrón, mostró acumulaciones de arsénico en áreas enriquecidas con hierro. Los resultados de la espectroscopia de absorción de rayos X de borde cercano (XANES), detectaron solo la especie As(V) en todas las muestras, independientemente del contenido de arsénico total, sus fracciones y los tipos de vegetación. Aunque la toxicidad de As(V) es menor que As(III), se sugiere determinar la absorción de arsénico por la vegetación de pastoreo común para los camélidos del lugar, por la posibilidad de su incorporación en la cadena alimenticia.

Considerando que las emisiones y liberaciones de mercurio en las actividades mineras auríferas a pequeña escala, se condensan y se depositan en las plantas, suelos y cuerpos de agua, se estudió la transferencia de mercurio del suelo a las plantas para predecir, la posible acumulación de mercurio en el ganado camélido alrededor de las zonas mineras auríferas de estudio. El contenido medio de mercurio en los suelos varían de 0,5 a 48,6 mg Hg kg⁻¹ (de 5 a 60 veces más altos en comparación con los suelos de la zona de control) y excedió los niveles de referencia de los suelos de algunos países europeos. Los contenidos de mercurio en hojas y raíces variaron de 0,6 a 18 y 0,2 a 28,3 mg Hg kg⁻¹, respectivamente. Los altos contenidos de mercurio en *Poaceae* y *Rosaceae* podría elevar la acumulación de mercurio en la cadena alimenticia, debido a que los camélidos son totalmente dependientes de estas especies forrajeras y, a su vez, estos son los principales proveedores de carne para la población minera de esas zonas, quienes están en mayor riesgo si se utilizan algunas especies estudiadas con fines medicinales.

ABSTRACT

Bolivia was one of the main silver producers in the world; its production became very important in the middle of the 16th century when the amalgamation process allowed massive silver production, leaving an unprecedented amount of Hg, with the consequent environmental, economic and social impacts in various areas of Bolivia.

In recent years, Bolivia has seen a significant increase in gold mining operations, motivated by the increase in the price and international demand for gold. The mining cooperatives are the main protagonists of Bolivian gold mining, which produce 97% of the gold nationwide, generating the major amount of employment in the sector. The department of La Paz is the largest gold producer nationwide, in where 57% of all cooperatives in the country operate, exploiting primary and secondary gold deposits. In the gold extraction process in Bolivia, the use of mercury is the most common practice; the quantity and the way in which it is used, varies fundamentally by the deposits type.

Several of the national and sub-national protected areas and even indigenous and native territories, which host a significant part of Bolivia's biodiversity, and are providers of vital environmental functions for development, have mining extraction activities within their territory. The gold activity in the Natural Area of National Integrated Management (ANMIN) - Apolobamba is one of the most affected protected areas by the small scale gold mining activities effects..

The main objective of the thesis was to determine the environmental impacts of the small scale filonian gold mining activities on biotic (native vegetation) and abiotic (soils, sediments, residues) resources in ANMIN-Apolobamba. For this, two gold mining cooperatives especially representative in high intensity mining activity areas have been selected, they are: Virgen del Rosario and Rayo Rojo. In each mining cooperative, two zones were identified, one close to the mineral processing or gold concentration activities including the amalgam burning, that could be called a mining zone, and another far away from these activities, allowing considered a control zone. In each area, according to the specific objectives of the thesis, representative soil profiles were identified, surface and depth soil samples were taken, as well as plant material, finally mining residues and sediments samples were collected.

No significant differences in total metals were shown between top soils and deep soils and the proximity to the mining zones, suggesting that the origin of these metals could be geogenic. In the mining zones, increased mercury in the surface soil was detected indicating direct Hg deposition. High values of total, EDTA-extractable and soluble arsenic were obtained in the mining area surroundings, probably related to the

presence of arsenopyrite-rich residues. While soil pH is related to the behavior of arsenic, mercury and copper, cadmium and zinc EDTA-extractable concentrations could be controlled by organic matter and clay contents. On the other hand, the lead EDTA-extractable concentration was directly related to its total content. Soluble metals, in general, were highly independent of soil physical and chemical properties.

To understand the fate and environmental risks of arsenic, its content was determined in rhizospheric and bulk soil samples collected in the two cooperatives in the study. The mean of total arsenic in rhizospheric and bulk soils types ranges between 13 and 64 mg kg⁻¹. Arsenic content in rhizosphere was at least double related to the bulk soil. Using a 4-5 μm synchrotron-generated X-ray beam, an elemental mapping was performed that showed accumulations of arsenic in iron-enriched areas. X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) results indicate only As (V) species was detected in all samples independently of total arsenic content, its fractions or vegetation type. Although As(V) toxicity is lower than As(III), is important that As uptake of commonly-grazed vegetation by camelids (alpaca and llama) must be determined to understand the environmental risks due to the possibility of their incorporation into the food chain.

Considering that the emissions and releases of mercury in small-scale gold mining activities condense and deposited on plants, soils and water bodies, the transfer of mercury from soil into plants was studied to predict the possible mercury accumulation in livestock around the study gold mining areas. Mean mercury content in the soils varies from 0,5 to 48,6 mg Hg kg⁻¹ (5 to 60 more compared to the soils of the control zone) and exceeded the reference levels of the soils of some European countries. The mercury contents in leaves and roots ranged from 0,6 to 18 and 0,2 to 28,3 mg Hg kg⁻¹, respectively. The high mercury contents in *Poaceae* and *Rosaceae* may elevate mercury accumulation into the food chain, since camelids solely thrive on these plants for food and, in turn, these are the main meat suppliers for the mining population who are most at risk if some plant species are used for medicinal purposes.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. EL CONTEXTO TEMPORAL DE LA TESIS DOCTORAL

El contexto temporal de la presente tesis doctoral abarca el intervalo de tiempo desde 2007 a 2011, período en el cual se obtuvieron todos los resultados tanto cualitativos como cuantitativos a través de trabajos de campo (muestreos, entrevistas, reuniones y otros), análisis de laboratorio, análisis estadísticos y otros necesarios para alcanzar los objetivos de la tesis; así mismo, para contextualizar dichos resultados en la situación actual, se realiza el análisis y las evaluaciones comparativas, relativas a la situación de la minería aurífera en Bolivia, con datos de los últimos años (2017-2021). En éste sentido, y con el objetivo de generar un entendimiento integral en éste espacio de tiempo (2007-2020), en el Capítulo I de Introducción, se incorpora amplia información que describe la evolución de los acontecimientos en el marco de la minería aurífera en el país y en el lugar de estudio; en el Capítulo II, se señalan los cambios fundamentales de la zona de estudio, especialmente en lo que refiere a las actividades mineras instaladas en el sector; y finalmente, en los Capítulos III, IV y V, se realizan análisis comparativos de los resultados obtenidos en el marco de la tesis respecto a los datos disponibles en los últimos años.

1.2. ANTECEDENTES

1.2.1 Sinopsis de la historia de la minería en Bolivia

La extracción de depósitos de mineral por las civilizaciones precolombinas se remonta al menos al año 2000 a.c., pero la extracción de minerales intensiva comenzó con la colonización y posterior explotación minera de plata en el Cerro Rico de Potosí por los españoles en 1545 (Miller y Villarroel, 2011). Bolivia, llegó a ser durante el período colonial y hasta la mitad del siglo XIX, uno de los principales productores de plata del mundo (Espí, 2001). Su producción llegó a ser muy importante a mediados del siglo XVI cuando el proceso de amalgamación conocido como el método “de patio” fue empleado a escala industrial, estimulando la producción masiva de plata y dejando una cantidad sin precedentes de mercurio, con la consiguiente repercusión medioambiental, económica y social en varias zonas de Bolivia (Nriagu, 1994; Malm, 1998).

La producción de plata en Potosí decayó en el último periodo del siglo XVII; a pesar del declive de la cotización internacional de la plata, a partir de 1870 la minería empieza a expandirse por aproximadamente dos décadas (Balladares, 1989).

Producto de la Segunda Gran Revolución Industrial, se inicia el ciclo del estaño principalmente por el incremento de su precio y demanda, de hecho, entre 1900 y 1908 las exportaciones de estaño aumentó de 30 al 66%, por el contrario, la plata disminuyó del 40% al 17%. Posterior a la recesión post-bélica de 1918, la producción de estaño subió hasta 1929 (año en el que se obtuvo la mayor producción histórica de estaño con 41.087 ton), a partir de entonces hubo un declive en la producción hasta 1941 y 1945 período en el cual hubo un ascenso (Contreras, 1994).

En ese momento coyuntural, en 1952 se crea una de las empresas mineras estatales más grande a nivel mundial, la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL) (Malloy, 1970), convirtiéndose su creación en un hito en la historia minera de Bolivia. El trayecto de COMIBOL puede ser dividido en dos periodos, el primero en el período 1952-1985, y el segundo desde 1985 hacia adelante. Durante el primer periodo, estaba en boga la ideología del capitalismo de Estado, el cual era propietario y administrador de empresas que explotaban recursos naturales claves, como es la minería. Después de 1985 el modelo de desarrollo fue concluido drásticamente cuando se implantó un régimen de libre mercado con el Decreto 21.060 que liberalizó la economía (Malloy, 1970). Casi de forma simultánea, COMIBOL sufrió las repercusiones de la caída del precio del estaño, cuando los precios se redujeron a la mitad. El año 1986, el cierre de la COMIBOL fue determinante, dejando sin trabajo a más de 30.000 mineros, muchos de los cuales por la “relocalización” se unieron a los coccaleros y gremiales¹ (Jordan y Warhurst, 1992).

A partir de los años 1987 y 1988, el sector minero comienza su recuperación sustituyendo la minería del estaño por la minería diversificada (incrementando significativamente la producción de zinc, oro y plata) en cuya fase de extracción se incorporaron las técnicas de explotación a cielo abierto y minería sin rieles, mientras que en el procesamiento, se implementó principalmente el método de lixiviación por agitación (Loayza y Franco, 2000).

Durante la etapa 1980-2000, la producción de estaño disminuyó en 55%, sin embargo, se dio el crecimiento en la producción de minerales como el oro (641%), zinc (197%) y plata (128%), siendo estos dos últimos los que permitieron la recuperación de las exportaciones (MMSD, 2002). Desde el 2000 hasta la actualidad, además de la producción de zinc, estaño, plata y plomo, la producción de oro en Bolivia se ha incrementado de manera importante, según Campanini (2020), se ha cuadruplicado en

¹ Producto del Decreto 21.060, muchos mineros se re-localizaron o migraron a zonas específicas del territorio boliviano (como el Chapare) para realizar el cultivo de la coca. Respecto a los gremiales, instituciones como el CEDLA, los asocian al crecimiento del “sector informal” en esos años; en la actualidad, los gremiales son agrupaciones locales con fuerte capacidad de organización en diferentes rubros.

el período 2009–2018. Hasta el 2020 la actividad minera en Bolivia ha representado el 15% de la población ocupada, con 138.000 empleos directos y 828.000 empleos indirectos (MMAyA, MMM, GIT-OR, 2020).

La Constitución Política del Estado Boliviano, reconoce tres actores productivos del sector minero: las empresas estatales (que forman parte de la COMIBOL), empresas privadas y cooperativas privadas. Las cooperativas mineras lograron en estas últimas décadas un régimen normativo más permisivo y flexible que otras entidades mineras, según Campanini (2020), no están sujetas a cumplir la normativa laboral, tienen un régimen impositivo preferencial, cuentan con apoyo estatal directo, tienen participación directa en instancias estatales, entre otros. Sin embargo, es el actor minero que más empleos genera (Fig.1.1 a), por el contrario, es el que menos impuestos y regalías aporta al Estado (Fig.1.1 b) (Fundación Jubileo, 2015).

La minería de menor tamaño, es parte de la minería privada y se forma a partir de operadores mineros cuyo trabajo es en pequeña escala, aplicando métodos manuales mecanizados y semi-mecanizados.

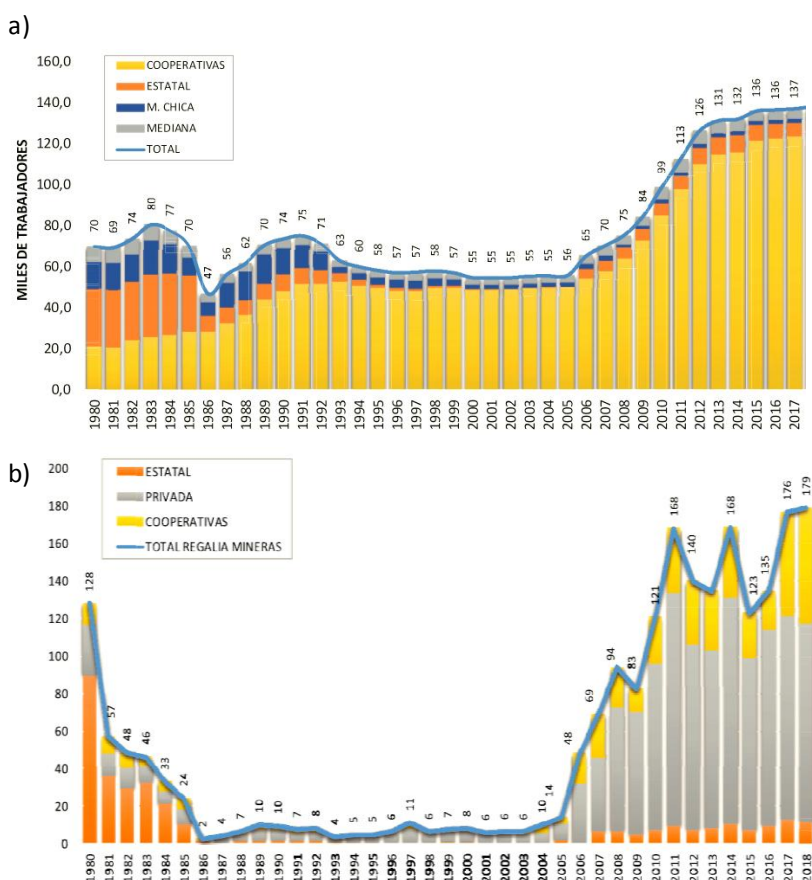


Fig. 1. 1. a) Empleo por actor minero (en miles de trabajadores). b) Regalía minera por actor productivo minero (en millones de dólares americanos). Serie: 1980–2018. (Fuente: Ministerio de Minería y Metalurgia, 2019)

1.3 LA MINERÍA AURÍFERA EN BOLIVIA

Actualmente la minería aurífera en Bolivia tiene un fuerte componente cooperativista, mientras que la minería tradicional (estaño, plomo, plata y zinc) cuenta con 477 cooperativas y en la minería de elementos no metálicos se cuenta con 194 cooperativas; en la minería aurífera se cuenta con 1.406 cooperativas, haciendo un total de 2077 cooperativas (SERGEOTECMIN-VCM y AFSCOOP, 2018). El tamaño, forma de funcionamiento y organización específica de cada una de estas cooperativas auríferas difieren según la región a la que pertenecen (Campanini, 2020); actualmente estas cooperativas se organizan en federaciones.

En la última década, el principal mineral producido fue el estaño a nivel estatal), el zinc y la plata a nivel privado; sin embargo, en las cooperativas, la producción de oro ha tomado absoluto protagonismo, respecto a los demás minerales (Fig. 1.2 a), de hecho, hasta el año 2018 un 93% de la producción de oro procedía de las cooperativas, y el 7 % de las empresas privadas (MMM, SENARECOM, 2018). Desde una perspectiva nacional, en el período 2014-2018 el aporte económico de la producción de oro es muy similar al del zinc e incluso mayor al de la plata (Fig. 1.2 b).

Mientras que a inicios de los años 90, se estimaba una producción de oro 10.000 kg año⁻¹, siendo el sustento de una población aproximada de 100.000 personas (mineros, sus familias y otras personas dedicadas a actividades suplementarias) (Wotruba 1998); en el año 2019 se produjeron 42.000 kg de oro, generando 42.000 fuentes de trabajo directo y más de 250.000 empleos indirectos (en las cooperativas), de hecho, solamente la producción nacional de oro del primer trimestre del año 2020 fue de 9.200 kg, por un valor de 460 millones de dólares, superior en aproximadamente 10% a la producción del año 2019 en el mismo periodo (MMAyA, MMM, GIT-OR, 2020).

Una cuantificación aproximada de las actividades mineras distribuidas a nivel nacional, establece que 490 minas de oro corresponden a vetas, y al menos 1.270 a depósitos aluviales auríferos (Zenteno, 2020).

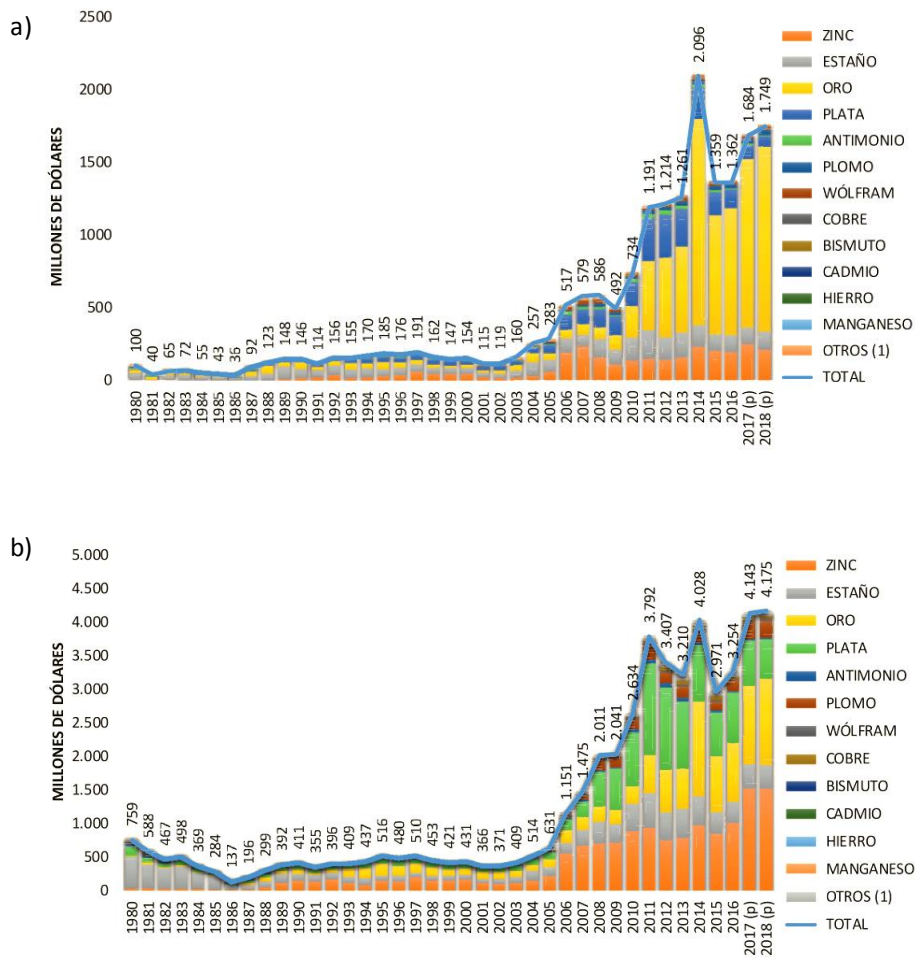


Fig. 1. 2. a) Valor de producción de principales minerales de las Cooperativas. **b)** Valor de Producción de Principales Minerales. (En Millones de Dólares Americanos). Serie: 1980-2018. (Fuente: Ministerio de Minería y Metalurgia, 2019).

1.3.2 Tipología de Yacimientos y Centros Mineros Auríferos en Bolivia

Diversos documentos sobre geología en Bolivia, señalan que los tipos de yacimientos presentes en territorio boliviano son:

Yacimientos primarios (vetiformes o vetas). Los minerales de oro, junto con los minerales de ganga o acompañantes, se presentan habitualmente como relleno de fracturas o en los planos de falla geológica. Este tipo de mineralización se desarrolla por lo general de manera paralela o diagonal a los planos de estratificación.

En el departamento de La Paz, la forma de las vetas, tanto en su extensión longitudinal como vertical, es por lo general de tipo lenticular o en rosario, las cuales ocurren principalmente a lo largo de la Cordillera Oriental (Villegas *et al.*, 2021).

Yacimientos secundarios (aluviales). Estos yacimientos se originan de la meteorización y erosión de los depósitos primarios de la cordillera, generados en eventos geodinámicos en el terciario y cuaternario, se presentan cuando los minerales

de oro han sido erosionados, transportados y depositados por el curso del agua, su acumulación forma placeres de oro. Los depósitos de placer se extienden por cientos de kilómetros desde sus nacientes en la cordillera a lo largo de los ríos Yani, Tipuani, Challana, Mapiri, Kaka, Alto Beni, Beni, Madre de Dios, Madera, en depósitos de paleocanales, terrazas, llanuras de inundación, cauce actual de ríos, y otros. En yacimientos secundarios, el oro tiene contenidos metálicos entre 0,2 y 20 - 50 g/t, aproximadamente (Hinojosa, 2016).

Yacimientos secundarios (fluvio glaciales - morrénicos). Ocurre cuando los minerales de oro han sido erosionados por actividad glacial, y luego transportados y depositados en la parte baja de los valles o en depresiones topográficas.

Yacimientos secundarios (coluviales). Estos yacimientos se presentan cuando los minerales de oro han sido erosionados y depositados, principalmente por acción de la gravedad, en la parte baja o laderas de los altos topográficos (cerros).

En Bolivia existen 1760 yacimientos de oro (que pueden presentar sectores de alta y baja ley), de los cuales 420 (24%) corresponden a yacimientos primarios, 1269 (72%) son yacimientos secundarios y 71 (4%) son mixtos (son mixtos aquellos que en una misma área minera puedan coexistir los yacimientos primarios y secundarios) (Villegas *et al.*, 2021).

1.3.3 Minería Aurífera en el Departamento de La Paz

La distribución de los tipos de yacimientos auríferos a nivel nacional, muestra que las predominancias de yacimientos corresponden al departamento de La Paz, seguido en orden de importancia por los departamentos de Santa Cruz, Beni, Potosí y Pando. La figura 1.3 muestra los diferentes yacimientos y su cuantificación aproximada.

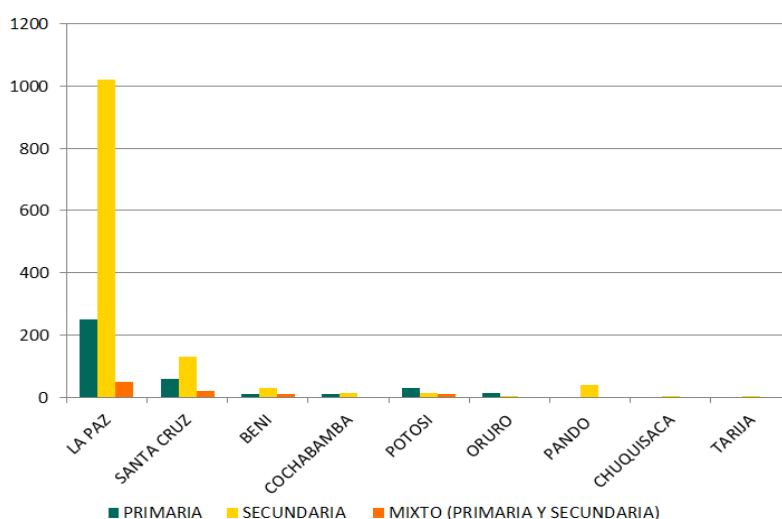


Fig. 1. 3. Distribución de Yacimientos Auríferos en el Departamento de La Paz. 2021. (Fuente: Villegas *et al.*, 2021)

En correlación con los datos del Ministerio de Minería y Metalurgia (MMM), Campanini (2020) señala que el departamento de La Paz es el que lidera la producción de oro (70,1% el 2017 y 41% el 2018) y donde opera el 56,9% del total de cooperativas del país. La principal región aurífera del departamento es Yungas, que abarca hasta el norte del altiplano boliviano (inicia en el lago Titicaca hasta el río Suches y el Área Natural de Manejo Integrado Nacional ANMIN - Apolobamba) (Figura 1.4)

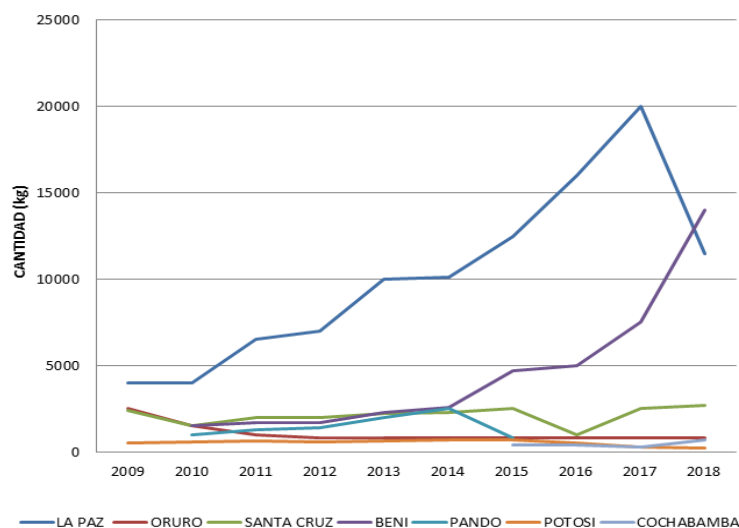


Fig. 1. 4. Extracción de oro por departamento, 2009-2018 (kg)
(Fuente: Campanini, 2020)

El Ministerio de Minería y Metalurgia (2019) confirma que los valores de exportación de minerales del departamento de La Paz (donde se encuentra el ANMIN-Apolobamba), lo posicionan en segundo lugar (después de Potosí) a nivel nacional (Fig. 1.5 a); este departamento tiene al menos 26 distritos mineros de oro, y se ha constituido en el mayor productor aurífero del país, llegando a alcanzar una producción de 23,63 t en el año 2019 (MMM, 2020); de hecho, los valores de exportación de oro en éste departamento son significativamente más elevados que los de otros metales, respecto a otros metales (Fig. 1.5 b).

En el departamento de La Paz, la minería aurífera incluye la explotación de yacimientos primarios, secundarios y mixtos; todos ellos con sus propias características y repercusiones ambientales, sociales y de salud pública, entre otros.

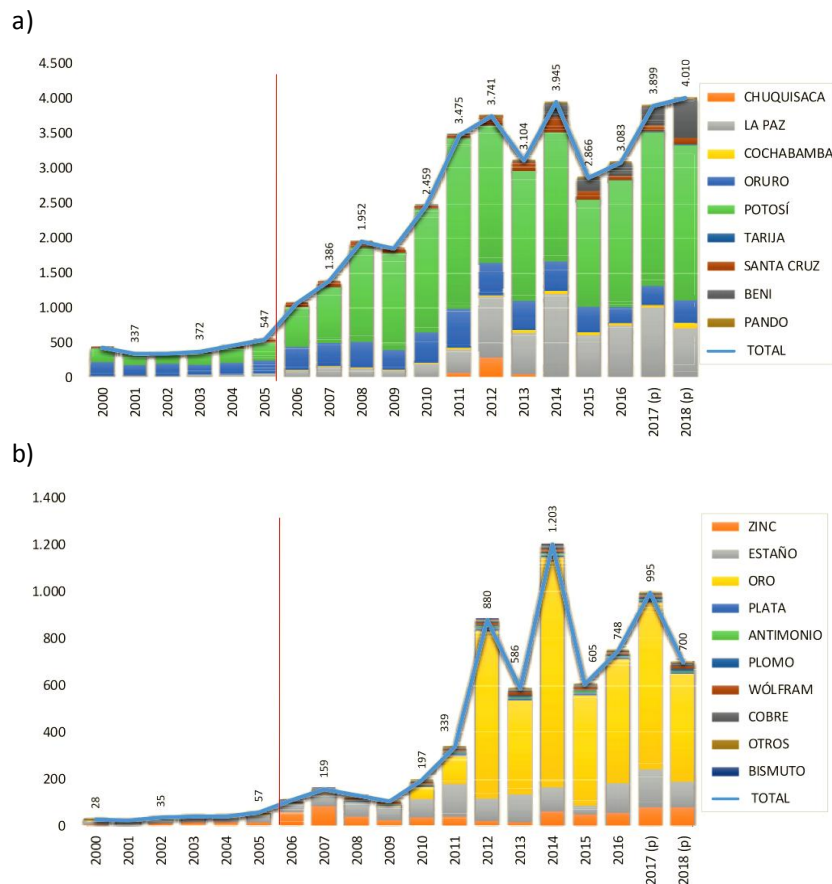


Fig. 1. 5. a) Valor de la exportación por departamento de Bolivia **b)** Valor de la exportación - departamento La Paz. (En Millones de dólares Americanos). Serie: 2000 - 2018. (Fuente: Ministerio de Minería y Metalurgia, 2019)

1.3.4 Minería Aurífera en Áreas Protegidas

Varias de las Áreas Protegidas nacionales (22 que pertenecen al Sistema Nacional de Áreas Protegidas – SNAP), subnacionales (23 departamentales y 78 municipales) e incluso territorios indígenas y originarios, que albergan una parte significativa de la biodiversidad de Bolivia, y cuyos principales servicios y funciones ecosistémicos son el almacenamiento de carbono y provisión de agua, cuentan dentro de su territorio con actividades de extracción minera (Fig. 1.6), además de concesiones petroleras, expansión de carreteras, entre otros (WCS, 2020).

Esta problemática asociada a la actividad aurífera en zonas tropicales en territorio nacional no es reciente, la creación de áreas naturales protegidas promovidas por iniciativas regionales originó superposición de derechos y usos del suelo (MMSD, 2002). A esto se suma el hecho de que en Bolivia, las actividades mineras dentro de las áreas protegidas no es ilegal; sin embargo, estas actividades deberían desarrollarse cumpliendo al menos: a) las directrices establecidas en el Plan de Manejo de cada área protegida, b) la compatibilidad de la actividad minera y su respectiva área de influencia con la categorización de las zonas dentro del área protegida (especialmente en las zonas de protección estricta), y c) las medidas de mitigación de impactos de la actividad minera sobre la biodiversidad, ecosistemas y funciones ambientales de las áreas

protegidas. En muchos casos, los aspectos citados no se cumplen, por lo que las actividades mineras representan una amenaza para las áreas protegidas y sus funciones ambientales que fueron la razón de su creación.

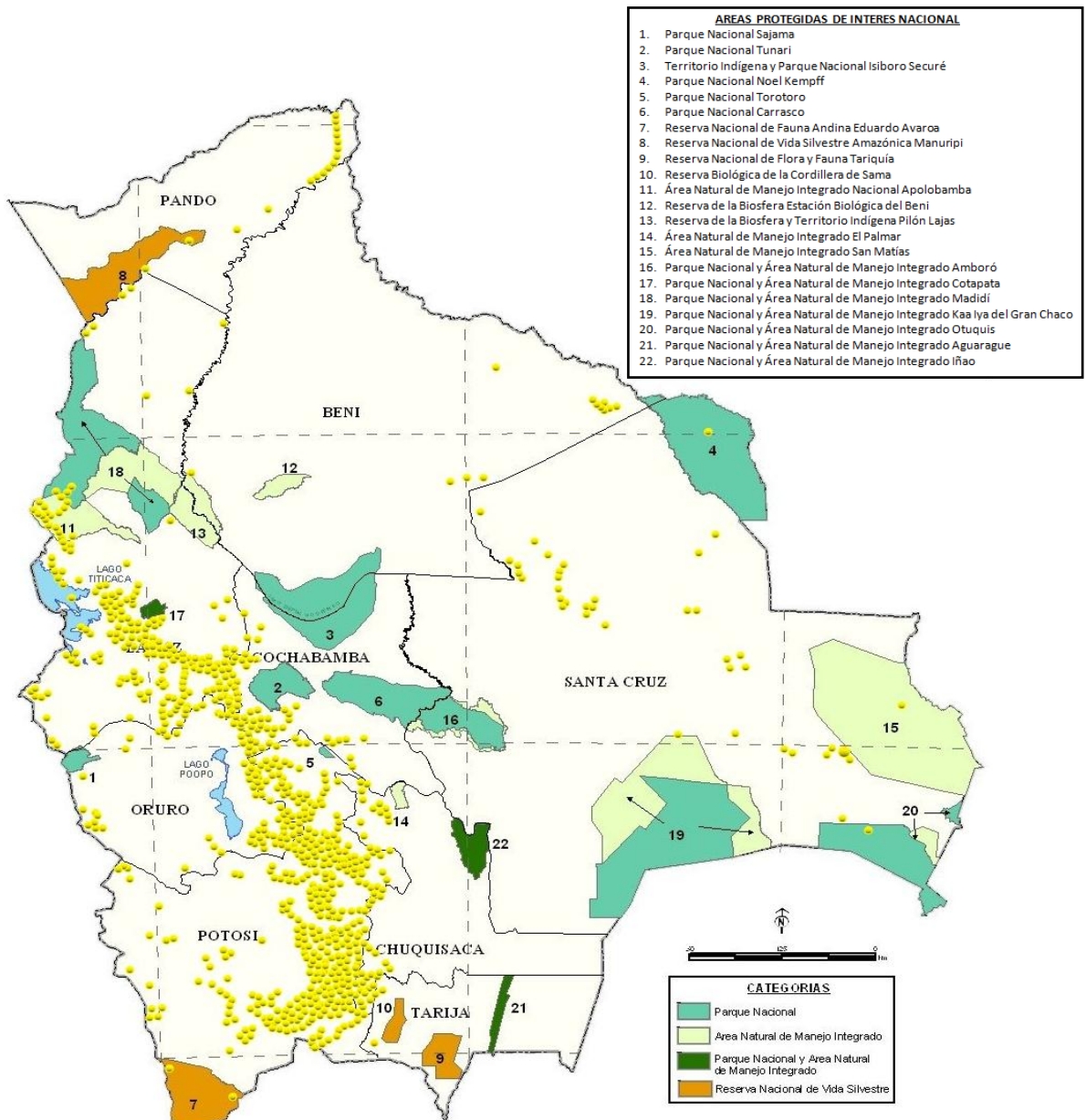


Fig. 1. 6. Actividades Mineras Auríferas en Áreas Protegidas del SNAP - Bolivia. (Fuente: Servicio Nacional de Áreas Protegidas - SERNAP y Fundación Minería, Medio Ambiente e Industria - MEDMIN 2019).

En la última década se han realizado diversos estudios, algunos de ellos orientados específicamente a la minería aurífera. Recientemente, en el año 2020, el diagnóstico de impactos y situación de las actividades mineras en el Corredor de Conservación Madidi - Pilón Lajas – Apolobamba – Cotapata (en el que además de Bolivia, participan Colombia, Perú y Ecuador), refleja el estado actual de las actividades de minería aurífera en esta región de alta biodiversidad, consideradas como Áreas Clave de Biodiversidad (ACB). En este documento se determina que las áreas protegidas de interés nacional: Apolobamba, Madidi, Cotapata y Pilón Lajas,

representan el 49 % del área del corredor (2.225.435 ha) y tienen 290 operaciones mineras superpuestas, que generan impactos ambientales en el 5,8 % de su superficie. El área protegida de interés nacional ANMIN-Apolobamba tiene la mayor presencia y afectación minera (231 operaciones), seguida del Madidi (41 operaciones) y Cotapata (18 operaciones) (WCS, 2020).

Respecto a los Territorios Indígenas Originarios Campesinos (TIOCs), la TIOC Marka Cololo - Copacabana – Antaquilla (ubicada en Apolobamba) tiene mayor presencia de actividad minera (30 operaciones), seguida de la TIOC Lecos de Apolo (17 operaciones). La TIOC T'simane Mosestén de Pilón Lajas por ahora presenta una sola actividad artesanal estacional, estando amenazada por un futuro crecimiento de esta actividad (WCS, 2020).

En lo referente a bosques íntegros, es importante señalar que estos representan el 44 % (2.011.008 ha) de la superficie del corredor (que incluye a los cuatro países); y la deforestación ocasionada por la actividad minera corresponde al 3 % de ésta. Asimismo, en el corredor existen 57 especies endémicas, 13 especies en peligro y 7 especies en peligro crítico de extinción, en cuyos hábitats existen actividades mineras, lo que implica una amenaza para estas especies (WCS, 2020).

Respecto a las cuencas hidrográficas del corredor, las actividades mineras tienen impacto en el 11 % de su superficie (492.076 ha), las cuencas de los ríos Mapiiri, Boopi, Beni, Tuichi, Madidi y Coroico presentan mayor actividad y afectación (WCS, 2020).

1.4. EL USO DEL MERCURIO EN BOLIVIA

En Bolivia no se realiza la extracción primaria de mercurio, por lo que el país se constituye en importador de mercurio (MMAyA/VMABCCGDF/PRONACOPS, 2017), el cual se utiliza principalmente en la minería y cuyo uso está permitido². En relación a las importaciones de mercurio en Bolivia, la mayor parte de las importaciones proceden de México (93%); estas importaciones representan el 25% de todos los flujos comerciales mundiales de mercurio y convierte a Bolivia en el segundo mayor importador de mercurio del mundo (PNUMA, 2019; UICN NL, 2020). Los datos del 2019, indican que la mayor parte de las importaciones (más del 90%) se registra en el departamento de La Paz; existiendo volúmenes pequeños de importaciones informales (UICN NL, 2020).

Hasta el 2014, las importaciones anuales de mercurio no sobrepasaban las 15 t, reportándose un déficit en las importaciones de mercurio, respecto a lo requerido para la producción del oro declarado; sin embargo, en la gestión 2015 las importaciones de mercurio se incrementaron a 152 t de mercurio, siendo doce veces superior respecto a

² "Uso Permitido", se refiere al uso de mercurio o de compuestos de mercurio en el marco del Convenio de Minamata, incluidos, (no de manera restrictiva), los usos que estén en el marco de los artículos 3, 4, 5, 6 y 7 del Convenio.

las importaciones del año 2014, este incremento se dio justamente cuando el país vecino Perú, restringió el uso y comercialización de mercurio destinado a la extracción de oro, en el marco a su ratificación del Convenio de Minamata (UICN NL, 2020).

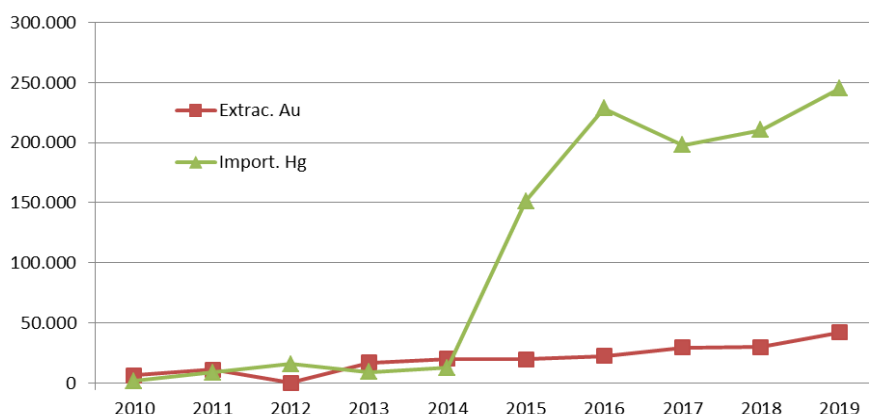


Fig. 1. 7. Producción de Oro e Importación de Mercurio (en toneladas). Bolivia. Serie: 2000 - 2018. (Fuente: Ministerio de Minería y Metalurgia, 2019)

Según Carrillo (2021), Bolivia importa en promedio 198 t de mercurio año⁻¹ (tomando como fuente a UN Comtrade, 2020), además asegura que gran parte de este insumo está destinado a las actividades de tratamiento y beneficio de minerales auríferos, ya que no se conoce de ningún otro sector importante (industrial, u otro) en Bolivia que requiera de mercurio en sus procesos.

Al respecto, en Bolivia, a través de la Ley N° 759, del 17 de Noviembre de 2015, se ratifica el "Convenio de Minamata sobre Mercurio" en consecuencia, en el marco de su artículo 7 y el Anexo C, el país ha asumido compromisos de cumplimiento obligatorio para disminuir, y si es posible eliminar, el uso de mercurio en minería artesanal y/o a pequeña escala.

1.4.2 El uso del mercurio en el sector de las cooperativas auríferas

En el proceso de extracción de oro en Bolivia, el uso del mercurio es la práctica más habitual, sin embargo, en casos más puntuales (grandes empresas), se aplica también la cianuración. La cantidad y forma de uso del mercurio varía según algunos factores, sin duda, el tipo de yacimiento será el que defina el proceso de recuperación de oro. Sin embargo, Hinojosa (2016) señala que la caracterización química, metalúrgica y mineralógica de la mena (mineral beneficiable) es una operación previa a la definición del tipo de procesamiento y concentración del oro, y debería realizarse mejorar el rendimiento de recuperación de oro.

La publicación "Mercurio global: oferta, comercio y demanda" del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2017), señala que en Bolivia un 25% del mercurio consumido en actividades de minería de pequeña escala corresponde a procesos de amalgamación de concentrados y un 75% a la amalgamación de mineral

entero, éste último considerado como un método obsoleto, técnicamente ineficiente y ambientalmente no adecuado que se podría estar dando en operaciones de yacimientos primarios (de veta), ya que las operaciones mineras que procesan minerales aluviales son las únicas que realizan una concentración previa antes de la amalgamación para recuperar el oro fino (Carrillo, 2021). En concordancia con lo señalado, Villegas, et al. (2021) señalan que en 2019 el uso de mercurio alcanzó a 68 t, de las cuales 55 t se orientarían a la minería filoniana (de vetas) y 13 t se dirigirían a la minería aluvial.

La reciente publicación “Mercurio en la pequeña minería en Bolivia” (2021), establece la relación de oro obtenido y mercurio utilizado en las plantas de concentración, de acuerdo con la tipología del yacimiento y la granulometría del oro, siendo la proporción promedio de 1:5 (mercurio total utilizado desde el inicio hasta el final del proceso: esponja total³ de oro obtenido) para el procesamiento de mineral de veta, mientras que la relación para mineral aluvial es de 1:0,4 (mercurio utilizado en la parte final del proceso: esponja parcial⁴ de oro obtenido) (Villegas *et al.*, 2021).

Asimismo, a partir del año 2019, se ha visto un incremento sustancial de las operaciones mineras debido fundamentalmente al precio alto del oro, aspecto que permite realizar inversiones en maquinaria de mayor capacidad (especialmente en equipos de conminución o molienda); este hecho (refiriéndose a la mecanización del proceso), no siempre puede considerarse positivo, aún más si los procesos de beneficio aplicados no son los adecuados y además se prescinde de una etapa previa de fortalecimiento y capacitación del recurso humano (Carrillo, 2021).

1.4.3 Concentración de oro en la minería aurífera filoniana y aluvial

A continuación, se hará una descripción breve de concentración de oro en la minería aurífera filoniana y aluvial, haciendo una breve diferenciación entre lo técnicamente adecuado y las prácticas actuales en las cooperativas mineras.

1.4.2.1 Proceso de concentración de oro procedente de yacimiento primario

Tomando como referencia la publicación de Hinojosa (2016), acerca de la concentración gravimétrica de menas auríferas, en el flujograma siguiente (Fig. 1.6.), se muestra las operaciones básicas del proceso óptimo de concentración de oro procedente de yacimiento primario.

³ Esponja total de oro obtenido, es el oro que se logra liberar del mercurio después del quemado de la amalgama. Este producto total considera la amalgamación de concentrados y también el raspaje en molinos, canaletas, amalgamadoras e incluso en bateas.

⁴ Esponja parcial de oro obtenido es el oro que se logra liberar del mercurio después del quemado de la amalgama. El oro obtenido con amalgama es solo una parte del total de oro producido y se refiere únicamente al oro fino amalgamado.

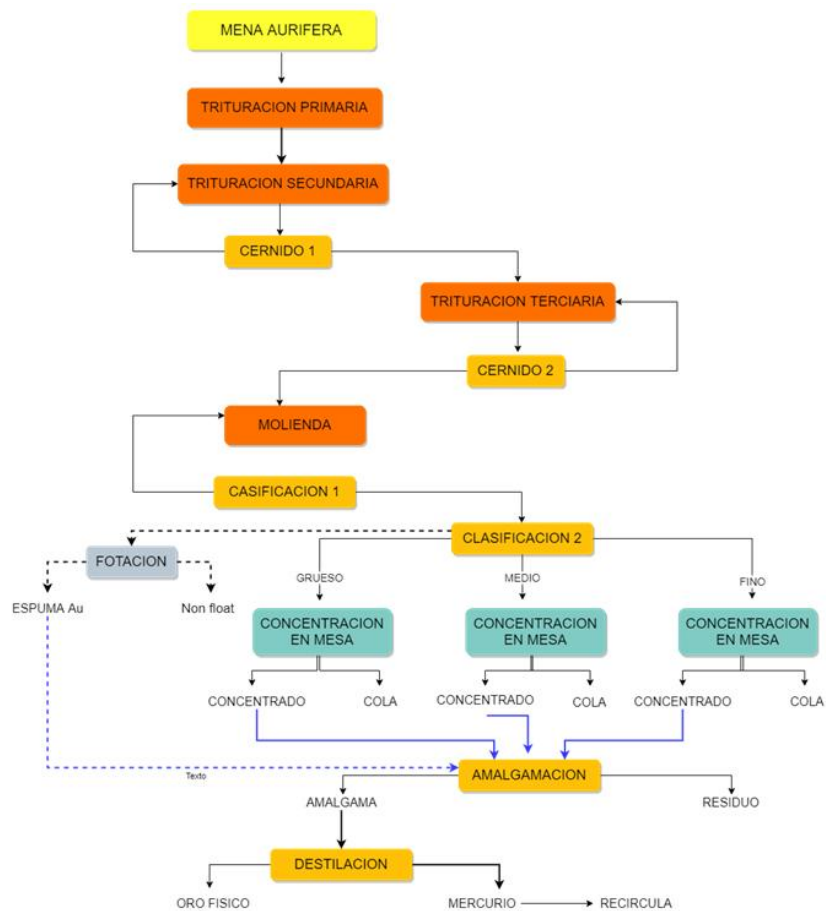


Fig. 1. 8. Proceso de concentración de oro proveniente de yacimiento primario. (Fuente: Hinojosa, 2016)

El proceso de molienda de la mena debe procurar liberar las partículas de oro (a través del molido fino de la mena) y facilitar su separación para lograr la mayor cantidad de recuperación de oro. Cada mena tiene sus propias características mineralógicas, éstas determinan el tipo o grado de conminución (trituration y/o molienda) adecuado para la liberación del oro y su óptima recuperación. En este sentido, es necesario realizar pruebas y estudios previos de la mena para definir el circuito de conminución adecuado y ofrecer una alimentación óptima a las operaciones siguientes como la clasificación, concentración, amalgamación, hasta la obtención del oro físico. Al respecto, en la generalidad de las cooperativas auríferas (de yacimientos primarios), estos estudios previos no son realizados, ya que no cuentan con personal técnico que asesore éste y las demás operaciones del proceso de concentración de oro, por lo que esta operación se ajusta a la experiencia y disponibilidad de maquinaria y equipos presentes en la operación minera.

Es en la operación de conminución donde se añade el mercurio y donde suele ocurrir su atomización, causando pérdidas considerables de mercurio en polvo que también es llamado “harina de mercurio”.

En el proceso de amalgamación, el oro se alea con el mercurio (de manera superficial). En esta fase, todo el oro libre y limpio (p.e. libre de óxidos de hierro) se amalgama; pero es muy frecuente que el mineral bruto contenga otros minerales acompañantes y/o impurezas que causen problemas en el proceso de amalgamación (Hinojosa, 2016).

Al igual que en la etapa de conminución, para la amalgamación deberían seguirse un paso previo de preparación, en el que se realizan los cálculos sobre la cantidad de mercurio y otros reactivos a utilizarse, además del tipo de reactor a emplearse; sin embargo en la práctica, éste paso es omitido y se realiza de manera empírica, basándose en una estimación volumétrica visual y no por determinación de peso; no existe una metodología o protocolo definido que permita un control en la dosificación de mercurio, mucho menos de registro y seguimiento periódico en el tiempo (por día/mes/año o por turno) (Carrillo, 2021).

En general, la recuperación de oro en la minería filoniana (primarias o de vetas) es baja, fundamentalmente por la incipiente o nula planificación y/o operación técnica procesos de concentración (gravimétrica y/o por amalgamación), a esto se suma la pérdida de oro fino y laminar (laminado en la molienda) en los residuos y/o colas. Asimismo, la operación simultánea de la molienda y la amalgamación provoca pérdidas de diminutas partículas de oro contenidas en la harina de mercurio o en los flóculos de amalgama cuyo menor peso específico y mayor superficie provoca su arrastre hacia las colas o residuos (Wotruba, 1998).

1.4.2.2 Proceso de concentración de oro procedente de yacimiento secundario

La minería aluvial (placeres auríferos) generalmente tienen un bajo contenido de oro libre, por lo que su explotación se extiende a mayor escala, además de la necesidad de procesos adecuados con alta eficiencia de recuperación de oro (Hinojosa, 2016).

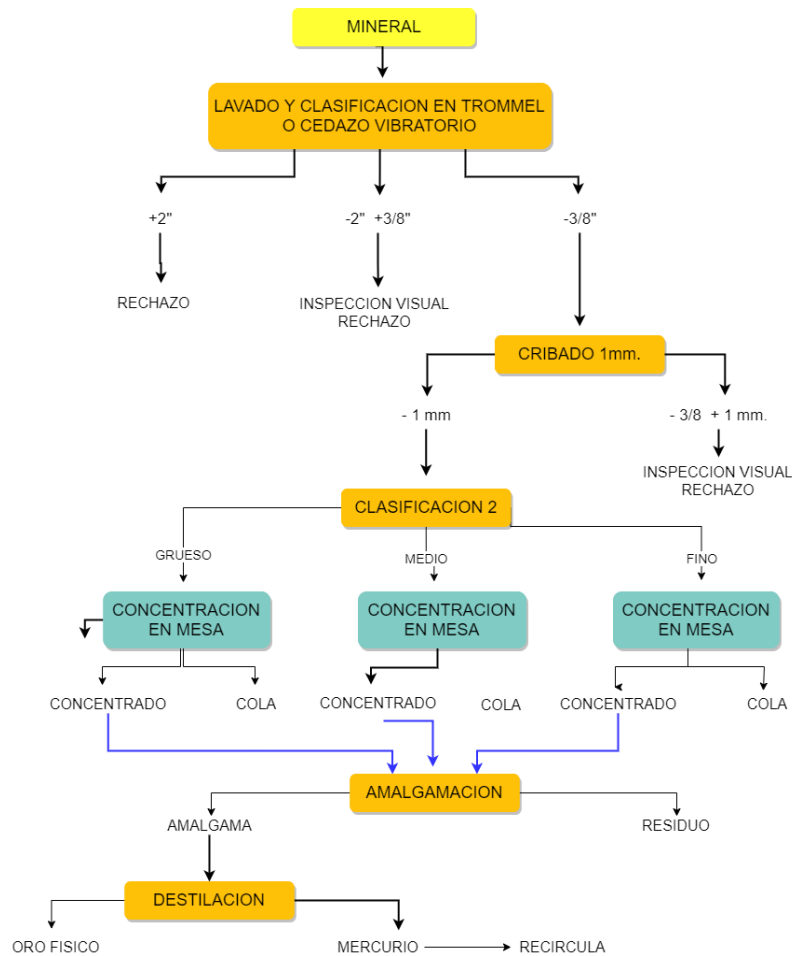


Fig. 1. 9. Proceso de concentración de oro proveniente de yacimiento primario. (Fuente: Hinojosa, 2016)

El tipo de yacimiento define el método de explotación, pudiendo ser éstos: a cielo abierto y mecanizado en plataformas y terrazas, o subterráneo y semi-mecanizado en cauces antiguos, estos métodos se diferencian fundamentalmente por las capacidades de tratamiento (mayor capacidad en plataformas y terrazas, ocurre lo contrario en cauces antiguos), sin embargo, el sistema de recuperación de oro es el mismo, y consiste en dos etapas: lavado y clasificación, y concentración en canaleta, en este último paso, se utiliza el mercurio para amalgamar el oro fino retenido y finalmente proceder a la quema eliminando el mercurio (vapor) y dejar el oro libre (Fig. 1.7).

1.5 POLÍTICA MINERA EN BOLIVIA

En Bolivia, desde el año 2006 se promovieron cambios estructurales en el sector minero, estos fueron incluidos en el Plan de Desarrollo Económico y posteriormente fueron consignados en la Constitución Política del Estado (CPE) aprobada el año 2009 donde se marcan los lineamientos para el desarrollo y ejercicio de la actividad minera.

Antes de ésta coyuntura, la participación estatal en el sector productivo minero era discreta debido fundamentalmente a la exportación de materia prima basada en minerales tradicionales, estaño, plomo, plata y zinc; sin embargo, la nueva CPE define al Estado como actor productivo protagónico, administrador de los recursos mineralógicos y responsable del control y fiscalización de la actividad minera.

1.5.1 Constitución Política del Estado

La CPE en su acápite relativo a Recursos Naturales fundamentalmente establece que estos son de propiedad y dominio directo, indivisible e imprescriptible del pueblo boliviano, y corresponde al Estado su administración; además en el acápite de Minería y Metalurgia, entre otros aspectos, se establece la responsabilidad del Estado sobre las riquezas mineralógicas en territorio boliviano reconociendo como actores productivos mineros al Estado, a la empresas privadas y a las cooperativas, debiendo éstos últimos que ser fortalecidos por el Estado.

1.5.2 Plan Nacional de Desarrollo Económico y Social – PDES

El Plan de Desarrollo Económico y Social – PDES de Bolivia (2016 – 2020), con una perspectiva de transformación productiva, establece como sectores estratégicos generadores de excedentes a los sectores hidrocarburos, minería y metalurgia, electricidad y recursos ambientales. Específicamente, se identifica a los sectores de hidrocarburos y minería como columnas esenciales en la economía del país; asimismo, en el marco de la gestión de los sistemas de vida establece, entre otros, el Sistema Plurinacional de Áreas Protegidas (Ministerio de Planificación del Desarrollo, 2016).

1.5.3 Plan Sectorial de Desarrollo Integral Minero Metalúrgico

El Plan Sectorial de Desarrollo Integral Minero Metalúrgico 2016 – 2020, define al estado como actor fundamental del desarrollo del sector, a través del Ministerio de Minería y Metalurgia. Este plan consigna objetivos estratégicos, dentro los cuales se pueden citar: la ampliación de reservas mineras en territorio nacional, generación de nuevos proyectos mineros, promoción de inversiones, mejora de la productividad y eficiencia de la producción así como de su industrialización y diversificación, formalización de operadores y control de la comercialización, entre otros. Sin embargo, el abordaje de los impactos ambientales provocados por la minería, su gestión, prevención, mitigación, su impacto en áreas protegidas, forestales, en el recurso agua, entre otros, están siendo considerados de manera poco profunda.

El Plan Sectorial Minero Metalúrgico 2009 - 2015, incluyo dentro de sus políticas el fortalecimiento de la minería a pequeña escala y cooperativas mineras, por lo que se implementó acciones de fomento e incentivo en el ámbito impositivo, regalitario, de financiamiento y asistencia técnica principalmente al sector cooperativo minero, que impulsó su crecimiento principalmente en la actividad aurífera (WCS, 2020). En éste sentido, según un estudio del CEDIB, en la gestión 2008 se tenían 404 Cooperativas

con derechos mineros a nivel nacional, actualmente según datos del Viceministerio de Cooperativas Mineras al 2019 existirían 2077 cooperativas mineras, de las cuales alrededor del 70% son cooperativas del sector aurífero.

1.5.4 Convenio de Minamata

El Convenio de Minamata que surge a raíz de la contaminación ocurrida en Minamata (Japón) entra en vigor el 16 de agosto de 2017. Su primera, segunda y tercera Conferencia de las Partes fueron celebradas en el 2017, 2018 y 2019, respectivamente; en todas ellas Bolivia tuvo una participación activa.

El Convenio de Minamata, conjuntamente con los Convenios de Basilea, Estocolmo y Rotterdam establece lineamientos mundiales sobre la gestión racional de los productos químicos y los desechos peligrosos. En Bolivia, a través de la Ley N° 759, del 17 de Noviembre de 2015, se ratifica el "Convenio de Minamata sobre Mercurio", de conformidad con la Constitución Política del Estado; la Ley N° 401 de Celebración de Tratados, y del Decreto Supremo N° 2476. El Punto Focal del Convenio de Minamata en Bolivia es el Viceministro de Medio Ambiente, Biodiversidad, Cambios Climáticos y de Gestión y Desarrollo Forestal con su instancia de coordinación operativa del Convenio, el Programa Nacional de Contaminantes Orgánicos Persistentes (PRONACOPs), ambos dependientes del Ministerio de Medio Ambiente y Agua.

El Convenio, en su artículo 2, establece de "uso permitido" el mercurio o compuestos del mercurio en la minería aurífera artesanal y en pequeña escala; en este mismo marco, el artículo 7, establece que cualquier Estado, en cuyo territorio exista minería y procesamiento aurífero artesanal y en pequeña escala (sin importar su magnitud) asume la obligación de establecer y poner en marcha medidas para reducir, y si es posible, eliminar la utilización de mercurio y compuestos del mercurio, así como las emisiones y liberaciones de este elemento metálico al medio ambiente.

1.6 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASOCIADA A LA MINERÍA AURÍFERA

Aunque actualmente las actividades mineras de la pequeña minería aurífera presentan efectos ambientales colaterales, la problemática ambiental del sector aurífero viene desde la época de la colonización. Al respecto, Nriagu (1994) señala que, en promedio, la pérdida anual de mercurio durante la colonia española fue de 612 t año⁻¹ (rango de 292 a 1085 t año⁻¹) entre 1580 y 1900. El acumulado de pérdidas de mercurio al medio ambiente debido a la producción de metales preciosos en "las Américas" fue de 257.400 t, con 196.000 t dispersas en América del Sur y Central y 61.380 t en los Estados Unidos. Se estima que aproximadamente el 60 - 65% del mercurio perdido fue liberado a la atmósfera, lo que sugiere que las minas de oro y la plata eran una fuente de contaminación atmosférica de mercurio (Nriagu, 1994). El reciclaje permanente de esta gran masa de mercurio puede ser en parte responsable de los flujos elevados de

mercurio en muchas partes del Norte y Sur América y los niveles de referencia⁵ altos de mercurio a nivel mundial.

Aunque actualmente el uso del mercurio es incipiente respecto a la época de la colonización, los efectos ambientales negativos de la pequeña minería en general, tiene muchas causas relacionadas entre sí, entre las principales están: el casi nulo asesoramiento técnico en las diferentes operaciones de extracción del oro (desde la explotación de los yacimientos hasta la concentración del metal), las deficientes condiciones técnicas (tecnología y equipamiento) de la pequeña minería, el incipiente control ambiental de las entidades reguladoras y el desconocimiento de los criterios ambientales por parte de los mineros.

En general, en los sistemas de flujo abierto de molienda - amalgamación, existe una pérdida entre 5 y 10 kg de mercurio por kg de oro (Wotruba, 1998), estas pérdidas son mayores a las causadas por la quema de amalgama a la intemperie, según Wotruba (1998) se vaporan de 0,5 a 1 kg de mercurio por kg de oro; la mayor proporción de este vapor de mercurio re-condensa y se precipita en los alrededores de los sitios de quema. Al respecto, Maurice-Bourgoin (2000) señala que la contaminación de mercurio podría extenderse hasta alrededor de 50 km de la zona de emisión.

Las emisiones de mercurio vapor (por la quema de la amalgama) además de generar impactos al medio ambiente, también pueden provocar problemas de salud ocupacional, debido a que los mineros que no tienen la protección respiratoria adecuada, inhalan directamente el vapor de mercurio pudiendo llegar a intoxicaciones agudas y crónicas. Algunas investigaciones en el área de salud, han reportado altos contenidos de mercurio en la orina de los mineros y sus familias (Betancourt, 1994); sus difíciles condiciones de vida, dificultan la relación específica del uso de mercurio y sus efectos en la salud.

Así mismo, cada tipo de explotación aurífera conlleva impactos ambientales propios; en el caso de la minería aluvial, además de la contaminación por el mercurio, existen otros impactos ambientales que son de consideración como colmatación de fuentes superficiales de agua por la deficiente gestión del material y residuos desechados, alteración de la dinámica de los ríos por la ocupación y desviación de cauces, afectación a los lechos de los ríos, modificación de la calidad del agua por el aporte de sedimentos, desechos orgánicos y químicos (tal es el caso del Río Súchez que sirve de frontera entre Perú y Bolivia en su nacimiento y discurre por el ANIMN-Apolobamba); así mismo se destruye o dificulta la interacción entre aguas superficiales y subterráneas (Campanini, Campos, Jiménez, 2019).

⁵ El nivel de referencia o nivel genérico de referencia, se define como la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas.

En el caso de la minería filoniana, las colas o residuos generalmente son vertidos en áreas circundantes a la planta de procesamiento, en muchos casos sin ningún tipo de contención ó sistemas de almacenamiento (balsas, diques, sacos u otros), ó son vertidas directamente a ríos próximos, asimismo, estas colas ó residuos ricos en sulfuros, son dispersados a los alrededores a través del viento y del tránsito humano, depositándose en los suelos, la vegetación y cuerpos de agua. La lodificación de los ríos causa una afectación directa a la fauna acuática y su consiguiente disminución, llegando incluso a causar confrontaciones sociales con poblaciones que viven aguas abajo, que comercializan y consumen peces del río (Wotruba, 1998; MEDMIN, 2009). Asimismo, la emisión de sulfuros hacia cuerpos de agua circundantes (riachuelos, arroyos, otros) y/o su almacenamiento inadecuado, por oxidación, genera ácido sulfúrico y hierro en solución, disminuyendo el pH por lo que se genera condiciones para la lixiviación de otros metales pesados y metaloides (Fe, As, Sb, Zn, Cd, etc.) (Wotruba 1998; Miller y Villarroel, 2011). El tipo, magnitud y el alcance de la contaminación por metales, así como los efectos potenciales sobre la salud humana varían de río a río, pero difieren significativamente entre los ríos de diferentes pisos ecológicos (Miller y Villarroel, 2011).

1.7. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVO

1.7.1 Justificación

Habiendo descrito la repercusión económica, social y ambiental de la minería aurífera, se considera imprescindible conocer con mayor profundidad el grado de contaminación del capital natural originado por las actividades mineras auríferas filonianas (de yacimientos primarios), que como se ha podido advertir a lo largo de éste capítulo, es una de las más contaminantes en términos de aporte de metales pesados (como el mercurio) al ambiente, más aún en un espacio protegido, especialmente significativo en Bolivia por su diversidad de ecosistemas (glacial, altoandino, puneño y bofedal), que además, por su diversidad biológica y eco-sistémica de Bolivia, es catalogada como una de las áreas naturales más importantes. Los resultados del presente estudio permitirán identificar los posibles impactos y los riesgos potenciales tanto para la biota como para el recurso suelo. De esta manera se dispondrá de la información necesaria para establecer lineamientos para la reducción de los mismos, y que mejoren las condiciones de vida de los habitantes de ANMIN-Apolobamba y las de aquellas poblaciones que, aunque no se localizan en el interior del Área Protegida, pero que dependen del agua procedente de los ríos que nacen y atraviesan ésta área, así como de la biodiversidad de este enclave singular, esencial para la supervivencia de estas comunidades.

Los resultados obtenidos serán transferidos a los organismos gubernamentales competentes en materia medioambiental y de minería, así como al Servicio Nacional de Áreas Protegidas (SERNAP).

1.7.2 Objetivos

El objetivo principal del trabajo es determinar los impactos ambientales de la minería aurífera filoniana a pequeña escala sobre medios bióticos y abióticos, en ANMIN-Apolobamba (Bolivia) y sus posibles consecuencias para la población.

Este objetivo principal se divide en los siguientes objetivos específicos:

- Analizar el grado de contaminación de los medios bióticos y abióticos (suelo, agua, vegetación y otros relacionados) por los principales metales pesados asociados a la actividad minera, tales como cobre (Cu), cadmio (Cd), zinc (Zn), plomo (Pb), tanto en sus formas totales, solubles y biodisponibles, en cooperativas mineras representativas de la minería aurífera filoniana.
- Estudiar la variación de los contenidos de mercurio (Hg) en suelos, vegetación, residuos y sedimentos derivados de la actividad minera aurífera filoniana.
- Determinar los contenidos de arsénico (As) y su especiación en el suelo y en la rizósfera.
- Caracterizar la vegetación predominante en las zonas de estudio.
- Estudiar la interrelación entre el sistema suelo-vegetación en cuanto a la distribución y transmisión de los contenidos de Hg y su posible incorporación a la cadena trófica.
- Evaluar los riesgos asociados y sugerir algunas acciones para minimizarlos.

II. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

2.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA, POBLACIÓN Y CLIMA

Las zonas de estudio se encuentran en el interior d

el Área Natural de Manejo Integrado Nacional Apolobamba (ANMIN-Apolobamba), que se halla ubicada al oeste del Departamento de La Paz, abarcando las provincias Bautista Saavedra y Franz Tamayo. El ANMIN – Apolobamba, se creó en 1972 (como Reserva Nacional de Fauna Ulla Ulla, con una superficie original de 240.000 ha) con el fin de brindar protección a la vicuña (*Vicugna vicugna*) y los ecosistemas altoandinos que existen en la zona; en el año 2000 se amplía su superficie a 483.743,8 ha (abarcando la vertiente oriental de la Cordillera, creando condiciones territoriales suficientes para establecer una zona de protección estricta), re - categorizándola como Área Natural de Manejo Integrado Nacional.

Los municipios involucrados en el ANMIN-Apolobamba son Pelechuco, Curva, Charazani y Mapiri, que se extiende desde la región cordillerana de Apolobamba hasta la región montañosa húmeda de la ceja de monte y al oeste hace frontera con Perú (SERNAP, 2016). El rango altitudinal oscila entre 800 - 6.200 msnm, involucrando una zona alta o altiplánica, una zona intermedia de valles interandinos y una zona baja o de yungas húmedos (SERNAP, 2016). Sus límites son 68° 30' - 69° 20' longitud oeste y 14° 40' - 15° 10' latitud sur.

El ANMIN- Apolobamba, es una de las áreas protegidas nacionales con mayor número de comunidades de población originaria que habita en su espacio, en los cuatro municipios hay unas 111 comunidades y una población total aproximada de 26.437 habitantes de acuerdo a los datos registrados por el Censo 2012 (SERNAP, 2016).

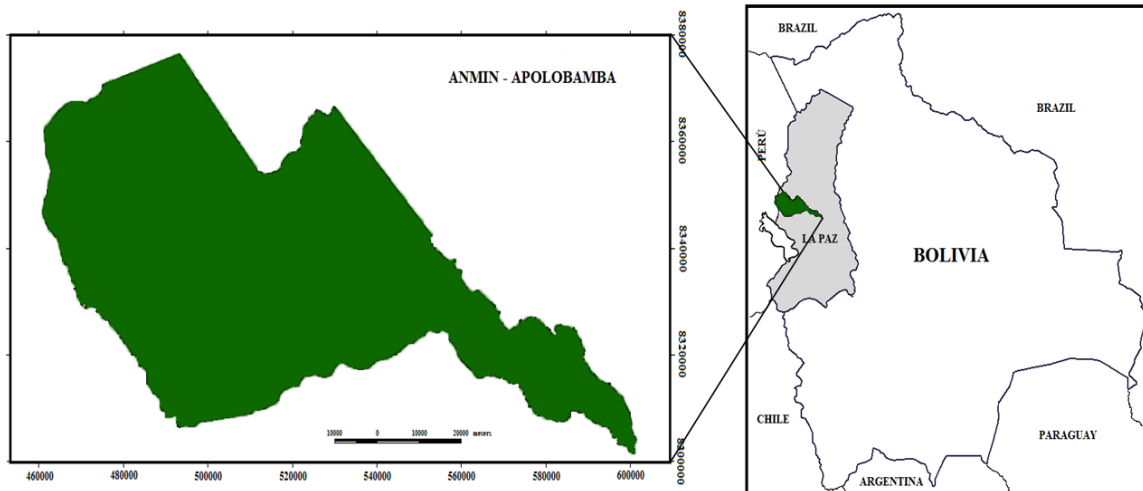


Fig. 2. 1. Localización geográfica de ANMIN-Apolobamba. (Fuente: Elaboración con base a datos de SERNAP 2006).

2.2. CLIMATOLOGÍA

La región alto andina del ANMIN-Apolobamba pertenece a una zona de transición entre el clima húmedo tropical y el seco de alta montaña. Las variaciones climatológicas en las diferentes regiones del área protegida, están determinadas principalmente por las características morfológicas de la estructura física de la Cordillera Oriental (SERNAP, 2006).

Las temperaturas mínimas en la zona alta (p.ej. Ulla Ulla), en los meses de abril a noviembre, generalmente están por debajo de 0 °C, mientras que las temperaturas máximas se registran en el período de verano con valores superiores a los 11 °C (SERNAP, 2016). En los valles interandinos (p.ej. Pelechuco), las temperaturas máximas se encuentran entre los 12 - 14 °C, mientras que las temperaturas mínimas llegan se encuentran entre 0 - 5 °C. En la región de los Yungas bajos (información tomada de la estación de Tipuani ubicada en las proximidades del ANMIN – Apolobamba), las temperaturas máximas bordean los 30 °C, mientras que las temperaturas mínimas están entre los 24 – 25 C° (SERNAP, 2016).

Las precipitaciones en la región de Ulla Ulla inician en los meses de septiembre a noviembre, no superan los 40 mm por mes, incrementándose en el mes de diciembre hasta los 80 mm. En los valles húmedos, las precipitaciones inician en el mes de agosto, incrementándose hasta alcanzar los 130 mm en el mes de enero. En las regiones bajas, las precipitaciones se inician en abril, con cerca de 50 mm por mes, incrementándose hasta llegar a su máximo valor que bordea los 80 mm entre los meses de diciembre y enero. La temporalidad de las precipitaciones en el ANMIN – Apolobamba coincide con las del país, mismos que están supeditados al comportamiento estacional de la zona de convergencia Inter tropical.

El comportamiento de los vientos están directamente relacionados de las características orográficas, en general los vientos más fuertes se producen generalmente entre los meses de julio y noviembre.

2.3. FISIOGRAFÍA, GEOLOGÍA, GEOMORFOLOGÍA E HIDROGRAFÍA

2.3.1 Fisiografía

El ANMIN – Apolobamba tiene diversas áreas fisiográficas, asciende desde los 1000 m de altitud por la comunidad Pauje Yuyo sub trópico, Puli, hasta sobrepasar la altitud de 5.400 m en la Cordillera de Akamani, cerca de la comunidad Cañizaya y Callinsani. Debido a efectos de glaciaciones, se producen en el área, procesos de degradación y meteorización de rocas y, la erosión y arrastre de material a las partes bajas (SERNAP, 2016).

En el Plan de Manejo del ANMIN – Apolobamba (2016 – 2025), se señala que existe la predominancia de dos extremidades montañosas de la red de cordilleras de Apolobamba (Cordilleras de Callinsani y Akamani) que se unen en el sector del abra de Pumasani; a partir de ella se extiende la planicie de Ulla Ulla hasta el límite con Perú; atraviesa esta planicie el río Suches (que nace en el lago Suches) y se constituye en límite natural entre Bolivia y Perú, desembocando en el Lago Titicaca. Asimismo, de los deshielos de la Cordillera de Apolobamba terminan formando parte de los ríos de Curva, Caalaya, Charazani y Chullina, desembocando en el río Mapiri (cuenca Amazónica).

En la región y en el área del ANMIN Apolobamba se identifican cuatro grandes regiones fisiográficas: Llanura Aluvial Lacustre, Pie de Monte Andino, Zona Andina y la Zona Sub Andina (Fig. 2.2).

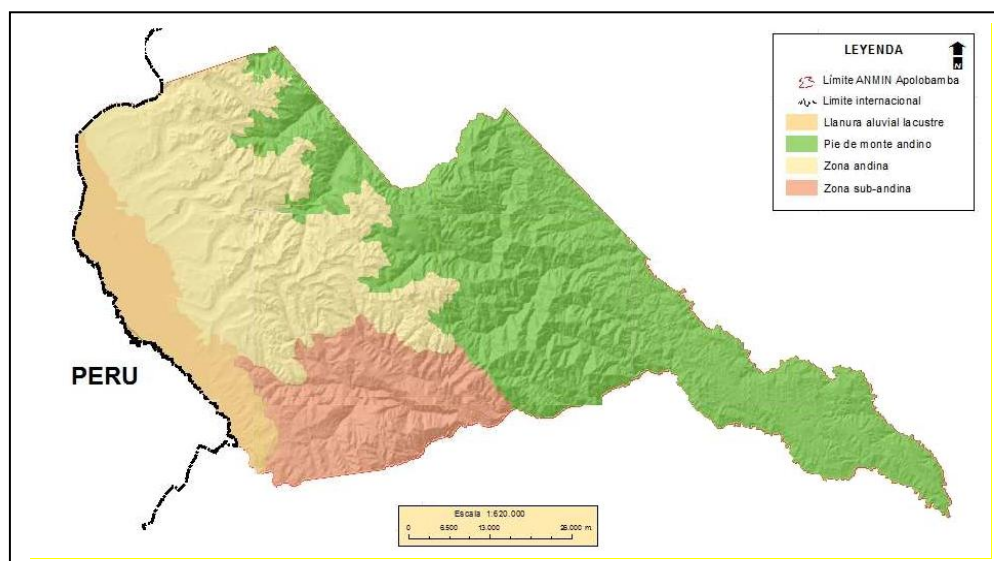


Fig. 2. 2. Fisiografía del ANMIN-Apolobamba (Fuente: SERNAP, 2016)

2.3.2 Geología

El Plan de Manejo del ANMIN – Apolobamba (2016 – 2025), cita el estudio realizado por Ramírez y Terán (2002) acerca de las características geológicas y mineras de la ordillera de Apolobamba, señalando que ésta cordillera presenta rocas paleozoicas no diferenciadas, mientras que en el flanco occidental de la cordillera, y en el sector de Charazani afloran rocas devónicas no diferenciadas en unidades, además, en el altiplano norte presenta depósitos glaciales y fluvioglaciales cenozoicos en el piedemonte andino. Asimismo, señala que en la cordillera de Apolobamba la secuencia sedimentaria se inicia con pelitas gris oscuras metamorfizadas depositadas en plataforma profunda de la formación Capinota, la sedimentación continúa con una alternancia de pizarras, metalimolitas gris oscuras y bancos de areniscas grises de plataforma somera de la formación Coroico. En transición la secuencia de areniscas gris claras de plataforma proximal, posteriormente se registra un episodio de subsidencia evidenciado por limolitas grises esquistosas alternado con bancos de arenisca, de la formación Amutara. En el área de Charazani y en el piedemonte altiplánico floran rocas del ciclo cordillerano caracterizado por pizarras, limolitas y areniscas probablemente de edad devónica (Fig. 2.3). Según cita Muñoz (2009), estas formaciones se caracterizan por presentar un relieve muy alto, tipo cordillerano, de aspecto muy irregular con cimas agudas como efecto de la acción de los procesos glaciales.

Catari y Fernández (2003), mencionan la presencia de depósitos aluviales al oeste del área, depósitos de abanico aluvial en la parte central, junto con depósitos glaciáricos y rocas con cubierta cuaternaria; al noreste aparecen areniscas lutíticas del Paleozoico y al sureste, rocas ígneas.

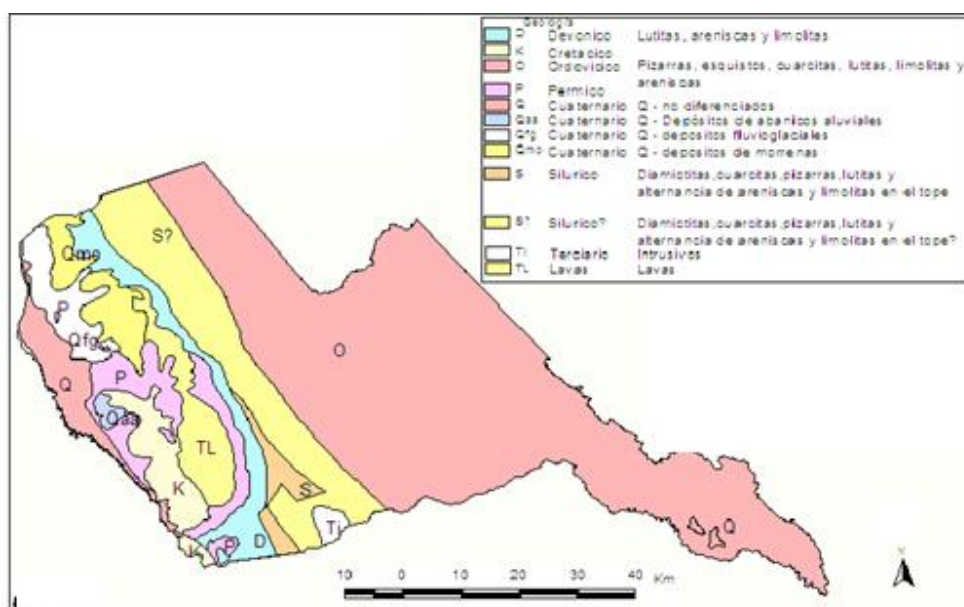


Fig. 2. 3. Mapa Geológico del ANMIN-Apolobamba (Fuente: Campo, 2003)

2.3.3 Geomorfología

Son los relieves cordilleranos los que destacan en la geomorfología de esta área, con pronunciadas diferencias de nivel y fuertes pendientes. Como se muestra en la Fig. 2.4, las mayores altitudes del área se localizan en la parte noroeste, llegando hasta la zona central de ANMIN - Apolobamba, alcanzando altitudes que superan los 5.000 msnm. Hacia el este las pendientes se suavizan hasta alcanzar niveles por debajo de 1.000 m de altitud, no obstante, la mayor parte del territorio se encuentra por encima de una cota de 2.500 m (Ramírez y Terán, 2002).

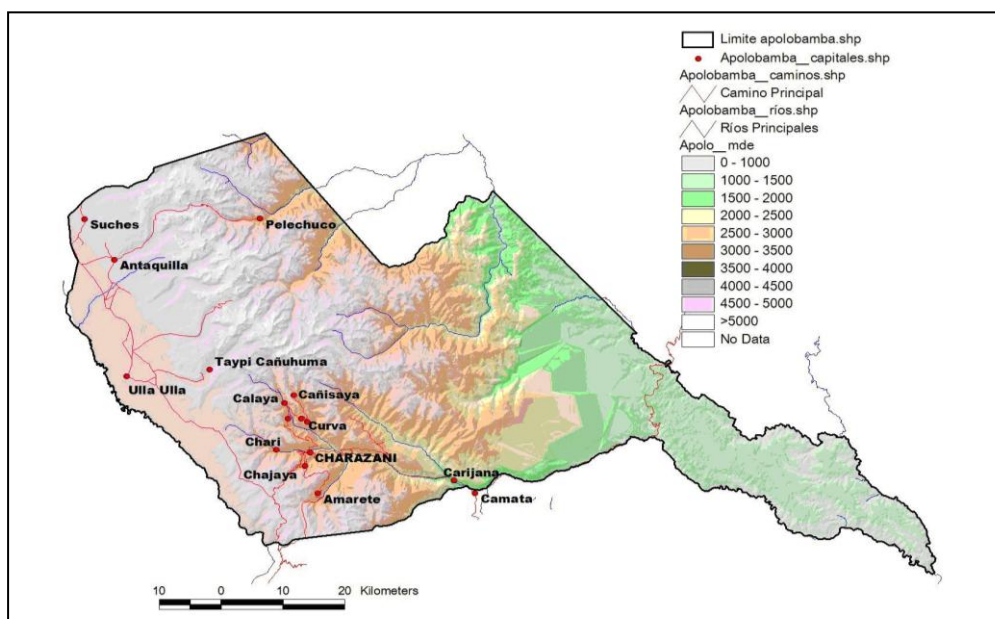


Fig. 2. 4. Mapa físico de ANMIN-Apolobamba (msnm) (Fuente: SERNAP, 2006)

El ANMIN-Apolobamba está comprendido en el extremo noroeste de la Cordillera Oriental y el Altiplano Norte. Los afloramientos están constituidos por sedimentitas paleozoicas en la cordillera y depósitos glaciales y fluvio-glaciales cenozoicos en el piedemonte altiplánico, y terrazas aluviales que afloran en los flancos altos del valle del Río Camata (Ramírez y Terán, 2002).

2.3.4 Hidrografía

En el ANMIN - Apolobamba, se distinguen claramente tres cuencas, la del Río Suches, Mapiri y Tuichi, en las que se producen una fuerte influencia orográfica, que como se conoce en toda la región andina, el relieve muy complejo, desde la cumbres nevadas hasta los valles húmedos y secos, ejerce decisivamente sobre los patrones de circulación del viento, la radiación solar y en particular, en la precipitación que espacios reducidos (SERNAP, 2006).

La cuenca del río Suches está ubicada en la parte occidental del ANMIN-Apolobamba (en la frontera con la República de Perú), tiene sus nacientes del deshielo de los nevados altoandinos en la Cordillera Oriental, que posteriormente originan

lagunas importantes como Suches, Cololo, Nube y Kellu; cuyo desagüe originan bofedales extensos en las planicies de Ulla Ulla (aprovechados para el pastoreo de ganado camélido), y su confluencia forma el río Suches (nace en la laguna Suches desembocando en el Lago Titicaca). Esta cuenca está conformada por varias micro-cuencas (SERNAP, 2016).

La cuenca del río Mapiri se encuentra en la parte andina de la cuenca del Río Beni y sus afluentes o tributarios, que se originan en la Cordillera de Apolobamba; los principales ríos en esta cuenca son el río Charazani que al unirse con el río Sayhuani conforman el río Camata que es el límite inferior o sur del ANMIN-Apolobamba. La cuenca del río Mapiri está conformada por dos sub-cuencas: la del río Camata (que en su curso inicial se denomina Sayhuani hasta su unión con el río Charazani) y la sub-cuenca del río Yuyo que constituye el límite oriental del ANMIN-Apolobamba hasta su concurrencia con el río Atén (SERNAP, 2016).

El río Tuichi pertenece a la cuenca alta del río Beni y está conformada por tres tributarios importantes el río Pelechuco, el Hilo Hilo y el río Sunchulli, que confluyen fuera de los límites del ANMIN para conformar el río Amantala (SERNAP, 2016).

La Fig. 2.5, muestra los ríos más importantes las cuencas del ANMIN - Apolobamba.

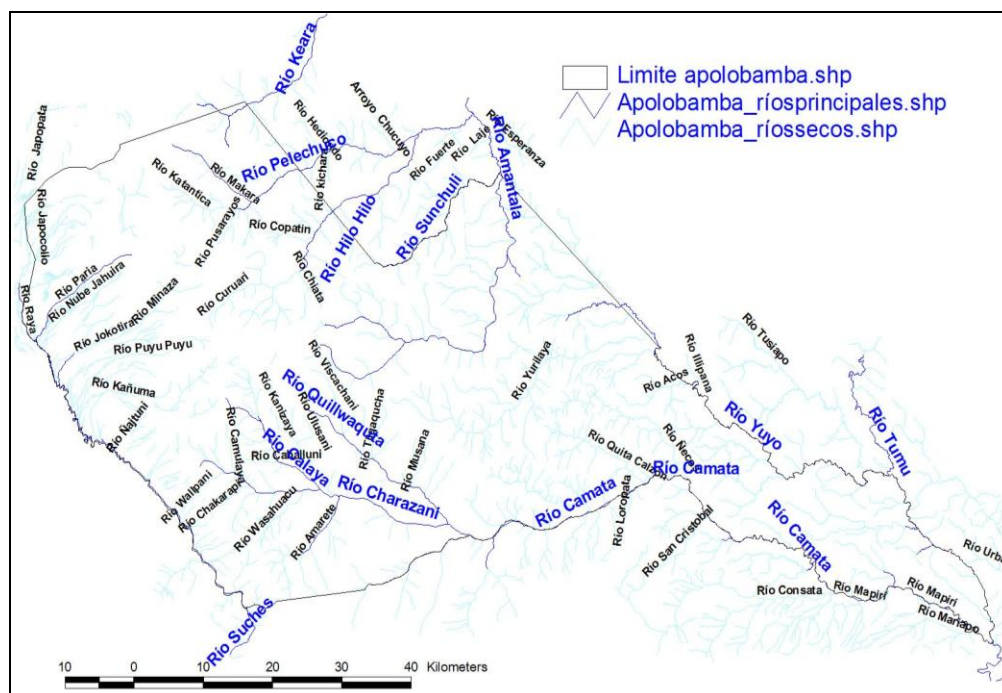


Fig. 2. 5. Mapa hidrológico de ANMIN-Apolobamba. (Fuente: SERNAP, 2006)

Según SERNAP (2016), el balance hídrico del ANMIN Apolobamba muestra un estado deficitario en varios meses del año, si solo se consideran los aportes

pluviales de agua, siendo mayor el déficit en los valles y yungas, de la sub-cuenca del río Caama, respecto a las zonas altas y al valle de Pelechuco, que presentan mayor humedad debido especialmente a la influencia de los glaciales de Apolobamba.

2.4. EDAFOLOGÍA

Para la descripción de suelos, los Planes de Manejo del ANMIN – Apolobamba del año 2006 y del período 2016 – 2025, hacen referencia al Plan de Manejo de la Reserva Nacional de Fauna Ulla Ulla realizado por Amurrío y Salcedo en 1997, el cual se constituye en el principal estudio acerca de los suelos de la zona. Este estudio señala que el desarrollo de los suelos de la vertiente occidental es el resultado de los procesos de deposición fluvio-glaciaria que han determinado geoformas características como las llanuras fluvio-glaciares, abanicos y conos de transición, así como depósitos de transición encauzados de valle. Por otro lado la vertiente oriental, los procesos de coluviación cumplen un rol importante en los tipos de suelos, estableciéndose asociaciones de suelos delgados en las cimas de las colinas, de mediana profundidad a lo largo de las laderas y profundos en la depresión de los valles; en éstas últimas, es frecuente encontrar terrazas de origen aluvial, donde el material constitutivo se mezcla con el material de deposición coluvial.

En ambas vertientes y donde las condiciones lo permiten se tienen suelos orgánicos (bofedales), que se encuentran en mayor proporción en la vertiente occidental. Amurrío y Salcedo (1997), clasifican y describen los suelos de acuerdo a su vertiente: Occidental y Oriental.

2.4.1 Suelos de la Vertiente Occidental

a) Orgánicos (bofedales)

Son suelos que se han desarrollado sobre sedimentos fluvio-lacustres; se encuentran en las regiones más planas y deprimidas, situación que ha favorecido el proceso de sedimentación y la inmovilización o circulación lenta del agua que, añadidas a las bajas temperaturas, hacen que el proceso de descomposición de materia orgánica sea muy lento, resultando en una acumulación de suelos orgánicos profundos.

b) De origen Fluvio - glacial

Estos suelos se han desarrollado a partir de deposiciones de materiales arrastrados por ríos provenientes del deshielo de los glaciares. Los suelos incluidos en esta unidad se encuentran sobre las llanuras fluvio-glaciares (suelos superficiales y medios, suelos húmedos que los correspondientes a las pampas), los abanicos (suelos pedregosos que corresponden a las pampas secas) y conos de transición.

c) Sobre Morrenas

Son suelos pedregosos, profundos y de textura franco-limosa. La presencia de grava a lo largo de todo el *solum* permite un adecuado drenaje. Debido a la actividad glacial más reciente en esta unidad, se presentan pendientes abruptas y ondulaciones en superficie y se incluyen los lagos altoandinos cuya formación se debe también a procesos glaciales. En las planicies, en torno a los lagos se han desarrollado suelos medianos a profundos, la mayoría presenta piedras y pedregones en superficie. En las laderas se encuentran suelos esqueléticos que se asocian a afloramientos rocosos; debido a la gravedad, el material más fino se deposita en las zonas más bajas. En estos suelos donde la erosión es moderada y laminar, se desarrollan pastizales bajos que son utilizados para el pastoreo de camélidos.

d) Sobre Material Calcáreo

Estos suelos fueron ubicados en la ladera del cerro Hichocollo; sin embargo, según los Planes de Manejo, los mismos autores (Amurrío y Salcedo, 1997) recomiendan realizar un muestreo más intensivo para su cuantificación.

e) Del Altoandino

Por las condiciones climáticas extremas, la formación es imposibilitada en esta región, se limita a una disgregación física y acumulación de material fino en lugares protegidos, donde se desarrolla vegetación adaptada a estas condiciones.

2.4.2 Suelos de la Vertiente Oriental

a) Del Altoandino

Estos suelos tienen las mismas características que los de la vertiente occidental; en esta zona existe predominio de roca desnuda, y se evidencia la presencia de bofedales en zonas deprimidas.

b) De los Pastizales Parámicos Húmedos

El relieve de esta zona es accidentado y presenta valles cerrados y muy disectados por la influencia de la actividad glacial. Debido a la topografía montañosa, en las laderas y en sitios protegidos se han formado suelos de profundidad media; sobre un material parental pizarroso están presentes los afloramientos rocosos. En cuanto a su régimen de humedad, estos suelos pertenecen al orden de los Entisoles.

c) Del Bosque de Ceja de Montaña

Los suelos que se encuentran bajo la faja boscosa ubicada a mayor altitud denominada Ceja de Montaña, presentan dos horizontes orgánicos en superficie cuyos contenidos en materia orgánica y nitrógeno son altos.

d) De los Matorrales Xerofíticos – Valles Secos

Estos suelos se encuentran en el extremo sud-oeste del ANMIN Apolobamba, en la zona correspondiente al pueblo de Charazani, sobre material del carbonífero constituido por areniscas amarillo claras, cuarcitas y lutitas, bajo un paisaje montañoso modelado también por procesos críogénicos, y con una vegetación xerofítica, se han desarrollado suelos moderadamente profundos. Presentan texturas arenosas que, sumada a la alta pendiente, dan lugar a suelos secos debido a su elevado drenaje tanto interno como externo, aspecto evidentemente asociado al tipo de vegetación. Los contenidos de materia orgánica y nitrógeno son moderados.

e) Sobre Material Volcánico Ácido

Estos suelos tienen la afluencia de rocas volcánicas ácidas, ubicados en los alrededores del pueblo de Calaya, en una zona escarpada de uso agrícola. De profundidad moderada, presenta reacción fuertemente ácida en superficie y media en profundidad. La reacción ácida es atribuible a dos factores principales; los altos contenidos de materia orgánica y a la acidez del material parental.

f) De Terrazas Ácidas

Estos suelos se encuentran en pequeñas zonas que se ubican en las márgenes de los ríos Pelechuco (con moderada profundidad, estructura granular y textura franca, con buena fertilidad física), Queara (profundidad moderada, estructura migajosa mediana en superficie y suelta en profundidad; de textura limo arenoso en superficie, arenoso en profundidad, son utilizadas intensivamente con fines agrícolas debido a la fertilidad inherente a su origen) y Charazani.

g) Del Bosque Yungueño

Estos suelos se han desarrollado sobre material de pizarras casi en su totalidad, existiendo en partes rocas graníticas y cuarcitas de color gris a marrón. Los suelos son francos con abundantes materia orgánica de color café muy oscuro en húmedo, moderadamente profundos.

Según el estudio de Amurrio y Salcedo (1997) y Plan de Manejo de área, los suelos de ANMIN - Apolobamba (Fig. 2.6), principalmente pertenecen a los Órdenes Entisoles, Inceptisoles, Mollisoles, Histosoles y Ultisoles (USDA, 2014).

Los entisoles son suelos que muestran poca evidencia de desarrollo de horizontes pedogénicos; están en áreas de materiales parentales depositados recientemente o en áreas donde la de erosión o deposición son más rápidas que la tasa de desarrollo del suelo, como dunas, pendientes pronunciadas y llanuras aluviales (USDA, 2021). Los entisoles generalmente presentan un solo horizonte diagnóstico de superficie directamente sobre la roca consolidada o no consolidada (Udorthents líticos o típicos, respectivamente). Cuando el material de origen de estos suelos es de origen

aluvial y es transportado por cauces de agua, se trata de Udifluvents; mientras que los Aquepts aparecen cuando existen condiciones áquicas o régimen de humedad áquico que origina moteaduras y otros rasgos de óxido-reducción en el suelo. Suele presentarse material original areno francoso o más grueso, perteneciendo en ese caso los suelos al gran grupo Udipsamments (USDA, 2014).

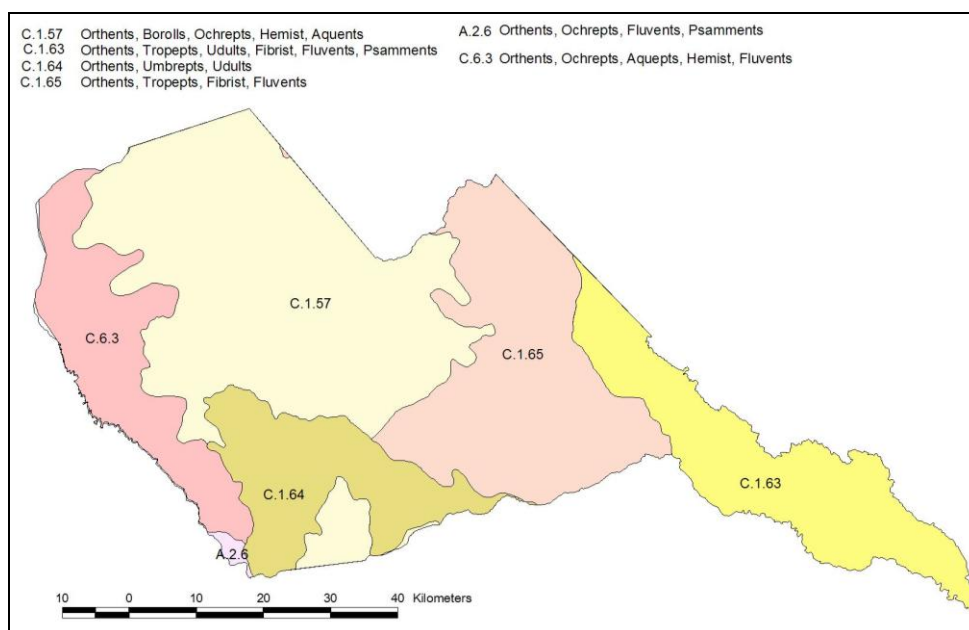


Fig. 2. 6. Mapa de suelos de ANMIN - Apolobamba (Fuente: SERNAP, 2006).

Por otro lado, los Inceptisoles, son suelos de ambientes semiáridos a húmedos que generalmente exhiben sólo rangos moderados de desarrollo y formación de humedad del suelo, estos suelos, se encuentran en posiciones geomorfológicas más o menos estables que han permitido un mayor grado de evolución edáfica (USDA, 2021). Se trata fundamentalmente de suelos del Suborden Udepts, y mayormente del Gran grupo Eutrudepts, siendo Aquepts cuando existen condiciones áquicas (USDA, 2014).

Los Ultisoles son suelos que se encuentran en áreas húmedas, se formaron a partir de procesos de erosión y lixiviación bastante intensos que dan como resultado un subsuelo enriquecido con arcilla y dominado por minerales, como cuarzo, caolinita y óxidos de hierro. Son suelos típicamente ácidos en los que la mayoría de los nutrientes se concentran en los centímetros superficiales, tienen una capacidad moderadamente baja para retener adiciones de cal y fertilizantes (USDA, 2021). Se encuentran principalmente los Udults, que se suelen incluir en el Gran Grupo Hapludults (USDA, 2014).

Los Mollisoles son suelos que tienen un horizonte superficial de color oscuro relativamente alto en contenido de materia orgánica; estos suelos son ricos en bases y, por lo tanto, son bastante fértiles. Se forman debajo de la vegetación, en climas con déficit de humedad estacional de moderado a pronunciado (USDA, 2021). Mayormente dentro de este orden aparecen el Suborden Udolls y el Gran grupo Hapludolls (USDA, 2014).

Los Alfisoles se encuentran en áreas semiáridas a húmedas, estos suelos son el resultado de procesos de meteorización que lixivian minerales arcillosos y otros componentes de la capa superficial al subsuelo, donde pueden retener y suministrar humedad y nutrientes a las plantas. Se formaron principalmente bajo cubierta vegetal o forestal mixta y son productivos para la mayoría de los cultivos (USDA, 2021).

2.5. BIODIVERSIDAD

2.5.1 Flora y Vegetación

Las especies vegetales registradas en el ANMIN- Apolobamba son 2.932 distribuidas en diferentes familias (SERNAP, 2016). A continuación, en base a información del Plan de Manejo del ANMIN- Apolobamba (2016-2025), se describen las principales unidades de vegetación: a) Vegetación subnival y alto andina, b) Bofedal, c) Puna húmeda, d) Pastizal húmedo, e) Pastizal bajo pastoreo, f) Bosque nublado de ceja de montaña, g) Paramo Yungueño, h) Valle seco, i) Bosque húmedo montano superior, j) Bosque húmedo montano medio, k) Bosque húmedo montano inferior, l) Sabana de montaña. Las unidades de vegetación que se encuentran en zonas altas (entre 3.500 y 5.200 msnm), se caracteriza por una pradera de bajo porte, predominando gramíneas duras y silificadas como *Festuca dolichophylla*, *Stipa ichu*, *Calamagrostis spp.*, y plantas arrosetadas, rastreras y en cojines compactos (Biobol, 2017)

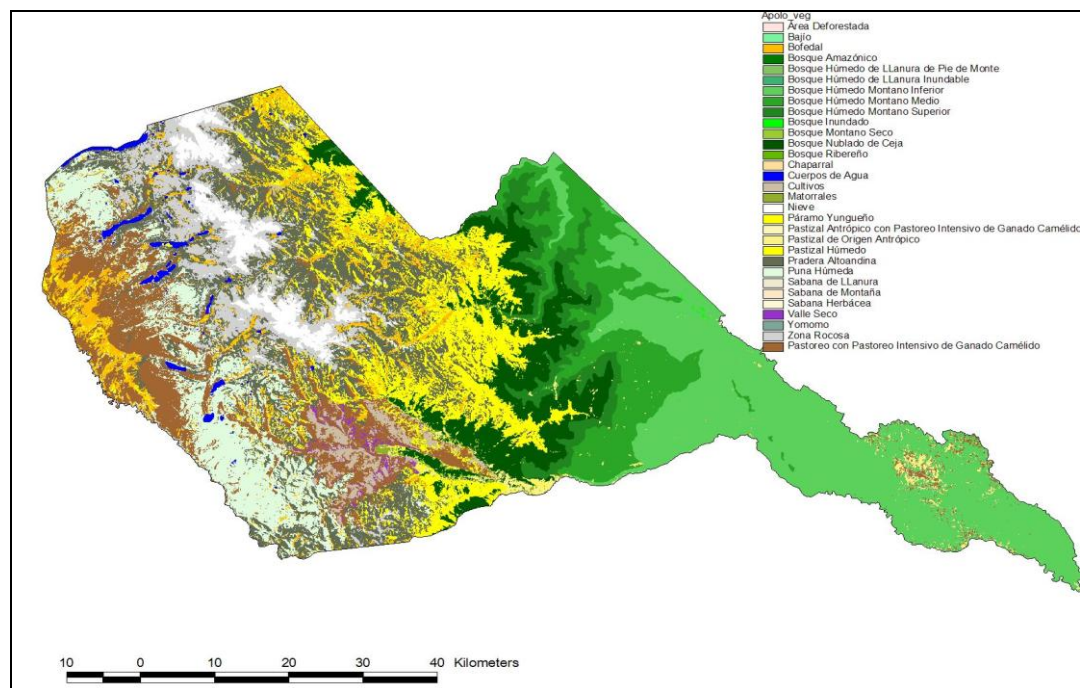


Fig. 2. 7. Mapa de distribución de vegetación de ANMIN-Apolobamba. (Fuente: SERNAP, 2006).

El Plan de Acción Ambiental del ANMIN – Apolobamba (2020), señala que Socondori y Puntan son las cimas con mayor riqueza de plantas vasculares, presentando 46 y 33 especies respectivamente. Asimismo, se señala que el ANMIN –

Apolobamba posee la mayor riqueza de líquenes (donde la altura no disminuye la riqueza) respecto a otros sitios GLORIA en Bolivia⁶. Puntani se constituye en la cima con mayor morfoespecies de líquenes (87). El *Poa glaberrima*, *Senecio apolobambensis*, *Stipa hans-meyeri*, *Deyeuxia filifolia* var. *festucoides*, y *Pycnophyllum tetrastichum*, son las especies con predominancia de cobertura.

En el marco de las funciones ambientales, el ANMIN - Apolobamba alberga formaciones vegetales de relevante importancia como los bofedales de altura y los bosques de queñua para la eco-región de la Puna Mesofítica (SERNAP, 2020).

2.5.2 Fauna

Según cita el Plan de Acción Ambiental del ANMIN – Apolobamba (2020), se tiene un registro de 31.201 individuos, de los cuales 19.174 son individuos de especies priorizadas y 12.027 individuos de otras especies; los registros corresponden a monitoreos de los años 2010 y 2020, de los cuales el 53% son registros de *Vicugna vicugna*, el 38% corresponden registros de especies mayormente doméstica, ambos para los años 2018 y 2019; el restante 9% corresponde a las otras especies silvestres.

En el ANMIN – Apolobamba, se encuentran registradas especies de fauna en diversas categorías de amenaza, tal es el caso de la vicuña (*Vicugna vicugna*), el venado petiso (*Mazama bricenii chunyi*), el gato andino o titi (*Felis jacobita*), el jucumari u oso andino (*Tremarctos ornatus*), la taruca o venado andino (*Hippocamelus antisensis*), el puma (*Felis concolor*), el ciervo (*Odocoileus virginianus*), la choca grande (*Fulica gigantea*), el pato de torrentes (*Merganetta armata*), la huallata (*Chloephaga melanoptera*), aves como *Leptasthenura andicola*, *Asthenes humilis*, *Agrionis andicola*, *Grallaria erythrotis* (endémica de la región), y posiblemente el furnárido *Cinclodes aricomae*.



Fig. 2. 8. a) Ganado de Alpacas; **b)** Vicuñas, ambos en el Municipio de Pelechuco en ANMIN-Apolobamba

⁶ Son sitios de monitoreo de flora alpina, en el marco de la Red de Monitoreo GLORIA y la “Iniciativa para la Investigación y el Seguimiento Global de los Ambientes Alpinos”. GLORIA se constituye en la más importante red de monitoreo a largo plazo de la biodiversidad frente al cambio climático en ámbitos de alta montaña (*Global Observation Research Initiative in Alpine Environments*).

El piso ecológico de Puna Sub-húmeda del ANMIN-Apolobamba, que comprende altitudes desde los 4.200 a 5.500 msnm, es el hábitat natural de tres especies de camélidos sudamericanos, la alpaca (*Lama pacos*) y llama (*Lama glama*) en sus formas domésticas, y la vicuña (*Vicugna vicugna*) en su forma silvestre. Existen dos razas de alpaca, que se explotan por la alta calidad de su fibra y por su carne, la Huacaya (99%) y la Suri (1%) (Muñoz y Faz, 2009).

2.6. RECURSOS MINERALÓGICOS

El Plan de Manejo Ambiental del ANMIN – Apolobamba (2006) hace referencia al estudio realizado por Ramírez y Terán (2002) quienes han establecido distritos mineros según sus características de la mineralización: Distrito Pelechuco-Sunchulí, donde el mineral de interés económico es el oro, cuyos depósitos son de tipo primario y de placer; Distrito Suches, caracterizado por los depósitos de placer restringidos al noroeste de cordillera; Distrito Charazani, donde la mineralización es polimetálica, teniéndose minerales de Pb, Ag, Zn, Sn y Sb; además, en la parte sudeste ocurren depósitos de oro aluvial en los lechos del río Kelluacota; finalmente Distrito Mapiri que se caracteriza por los placeres aluviales de oro.

Distrito de Pelechuco-Sunchullí: presenta dos tipos de depósitos auríferos, uno primario y otro de placer; la mineralización primaria se fundamenta en mantos subconcordantes de cuarzo gris aurífero, cuyos espesores varían entre 5 a 40 cm, los rumbos de estas estructuras son generalmente NO - SE, y vetillas de cuarzo cuyos espesores varían entre 2 a 5 cm. También existe un emplazamiento de vetas de cuarzo blanco de hasta 7 m de espesor asociadas a eventos tardíos. El mineral de interés económico es el oro, y la ganga está constituida por pirita, calcopirita, arsenopirita y cuarzo. Los depósitos auríferos de placer aluvial están ubicados en la parte baja de los ríos que drenan esta zona de la cordillera, se trata de conglomerados fluviotorrenciales (Ramírez y Terán, 2002).

Distrito de Suches: se caracteriza por los depósitos de placer que están restringidos al noroeste de la cordillera. Se trata de placeres glaciales constituidos principalmente por morrenas laterales compuestas de clastos ordovícicos con contenidos dispersos de partículas de oro. Por otra parte, las escorrentías superficiales han afectado a este material morrénico dando lugar a depósitos de terraza donde la distribución del oro está controlada por las estructuras del sedimento (Ramírez y Terán, 2002).

Distrito Charazani: la mineralización es polimetálica. Las estructuras mineralizadas filonianas están emplazadas en sedimentitas devónicas que contienen minerales de Pb, Ag, Zn, Sn y Sb; y como minerales de ganga: cuarzo, siderita, pirita y calcopirita. En la parte sureste ocurren depósitos de oro aluvial en los lechos del Río Kelluacota (Ramírez y Terán, 2002).

Distrito de Mapiri (zona dentro del ANMIN Apolobamba): se caracteriza por los placeres aluviales de oro. Los depósitos en el Río Camata están constituidos por terrazas altas y por el lecho actual del río. Por otro lado, a partir de la confluencia de los ríos Camata y Consata, donde se conforma el Río Mapiri, las terrazas aluviales están más desarrolladas (Ramírez y Terán, 2002).

2.6.1 Actividad minera en el ANMIN - Apolobamba

Según WCS (2020), las áreas protegidas de interés nacional, se constituyen en zonas ricas en patrimonio natural y social, con ecosistemas de gran biodiversidad endémica, y son proveedoras de funciones ambientales vitales para el desarrollo, como la provisión de agua y la regulación climática. En algunas áreas protegidas, las actividades mineras estuvieron presentes, incluso antes que se promulgarán como áreas protegidas. Al respecto, la Ley N° 535 de Minería y Metalurgia, en su Artículo 220, señala que los actores productivos mineros pueden realizar actividades mineras en áreas protegidas cumpliendo del marco normativo ambiental y el respeto a los objetivos de creación.

Sin embargo, existen actividades mineras que operan al interior de áreas protegidas sin considerar y respetar la zonificación respectivas para el desarrollo de éstas actividades. Un claro ejemplo es el ANMIN- Apolobamba, en cuyo Plan de Acción de Ambiental – PAA se señala que un 30% del total de sus áreas mineras están en zonas de protección estricta, siendo una parte minería ilegal y otra operaciones mineras con derechos pre constituidos (SERNAP, 2019; WCS, 2020).

En un poco más de la última década, el número de operaciones en la pequeña minería aurífera en ANMIN-Apolobamba ha crecido en un 480%, las cuales están ubicadas en toda la cordillera oriental del país (WCS, 2020), por lo que se constituye en una de las áreas protegidas más afectadas por los efectos de las actividades auríferas. En el año 2009, se registraron 48 operaciones mineras auríferas de las cuales cuarenta estaban activas y ocho paralizadas (MEDMIN, 2009); sin embargo, en el año 2019 se identificaron 231 operaciones activas (WCS, 2020). En ANMIN - Apolobamba el principal metal explotado es el oro, el cual se encuentra en yacimientos y/o depósitos de oro aluviales y yacimientos primarios, ambos son explotados en su mayoría por cooperativas mineras, aunque se registra también la participación del estado (COMIBOL) (SERNAP, 2020).

En éste sentido, WCS (2020) determina que el área protegida con mayores impactos por actividad minera es el ANMIN Apolobamba, por su tipo de minería, dimensión e intensidad. Concretamente, se determina que el potencial minero aurífero dentro el ANMIN – Apolobamba es Medio; y que sus impactos en las zonas con amenazas y riesgos geológicos, además de la generación de pasivos mineros es Medio a Alto, siendo los ríos Tuichi, Kaka y Nube los más afectados (Fig. 2.9).

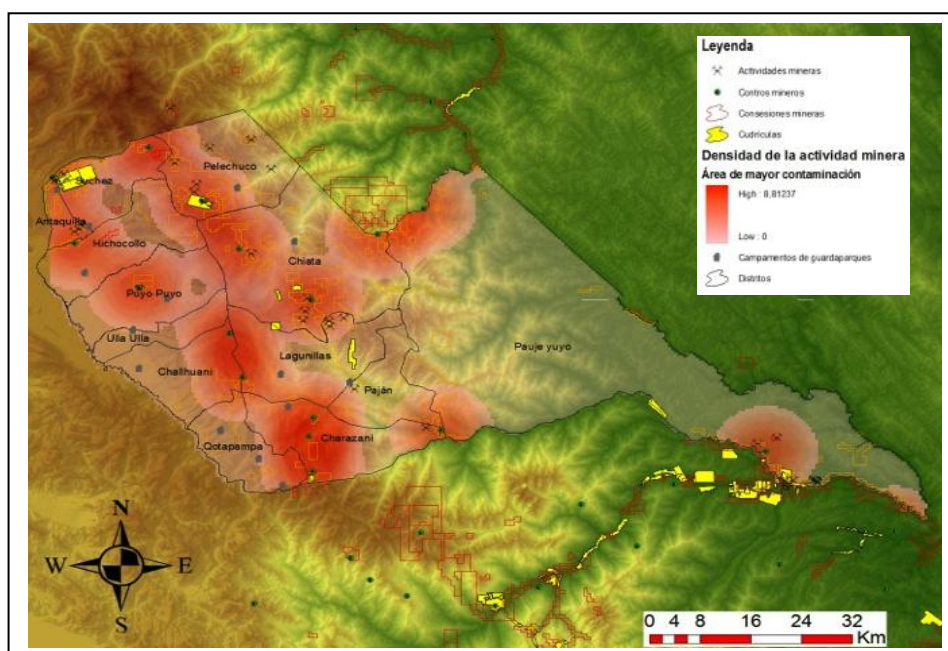


Fig. 2. 9. Mapa de Cobertura e Intensidad de Actividades Minera en ANMIN-Apolobamba. (Fuente: WCS, 2020).

En el estudio Mitigación de Amenazas Mineras en el Corredor de conservación Vilcabamba-Amboró de Conservación Internacional (2003), se indica que las actividades mineras del ANMIN-A se encuentran en las cuencas altas de ríos que ingresan a otras Área Protegidas del Corredor de Conservación Vilcabamba – Amboró y que la región de Mapiiri y Tipuani, que aunque en parte se encuentran fuera del Área Protegida, afectan al complejo de protección Madidi – Pílon Lajas, por lo que el impacto que genera la actividad minera no solo es puntual si no que afecta a otras poblaciones y sitios de interés de conservación.

2.7. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se circunscribe al Distrito Pelechuco – Sunchulli, específicamente en: a) la subcuenca del río Pelechuco donde se encuentra ubicada la cooperativa **Rayo Rojo**, y b) en la subcuenca del río Sunchulli donde se encuentra la cooperativa **Virgen del Rosario**, dos cooperativas mineras representativas de la minería filoniana (de yacimientos primarios), están situadas en las localidades mineras de Agua Blanca y Sunchullí, respectivamente (Fig. 2.10). Estas cooperativas fueron seleccionadas fundamentalmente porque en el período de estudio (2008 – 2011), presentaban intensas actividades de explotación, además se pueden citar otras razones importantes como:

- La proporción de cantidad de mercurio utilizado en éste tipo de explotación es mucho mayor respecto al procesamiento de minerales aluviales (1:5 en finolinano y 1:0,4 en aluvial). En el caso específico de Rayo Rojo la proporción media es de 1:5,5.

- La intensidad de la actividad minera en la zona está catalogada como alta.
- Su tipo de explotación es una de las más contaminantes en términos de aporte de metales pesados (entre ellos el mercurio).

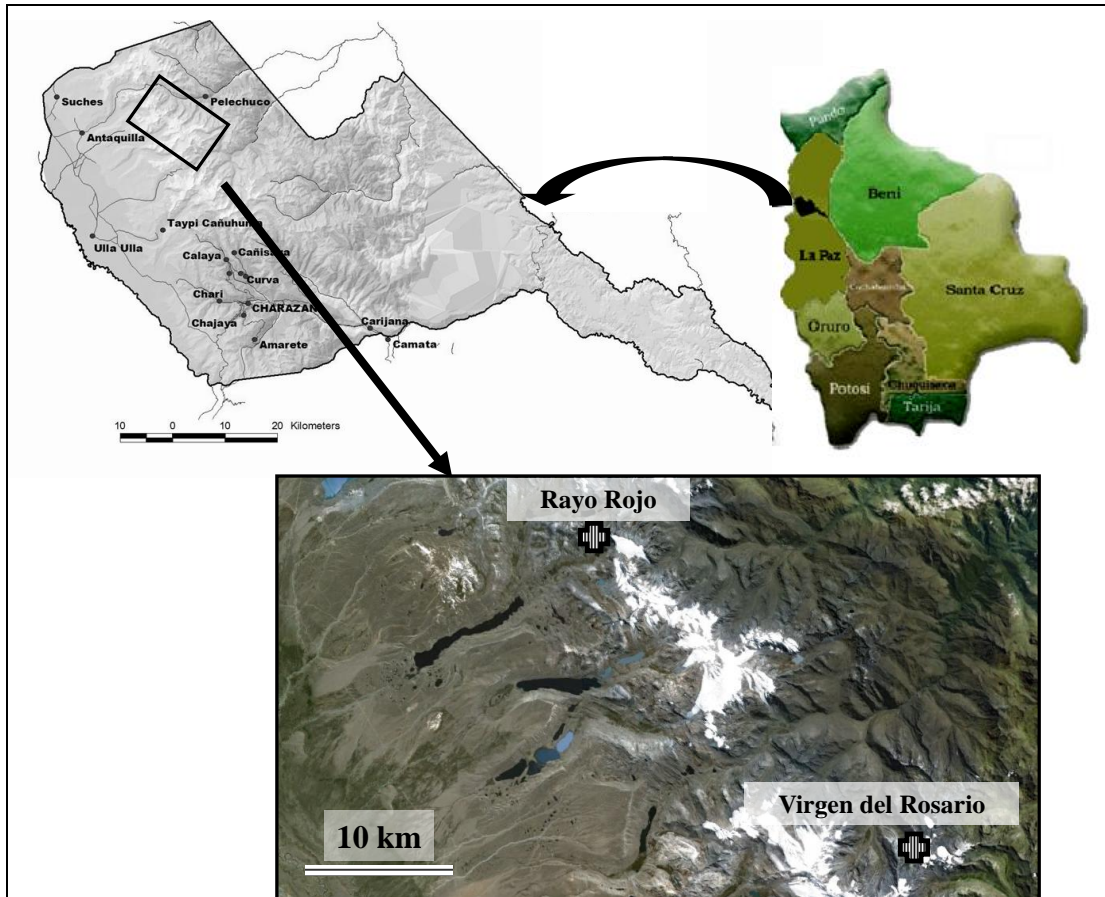


Fig. 2. 10. Cooperativas Mineras en el Área de Estudio en ANMIN-Apolobamba. (Fuente: Elaboración con base en información georeferenciada de campo).

Las operaciones mineras en este distrito datan de la época de la colonia, existen vestigios de los campamentos españoles en las zonas de explotación de las cooperativas: La Reserva (Turcos), Virgen del Rosario y Jancko Kala. También existen evidencias de trabajos de la época republicana en la zona donde se encuentra la cooperativa Rayo Rojo. Las labores de explotación se iniciaron aproximadamente en 1995 en la cuenca del río Sunchulli, con la apertura de la cooperativa Segundo Huayna Sunchulli, posteriormente, iniciaron sus trabajos Rayo Rojo, Corihuari, Coricancha y Virgen del Rosario. Estas minas se encuentran a 5600 msnm y las labores de extracción de mineral se realizan por el método de socavones.

El tonelaje extraído de carga es variable, el promedio es $0,25 \text{ t d}^{-1}$, a excepción de la cooperativa Virgen del Rosario que extrae 4 t d^{-1} ó más. Los tenores de oro son variables desde 1 g t^{-1} hasta más de 25 g t^{-1} . La cantidad de carga extraída está relacionada con la mecanización de sus operaciones, generalmente las minas están equipadas con compresores y perforadoras. La extracción y transporte es a través de “Hualaychos” (andariveles) y volqueta de transporte de carga hacia el ingenio donde se

cuenta con chancadoras, molinos de bolas, jig, mesa concentradora, amalgamadora, elutriador, retorta y horno.

Los procesos llevados a cabo en los ingenios son: chancado, molienda, concentración gravimétrica y amalgamación de los concentrados con mercurio, volatilización del mercurio (en algunas ocasiones utilizando retortas). En otros casos se efectúa la trituración de la carga y amalgamación al mismo tiempo, posteriormente se exprime la amalgama en una tela y se calienta con sopletes, anafes y fogatas para volatilizar el mercurio y recuperar el oro.

III. ESTUDIO DEL RECURSO SUELO - METALES PESADOS

3.1. INTRODUCCIÓN

La extracción y concentración de oro proveniente de yacimientos primarios (filonianos), se acompaña de numerosos impactos ambientales, tanto en los lugares cercanos a la explotación de la mina, como en la planta de concentración (comúnmente llamado ingenio minero⁷). Estos impactos principalmente son: a) las emisiones tóxicas de mercurio (Hg) en diferentes formas (líquido y vapor) que afectan a los recursos bióticos y no bióticos y b) la contaminación por los residuos (ricos en sulfuros) ya que el metal (oro) es una muy pequeña fracción de todo el material extraído. Estos residuos contienen minerales metálicos como piritita, calcopiritita, y arsenopiritita que se transportan a través de las partículas en suspensión y el viento, aprovechando su casi inexistente sistema de confinamiento o almacenamiento (Ramírez y Terán, 2002; Bundschuh *et al.*, 2009). Como consecuencia, los suelos presentan niveles altos de metales pesados en el entorno a las explotaciones mineras (Vega *et al.*, 2004).

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, el Hg pasa a la atmósfera durante el proceso de quema de la amalgama; unos 500 a 1000 g Hg kg⁻¹ de oro se evaporan hacia la atmósfera circundante y la mayoría del vapor se condensa de nuevo y precipita en las proximidades de la zonas de quema (Wotruba *et al.*, 1998). Recientes publicaciones, han revelado que actualmente en la minería filoniana, se utiliza una proporción de oro extraído y Hg de 1:5 (Villegas *et al.*, 2021). Sin embargo, la ausencia de un seguimiento continuo y disponibilidad de datos de la minería aurífera en Bolivia impide una estimación precisa de la cantidad de Hg liberado al medio ambiente y su impacto real.

La contaminación por Hg asociado a la minería a pequeña escala representa un importante problema de salud ambiental y humana en muchas partes del mundo, incluida la región andina y la cuenca del Amazonas (Nriagu *et al.*, 1992; Artaxo *et al.*, 2000; van Straaten, 2000). Las concentraciones de mercurio en muestras de agua de

⁷ Es el lugar donde se procesa (a través de procesos físicos y químicos) el mineral extraído de los yacimientos mineros para la obtención de concentrados minerales, suele estar situado en los alrededores de la explotación minera para reducir los gastos asociados al transporte.

las minas de oro en la región amazónica de Brasil presentaron valores entre 0,1 y 8,6 mg Hg L⁻¹. Por lo tanto, el mercurio como otros metales pueden incorporarse a la cadena alimentaria, a través de la flora y la fauna, en sus formas biodisponible y soluble (Millán *et al.*, 2006; Sierra *et al.*, 2006).

Por otra parte, las principales fuentes antropogénicas de arsénico incluyen tanto hornos metálicos de fundición como minas de oro. En muchas zonas, los niveles de arsénico en el medio ambiente es un motivo de preocupación e interés, ya que los estudios epidemiológicos han demostrado varios efectos adversos para la salud en las poblaciones locales (Nriagu *et al.*, 2007). El arsénico está presente en Bolivia principalmente en la región oeste de los Andes, específicamente en la zona conocida como "cinturón As-Ag-Pb-Zn-Cu-Au" (Litter *et al.*, 2010) y considerado como una gran fuente de contaminación natural de arsénico, el cual es resultado de una intensa actividad magmática desde el Mioceno (MDSMA, 1996).

Los objetivos de este capítulo se centraron fundamentalmente en i) determinar la contaminación del suelo por mercurio, arsénico y metales asociados (Cu, Pb, Zn y Cd) causados por la actividad minera de oro en dos cooperativas mineras representativas de la región andina y del distrito minero Sunchullí - Pelechuco (Virgen del Rosario y Rayo Rojo) y ii) establecer la relación entre estos metales pesados y las propiedades fisicoquímicas del suelo.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Zonas de estudio

En cada cooperativa minera, se identificaron dos zonas:

- Una zona cercana al ingenio o planta de procesamiento, que podría estar afectada por su cercanía a los lugares de procesamiento del mineral y/o concentración del oro. Esta zona está a menos de 200 m del ingenio o planta y se denominará (en este y los siguientes capítulos) zona minera (ZM).

- Otra zona alejada del ingenio o planta de procesamiento, que de manera a-priori podría considerarse no afectada por su lejanía a las áreas de procesamiento del mineral y/o concentración del oro, por lo que podría considerarse una zona de control. Esta zona está a una distancia aproximada de 1.5 km del ingenio o planta y se denominará (en este y los siguientes capítulos) zona de control (ZC).

3.2.2 Diseño de muestreo y toma de muestras de suelos de perfiles y parcelas

3.2.2.1 Muestreo de Perfiles de Suelos

En cada zona (ZM y ZC), se ha identificado un perfil representativo de los suelos de la zona, a continuación se han tomado muestras de los horizontes que componen el perfil. Asimismo, en cada perfil, se han registrado datos relativos a su ubicación

(coordenadas U.T.M.), altitud, posición fisiográfica, pendiente, material original, vegetación, condiciones de drenaje, afloramientos rocosos, pedregosidad, salinidad, erosión e influencia humana. Se realizó la descripción macromorfológica de los suelos aplicando los lineamientos de la USDA (2014).

3.2.2.2 Muestreo de Parcelas de Suelos

En cada zona de estudio (zona minera y zona de control) se distribuyeron 3 parcelas de 5 x 5 m de extensión, donde se seleccionaron 3 puntos de muestreo de suelo ubicados de manera aleatoria en cada parcela. En cada punto se tomaron muestras edáficas superficiales (de 0 a 5 cm) y de profundidad (de 5 a 15 cm), tal como se muestra en la Fig. 3.1. Por tanto, se obtuvieron 9 muestras, a modo de réplicas, para caracterizar cada zona y cada profundidad

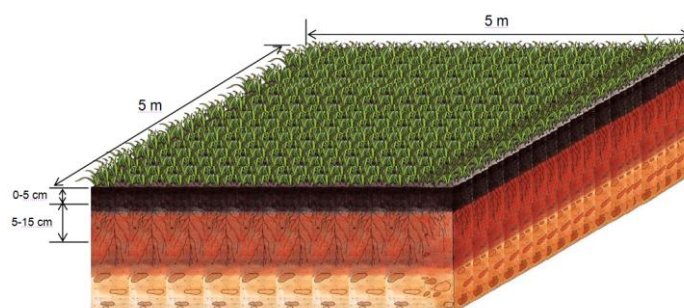


Fig. 3. 1. Muestreo de parcelas de Suelos.

La profundidad del muestreo se determinó en función de la profundidad de las diferentes especies vegetales identificadas en la zona. Así, se estableció que la mayor concentración radicular se encontraba entre 0-5 cm, siendo ésta la profundidad en la que podría haber, una mayor deposición de metales pesados por arrastre eólico y/o por precipitaciones. Sin embargo, también se observaron raíces entre 5-15 cm, por lo que se decidió tomar esta profundidad como subsuperficial, con el fin de comparar los contenidos de los diferentes elementos analizados en ambas profundidades, y determinar así la afección del tanto del suelo como de la biota.

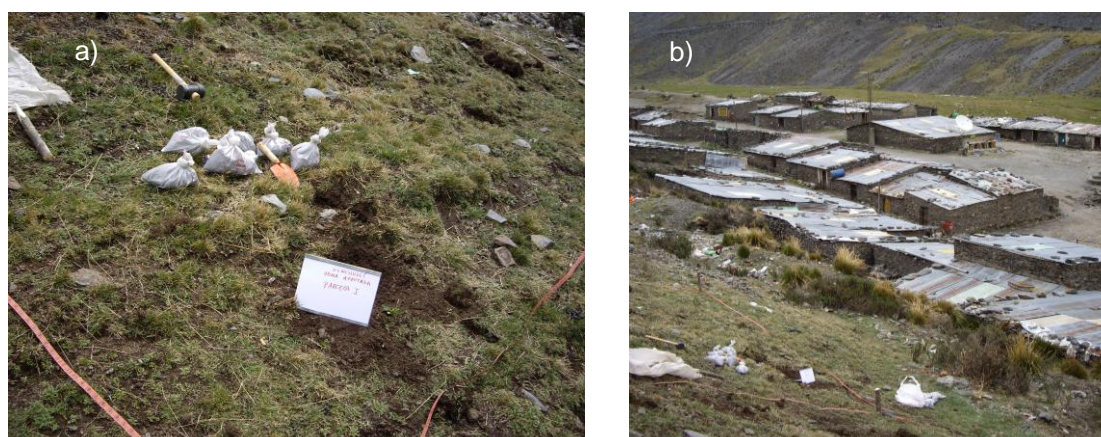


Fig. 3. 2. a) Muestreo de parcelas en la cooperativa Virgen del Rosario. **b)** Las parcelas cercanas a las operaciones de procesamiento del mineral también está próxima a la población minera



Fig. 3. 3. Registro de cobertura vegetal en la localidad minera de Agua Blanca.

Todas las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno a 4 ° C (Parker y Bloom, 2005). Además, se registró la cobertura vegetal en cada parcela siguiendo el método establecido por Rocha y Saes (2003). Este procedimiento consistió en establecer cuadrículas de 50 cm (de lado) en el interior de cada parcela utilizando cintas métricas dispuestas de forma transversal y longitudinal; en cada punto de intersección (o vértice de cada cuadrícula) se insertaron agujas a 90° respecto al suelo, en el punto de inserción se observa y registra la existencia de planta (p) ó suelo (s). La sumatoria independiente de p y s, y su posterior relación, permitirá cuantificar la cobertura vegetal (en porcentaje).

3.2.3 Análisis físicos y químicos

Las muestras se secaron a temperatura ambiente en bandejas individuales provistas de papel absorbente, posteriormente fueron tamizadas a un tamaño de diámetro de luz inferior a 2 mm. Fue molido una fracción de cada muestra para la medición de algunos parámetros. Para la determinación del pH en agua y KCl se empleó la relación 1:2,5 (suelo: agua o KCl), mientras que la conductividad eléctrica (CE) se determinó en una relación 1:5 (suelo: agua) (MAPA, 1986). El carbono orgánico total (COT) y nitrógeno total (N) se determinaron utilizando el método descrito por Duchaufour (1970). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se midió de acuerdo a Chapman (1965). El carbonato de calcio (CaCO_3) se determinó por el método volumétrico de Bernard. La textura se obtuvo mediante el cálculo del porcentaje de los diferentes tamaños de partícula (arena, limo y arcilla) empleando la pipeta Robinson; la clasificación textural fue realizada según la guía de la FAO (2006).

Los valores de metales totales fueron obtenidos mediante los métodos de digestión de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA, 1996), se aplicó el método EPA 3050B para la determinación de As, Cd, Cu, Pb y Zn y el método EPA 7473 para la determinación de Hg. Para verificar la eficiencia de la digestión de las muestras, se utilizaron tres materiales de referencia certificados: BCR-CRM 62 (hojas de oliva molidas: $0.28 \pm 0.02 \text{ mg Hg kg}^{-1}$), SRM 2709 (suelo agrícola de San Joaquín: $1.40 \pm 0.08 \text{ mg Hg kg}^{-1}$)

y CRM 027 (Suelo contaminado, $3.80 \pm 0.65 \text{ mg Hg kg}^{-1}$) (Comisión de las Comunidades Europeas, Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de EE.UU., Corporación de Recursos Tecnológicos de EE.UU.). Los metales biodisponibles se extrajeron con DTPA para suelos neutros y básicos, o EDTA para los suelos ácidos, con una relación 1:2 (suelo: DTPA), utilizando una relación 1:5 relación (suelo: EDTA) (Lindsay y Norvell, 1969; Borggaard, 1976; Crock y Severson, 1980). Los metales solubles en agua fueron extraídos de acuerdo a Buurman et al., (1996) en una relación 1:5 (suelo: agua miliQ).

Los metales totales, disponibles y solubles en agua (excepto el mercurio) se midieron en el espectrómetro de absorción atómica AAnalyst 800 (PerkinElmer). Dependiendo de la concentración de los metales, se aplicó el método de llama (mezcla aire – acetileno) o el método horno, con cámara de grafito, que cuenta con corrección de fondo con lámpara de deuterio y con corrección de fondo por efecto Zeeman longitudinal. Las concentraciones de mercurio (total, biodisponible y soluble en agua) se midieron mediante el Sistema de Inyección en Flujo de Mercurio - 400 (espectrómetro de absorción atómica FIMS 400 - PerkinElmer) con un límite de detección de 5 ng L^{-1} .

3.2.3 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados se realizó de manera conjunta en las dos cooperativas mineras: Virgen del Rosario y Rayo Rojo. En todos los casos, se utilizó el test de Kolmogorov-Smirnov. El análisis de varianza (comparaciones múltiples y Post Hoc) se llevó a cabo, verificando que el P-valor (significancia) asociado a las muestras, sea mayor que 0,05 aceptando el supuesto de homogeneidad de varianzas (los datos de las variables continuas, se comportan de la misma manera en cuanto a variabilidad o dispersión). Con el fin de darle un enfoque integral, en los casos de la minería primaria, se aplicó un análisis ANOVA de tres factores con todas las propiedades físicas y químicas lo que permitió evaluar las diferencias entre las dos cooperativas mineras (CM), la proximidad a los sitios de procesamiento del mineral (P) y las diferentes profundidades (D). Por lo tanto, se ha utilizado tres factores (CM, P y D), con dos niveles de cooperativa minera (Virgen del Rosario y Rayo Rojo), dos niveles de proximidad (zona cercana o lejana a los sitios de procesamiento de mineral - ingenios) y dos niveles de profundidad, suelo superficial (0 - 5 cm) y suelo de profundidad (5 - 15 cm), con 9 repeticiones, a modo de réplica, para todos los niveles.

Como se detectaron interacciones significativas con la mayoría de los factores, para evaluar las diferencias entre estos, los datos fueron sometidos a un modelo lineal para cada parámetro. La separación de medias se hizo según la prueba de Tukey con diferencias significativas a $P < 0.05$. Las relaciones entre las propiedades del suelo fueron evaluadas con la prueba de Pearson. Las propiedades físicas y químicas de los suelos (incluidos los metales) se sometieron a análisis de componentes principales (ACP) para evaluar con claridad los patrones principales de variación para los tres factores de estudio (CM, P y D). Los análisis estadísticos se realizaron con el programa SPSS para Windows, versión 17.0.

3.3. RESULTADOS

3.3.1 Perfiles de suelos en las zonas identificadas

3.3.1.1 Cooperativa Minera: Virgen del Rosario (VR)

a) Zona cercana a los sitios de procesamiento (Zona Minera - ZM) - VR

Descripción macromorfológica del perfil del suelo

Se seleccionó y muestreó el perfil de suelo de mayor representatividad de la zona cuya descripción macromorfológica se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1. Descripción macromorfológica del perfil. Zona cercana a los sitios de procesamiento del mineral. Virgen del Rosario

Parámetro	Descripción
Localización:	Cooperativa minera Virgen del Rosario. Sunchulli.
Coordenadas U.T.M:	19L0499178-8345099
Altitud:	4033 m.
Clima del suelo (U.S.D.A., 2006):	<i>Régimen de Humedad:</i> Údico. <i>Régimen de Temperatura:</i> Mésico.
Forma del terreno y Topografía:	<i>Topografía:</i> Montañoso (>30%). <i>Geomorfología circundante:</i> Montaña. <i>Posición fisiográfica:</i> Pendiente. <i>Pendiente:</i> Moderadamente abrupto (15-30%), de forma rectilínea.
Vegetación y Uso de la tierra:	<i>Uso de la tierra:</i> Pastoreo, seminomadismo, extracción y recolección. <i>Influencia humana:</i> Vegetación ligeramente alterada. <i>Vegetación:</i> Matorral de espinosas de alta montaña, con una cobertura entre el 15 y el 40 %.
Material original:	Coluvios de esquistos.
Profundidad efectiva:	Profundo (100-150 cm).
Características de superficie:	<i>Afloramientos rocosos:</i> Comunes, con afloramientos separados de 20 a 50 m. <i>Pedregosidad superficial:</i> Pocas gravas medias y piedras y muy pocas pedregones. <i>Erosión:</i> Erosión laminar moderada por agua que afecta a > 50% del área.
Relación Suelo-Agua:	<i>Drenaje:</i> Bien drenado. <i>Inundación:</i> Anualmente. Duración de 15 a 30 días. <i>Agua subterránea:</i> No observada. <i>Condiciones de humedad:</i> Húmedo.
Clasificación:	Entic Hapludolls (Soil Survey Staff, 2006) o Haplic Phaeozems (FAO-ISRIC-IUSS, 2006)



Fig. 3. 4. Panorámica del perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.

Descripción de los horizontes

Hor. Prof. cm

- | | |
|-------------|---|
| A1.Ah 0-16 | Pardo oscuro (5BG3/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG4/1) en seco. Textura franca. Comunes gravas medias y gruesas, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura granular, fina, moderada. Blando; friable; adherente; plástico. Comunes poros muy finos y muy pocos poros finos, que ocupan un volumen del 15-40%. Comunes raíces muy finas y finas. No calcáreo. Límite neto, plano. |
| A2.AC 16-24 | Pardo (5BG5/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas y piedras y pocos pedregones, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura subangular, fina, débil a masiva. Duro; friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Comunes poros finos y muy finos que ocupan un volumen del 5-15%. Pocas raíces muy finas y muy pocas raíces finas. No calcáreo. Límite gradual, plano. |
| C/R.C >24 | Pardo grisáceo (5BG6/1) en estado húmedo y gris (10BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas gruesas y piedras y pocos pedregones, angulares, ligeramente meteorizados, de naturaleza esquistosa. Masivo. Extremadamente duro; muy friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Muy pocos poros muy finos, que ocupan menos del 2% de volumen. Pocas raíces muy finas. No calcáreo. |

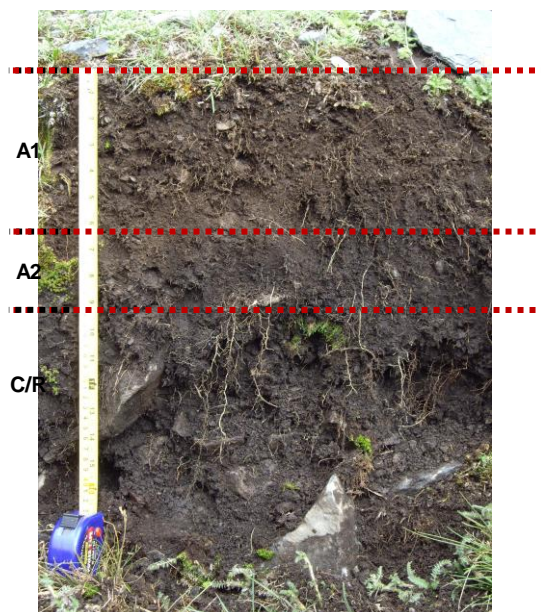


Fig. 3. 5. Detalle del perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.

Descripción analítica del perfil de suelo

Las Tablas 3.2. y 3.3, muestran los resultados de las propiedades físico-químicas y de metales pesados del perfil de suelo, respectivamente. Estos resultados muestran un ligero incremento del pH_{agua} con la profundidad de los horizontes del perfil, ocurre lo contrario con la CE, COT, NT, CIC y % arcilla, no se registra de presencia en CaCO_3 en ninguno de los estratos. La relación C/N muestra un incremento considerable en el horizonte más profundo. Respecto a los metales totales, las concentraciones de Cu, Cd, Hg y As disminuyen con la profundidad de los horizontes; el Zn y Pb presentan sus valores más altos en el horizonte A2. Los metales biodisponibles siguen el mismo patrón que los metales totales. Todos los metales solubles, disminuyen con la profundidad de los horizontes. El Cd biodisponible y soluble se encuentra por debajo del límite de detección.

Tabla 3.2.
Propiedades físico-químicas del perfil de suelo

Muestra	pH_{agua}	pH_{KCl}	CE (dS m^{-1})	CaCO_3	COT (%)	NT (%)	C/N	CIC (cmol kg^{-1})	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
A1	4,94	3,98	0,13	0,00	3,71	0,51	7,35	24,24	18,34	47,42	34,24
A2	5,07	3,89	0,06	0,00	2,07	0,29	7,21	20,12	14,53	45,95	39,51
C/R	5,16	3,83	0,07	0,00	1,23	0,12	9,94	12,72	13,69	49,70	36,61

CE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

Tabla 3.3.
Metales pesados del perfil de suelo

Muestra	Metales Totales (mg kg ⁻¹)						Metales Biodisponibles (mg kg ⁻¹)						Metales Solubles (mg kg ⁻¹)					
	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As
A1	11,26	59,04	0,14	17,94	0,18	23,71	2,05	6,12	0,00	5,58	0,004	0,99	0,393	0,493	<DL	0,048	0,0006	0,14
A2	10,01	68,40	0,10	27,48	0,05	11,92	2,77	2,84	<DL	11,66	0,003	0,75	0,230	0,425	<DL	0,039	0,0001	0,08
C/R	3,54	59,95	0,11	15,63	0,03	4,17	0,99	1,42	<DL	4,18	0,002	0,19	0,154	0,282	<DL	0,130	0,0001	0,10

<DL: por debajo del límite de detección (Cd: 2 µg kg⁻¹ para el contenido total y 0,1 µg kg⁻¹ para las fracciones biodisponibles y solubles)

b) Zona alejada a los sitios de procesamiento (Zona Control - ZC) - VR

Descripción macromorfológica del perfil

En la tabla 3.4 se presentan los resultados de la caracterización del perfil de suelo de mayor representatividad de la zona.

Tabla 3.4.
Descripción macromorfológica del perfil. Zona lejana a los sitios de procesamiento del mineral. Virgen del Rosario

Parámetro	Descripción
Localización:	Cooperativa minera Virgen del Rosario. Sunchulli.
Coordenadas U.T.M:	19L0499178-8345099
Altitud:	4033 m.
Clima del suelo (U.S.D.A., 2006):	<i>Régimen de Humedad:</i> Údico. <i>Régimen de Temperatura:</i> Mésico.
Forma del terreno y Topografía:	<i>Topografía:</i> Montañoso (>30%). <i>Geomorfología circundante:</i> Montaña. <i>Posición fisiográfica:</i> Pendiente. <i>Pendiente:</i> Moderadamente abrupto (15-30%), de forma rectilínea.
Vegetación y Uso de la tierra:	<i>Uso de la tierra:</i> Pastoreo, seminomadismo, extracción y recolección. <i>Influencia humana:</i> Vegetación ligeramente alterada. <i>Vegetación:</i> Matorral de espinosas de alta montaña, con una cobertura entre el 15 y el 40 %.
Material original:	Coluvios de esquistos.
Profundidad efectiva:	Profundo (100-150 cm).

Características de superficie:	<p><i>Afloramientos rocosos:</i> Comunes, con afloramientos separados de 20 a 50 m.</p> <p><i>Pedregosidad superficial:</i> Pocas gravas medias y piedras y muy pocos pedregones.</p> <p><i>Erosión:</i> Erosión laminar moderada por agua que afecta a > 50% del área.</p>
Relación Suelo-Agua:	<p><i>Drenaje:</i> Bien drenado.</p> <p><i>Inundación:</i> Anualmente. Duración de 15 a 30 días.</p> <p><i>Agua subterránea:</i> No observada.</p> <p><i>Condiciones de humedad:</i> Húmedo.</p>
Clasificación:	<p>Udorthent típico (Soil Survey Staff, 2006); Regosol eútrico (FAO-ISRIC-IUSS, 2006).</p>

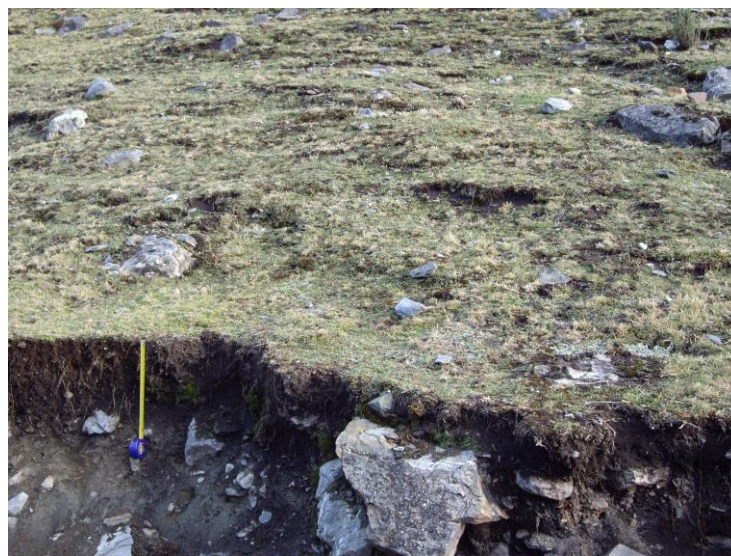


Fig. 3. 6. Panorámica perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.

Descripción de los horizontes

Hor. Prof. cm

A1	0-10	<p>Pardo oscuro (5BG3/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG4/1) en seco. Textura franca. Comunes gravas medias y gruesas, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura granular, fina, moderada. Blando; friable; adherente; plástico. Comunes poros muy finos y muy pocos poros finos, que ocupan un volumen del 15-40%. Comunes raíces muy finas y finas. No calcáreo. Límite neto, plano.</p>
A2	10-26	<p>Pardo (5BG5/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas y piedras y pocos pedregones, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura subangular, fina, débil a masiva. Duro; friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Comunes poros finos y muy finos</p>

que ocupan un volumen del 5-15%. Pocas raíces muy finas y muy pocas raíces finas. No calcáreo. Límite gradual, plano.

C/R >26

Pardo grisáceo (5BG6/1) en estado húmedo y gris (10BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas gruesas y piedras y pocos pedregones, angulares, ligeramente meteorizados, de naturaleza esquistosa. Masivo. Extremadamente duro; muy friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Muy pocos poros muy finos, que ocupan menos del 2% de volumen. Pocas raíces muy finas. No calcáreo.

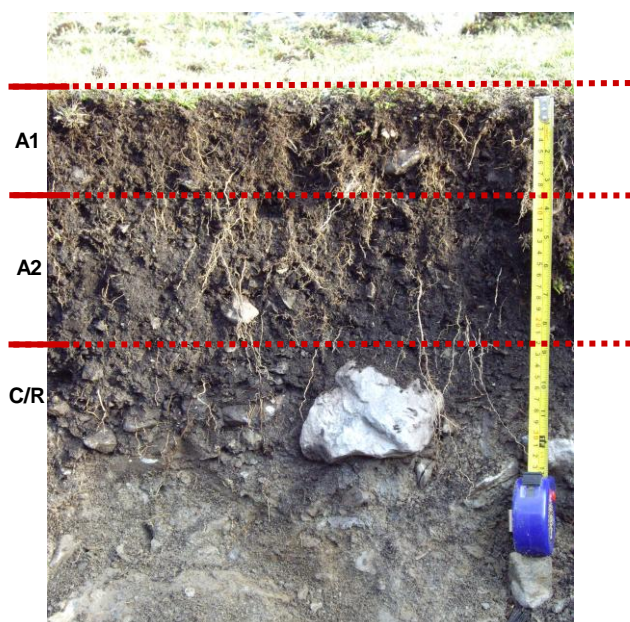


Fig. 3. 7. Detalle del perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Virgen del Rosario.

Descripción analítica del perfil de suelo

Las Tablas 3.5. y 3.6, muestran los resultados de las propiedades físico-químicas y de metales pesados del perfil de suelo, respectivamente. Estos resultados muestran un ligero incremento del pH_{agua} con la profundidad de los horizontes del perfil, ocurre lo contrario con el resto de los parámetros analizados (CE, COT, NT, C/N, CIC, % Arcilla y % Limo), no se registra de presencia en CaCO_3 en ninguno de los estratos. En relación a los metales totales, las concentraciones de Cu, Cd y As incrementan con la profundidad de los horizontes; ocurre lo contrario con el Hg, mientras que el Zn y Pb presentan sus valores más altos en el horizonte C/R. El Hg biodisponible sigue el mismo patrón que el Hg total, mientras que los demás metales no lo hacen. A excepción del As, todos los metales solubles, disminuyen con la profundidad de los horizontes. El Cd biodisponible y soluble se encuentra por debajo del límite de detección.

Tabla 3.5.
Propiedades físicas y físico-químicas del perfil de suelo

Muestra	pH _{agua}	pH _{KCl}	CE (dS m ⁻¹)	CaCO ₃	COT (%)	NT (%)	C/N	CIC (cmol kg ⁻¹)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
A1	4,49	3,82	0,12	0,00	2,77	0,55	5,01	16,55	14,30	50,77	34,93
A2	4,66	3,86	0,05	0,00	0,83	0,44	1,88	16,29	13,58	49,58	36,64
C/R	4,69	3,92	0,04	0,00	0,52	0,31	1,68	13,19	10,34	44,60	45,06

CE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

Tabla 3.6.
Metales pesados del perfil de suelo

Muestra	Metales Totales (mg kg ⁻¹)						Metales Biodisponibles (mg kg ⁻¹)						Metales Solubles (mg kg ⁻¹)					
	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As
A1	1924	67,25	0,18	21,52	0,48	33,39	2,44	5,18	0,01	2,75	0,004	1,65	0,003	0,267	<DL	0,005	0,0009	0,20
A2	1925	61,63	0,22	21,14	0,23	46,76	2,15	3,81	0,02	2,85	0,003	1,51	0,001	0,231	<DL	0,002	0,0001	0,14
C/R	19,87	69,75	0,22	23,15	0,21	57,18	2,59	2,15	0,01	2,61	0,002	1,73	<DL	0,201	<DL	<DL	0,0001	0,35

<DL: por debajo del límite de detección (Cu: 2 µg kg⁻¹; Cd: 0,1 µg kg⁻¹; Pb: 0,1 µg kg⁻¹, para las fracciones extraíbles y solubles)

3.3.1.2 Cooperativa Minera Rayo Rojo (RR)

c) Zona cercana a los sitios de procesamiento (Zona Minera - ZM) - RR

Descripción macromorfológica del perfil

Seguidamente, en la Tabla 3.7, se muestra la caracterización del perfil de suelo de mayor representatividad de la zona.

Tabla 3.7.

Descripción macromorfológica del perfil. Zona cercana a los sitios de procesamiento del mineral. Rayo Rojo

Parámetro	Descripción
Localización:	Cantón Pelechuco
Coordenadas U.T.M:	19L0480385-8369931
Altitud:	5194 m.
Clima del suelo (U.S.D.A., 2006):	<i>Régimen de Humedad:</i> Údico. <i>Régimen de Temperatura:</i> Mésico.
Forma del terreno y Topografía:	<i>Topografía:</i> Montañoso (>30%). <i>Geomorfología circundante:</i> Montaña. <i>Posición fisiográfica:</i> Pendiente. <i>Pendiente:</i> Muy abrupto (>60%), de forma rectilínea.
Vegetación y Uso de la tierra:	<i>Uso de la tierra:</i> Pastoreo, seminomadismo, extracción y recolección. <i>Influencia humana:</i> Vegetación ligeramente alterada. <i>Vegetación:</i> Matorral de espinosas de alta montaña, con una cobertura entre el 15 y el 40 %.
Material original:	Esquistos.
Profundidad efectiva:	Muy superficial (<30 cm).
Características de superficie:	<i>Afloramientos rocosos:</i> Muchos, con afloramientos separados de 5 a 15 m. <i>Pedregosidad superficial:</i> Pocas gravas medias y piedras y muy pocos pedregones. <i>Erosión:</i> Erosión laminar moderada por agua que afecta a > 50% del área.
Relación Suelo-Agua:	<i>Drenaje:</i> Algo excesivamente drenado. <i>Inundación:</i> Ninguna. <i>Agua subterránea:</i> No observada. <i>Condiciones de humedad:</i> Húmedo.
Clasificación:	Udorthent típico (Soil Survey Staff, 2006); Leptosol lítico (W.R.B., 2006).



Fig. 3. 8. Panorámica perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.

Descripción de los horizontes

Hor. Prof. cm

A1	0-10	Pardo oscuro (5BG3/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG4/1) en seco. Textura franca. Comunes gravas medias y gruesas, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura granular, fina, moderada. Blando; friable; adherente; plástico. Comunes poros muy finos y muy pocos poros finos, que ocupan un volumen del 15-40%. Comunes raíces muy finas y finas. No calcáreo. Límite neto, plano.
A2	10-26	Pardo (5BG5/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas y piedras y pocos pedregones, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura subangular, fina, débil a masiva. Duro; friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Comunes poros finos y muy finos que ocupan un volumen del 5-15%. Pocas raíces muy finas y muy pocas raíces finas. No calcáreo. Límite gradual, plano.
C/R	>26	Pardo grisáceo (5BG6/1) en estado húmedo y gris (10BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas gruesas y piedras y pocos pedregones, angulares, ligeramente meteorizados, de naturaleza esquistosa. Masivo. Extremadamente duro; muy friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Muy pocos poros muy finos, que ocupan menos del 2% de volumen. Pocas raíces muy finas. No calcáreo.

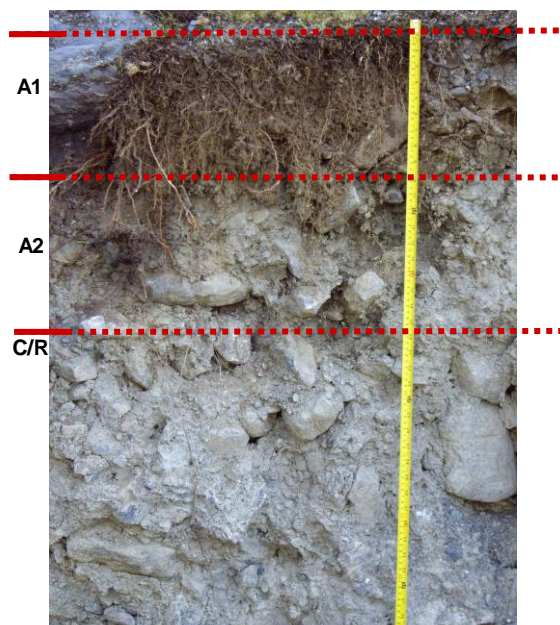


Fig. 3. 9. Detalle del perfil de la zona cercana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.

Descripción analítica del perfil de suelo

Los resultados de las propiedades físico-químicas y de metales pesados del perfil de suelo, se presentan en las Tablas 3.8. y 3.9, respectivamente. El pH_{agua} y el porcentaje de arcilla muestran un incremento directamente proporcional a la profundidad de los horizontes del perfil, ocurre lo contrario con el resto de los parámetros analizados (CE, COT, NT, CIC, % limo). La relación C/N presenta su menor valor en el segundo horizonte; no se registra de presencia en $CaCO_3$ en ninguno de los estratos. Respecto a los metales totales, las concentraciones de Cd, Pb, Hg y As disminuyen con la profundidad de los horizontes; el Cu y Zn presentan sus valores más bajos en el horizonte A2. El Zn, Cd, Pb y As biodisponibles disminuyen con la profundidad de los horizontes, pero no registra Hg biodisponible en ninguno de los estratos. Las concentraciones de metales solubles, siguen patrones independientes.

Tabla 3.8.

Propiedades físicas y físico-químicas del perfil de suelo

Muestra	pH_{agua}	pH_{KCl}	CE ($dS\ m^{-1}$)	$CaCO_3$	COT (%)	NT (%)	C/N	CIC ($cmol\ kg^{-1}$)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
A1	4,45	3,88	0,17	0,00	4,47	0,51	8,85	26,73	7,60	33,08	59,31
A2	4,62	3,68	0,05	0,00	1,97	0,29	6,87	25,65	20,72	31,77	47,50
C/R	5,28	4,27	0,02	0,00	1,03	0,12	8,26	11,86	24,37	25,39	50,24

CE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

Tabla 3.9.*Metales pesados del perfil de suelo*

Muestra	Metales Totales (mg kg ⁻¹)						Metales Biodisponibles (mg kg ⁻¹)						Metales Solubles (mg kg ⁻¹)					
	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As
A1	7,57	36,57	0,29	12,29	0,58	6,61	0,78	1,15	0,01	1,89	0,00	0,04	0,002	0,13	<DL	0,004	0,0005	0,21
A2	5,88	35,77	0,05	4,88	0,05	5,29	0,85	0,19	0,00	1,00	0,00	0,03	0,153	0,26	<DL	0,014	0,0002	0,77
C/R	7,78	35,87	0,05	4,29	0,03	4,89	0,55	0,58	<DL	0,72	0,00	0,10	<DL	0,10	<DL	0,002	0,0001	0,75

<DL: por debajo del límite de detección (Cd: 0,1 µg kg⁻¹ para las fracciones biodisponibles y solubles)**a) Zona alejada a los sitios de procesamiento (Zona Control - ZC) - RR****Descripción macromorfológica del perfil**

Se ha tomado el perfil de suelo de mayor representatividad de la zona.

Tabla 3. 10.*Descripción macromorfológica del perfil. Zona lejana a los sitios de procesamiento del mineral. Rayo Rojo*

Parámetro	Descripción
Localización:	Cantón Pelechuco
Coordenadas U.T.M:	19L0480385-8369931
Altitud:	5194 m.
Clima del suelo (U.S.D.A., 2006):	<i>Régimen de Humedad:</i> Údico. <i>Régimen de Temperatura:</i> Mésico.
Forma del terreno y Topografía:	<i>Topografía:</i> Montañoso (>30%). <i>Geomorfología circundante:</i> Montaña. <i>Posición fisiográfica:</i> Pendiente. <i>Pendiente:</i> Muy abrupto (>60%), de forma rectilínea.
Vegetación y Uso de la tierra:	<i>Uso de la tierra:</i> Pastoreo, seminomadismo, extracción y recolección. <i>Influencia humana:</i> Vegetación ligeramente alterada. <i>Vegetación:</i> Matorral de espinosas de alta montaña, con una cobertura entre el 15 y el 40 %.
Material original:	Esquistos.
Profundidad efectiva:	Muy superficial (<30 cm).

Características de superficie:	<p><i>Afloramientos rocosos:</i> Muchos, con afloramientos separados de 5 a 15 m.</p> <p><i>Pedregosidad superficial:</i> Pocas gravas medias y piedras y muy pocos pedregones.</p> <p><i>Erosión:</i> Erosión laminar moderada por agua que afecta a > 50% del área.</p>
Relación Suelo-Agua:	<p><i>Drenaje:</i> Algo excesivamente drenado.</p> <p><i>Inundación:</i> Ninguna.</p> <p><i>Agua subterránea:</i> No observada.</p> <p><i>Condiciones de humedad:</i> Húmedo.</p>
Clasificación:	Udorthent típico (Soil Survey Staff, 2006); Leptosol lítico (W.R.B., 2006).

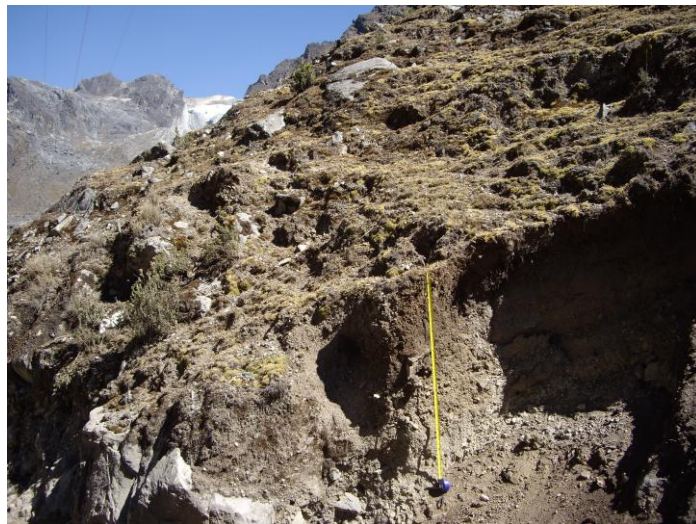


Fig. 3. 10. Panorámica perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.

Descripción de los horizontes

Hor. Prof. cm

A1	0-20	Pardo oscuro (5BG3/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG4/1) en seco. Textura franca. Comunes gravas medias y gruesas, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura granular, fina, moderada. Blando; friable; adherente; plástico. Comunes poros muy finos y muy pocos poros finos, que ocupan un volumen del 15-40%. Comunes raíces muy finas y finas. No calcáreo. Límite neto, plano.
A2	20-38	Pardo (5BG5/1) en estado húmedo y pardo grisáceo (5BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas y piedras y pocos pedregones, angulares, de naturaleza esquistosa. Estructura subangular, fina, débil a masiva. Duro; friable; ligeramente

adherente; ligeramente plástico. Comunes poros finos y muy finos que ocupan un volumen del 5-15%. Pocas raíces muy finas y muy pocas raíces finas. No calcáreo. Límite gradual, plano.

C/R >38 Pardo grisáceo (5BG6/1) en estado húmedo y gris (10BG6/1) en seco. Textura franco arenosa. Comunes gravas gruesas y piedras y pocos pedregones, angulares, ligeramente meteorizados, de naturaleza esquistosa. Masivo. Extremadamente duro; muy friable; ligeramente adherente; ligeramente plástico. Muy pocos poros muy finos, que ocupan menos del 2% de volumen. Pocas raíces muy finas. No calcáreo.

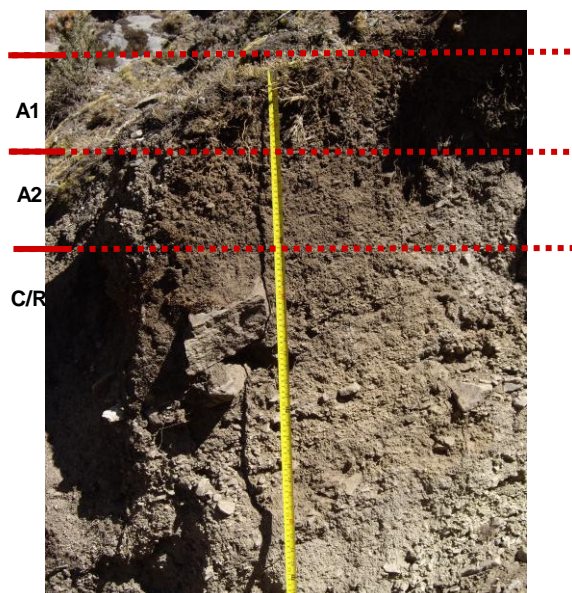


Fig. 3. 11. Detalle del perfil de la zona lejana al procesamiento del mineral. Rayo Rojo.

Descripción analítica de los perfiles de suelo

Los resultados de las propiedades físico-químicas y de metales pesados del perfil de suelo, se presentan en las Tablas 3.8. y 3.9, respectivamente. El pH_{agua} y el porcentaje de arena muestran un incremento directamente proporcional a la profundidad de los horizontes del perfil, ocurre lo contrario con el resto de los parámetros analizados (CE, COT, NT, C/N, CIC, y Limo). La arcilla presenta su mayor valor en el segundo horizonte; no se registra de presencia en $CaCO_3$ en ninguno de los estratos. Respecto a los metales totales, las concentraciones de Cu, Cd, Pb, Hg y As disminuyen con la profundidad de los horizontes; el Zn presenta su valor más alto en el horizonte A2. El Zn, Cd, Pb y As biodisponibles disminuyen con la profundidad de los horizontes, pero no registra Hg biodisponible en ninguno de los estratos. Las concentraciones de metales solubles, siguen patrones independientes, sin embargo el Cd está por debajo del límite de detección.

Tabla 3.11.*Propiedades físicas y físico-químicas del perfil de suelo*

Muestra	pH _{agua}	pH _{KCl}	CE (dS m ⁻¹)	CaCO ₃	COT (%)	NT (%)	C/N	CIC (cmol kg ⁻¹)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
A1	4,81	3,88	0,18	0,00	7,86	0,55	14,23	11,20	5,77	51,63	42,59
A2	4,85	3,68	0,05	0,00	1,36	0,44	3,08	8,33	7,25	49,19	43,56
C/R	5,84	4,27	0,02	0,00	0,67	0,31	2,18	5,52	5,23	46,30	48,48

CE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

Tabla 3.12.*Metales pesados del perfil de suelo*

Muestra	Metales Totales (mg kg ⁻¹)						Metales Biodisponibles (mg kg ⁻¹)						Metales Solubles (mg kg ⁻¹)					
	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As
A1	9,91	37,50	0,33	17,58	0,96	11,63	1,97	5,77	0,01	2,52	0,00	1,45	0,043	0,38	<DL	0,012	0,0007	1,47
A2	6,22	38,35	0,15	5,68	0,04	4,69	1,31	0,97	<DL	1,21	0,00	0,36	0,193	0,38	<DL	0,021	0,0001	0,67
C/R	3,12	36,53	0,09	2,98	0,02	4,31	2,02	0,49	<DL	0,62	0,00	0,20	0,017	0,08	<DL	0,004	0,0001	0,90

<DL: por debajo del límite de detección (Cd: 0,1 µg kg⁻¹ para las fracciones biodisponibles y solubles)

3.3.2 Suelos de Parcelas

3.3.2.1 Propiedades Físico-químicas

Los resultados de las propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 3.13. De acuerdo a los valores de pH, los suelos de las parcelas se pueden clasificar entre muy fuertemente ácidos y muy ácidos en Virgen del Rosario, y muy fuertemente ácidos en Rayo Rojo, en ambos distritos mineros, los suelos son no salinos (USDA, 2014). La clase textural en Virgen del Rosario, para todos los suelos independientemente de la zona o la profundidad, fue franco, mientras que en Rayo Rojo fue franco arenoso (FAO, 2006). No se ha observado contenido en carbonato de calcio en ninguna de las muestras de suelo.

El pH osciló entre 4,8 y 5,3 en Virgen del Rosario y entre 4,6 y 4,9 en Rayo Rojo, no hubo carbonatos en ninguna muestra de suelo. La conductividad eléctrica osciló entre 123 y 48 dSm⁻¹ en Virgen del Rosario y entre 212 y 54 dSm⁻¹ en Rayo Rojo, siendo el valor más alto el registrado en la capa superior del suelo del ZC. El COT y el NT siguieron el mismo patrón, con los valores más altos en la capa superior del suelo en ambas cooperativas, mientras que la relación C/N mostró valores de 13,4 a 26 en Virgen del Rosario y de 9,6 a 25,4 en Rayo Rojo.

De los resultados de la determinación de suelo o planta en la cuadrícula de muestreo, se infiere que la cubierta vegetal es de aproximadamente 75% en ZC, y 60% en ZM, en ambos distritos mineros.

Comparando los suelos superficiales y los de profundidad en ambas cooperativas mineras, y a diferentes proximidades de las operaciones mineras, no hubo diferencias significativas en la mayoría de las propiedades ($P > 0,05$), con la excepción de CE en ZM, y CO, NT, CIC en ZC en Virgen del Rosario (Tabla 3.13).

No se observaron diferencias significativas entre el subsuelo y el suelo superficial en la mayoría de las propiedades ($P < 0,05$), con la excepción de la CE en ZM, y el COT, N y CEC en ZC de Virgen del Rosario. El COT, el N y la CEC mostraron diferencias significativas ($P < 0,001$) entre ZC y ZM en los suelos superficiales, siendo los valores de estas propiedades en ZC casi el doble de los obtenidos en ZM en ambas cooperativas mineras. El mismo patrón se observa en el subsuelo, excepto para el N, cuyos valores fueron similares en ambas zonas. Los mayores valores de CEC en ZC estuvieron probablemente relacionados con los mayores contenidos de COT y arcillas, con correlaciones positivas significativas entre CEC y COT ($r = 0,86$; $P < 0,001$) y arcilla ($r = 0,74$; $P < 0,001$)

3.3.2.2 Metales Totales, biodisponibles y solubles

La Tabla 3.14., muestra los resultados de los contenidos de metales totales, biodisponibles y solubles.

Tabla 3.13.

Medias (y desviación standard) de propiedades del suelo para diferentes profundidades, proximidades y cooperativas mineras (n=9)

Coop, Minera	Profun didad (cm)	pH H ₂ O	pH KCl	CE (dS m ⁻¹)	COT (%)	NT (%)	C/N	CIC (cmol kg ⁻¹)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)
Virgen del Rosario											
<i>Zona alejada de las operaciones mineras – zona control (ZC)</i>											
	0-5 ^A	5,3 (0,4)a	4,4 (0,3)a	0,24 (0,01)a	12,3 (2,6)a	1,1 (0,2)a	11,7 (1,4)ab	26,0 (2,8)a	17,8 (3)a	36,4 (9,4)a	45,8 (8,9)ab
	5-15 ^B	5,0 (0,2)ab	4,0 (0,1)b	0,15 (0,03)ab	8,3 (3)bc	0,7 (0,1)bc	11,6 (0,6)ab	21,0 (4,4)c	15,4 (2,5)a	35,3 (8)a	49,3 (7)abc
<i>Zona cercana a las operaciones mineras – zona minera (ZM)</i>											
	0-5	5,0 (0,5)ab	4,0 (0,3)b	0,04 (0,02)c	5,5 (2)cd	0,5 (0,2)bc	10,4 (1)b	17,0 (3,3)cd	12,8 (2,8)b	45,2 (4,3)b	42,1 (5,4)a
	5-15	4,8 (0,4)b	3,8 (0,1)b	0,09 (0,04)b	4,8 (1,5)d	0,4 (0,1)c	10,7 (0,9)ab	13,4 (1,8)de	12,7 (1,6)b	45,1 (5)b	42,2 (6,2)a
Rayo Rojo											
<i>Zona lejana de las operaciones mineras – zona control (ZC)</i>											
	0-5	4,8 (0,2)b	3,8 (0,1)b	0,21 (0,12)a	10,7 (1,2)ab	1,1 (0,2)a	10,5 (2,4)b	25,4 (3,4)ab	10,1 (3,3)b	31,2 (4,4)a	58,8 (7,3)c
	5-15	4,6 (0,1)b	3,8 (0,1)b	0,06 (0,01)bc	9,5 (1,7)ab	0,7 (0,2)b	14,5 (5,1)a	21,7 (2,3)bc	12,2 (4,5)b	32,9 (4,1)a	54,9 (7,1)bc
<i>Zona cercana a las operaciones mineras – zona minera (ZM)</i>											
	0-5	4,9 (0,3)ab	3,9 (0,3)b	0,05 (0,01)c	5,2 (2)d	0,5 (0,2)bc	10 (3,6)bc	10,7 (2,2)e	4,9 (1,2)c	47,8 (4,6)b	47,2 (5,5)ab
	5-15	4,9 (0,2)ab	3,8 (0,1)b	0,09 (0,06)bc	2,9 (0,9)d	0,5 (0,1)bc	6,5 (2,6)c	9,6 (1,3)e	4,8 (1,5)c	45,5 (4,2)b	49,7 (5,6)abc
F-value		4,2 ***	10,8 ***	11,6 ***	24,6 ***	6,3 ***	45,8 ***	25,1 ***	11,7 ***	6,8 ***	4,2 ***

CE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

^A0 - 5 : Suelo superficial (0 - 5 cm); ^B5 - 15: Suelo en profundidad (5 - 15 cm);

a, b, c: Letras diferentes indican diferencias significativas entre las medias después de la prueba de Tukey a P<0,05

*** indica diferencias significativas para P < 0,001

Tabla 3. 14.

Media (y desviación standard) para metales totales, biodisponibles y solubles en diferentes profundidades y proximidades a los lugares de operación minera (n=9)

Profundidad (cm)	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As
Metales Totales (mg kg⁻¹)						
<i>Virgen del Rosario</i>						
ZC 0 - 5 ^A	14,4 (2,8)a	154,7 (50)a	0,3 (0,1)	16,5 (2,3)a	0,8 (0,1)a	21,9 (11,3)a
5 - 15 ^B	15,9 (2,8)a	107,1 (33,3)b	0,3 (0,1)	22,1 (8,1)b	0,4 (0,1)b	20,5 (10,4)a
ZM 0 - 5	21,4 (4,2)b	69,4 (7,3)c	0,1 (0,0)	26,3 (8,6)b	0,9 (0,7)a	44,9 (5,0)b
5 - 15	24,3 (4,4)b	70,1 (5,6)c	0,1 (0,0)	25,2 (3,8)b	0,3 (0,2)b	41,5 (4,2)b
<i>Rayo Rojo</i>						
ZC 0 - 5	12,1 (2,6)a	63,3 (8,8)c	< DL	11,8 (4,7)a	0,6 (0,3)ab	6,4 (1,9)c
5 - 15	11,5 (1,7)ac	57,2 (6,5)c	< DL	12,0 (3,7)a	0,7 (0,2)ab	6,5 (1,6)c
ZM 0 - 5	8,8 (2,3)c	43,9 (2,4)c	1,6 (3,8)	9,9 (3,0)ac	0,6 (0,3)ab	12,2 (3,8)cd
5 - 15	7,0 (1,2)c	41,4 (3,7)c	0,1 (0,0)	6,2 (1,0)c	0,7 (0,3)ab	8,0 (2,3)c
F-value	37,5 ***	26,8 ***	1,5 ns	19,0 ***	3,0 ***	45,8 ***
Metales Biodisponibles (mg kg⁻¹)						
<i>Virgen del Rosario</i>						
ZC 0 - 5	2,2 (0,3)a	24,8 (5,7)a	47 (14) [†] a	4,5 (1,1)a	21 (11) [†] a	0,6 (0,2)ab
5 - 15	1,7 (0,3)a	8,6 (2,8)b	12 (7) [†] b	4,2 (1,5)a	5 (1) [†] b	0,5 (0,2)a
ZM 0 - 5	2,2 (0,8)a	5,8 (5,5)c	31 (20) [†] a	4,0 (1,1)a	22 (9) [†] a	1,6 (0,4)d
5 - 15	1,8 (0,2)a	2,3 (1,3)d	18 (11) [†] b	3,7 (1,9)a	7 (4) [†] b	0,9 (0,3)bc
<i>Rayo Rojo</i>						
ZC 0 - 5	1,0 (0,2)bc	12,2 (5)b	< DL	2,2 (0,5)b	4 (2) [†] b	0,4 (0,01)a
5 - 15	0,5 (0,1)c	5,3 (2,8)c	< DL	1,7 (0,3)b	2 (1) [†] b	0,3 (0,02)a
ZM 0 - 5	1,6 (0,5)ab	4,1 (2,4)cd	< DL	1,4 (0,5)b	20 (1) [†] a	1,1 (0,2)c
5 - 15	1,5 (0,6)ab	1,8 (0,7)d	< DL	1,3 (0,4)c	14 (3) [†] a	0,7 (0,3)bc
F-value	14,5 ***	36,7 ***	1,4 ***	12,0 ***	19,9 ***	22,1 ***
Metales Solubles (µg kg⁻¹)						
<i>Sunchulli Virgen del Rosario</i>						
ZC 0 - 5	45 (27)ab	170 (110)a	0,08 (0,04)a	4(3)a	1,1 (0,8)ab	0,5 (0,1)a
5 - 15	44 (25)ab	191 (86)a	0,18 (0,11)a	6(5)a	0,2 (0,1)ab	0,1 (0,1)c
ZM 0 - 5	30 (24)ab	224 (137)a	0,15 (0,08)a	4(4)a	2,1 (0,9)b	0,4 (0,1)a
5 - 15	38 (31)ab	127 (72)a	0,11 (0,07)a	5(3)a	0,4 (0,1)ab	0,2 (0,1)b
<i>Rayo Rojo (n=36)</i>						
ZC 0 - 5	2 (1)b	428 (124)c	< DL	38 (17)b	1,1 (0,2)ab	0,2 (0,1)bc
5 - 15	15 (4)a	376 (129)b	< DL	21 (6)ab	0,2 (0,0)a	0,04 (0,01)c
ZM 0 - 5	129 (23)a	381 (145)bc	< DL	18 (5)ab	1,2 (0,4)ab	0,4 (0,2)a
5 - 15	9 (2)b	255 (115)b	< DL	13 (6)a	0,2 (0,1)a	0,2 (0,1)b
F-value	2,2 ***	4,1 ***	3,0 ns	5,2 ***	4,3 ***	21,2 ***

ZA: Zona alejada a las operaciones mineras; ZM: Zona cercana a las operaciones mineras.

^A 0 - 5; Suelo superficial (0 - 5 cm); ^B 5 - 15: Suelo en profundidad (5 - 15 cm); [†] µg kg⁻¹; <LD: Debajo del límite de detección (Cd: 0,02 µg kg⁻¹).

a, b, c: Letras diferentes indican diferencias significativas entre las medias después de la prueba de Tukey a P<0,05

*** significativo a P < 0,001; ns: no significativo.

En general, la mayoría de los metales totales no mostraron diferencias significativas entre el horizonte superior del suelo (0-5 cm) y la inmediatamente inferior (5-15 cm), tanto en las ZM como en las ZC a las operaciones mineras, a excepción de Zn, Pb y Hg en la ZC, y el Hg en ZM de Virgen del Rosario (Tabla 3.12.). De hecho en Virgen del Rosario, la concentración total de Hg en los suelos superficiales fue más del doble que en los suelos de profundidad. También en Virgen del Rosario, As y Cu total mostraron valores significativamente más altos en ZM que en ZC (P <0,05). El Cd total no mostró diferencias significativas entre ninguno de los factores.

En Rayo Rojo, el As total también fue superior en ZM que en ZC. Comparando la misma zona (ZC ó ZM) entre las dos cooperativas mineras de estudio, se observa que las concentraciones totales de Hg, Cu y Pb en ZC no presentaron diferencias significativas, mientras que el As en la ZM es significativamente mayor ($P < 0,05$) en Virgen del Rosario.

En cuanto a los metales biodisponibles (Tabla 3.14.), en general se obtuvieron mayores concentraciones en los suelos subsuperficiales, especialmente para Hg, As y Cd en Virgen del Rosario. Los contenidos de Hg biodisponible en la ZM de Rayo Rojo fueron 5 veces superiores a los de la ZC ($P < 0,05$). Además, el Pb biodisponible fue significativamente mayor en Virgen del Rosario que en Rayo Rojo para ambas zonas ($P < 0,05$).

Tabla 3.15.

Coefficientes de correlación (r) para las relaciones entre las diferentes propiedades del suelo (n = 36)

Coop. Min.	Propiedad del suelo ^a	pH _{KCl}	EC	COT	NT	C/N	CIC	Arcilla	Limo	Arena
Virgen del Rosario	pH _{H2O}	0,8***	0,09ns	0,26ns	0,32ns	0,24ns	0,19ns	0,1ns	0,03ns	-0,07ns
	pH _{KCl}		0,36*	0,62***	0,7***	0,37*	0,51**	0,41*	-0,09ns	-0,08ns
	CE			0,71***	0,7***	0,52**	0,65***	0,67***	-0,54***	0,31ns
	COT				0,93***	0,62***	0,84***	0,86***	-0,46**	0,13ns
	N					0,43**	0,81***	0,81***	-0,44**	0,14ns
	C/N						0,41*	0,58***	-0,12ns	-0,12ns
	CIC							0,74***	-0,59***	0,34*
	Arcilla								-0,45***	0,06ns
	Limo									-0,92***
Rayo Rojo	pH _{H2O}	0,64***	-0,11ns	-0,46**	-0,15ns	-0,46**	-0,47**	-0,49**	0,36*	-0,13ns
	pH _{KCl}		-0,12ns	0,03ns	0,05ns	0,01ns	-0,08ns	-0,08ns	0,12ns	-0,09ns
	EC			0,45**	0,4*	0,13ns	0,48**	0,3ns	-0,28ns	0,14ns
	OC				0,64***	0,68***	0,92***	0,73***	-0,64***	0,3ns
	N					-0,1ns	0,71***	0,37*	-0,64***	0,5**
	C/N						0,48**	0,63***	-0,22ns	-0,11ns
	CEC							0,69***	-0,76***	0,46**
	Arcilla								-0,46**	-0,05ns
	Limo									-0,86***

^aCE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; NT: Nitrógeno Total Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

ns indica correlación no significativa; *, ** y *** indica significancia a $P < 0,5$; 0,01 y 0,001, respectivamente.

En ambos distritos mineros, en términos de profundidad, los metales solubles en agua no fueron significativamente diferentes ($P > 0,05$) a excepción del As cuyos valores fueron más altos en superficie que en profundidad.

El análisis de correlación mostró que los metales totales, extraíbles y solubles son altamente independientes, sin correlaciones significativas entre ellos en la mayoría de los casos. Los metales tampoco mostraron correlaciones significativas con las propiedades físicas y químicas del suelo. Las únicas correlaciones significativas detectadas fueron, en Virgen del Rosario, entre Cd total y As total ($r = -0,72$; $P < 0,01$), Cd total y Cu total ($r = -0,74$; $P < 0,01$), As total y Cu total ($r = 0,77$; $P < 0,01$) y As total y extraíble ($r = 0,64$;

$P < 0,01$). En Rayo Rojo, hubo correlaciones negativas significativas entre Cu total y Zn total ($r = -0,85$; $P < 0,001$), Cu total y Pb total ($r = -0,75$; $P < 0,01$), Zn total y Pb total ($r = -0,73$; $P < 0,01$) y As total, extraíble y soluble ($r = 0,70$; $P < 0,01$)

3.3.2.3 ANOVA de tres factores

Los resultados del análisis ANOVA de tres factores (Tabla 3.16) mostraron que la mayoría de las propiedades fueron significativamente diferentes en función a la cooperativa minera y a la proximidad. La profundidad, como patrón general, fue el factor que tuvo el menor efecto para la mayoría de las propiedades. Por el contrario, la cooperativa minera fue el factor que tuvo el mayor efecto en pH_{H_2O} , pH_{KCl} , CE, arcilla y arena, mientras que para el COT, N y la CIC fue la proximidad a los lugares de las operaciones mineras.

En cuanto al contenido total de metales pesados, la cooperativa minera fue el factor que tuvo el mayor efecto en As, Cu, Zn y Pb. Mientras que Cd y Hg no fueron afectados significativamente por la cooperativa, ni por la proximidad, aunque el Hg fue influenciado por la profundidad. En relación al contenido de metales biodisponibles, la proximidad fue el factor con mayor efecto significativo en Zn y Hg, mientras que para el Cu y Cd fueron el distrito minero y la profundidad. En líneas generales, los metales solubles no se vieron afectados significativamente por ningún factor, excepto en el caso de As que fue afectada por la cooperativa, profundidad y proximidad.

Evaluando las interacciones entre los diversos factores, se observó que la cooperativa minera sólo influyó el efecto de proximidad para pH_{H_2O} , pH_{KCl} , C/N y la CIC (CM x P, $P < 0,05$). Esta interacción (CM x P) también fue significativa para los metales totales y biodisponibles, a excepción de Hg. Por el contrario, la profundidad no tuvo efectos significativamente diferentes en las propiedades del suelo y en las cooperativas mineras (CM x D, $P > 0,05$), a excepción de pH_{KCl} , el contenido total de Cu y Hg, y los contenidos biodisponibles de Zn, Hg y As (CM x D, $P < 0,05$). La proximidad a las operaciones mineras sólo influyó el efecto de la profundidad en N, C/N, y en la concentración total de Zn y Pb así como en la biodisponible de Zn y Cd (P x P, $P < 0,05$). Las interacciones entre los factores para los contenidos de metales solubles no fueron significativas, a excepción de P x D (proximidad x profundidad) para el As ($P < 0,05$).

Tabla 3.16.

F values de ANOVA de tres factores para todas las propiedades del suelo en todas las muestras (n=72)

Propiedad del suelo ^a	Cooperativa Minera (CM) ^b	Proximidad (P) ^b	Profundidad (D) ^b	CM x P ^b	CM x D ^b	P x D ^b
pH _{H2O}	11,3 *	0,1 ns	6,0 *	9,8 *	1,8 ns	0,6 ns
pH _{KCl}	21,6 ***	12,3 **	16,7 ***	14,8 ***	6,6 *	0,0 ns
CE	7,2 **	4,2 *	0,0 ns	3,4 ns	0,1 ns	0,2 ns
COT	2,2 ns	143,1 ***	19,1 ***	1,0 ns	0,4 ns	1,5 ns
N	0,3 ns	95,7 ***	31,5 ***	0,0 ns	0,3 ns	15,1 ***
C/N	1,4 ns	18,4 ***	0,1 ns	6,4 *	0,01 ns	8,2 **
CIC	13,7 ***	262,1 ***	25,6 ***	14,3 ***	1,9 ns	2,3 ns
Arcilla	105,2 ***	61 ***	0,1 ns	3,4 ns	2,9 ns	0,0 ns
Limo	0,7 ns	76,1 ***	0,1 ns	3,8 ns	0,0 ns	0,3 ns
Arena	24,3 ***	19,0 ***	0,1 ns	0,9 ns	0,7 ns	0,2 ns
Metales Totales						
Cu	176,7 ***	7,8 **	0,5 ns	70,4 ***	6,0 *	0,0 ns
Zn	89,7 ***	58,2 ***	7,2 **	17,8 ***	3,5 ns	6,3 *
Cd	0,6 ns	1,3 ns	1,7 ns	2,5 ns	1,5 ns	1,6 ns
Pb	106,0 ***	1,2 ns	0,03 ns	18,2 ***	2,7 ns	4,6 *
Hg	0,7 ns	0,0 ns	8,4 *	0,0 ns	11,2 **	0,0 ns
As	221,4 ***	63,6 ***	1,9 ns	32,8 ***	0,0 ns	1 ns
Metales Biodisponibles						
Cu	56,6 ***	17,9 ***	11,2 **	13,6 ***	0,6 ns	1,2 ns
Zn	26,5 ***	109,5 ***	67,5 ***	15,0 ***	9,1 **	24,1 ***
Cd	12,0 **	27,2 ***	29,8 ***	14,1 ***	2,5 ns	12,0 ***
Pb	79,0 ***	3,8 ns	0,9 ns	35,7 ***	0,0 ns	0,1 ns
Hg	0,7 ns	56,8 ***	38,3 ***	0,0 ns	6,2 *	0,0 ns
As	33,2 ***	22,8 ***	66 ***	18 ***	7 **	0,0 ns
Metales Solubles						
Cu	0,0 ns	1,8 ns	1,8 ns	3,5 ns	2,2 ns	2,6 ns
Zn	21,8 ***	1,3 ns	2,7 ns	1,1 ns	0,4 ns	1,5 ns
Cd	3,2 ns	4,2 *	2,5 ns	3,9 ns	2,4 ns	2,6 ns
Pb	23,1 ***	3,9 ns	1,7 ns	3,4 ns	2,9 ns	0,6 ns
Hg	1 ns	0,6 ns	28,1 ***	0,0 ns	0,0 ns	0,1 ns
As	25,1 ***	96,0 ***	22,2 ***	1,1 ns	1,1 ns	8,2 **

CE: Conductividad Eléctrica; COT: Carbono Orgánico Total; N: Nitrógeno Kjeldahl; C/N: Relación carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl; CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

ns indica correlación no significativa; *, ** y *** indica significancia a P <0,5; 0,01 y 0,001, respectivamente.

3.3.2.4 Análisis multivariante

Con el Análisis de Componentes Principales (ACP) realizado con las propiedades físicas y químicas del suelo, así como con los metales (total, biodisponible y soluble), el 53% de la variación total se explica por los tres primeros componentes principales (Fig. 3.3). El primer componente (CP) explicó el 23% de la variación, el segundo componente explica el 16%, mientras que el tercer componente explica el 14% de la variación.

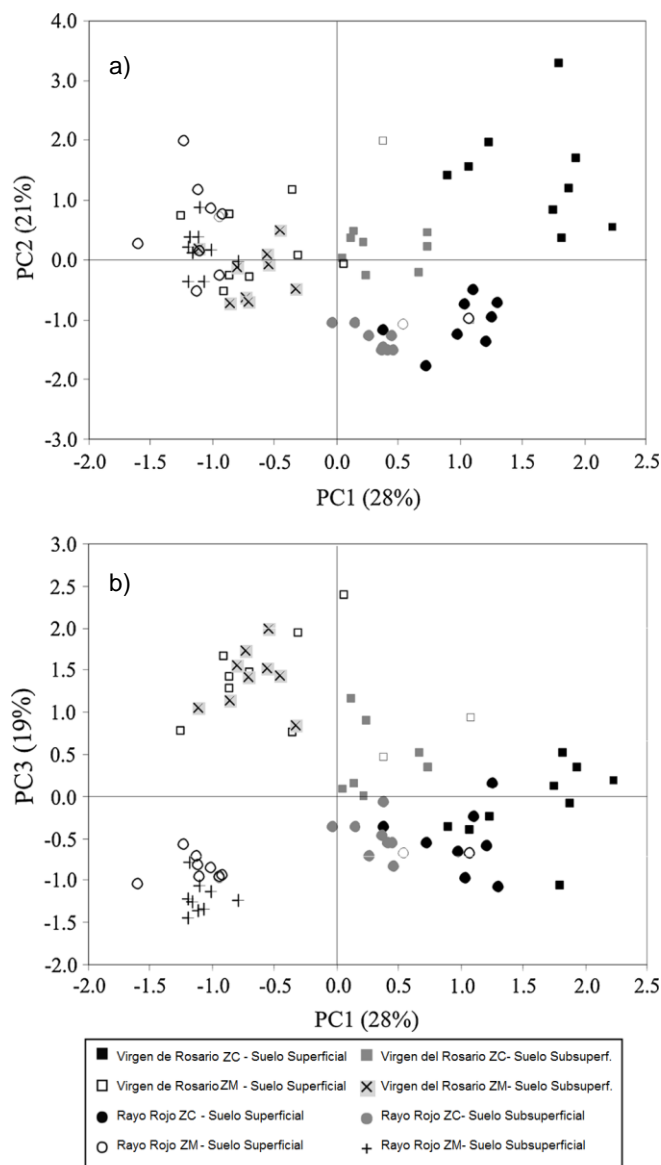


Fig. 3. 12. Análisis Multivariante.

El primer componente principal fue determinado por CIC, COT, NT, y Zn y Cd biodisponibles. El segundo componente principal se correlacionó con el limo, CE, arcilla, Zn total, pH_{H_2O} , pH_{KCl} , y Cu, Hg y As biodisponibles. El tercer componente se asoció con Cu, As y Pb totales, Pb biodisponible y Hg soluble.

En la Figura 3.3 (a), se puede observar que el primer componente separó completamente la ZM de la ZC en ambas cooperativas mineras, mientras que el segundo componente separó la ZC de Virgen del Rosario de la ZC de Rayo Rojo. El tercer

componente fue el responsable de la diferenciación entre ZM de Virgen del Rosario y la ZC de Rayo Rojo (Figura 3.3b). Por lo tanto, el contenido de materia orgánica, Zn y Cd biodisponibles fueron los responsables de la diferenciación entre las proximidades a las operaciones mineras. La separación de ZM entre los distritos mineros se asoció con varios metales totales, así como mercurio soluble en agua. Aunque hemos conseguido una diferenciación entre las zonas y distritos mineros, no se observó separación de profundidad en el análisis de componentes principales llevado a cabo.

3.4. DISCUSIÓN

3.4.1 Caracterización geoquímica de los suelos

Se han determinado altos contenidos de COT y NT, aunque la relación C/N mostró un equilibrio entre la mineralización y la humificación (Calvo *et al.*, 1992; Cobertera, 1993). Los altos valores de la CIC en ZM en ambas cooperativas mineras se encuentran relacionados con el alto contenido en CO y arcillas cuya composición podría ser principalmente vermiculitas (Honorato, 2000). Otros investigadores como Oorts *et al.*, (2003) también observaron altos valores de CIC en los suelos ricos en materia orgánica. Los valores de la CIC en ZM sugieren un exceso de absorción que podría causar una saturación del complejo de cambio, mientras que estos valores en la ZC fueron normales (Cobertera, 1993).

3.4.2 Fuentes de metales y la contaminación asociada

No se conoce que se hayan desarrollado estudios suficientes acerca de la contaminación de suelos por metales pesados en las zonas de estudio pese a haber evidencia de los impactos ambientales, económicos y sociales que provoca en la región. Se han utilizado los de Canadá (CCME, 2005) y Países Bajos (NMHPPE, 1994). Los resultados de Cd, Cu, Pb y Zn en ambas zonas (ZM y ZC) sugieren que estos metales totales se derivan del material de origen endógeno, ya que no se observa ningún efecto de la proximidad a los sitios de las operaciones mineras. De hecho, estos metales se encuentran por debajo de los niveles de referencia de Canadá y Países Bajos. Los valores reportados en este estudio son similares a los expuestos previamente por Miller *et al.* (2004) en suelos de campos agrícolas cercanos a la zona minera de Potosí, pero inferiores a los reportados en sedimentos de canales en la misma zona (Miller *et al.* 2007) y también inferiores a los encontrados por Lecce *et al.* (2011) en una zona minera de oro en Carolina del Norte.

En las dos cooperativas mineras de estudio, la cercanía a las zonas de procesamiento de minerales no causó variaciones significativas en los contenidos de mercurio, sin embargo, las concentraciones de Hg superaron ampliamente las concentraciones habituales de Hg en los suelos (0,01-0,03 mg kg⁻¹; Senesil *et al.* 1999), los depósitos no contaminados en Bolivia (0,030 mg kg⁻¹; Miller *et al.* 2004), las

concentraciones típicas en las rocas ($0,40 \text{ mg kg}^{-1}$; Miller *et al.* 2004) y el nivel de referencia de Países Bajos ($0,30 \text{ mg Hg kg}^{-1}$). El Hg está geológicamente asociado a los minerales de sulfuro que albergan la mineralización de oro (Au) (Lentz, 2005) y también se introduce en su forma metálica por las actividades de minería artesanal de oro (Mulholland *et al.* 2012). Los contenidos totales de Hg similares en ZM y ZC pueden apoyar la premisa de que parte del Hg procede de la reemisión de mercurio elemental de vertidos antropogénicos pasados que elevaron los niveles de Hg, incluso en zonas alejadas (Fitzgerald *et al.* 1991; Nriagu 1994).

Sin embargo, el elevado contenido de este metal en suelos superficiales de Virgen del Rosario indica una posible deposición de vapor de Hg en la zona cercana a los lugares de quema de la amalgama. De hecho, algunas investigaciones han concluido que la afectación por Hg puede extenderse hasta unos 50 km de la zona de emisión (Maurice-Bourgoin, 2001). En Brasil, se ha observado Hg (4 mg Hg kg^{-1}) en los suelos cercanos a las tiendas de compra de oro (Rodrigues *et al.*, 1997). Asimismo, la "harina de Hg" liberada por varios molinos puede contribuir al alto nivel de Hg en los suelos (Wotruba *et al.*, 1998). Fernández - Martínez *et al.* (2005) también informaron que la concentración de Hg en los suelos aumentaba directamente con la proximidad a la chimenea del horno utilizada para la evacuación de vapores durante el tratamiento del mineral.

Los contenidos de As en las zonas próximas a los ingenios de procesamiento del mineral o concentración del oro, fueron mayores que en las zonas alejadas, superando en Virgen del Rosario incluso los niveles de fondo en la Región Andina de Bolivia (13 mg kg^{-1} ; Miller *et al.*, 2004), los niveles de fondo en los suelos agrícolas sobre minas en Corea (14 mg kg^{-1} ; Kwon *et al.*, 2012) e incluso superando los niveles de referencia (19 y 29 mg As kg^{-1} ; NMHPPE 1994, y CCME 2005, respectivamente). El incremento significativo de As en estas zonas en ambos distritos mineros sugiere una relación entre la concentración de As y la proximidad a los residuos mineros ubicados en los alrededores de los ingenios mineros. Las elevadas concentraciones de As en los residuos mineros están asociadas a la mineralogía inherente de las menas que contienen arsenopirita (FeAsS) (Lacerda y Salomons, 1998), un mineral generalmente asociado importante presencia de oro, que incluso sirve como indicador de los filones auríferos. La escorrentía, el viento y el tránsito de personas podrían transportar partículas ricas en As. De hecho, Tapia *et al.*, (2012) también observaron en el distrito minero de Oruro (Bolivia) que los fondos de As están significativamente aumentados en comparación con las concentraciones de la corteza continental superior y las de los sitios industriales, lo que sugiere que los suelos superficiales están probablemente influenciados por las actividades mineras e impactados por las partículas transportadas por el aire.

3.4.3 Presencia y comportamiento de metales en los suelos

Considerando los resultados del PCA, la presencia de CIC, COT y arcilla en el primer componente (PC1) se fundamenta en que la CIC suele estar fuertemente relacionada con la materia orgánica y el contenido en arcilla, con cargas variables capaces de adsorber cationes (Oorts *et al.*, 2003). Además, el Zn y el Cd biodisponibles también están asociados a este componente, lo que indica que un aumento del porcentaje de materia orgánica o de arcilla podría potenciar una mayor concentración de Cd y Zn biodisponibles (Rauret, 1998), aumentando la movilidad de estos metales. Al respecto, Kierczak *et al.*, (2008) demostraron que la acumulación y el recambio de materia orgánica rigen el destino del Cu y el Zn.

Asimismo, el Cd, el Zn y el Hg biodisponibles presentaron valores mas altos en los suelos superficiales que en los suelos subsuperficiales. Esto puede deberse probablemente a los ácidos orgánicos exudados por las raíces de las plantas (en la zona de estudio las raíces de las plantas sólo alcanzan 5 cm de profundidad del suelo), que pueden aumentar la solubilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en los suelos superficiales (Krishnamurti *et al.*, 1997). La materia orgánica puede interactuar con el Hg de diferentes maneras, afectando a su transformación y disponibilidad (Ravichandran, 2004). De hecho, en los suelos ricos en materia orgánica, la transformación del Hg se produce con frecuencia en el horizonte superior, donde se re-moviliza y volatiliza continuamente como mercurio orgánico y metálico (Do Valle *et al.*, 2006).

Las concentraciones biodisponibles de Cu, Pb y As fueron similares en ambas profundidades de las dos cooperativas mineras. Aunque la disponibilidad de los metales depende de muchos factores relacionados con las propiedades del suelo, en este caso su disponibilidad puede estar controlada por el pH, la materia orgánica y el contenido de arcilla (Krishnamurti *et al.*, 1997; Silveira *et al.*, 2003), ya que no se encontraron diferencias en estas propiedades en ambas profundidades (suelo superficial y subsuperficial). Además, el As, el Cu y el Hg biodisponibles están correlacionados con el pH en PC2, lo que sugiere que el comportamiento de estos metales se ve afectado por la acidez del suelo. También, el As biodisponible sigue el mismo patrón que el As total (inferido por el análisis de correlación), mostrando valores más altos en ZM, donde se encuentra la presencia de residuos. Se conoce que la disponibilidad y la movilidad del As dependen en gran medida de la forma mineral/roca madre (Al-Abed *et al.*, 2008). Los contenidos totales de Pb, As y Cu y la fracción de Pb biodisponible se asociaron en la PC3, indicando un comportamiento común de estos metales en la zona (Manta *et al.*, 2002), por lo que se puede inferir que el Pb biodisponible es dependiente de su concentración total.

Los metales solubles no están correlacionados con ninguna de las propiedades estudiadas, lo que indica que su comportamiento se ve afectado por una variedad de propiedades y condiciones fisicoquímicas del suelo; aunque se conoce que el pH es el

principal factor que gobierna las concentraciones de metales solubles (Brallier *et al.*, 1996; Ross, 1994), no se encontró ninguna correlación con los metales estudiados.

En comparación con el contenido total de metales, en todos los suelos estudiados las fracciones biodisponibles sólo representaban el 5 % para el As y Hg, y el 16 % para el Cu, el Zn, el Cd y el Pb; mientras que las fracciones solubles fueron inferiores al 1 % de la concentración total para todos los metales.

Aunque no se observa contaminación por otros metales, excepto por el As y el Hg, el análisis de factores (Fig. 3.12) mostró que hay un efecto directo del procesamiento del mineral en ambas cooperativas mineras causando el cambio de las propiedades del suelo, ya que la proximidad a las operaciones mineras (ingenios mineros) explica casi el 30% de la varianza de los datos. El mayor contenido de materia orgánica proporciona una mayor calidad en los suelos de las zonas alejadas (ZC) de los ingenios mineros. Esto se debe probablemente a la contribución de la vegetación, ya que la cobertura vegetal es mayor en ZC. La disminución de la cobertura vegetal (en aproximadamente 15%) y los menores valores de COT y NT en las zonas cercanas a los ingenios mineros (ZM), podrían estar causados por los impactos directos de las actividades mineras, con tránsito de personas y materiales de trabajo que pueden comprometer el normal desarrollo de la vegetación afectando a la estabilidad del suelo lo que puede favorecer los procesos de erosión del mismo. Asimismo, las diferencias entre ambas cooperativas mineras, con las mayores concentraciones de metales en Virgen del Rosario, podrían deberse entre otros, al contenido (alto) de oro en el mineral, al tiempo de operación de las actividades de concentración, junto con los diferentes procedimientos de concentración de oro.

Dado que la extracción de oro (por su precio en el mercado) es una actividad muy importante en Bolivia y particularmente en el ANMIN - Apolobamba, y que el uso de Hg es una característica principal en la concentración del mismo, su prohibición no es viable dado el contexto socioeconómico y cultural de la zona (Muñoz *et al.*, 2012), a esto se suma la carencia de alternativas técnicas y tecnológicas probadas y adecuadas al contexto. En este sentido, es necesario promover la investigación acerca de tecnologías más limpias y que mejoren el rendimiento de concentración de oro, aplicar buenas prácticas ambientales (p.ej. una gestión adecuada de los residuos y la mejora del sistema de su almacenamiento), además de capacitar y concienciar a la población local sobre los riesgos del Hg, As y los metales pesados en el medio ambiente y en la salud pública.

IV. ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO EN SUELO Y EN RIZOSFERA

4.1. INTRODUCCIÓN

La minería de oro artesanal y/o a pequeña escala genera puntos críticos de contaminación del suelo por mercurio (Hg) y arsénico (As) (Terán-Mita *et al.*, 2013; Faz *et al.*, 2014). Los niveles elevados de Hg en los suelos cerca de las zonas de concentración del oro (Au), están asociados con la amalgama utilizada para concentrar el oro, mientras que los minerales de arsenopirita (FeAsS) que comúnmente ocurren con los depósitos de mineral de oro son fuentes potenciales de As en el suelo. La contaminación por As en Bolivia se observa comúnmente en el "cinturón As-Ag-Pb-Zn-Au" en los Andes occidentales, donde se concentran las actividades mineras. Los suelos de las zonas circundantes o cercanas a las cooperativas en el oeste de Bolivia contienen hasta 45 mg de As kg⁻¹ (Faz *et al.*, 2014), a menudo superando el nivel de las normas ambientales del suelo (12 - 19 mg kg⁻¹) como las de las regulaciones de los Países Bajos y Canadá (NMHPPE, 1994; CCME, 1999). Las erosiones hídricas y eólicas de los residuos mineros ricos en arsenopirita contaminan con As los suelos cercanos a la MAPE en el oeste de Bolivia (Faz *et al.*, 2014).

Los niveles elevados de As en el suelo no solo suponen riesgos para el medio ambiente, sino que el As inorgánico es tóxico y puede causar cáncer en la piel, los pulmones, las vías urinarias, enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad y diabetes (Choong *et al.*, 2007; Guan *et al.*, 2012; OMS, 2014). El As reacciona fácilmente con compuestos de azufre (S) y fósforo (P) e interfiere en la replicación del ADN y otros procesos biológicos (Wilson *et al.*, 2010; OMS, 2014).

La toxicidad del As depende de la especiación y sigue el orden: arsenito As(III) > arseniato As(V) > especies organocomplejas (por ejemplo, metil-As) (Fitz y Wenzel, 2002; Wilson *et al.*, 2010), lo cual es debido a la alta disponibilidad del As(III) para la captación por parte de los organismos y las reacciones con los compuestos biológicos que contienen S (Giacomino *et al.*, 2010). Los riesgos para la salud del As(V) están asociados a su similitud química con el fosfato, donde la sustitución estructural en compuestos biológicos clave puede inhibir la eficiencia enzimática (Giacomino *et al.*, 2010). Los efectos agudos de la ingestión de As incluyen: "ardor y sequedad de boca y garganta, disfasia, vómitos, diarrea y hematuria" (Choong *et al.*, 2007).

La especiación del As en los suelos depende de factores ambientales como el pH, el potencial de oxidación y la disponibilidad de donantes/aceptores de electrones. En un entorno reductor (0,0-0,8 V pE) y en un rango de pH comúnmente encontrado en la naturaleza (pH 2-10), el As(III) puede ser la especie dominante, mientras que el As(V) es más probable que se encuentre en condiciones aeróbicas (McBride, 1994; Wilson *et al.*, 2010). Los óxidos de manganeso (Mn) y hierro (Fe) en los suelos pueden reducirse a Mn(II) y Fe(II), respectivamente, cuando el As(III) se oxida a As(V) en suelos donde el suministro de oxígeno es bajo (McBride, 1994). La oxidación de la materia orgánica del suelo puede influir en la transformación de As(V) en As(III), Dobra y Zagury (2006) observaron la formación de As(III) a partir de suelos contaminados con arseniato de cobre después de 40 días de incubación con una mezcla de musgo de turba y estiércol de aves. También los hongos micorrícicos arbusculares afectan a la especiación del As en los suelos, los datos de I-XANES de González-Chávez (2014) mostraron que se produjo una reducción gradual del As(V) en las hifas de *Glomus intraradices* tras la exposición al As, siendo la especie dominante el As(III) complejoado con un compuesto reducido de carbonato de hierro(II).

Los factores ambientales (p.e. pH, Eh, contenidos de Fe y Mn) difieren significativamente entre el suelo y la rizosfera. En las zonas mineras del sureste de España, los suelos de la rizosfera de *Zygophyllum fabago* L. tienen un pH (7,9), un carbono total (5,7 mg C kg⁻¹) y un contenido en nitrógeno (85 mgN kg⁻¹), todos más altos que el suelo no rizosférico (pH 5,3; 2,1 mg C kg⁻¹ y 3,1 mg N kg⁻¹) (Kabas *et al.*, 2014). Además, los suelos de la rizosfera de *Hyparrhenia hirta* L. que crecen en suelos contaminados por metales tienen una menor concentración de Zn extraíble con DTPA (ácido dietileno triamina penta acético) que el suelo no rizosférico, con 170 y 370 mg kg⁻¹, respectivamente (Conesa *et al.*, 2007).

Fitz y Wenzel (2002) afirmaron que "prácticamente no hay información disponible que aborde directamente el impacto del As en la rizosfera", lo que permitiría entender los procesos en los suelos rizosféricos para un mejor desarrollo de las estrategias de fitorremediación en suelos contaminados con As. El objetivo de este capítulo es aportar información sobre la especiación del As en la rizosfera del suelo. Específicamente, se determinarán (i) las concentraciones de As y (ii) la especiación de este en los suelos rizosféricos y no rizosféricos en las zonas de estudio, lo que permitirá evaluar los riesgos ambientales asociados a las altas concentraciones de As de estos lugares. También se determinará la asociación espacial entre el As y el Fe en los suelos de la rizosfera, así como la influencia de la saturación de agua y los tratamientos con ditionito de sodio para dilucidar la posible transformación del As(V) en As(III) en el suelo.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Zonas de estudio

Las zonas de estudio fueron las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo. Por citar los parámetros básicos (estudiados en el capítulo III), se tiene que el pH del suelo oscila entre 4,5 y 5,0, mientras que el contenido de carbono orgánico total (CO), en promedio, en el suelo superficial varía de 55 a 123 g kg⁻¹ en Virgen del Rosario y de 52 a 107 g kg⁻¹ en Rayo Rojo, donde los mayores contenidos de CO se encontraron alejados de las zonas de actividades mineras.

4.2.2 Diseño de muestreo y toma de muestras de suelo y rizosfera

Se tomaron 24 muestras compuestas de suelo en las zonas de estudio, Virgen del Rosario y Rayo Rojo, estas muestras se tomaron de tres y cinco sitios seleccionados para las áreas Virgen del Rosario (n = 9) y Rayo Rojo (n = 15), respectivamente, donde se llevaron a cabo las operaciones mineras. Además, se muestrearon 6 muestras de suelo control en tres lugares situados a unos 1.500 m de las operaciones mineras. Cada muestra de suelo se clasificó como suelo no afectado (control) o suelo afectado por las operaciones mineras (área cercana a las actividades mineras o zonas mineras). Cada muestra de suelo estaba compuesta (100 g) por 5 submuestras. Se utilizó una paleta no metálica para recoger las muestras de suelo; posteriormente las muestras se secaron a temperatura ambiente y se utilizaron bolsas de polietileno como almacenamiento antes de los análisis de laboratorio.

Se estudiaron 12 suelos de la rizosfera de las cuatro especies vegetales dominantes en las áreas de estudio: *Alchemilla pinnata* L., *Achiane acicularis*, *Agrosties* sp. y *Deyeuxia* sp. Estas especies vegetales tienen una especial adaptación al clima andino y constituyen la principal vegetación de pastoreo para el ganado y los camélidos, por lo que son importantes vectores en la transferencia de As (y otros contaminantes metálicos) desde los suelos a la cadena alimentaria (Terán-Mita *et al.*, 2013). *A. pinnata* y *A. acicularis* se encontraron en las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo, mientras que *Agrosties* sp solo fue encontrada en Virgen del Rosario, y *Deyeuxia* sp. se muestreó sólo en Rayo Rojo. Se recogieron aproximadamente 5 g de muestras de suelos a menos de 3 mm de las raíces lo que constituyó cada muestra de rizosfera. A continuación, se secaron a temperatura ambiente y se almacenaron en bolsas de polietileno a la espera de los análisis de laboratorio (Faz *et al.*, 2014).

4.2.3 Contenido total de As

Para determinar la concentración total de As en los suelos rizosféricos y no rizosféricos se empleó el método 3050B de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, 1999). Las medidas de control de calidad durante el análisis incluyeron los siguientes estándares de suelo: BCR-CRM 62, SRM 2.709 y CRM 027 (Comisión de las Comunidades Europeas, Instituto Nacional de Normas y Tecnología-EE.UU, Corporación de Tecnología de Recursos-EE.UU.)

4.2.4 Especiación de As

Se utilizó la Espectroscopia de Absorción de Rayos X de Borde Cercano (XANES) para determinar el estado de oxidación del As en el suelo. Las muestras se molieron hasta 50 μm utilizando un mortero para posteriormente ser montadas en cinta Kapton™ y orientadas a 45° hacia la exposición a la radiación de rayos X en la línea de haz VESPERS en las instalaciones del sincrotrón *Canadian Light Source* (Saskatoon, Canadá). Los espectros de absorción de rayos X en el rango de 70 eV para incluir el borde K del As (11867 eV) se registraron utilizando un detector Vortex de cuatro elementos. Se obtuvo al menos tres espectros de cada suelo y de los estándares (As_2O_3 para As(III) y HAsNa_2O_4 para As(V)) con una resolución de 0,5 eV con un tiempo de recogida de 2 s por paso. Se utilizó el programa Athena (Ravel, 2013) para procesar los datos XANES y comparar el estado de oxidación del As en las muestras de suelo y de la rizosfera.

4.2.5 Otros Análisis

Las muestras seleccionadas también fueron sometidas a tratamientos de saturación de agua y de sulfuro como simulaciones de ambientes reductores, lo que permitió evaluar la transformación de As(V) en As(III). El tratamiento de saturación de agua se realizó sumergiendo el suelo en agua durante un mes a 30°C. Por su parte, se utilizó ditionito de sodio para reducir el As(V) a As(III) siguiendo una versión modificada del método del ditionito para estimar y/o eliminar el Fe del suelo (Burt, 1992). Para ello, el suelo se saturó con 0,03 M de Na_2SO_4 y de este modo inducir una condición reductora que se mantuvo durante una semana en condiciones ambientales en el laboratorio. La mezcla (o lechada) de suelos tratados con agua o con ditionito se montó en cinta Kapton™ y se sometió a XANES en condiciones similares a las descritas anteriormente.

Adicionalmente, se utilizó un haz de rayos X de 4x5 μm basado en el sincrotrón para mapear la asociación espacial del As con el Fe (y otros componentes del suelo) lo que permitió dilucidar los posibles mecanismos de acumulación de As en suelos seleccionados de la rizosfera. El mapeo elemental se realizó en un área aleatoria de 500x500 μm en el suelo de la rizosfera montado en cinta Kapton™ y expuesto al haz de rayos X a 2 s por ubicación en una cuadrícula espacial de 20 μm de resolución.

4.2.6 Análisis estadísticos

Se utilizó la versión 12 de Statistics (Statsoft Inc., 2013) para comparar la concentración total de As en los suelos brutos y de la rizosfera recogidos en las áreas de control y de las zonas mineras mediante un análisis de varianza multifactorial. Las medias de los factores significativos ($p < 0,05$) se compararon estadísticamente mediante la prueba de diferencia de mínimos cuadrados.

4.3. RESULTADOS

4.3.1 Contenido total de As

Los suelos y la rizosfera en las zonas Control del área Virgen del Rosario (VR) tenían aproximadamente el doble de la concentración de As observada en el área Rayo Rojo (RR) (Tabla 4.1). Para el suelo no rizosférico, el As en el área minera fue similar al de la zona Control (13 mg kg^{-1}) en el área RR, mientras que en Virgen del Rosario los contenidos de As fueron significativamente mayores en la zona minera ($50 \pm 5,5 \text{ mg kg}^{-1}$) que en el Control ($36 \pm 7,7 \text{ mg kg}^{-1}$). En ambas cooperativas mineras, los suelos de la rizosfera en la zona de la mina tenían mayores concentraciones de As que los suelos no rizosféricos, aunque estas diferencias no fueron estadísticamente significativas entre los suelos no rizosféricos ($50 \pm 5,5 \text{ mg kg}^{-1}$) y la rizosfera ($64 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) en Virgen del Rosario.

Tabla 4. 1.

Concentración total de As (mg kg^{-1}) en suelos no rizosféricos y rizosféricos en las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo, media (desviación estándar)

Arsénico Total (mg kg^{-1})	Virgen del Rosario		Rayo Rojo	
	Zona Minera	Zona de Control	Zona Minera	Zona de Control
Suelo	50 (5,5) ab ^a	36 (7,7) c	13 (1,2) d	13 (0,5) d
Rizosfera	64 (1,0) a	24 (2,1) cd	36 (5,2) bc	15 (1,3) d

Canadian Soil Quality Guidelines (mg As kg^{-1} suelos): agricultura–12, residencial/parques– 12, comercial – 12 y uso industrial – 12 CCME (1999).

^aValores promedios (desviaciones estándar) seguidas de letras diferentes son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

4.3.2 Especiación de As

El As en las muestras de suelo de la zona control y de la zona minera estaba presente como especie As(V) independientemente de su contenido total. La comparación de los espectros XANES del borde K del As mostró claramente la congruencia sobre el espectro de HAsNA_2O_4 , indicando así el dominio de las especies de As(V) (Fig. 4.1). Las fracciones de arcilla tanto de los suelos no rizosféricos como de los rzosféricos también contenían únicamente especies de As(V). La especiación del arsénico en todos los suelos de la rizosfera también mostró la única presencia de As(V), independientemente de la especie vegetal, tanto en las parcelas control como en las de la zona minera de ambas áreas, Virgen del Rosario y Rayo Rojo (Fig. 4.2). Indicar, que no se estimó la relación As(III)/As(V) (Ravel, 2013) porque las parcelas espectrales indicaron consistentemente el contenido de especies de As(V) en todas las muestras y no se reportó As(III) (Figs. 4.1 y 4.2) independientemente del contenido total de As.

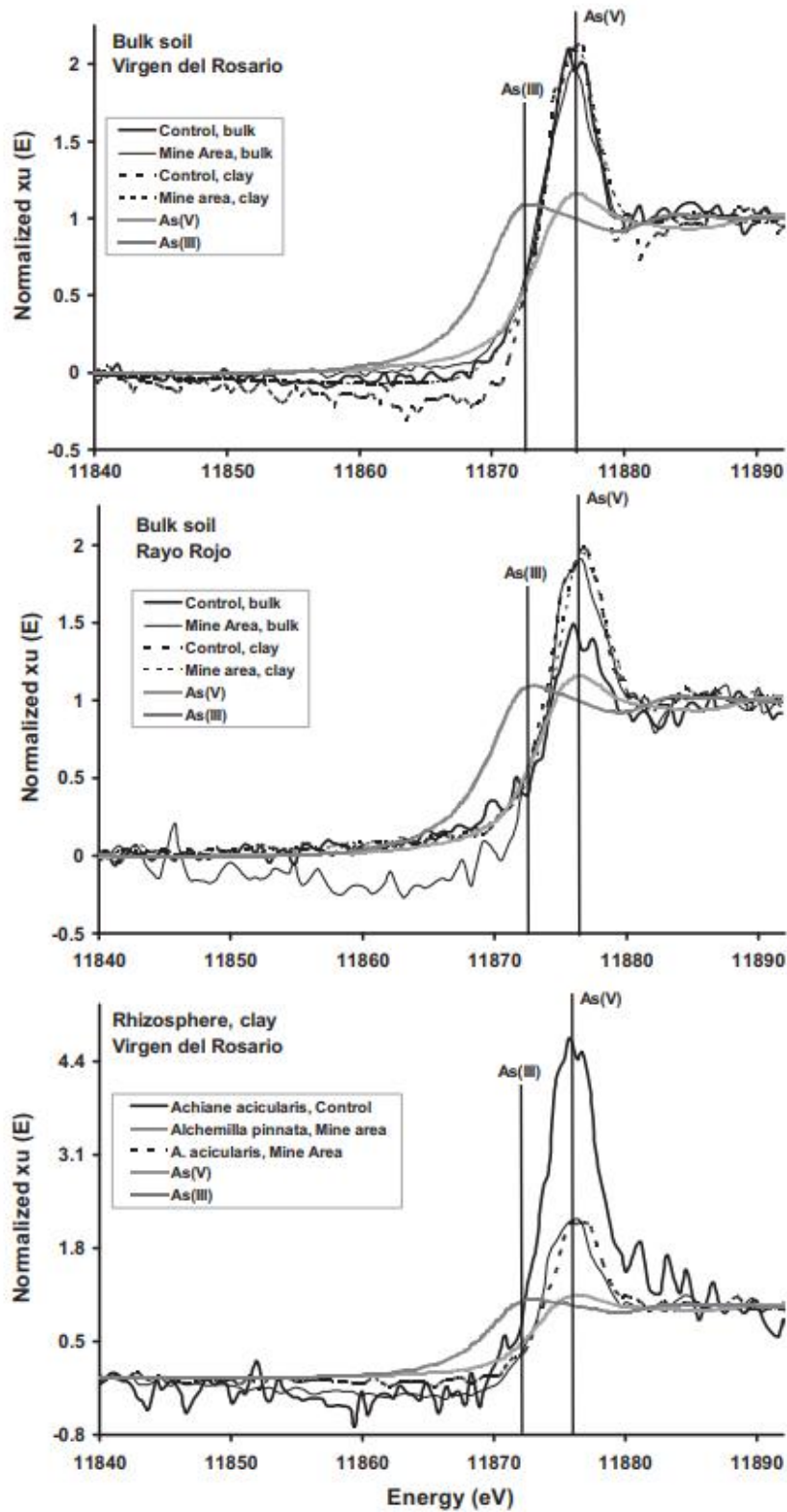


Fig. 4. 1. Especiación de As en las muestras de suelo no rizosférico y rizosfera recogidas de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo en ANMIN - Apolobamba.

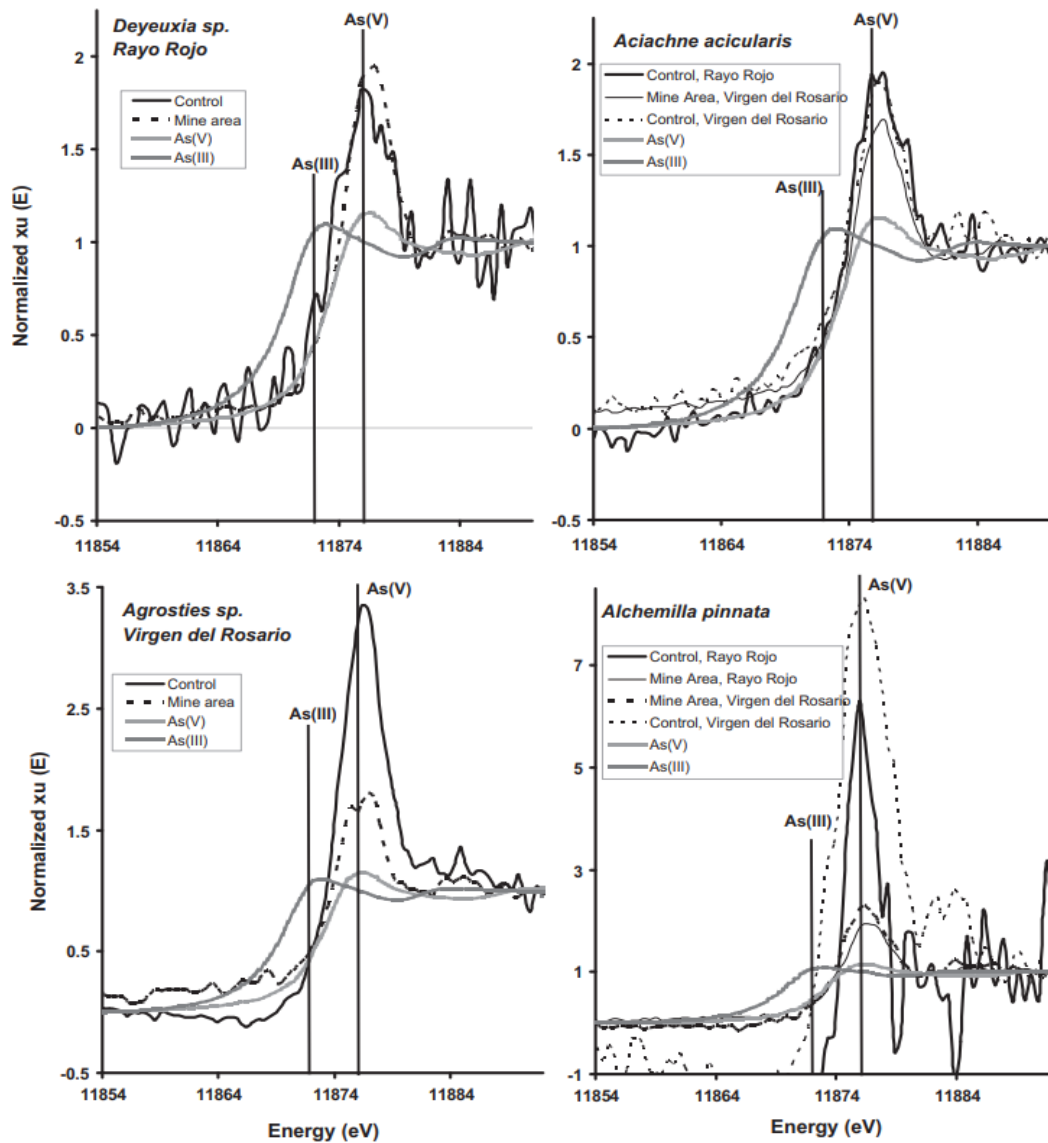


Fig. 4. 2. Especiación de As en suelo de rizosfera de vegetación común en las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo en ANMIN - Apolobamba.

4.3.3 Transformación de As(V) a As(III)

No hubo ningún resultado detectable por As-XANES de la reducción de As(V) a As(III) tanto en los suelos no rizosféricos como en los de la rizosfera una vez fueron sometidos a tratamientos de saturación de agua y de ditionito sódico. Los espectros As-XANES de los suelos tratados convergieron sobre el espectro de As(V) indicando la presencia de especies de As(V) en todas las muestras sometidas a condiciones reductoras (Fig. 4.3). Además, hubo una estrecha asociación espacial positiva (correlación de Pearson = 0,65, $p < 0,05$) entre la distribución de As y Fe en los suelos de la rizosfera. Las mayores concentraciones de As coincidieron con puntos de acumulación de Fe (Fig. 4.4), se pueden ver los casos de i) horizontal: 1,5 y vertical: 4,85; ii) horizontal: 1,6 y vertical: 4,55-4,6; iii) horizontal: 1,4 y vertical: 4,6-4,8.

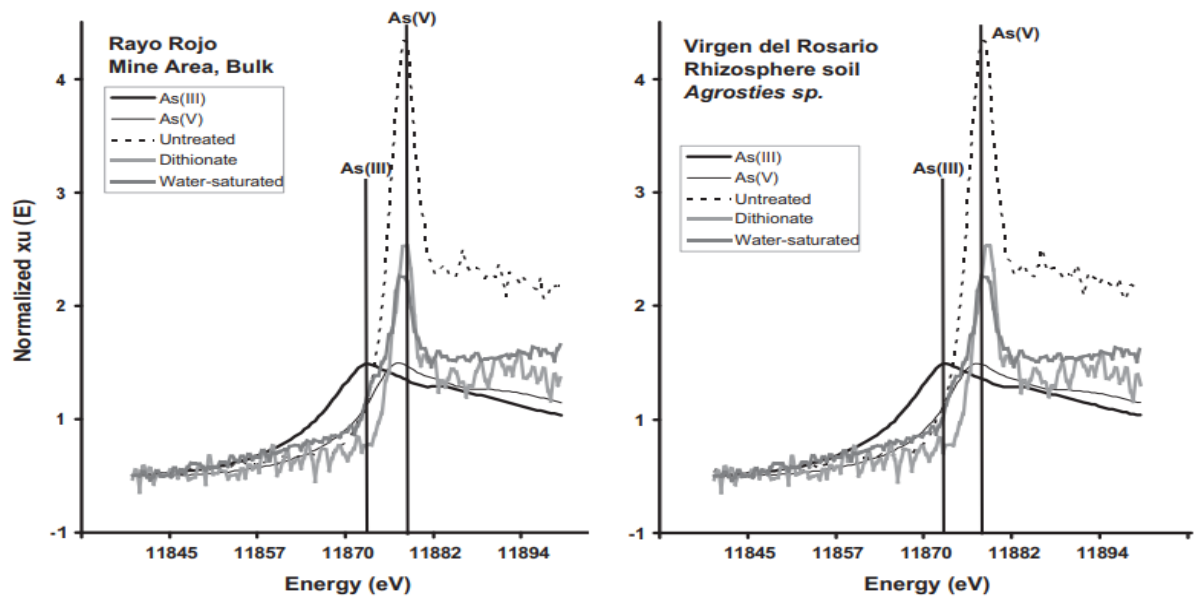


Fig. 4. 3. Especiación de As en muestras de suelo no rizosferico (bulk) y rizosfera sujetas a tratamientos de saturación de agua y ditionito para inducir la reducción de As-V a As-III.

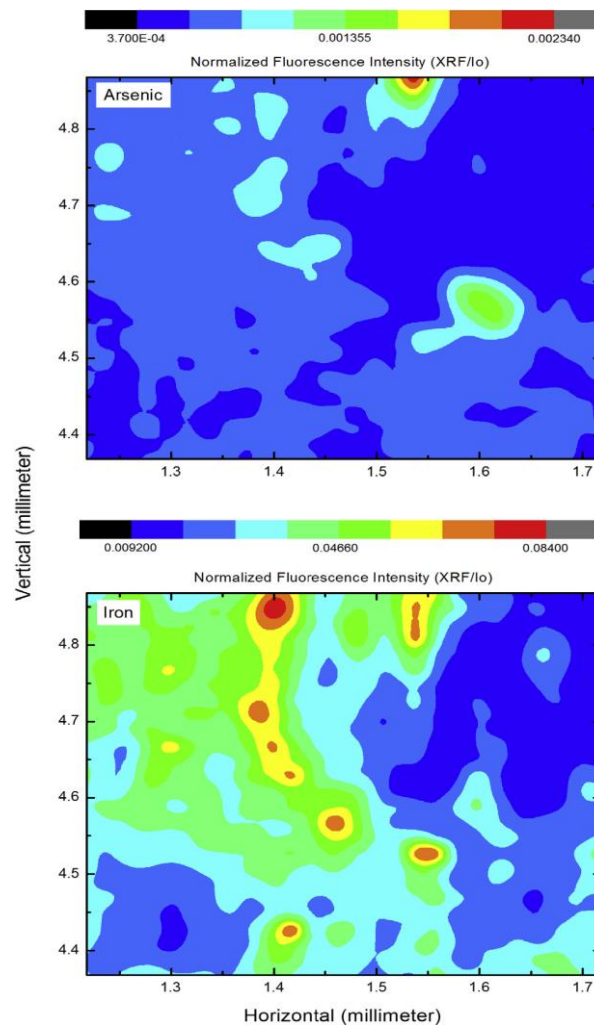


Fig. 4. 4. Asociación espacial de As y Fe en el suelo de rizosfera de *Agrostis sp.*, recogida de la cooperativa minera Virgen del Rosario en ANMIN - Apolobamba.

4.4. DISCUSIÓN

4.4.1 Enriquecimiento de As en los suelos

Los contenidos de As en los suelos no rizosféricos de las zonas control y de las zonas de estudio: Virgen del Rosario y Rayo Rojo, fueron superiores a los 12 mg kg^{-1} , nivel máximo permitido por las Directrices Canadienses de Calidad del Suelo (CCME, 1999). Wilson *et al.*, (2010) informaron de que los niveles de fondo de As en los suelos (incluidos los suelos urbanos) están entre $0,02$ y 45 mg kg^{-1} . Aunque las concentraciones de As en las muestras analizadas son elevadas, los valores siguen siendo mucho más bajos respecto a los obtenidos en minas abandonadas en Eslovaquia: 812 mg kg^{-1} (Rapant *et al.*, 2006) y en los residuos de minas en Portugal, 1400 mg kg^{-1} (Kumpiene *et al.*, 2012). Los residuos mineros de las minas de oro abandonadas en Nueva Escocia (Canadá) contenían hasta $310.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de As (Meunier *et al.*, 2010). Los resultados obtenidos son consistentes con los encontrados por Faz *et al.* (2014), quienes reportaron concentraciones naturales elevadas de As en los suelos, debidas a actividades magmáticas dentro del "cinturón de As-Ag-Pb-Zn-Cu-Au" (Litter *et al.*, 2010) en los Andes occidentales.

Sin embargo, las intensas actividades mineras en el área de estudio, especialmente en Virgen del Rosario, aumentaron las concentraciones de As en las zonas mineras en comparación con las zonas control (zonas alejadas). De manera similar, Faz *et al.* (2014) reportaron mayores acumulaciones de As en las áreas afectadas por las actividades mineras en comparación con el nivel de fondo de As. El vertido de residuos mineros en las zonas de explotación y tratamiento (Terán-Mita *et al.*, 2013) puede contribuir a la acumulación de As en los suelos. Además, la erosión por el agua y el viento pueden ser los causantes del enriquecimiento de As en los suelos de las zonas de estudio por la dispersión de los residuos mineros ricos en minerales de arsenopirita.

El contenido de As en los suelos de la rizosfera en ambos lugares de estudio supera las Directrices Canadienses de Calidad del Suelo (CCME, 1999). Las actividades de concentración de oro parecen aumentar el As en los suelos de la rizosfera al menos dos veces en comparación con las zonas control. La acumulación de metales en los suelos de la rizosfera ha sido reportada en áreas mineras (Conesa *et al.*, 2007). El enriquecimiento de As (y otros metales) puede atribuirse al movimiento de nutrientes en la solución del suelo hacia las raíces de las plantas durante la absorción por parte de las mismas (Marschner, 2008), donde el As disuelto que está presente en la solución del suelo puede ser excluido por las raíces y posteriormente depositado en el suelo de la rizosfera. Sin embargo, el As y el P son transportados hacia el interior de la planta por el mismo sistema de transporte (Marschner, 2008), de modo que el As presente en la solución del suelo puede acabar en ciertos órganos de la biomasa vegetal.

Las acumulaciones de As en el suelo pueden estar asociadas a la formación de complejos órgano-As, a la precipitación de minerales que contienen As, y a la sorción en minerales del suelo ricos en Fe y a otros oxihidróxidos. Este último proceso está

respaldado por los resultados obtenidos en este estudio, los cuales muestran la estrecha asociación espacial entre el As y el Fe en la rizosfera del suelo (Fig. 4.4). Acumulaciones similares de As sobre óxidos de Fe fueron reportadas por Kumpiene *et al.* (2012) para As en suelos tratados con cenizas volantes de carbón y en un artículo de revisión de Fitz y Wenzel (2002). También los resultados de Fan *et al.* (2014) indicaron que el As estaba distribuido de forma heterogénea en el suelo, y se asociaba principalmente con el hierro en los suelos de los arrozales, para lo cual se hizo uso de la técnica de fluorescencia de rayos X basada en el sincrotrón (I-XRF). La afinidad del As con los óxidos de Fe es algo esperable debido a su similitud estructural con el fosfato, un anión común en los suelos que se quimisorbe preferentemente en las cargas dependientes del pH en los óxidos de Fe (McBride, 1994; Komárek *et al.*, 2013). El arseniato, $H_2AsO_4^-$, cargado negativamente, podría interactuar con las superficies dependientes del pH, cargadas positivamente, especialmente cuando el pKa de los óxidos de Fe es aproximadamente 4,5.

4.4.2 Especiación de As

La especiación del As (y de otros metales sensibles al potencial redox) en los suelos se evalúa a menudo utilizando las relaciones Eh-pH (Wilson *et al.*, 2010) donde se describe comúnmente que el As está presente principalmente como "As (V) en condiciones aeróbicas (alto potencial redox) y como As(III) en suelos inundados (bajo potencial redox)" (Fitz y Wenzel, 2002). La presencia de As(III) en condiciones bien aireadas y As(V) en ambientes anóxicos puede estar relacionada con la estabilización cinética en microambientes (Wilson *et al.*, 2010). La medición del potencial redox de equilibrio (Eh) en los suelos es difícil debido a tanto a la coexistencia de varios pares redox y a su variabilidad espacial (McBride, 1994). Las mediciones contrastantes entre el pH en el suelo y la rizosfera (o el microambiente más reactivo del suelo) han sido reportadas en otros lugares (Fitz y Wenzel, 2002; Glowa *et al.*, 2004; Tuason y Arocena, 2009; Kabas *et al.*, 2014).

El As(V) es la única especie de As identificada en todas las muestras del presente estudio (Figs. 4.2 y 4.3) independientemente tanto de los contenidos de As como de la vegetación. Estos resultados son consistentes con el dominio teórico de $HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_4^-$ en el rango de pH ambiental comúnmente observado entre 4 y 9 (Wilson *et al.*, 2010). Aunque no se midió el pH, los resultados sugieren que el As(V) domina en el suelo de la rizosfera debido al un pH más bajo que el suelo no rizosférico (Fitz y Wenzel, 2002). El bajo pH facilita la protonación de las cargas superficiales de los óxidos de Fe dependientes del pH, proporcionando así más lugares de sorción y mayores acumulaciones de especies aniónicas de As(V) en la rizosfera que en los suelos no rizosféricos. Meunier *et al.* (2010) no detectaron evidencia alguna de As(III) en 29 muestras recogidas en minas abandonadas en Nueva Escocia, Canadá, aunque el contenido total de As alcanzó hasta $310.000 \text{ mg kg}^{-1}$. De igual modo, la aplicación de As-XANES sólo detectó la presencia de As(V) en residuos mineros y suelos tratados con cenizas volantes de carbón (Kumpiene *et al.*, 2012). Del mismo modo, en suelos podzólicos contaminados con arseniato de cobre cromado, el As(V) es la única especie

de As detectable, el cual estaba sorbido principalmente en los minerales de silicato protoimogolita y alófano (Hopp *et al.*, 2008). Las condiciones reductoras inducidas por la saturación de agua y los tratamientos de ditionita no proporcionaron señales detectables de As(III) utilizando el método As-XANES (Fig. 4.4). Parece que el potencial redox no produjo suficientemente la reducción de As(V) en As(III). Quizás, los periodos de tiempo del tratamiento (un mes para la saturación de agua y una semana para el ditionito) no fueron lo suficientemente largos como para alcanzar las condiciones de equilibrio.

V. ESTUDIO DEL RECURSO VEGETACIÓN Y SU INTERRELACIÓN CON EL SUELO

5.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental del mercurio (Hg) asociado a la minería de oro artesanal y/o a pequeña escala ha sido evaluada en varias zonas de la región andina y la cuenca del Amazonas (Artaxo *et al.*, 2000; Nriagu *et al.*, 1992; Van Straaten, 2000). En el norte de Brasil, el mercurio mayoritariamente se encuentra en los suelos superficiales originados por las deposiciones atmosféricas, procedentes del proceso de amalgamación en la minería artesanal y/o a pequeña escala (Oliveira *et al.*, 2001). Se encontraron altas concentraciones de mercurio superiores a $4000 \mu\text{g Hg de Kg}^{-1}$, en los suelos cercanos a lugares de comercialización de oro, generados por la práctica común de quema de la amalgama para purificar Au (Whitehead *et al.*, 1990; Rodrigues y Maddock, 1997). Se estima que de 500 a 1.000 g de mercurio se evaporan por kg de oro extraído, para luego condensarse y depositarse en las hojas de las plantas, suelos y ríos cercanos a la zona de quema (Wotruba *et al.*, 1998), especialmente en épocas de lluvia (Rodrigues y Maddock, 1997).

La mayoría de estos estudios se centraron en la acumulación de mercurio en los sistemas acuáticos. Sin embargo, los niveles elevados de mercurio en los sedimentos se derivan de la erosión de los suelos con elevado contenido en mercurio (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2000; Oliveira *et al.*, 2001; Roulet *et al.*, 1998) y desempeñan un papel significativo en la salud de los ecosistemas, ya que el Hg se bio-concentra en la cadena alimentaria, especialmente en los ecosistemas acuáticos en comparación con las vías terrestres (Adriano, 2001). Sin embargo, las fuentes disponibles de alimentos en las zonas de alta altitud (4.000 - 5.000 msnm), como es el caso de las zonas de los Andes, son en su mayoría de los medios no acuáticos. Por ejemplo, Weberbauer (1945) indicó que en las áreas húmedas de Puna Alta, la formación de pajonales es la más extensa y está compuesta principalmente de pastos para ganados, por lo tanto, se crea una necesidad de impedir la transferencia de Hg de los suelos hacia las plantas (y eventualmente a los animales terrestres).

En zonas de gran altitud, cualquier cultivo a gran escala no es factible debido a la orografía y las condiciones climáticas extremas, por lo que, las fuentes de economía y alimentos son principalmente dependientes de los pastores locales. La ganadería andina pastoral está compuesta de camélidos sudamericanos domésticos como la "llama" (*Lama glama*), "alpaca" (*Lama pacos*) y "ovejas" (*Ovis aries*) (Browman, 1990; Tichit, 1995; Tichit y Genin, 1997). Las carnes de estos animales son las principales fuentes de alimentos para la población, especialmente alrededor de las zonas mineras andinas. Vicuñas (*Vicugna vicugna*) y guanacos (*Lama guanicoe*) son las especies silvestres de camélidos que en la zona de la puna cohabitan con el resto especies ganaderas. En el caso de las "vicuñas", la población se encuentra regulada en muchas áreas protegidas donde la caza de esta especie protegida es ilegal. La lana de estos animales es de gran valor en el mercado (SERNAP, 2006).

Por lo tanto, las únicas fuentes de alimento para el ganado y los camélidos silvestres en estas zonas de gran altitud son las praderas nativas, entre ellas varios tipos de plantas adaptadas a las extremas condiciones climáticas de la zona. Entre ellos se encuentran los llamados "pajonales" ocupando extensas áreas compuestas por "pastos altos y gruesos" secundarios de los géneros *Stipa* y *Festuca*. Los pastos altos y gruesos constituyen el principal componente de las dietas de llamas y ovejas (Van Soest, 1982, San Martín, 1991). Alzérreca y Lara (1988) indicaron que la *Festuca* (*Orthopylla* spp.), llamada "Paja brava" o "ichu iru" (en idioma Quechua), es la especie dominante en casi el 30% de la superficie de las tierras altas centrales de Bolivia. Otras especies forrajeras locales son: *Bromus* spp., *Calamagrostis* spp., *Muhlenbergia* spp., *Nasella* spp., *Poa* spp., *Alchemilla* spp., *Hypochoeris* spp., *Luzula* spp. y *Nototriche* spp. (Becker *et al.*, 1989; Ruiz-Canales y Tapia-Núñez, 1987).

En este sentido, el objetivo principal de este capítulo es determinar el contenido de mercurio en los suelos y las plantas nativas alrededor de las áreas de quema ó incineración de la amalgama (Hg-Au) de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo. Asimismo, se pretende adquirir conocimiento sobre las probabilidades de transferencia de Hg de los suelos en las plantas y, finalmente, predecir la posible acumulación de Hg en el ganado que se encuentra en las cercanías de las cooperativas mineras auríferas en la zona de puna del ANMIN-Apolobamba.

Se comparó la absorción de Hg en tres familias de plantas dominantes (*Poaceae*, *Asteraceae* y *Rosaceae*). Se determinó la concentración de mercurio en los suelos y arroyos cercanos, mediante el tiempo de drenaje, lo que permitió conocer como se transporta el Hg en distintos ecosistemas de la zona de estudio que forman parte de la cuenca amazónica.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1 Zonas de Estudio

Las áreas de estudio son las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo, dos cooperativas representativas de la minería primaria o filoniana, donde se realiza la extracción de oro a través de su amalgamación con mercurio.

5.2.2 Diseño de muestreo y toma de muestras de suelo y las plantas

Los sitios o lugares de quema varían desde quemadores de circuito abierto en el patio del interior de las casas de los mineros, hasta lugares o áreas especiales destinadas a ser utilizadas por el grupo de mineros (o cooperativa). En este estudio, se consideraron lugares de quema de la amalgama activos. Con la ayuda de los mineros locales, se han identificado tres lugares de quema (VR-A, VR-B y VR-C (Fig. 5.1 A)) y 5 (RR-A, RR-B, RR-C, RR-D (Fig. 5.1 B), RR-E (Fig. 5.1 C)), correspondientes a las cooperativas mineras Virgen del Rosario (VR) y Rayo Rojo (RR), respectivamente. El área de las zonas de quema oscila entre 20 a 40 m².

Para evaluar las deposiciones atmosféricas de Hg en el proceso de quema de la amalgama, se tomaron muestras compuestas de suelo superficial (0-1 cm). La presencia de vegetación fue uno de los principales criterios para localizar los puntos de muestreo. Cada muestra fue de aproximadamente 100 g, recogidas de al menos 5 puntos. También se tomaron 9 muestras de suelo superficial en zonas a una distancia aproximada de 1.500 m de distancia de las zonas de quema, que representarán los suelos no afectados por la evaporación de mercurio de la amalgama, es decir, muestras control. Cada muestra de suelo se recogió mediante una espátula no metálica, y se almacenó en botella de vidrio previamente limpiados con HNO₃ al 10% y transportadas al laboratorio a 4 °C antes de la determinación del pH del suelo y el contenido de Hg.



Fig. 5. 1. Localización de lugares de muestreo. **(A)** – Virgen del Rosario VR-C, **(B)** – Rayo Rojo RR-D, **(C)** Rayo Rojo RR-E, **(D)** Virgen del Rosario VR-B, **(E)** Virgen del Rosario VR-A, **(F)** área de disposición de residuos en Rayo Rojo entre RR-A yRR-B.

En cada punto de muestreo de suelos, se recolectaron muestras de plantas de todas las familias botánicas observadas en las áreas de muestreo. Las plantas fueron cuidadosamente extraídas del suelo, y posteriormente cada planta fue almacenada individualmente en bolsas de polietileno. Las muestras vegetales se clasificarán botánicamente en las instalaciones del Instituto Universitario de Investigación de la Biodiversidad, Universidad de Alicante (España), siguiendo la nomenclatura propuesta por Brako y Zarucchi (1993). Una porción de cada material vegetal se lavó varias veces con agua destilada a presión para eliminar los residuos no deseados e impurezas. Todos los materiales vegetales lavados se secaron a temperatura ambiente. Seguidamente, se separaron las raíces y hojas y posteriormente se almacenaron en bolsas de papel, previamente a su análisis de laboratorio.

También se obtuvieron muestras de 18 residuos y 6 sedimentos en las áreas de estudio. Los residuos estaban compuestos por minerales obtenidos de la molienda y amalgamación simultánea en el mortero de piedra o “toloca” (ver Fig. 5.1 C) o en los molinos semimecanizados (ver Fig. 5.1 D). Estos residuos se almacenaban en bolsas (Fig. 1B) o se eliminaban alrededor de las áreas de procesamiento del mineral (Fig. 5.1 A, E, F). Las muestras de sedimentos fueron recogidas de los arroyos de poca profundidad en las zonas de estudio. Estos afluentes eventualmente desembocan en la cuenca del Amazonas.

5.2.3 Medición de mercurio en plantas y suelos

Las muestras de residuos y sedimentos obtenidas del suelo, se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron con un tamiz de 2 mm de diámetro de luz. El pH del suelo en agua y KCl fue determinado en una relación 1:2,5 (suelo: agua) de acuerdo con el método MAPA (1986). Una fracción de cada muestra fue molida para la determinación del Hg total. El Hg total en las muestras fue extraído por el método de digestión de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) 7473, y los extractos fueron medidos en el Sistema de Inyección en Flujo de Mercurio - 400 (espectrómetro de absorción atómica FIMS 400 - PerkinElmer) con un límite de detección de 5 ng L⁻¹. Se usaron tres materiales de referencia certificados: BCR-CRM 62 (hojas de tierra de oliva, 0,28 ± 0,02 mg Hg kg⁻¹), SRM 2709 (San Joaquín del suelo agrícola, 1,40 ± 0,08 mg Hg kg⁻¹) y CRM 027 (suelo Contaminado, 3,80 ± 0,65 mg Hg kg⁻¹) (para verificar la eficacia del procedimiento de digestión de la muestra según la Comisión de las Comunidades Europeas, Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de EE.UU., Corporación de Recursos Tecnológicos de EE.UU.).



Fig. 5. 2. Muestras de plantas colectadas en Rayo Rojo. **A)** *Aciachne Acicularis*. **B)** *Perezia Pungens*. **C)** *Agrosties*

La concentración total de Hg en los materiales vegetales se determinó en el Centro de Investigación de Energía, Medioambiental y Tecnológica (CIEMAT) en Madrid (España) con un avanzado sistema de analizador de mercurio (AMA-254, LECO), con un límite de detección de 0,5 µg Hg kg⁻¹. El método AMA-254 se basa en secar inicialmente la muestra a 125 °C, y su posterior descomposición térmica a 550 °C, para finalmente capturar el vapor de mercurio generado en un amalgamador de oro. Se utilizaron los materiales de referencia certificados (CRM) - SRM 2709, BCR-62 y CRM 027 para determinar la exactitud y la precisión de las mediciones. El análisis de cada muestra se realizó por triplicado.

5.2.4 Relación entre la concentración

Se calculó el coeficiente de concentración (CC) siguiendo el método de Siegel *et al.* (1987), el cual calcula el ratio entre la concentración de Hg en la hoja o la raíz dividido entre la concentración de Hg del suelo. Siegel *et al.* (1987) describió la planta con $CC > 1.0$ y $CC < 1.0$ como acumulador y deyector de Hg, respectivamente.

5.2.5 Análisis estadístico

La distribución normal de las concentraciones de Hg en las muestras de suelos y de plantas se determinó mediante la prueba de Kolmogorov-Smirnov. El análisis de varianza (comparaciones múltiples y Post Hoc) se llevó a cabo para evaluar las diferencias entre los puntos de muestreo en cada cooperativa minera. Los análisis estadísticos se realizaron con SPSS para Windows, versión 17.0.

5.3. RESULTADOS

5.3.1 Identificación Botánico de muestras de plantas

Los 35 materiales vegetales (17 muestras de Virgen del Rosario y 18 muestras de Rayo Rojo) recogidos en las áreas de estudio fueron agrupados en cuatro familias botánicas: *Rosaceae*, *Poaceae*, *Asteraceae* y *Apiaceae*. Se reconocieron 4 taxones, 3 de género y 1 de especie de la familia *Poaceae*; 4 taxones, 2 de género y 1 de especie de la familia *Rosaceae*; 1 de especie de la familia *Asteraceae*; y 1 de especie de la familia *Apiaceae*. Para la comparación de la absorción de Hg, se consideraron los 3 taxones botánicos más abundantes: *Poaceae*, *Asteraceae* y *Rosaceae*. En Virgen del Rosario se identificaron 2 géneros de gramíneas, 1 taxa de *Asteraceae*, 1 especie de *Rosaceae* y 1 especie de *Apiaceae*; mientras que en Rayo Rojo se identificó 1 género y 1 de especie de *Poaceae*, 2 taxones y 1 especie de *Asteraceae*, y 1 de especie de *Rosaceae* sn (Tabla 5.1.). *Alchemilla pinnata*, *Agrostis* sp., aff. *Achyrocline* fueron las especies, géneros y taxones comunes a las dos cooperativas mineras. *Calamagrostis* sp. se limitaba a cooperativa Virgen del Rosario, mientras que *Aciachne acicularis*, *Perezia multiflora* y *Baccharis* aff. *caespitosa* se encontraron sólo en Rayo Rojo.

Tabla 5. 1.

Media (desviación estándar) del contenido de Hg en hojas y raíces de las plantas colectadas de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo..

Coperativa Minera	Taxa / Genera / Especie	n	Hoja Hg (mg kg ⁻¹)	Raiz Hg (mg kg ⁻¹)
Virgen del Rosario				
	Family <i>Rosaceae</i>			
	<i>Alchemilla pinnata</i> Ruiz & Pav.	4	4,2 (0,9)	5,9 (4,7)
	Family <i>Poaceae</i>			
	<i>Agrostis</i> sp.	7	10,4 (5,7)	11,2 (10,1)
	<i>Calamagrostis</i> sp.	3	5,5 (4,2)	6,6 (4,0)
	Family <i>Asteraceae</i>			
	Aff. <i>Achyrocline</i> (Less.) DC.	2	9,3 (4,9)	1,1 (0,8)
	Family <i>Apiaceae</i>			
	<i>Azorella biloba</i> (Schltdl.) Wedd.	1	7,0	6,7
Rayo Rojo				
	Family <i>Rosaceae</i>			
	<i>Alchemilla pinnata</i> Ruiz & Pav.	2	3,0 (2,7)	3,3 (1,1)
	Family <i>Poaceae</i>			
	<i>Aciachne acicularis</i> Lægaard	5	1,2 (0,5)	0,7 (0,6)
	<i>Agrostis</i> sp.	3	3,0 (3,8)	0,6 (0,3)
	Family <i>Asteraceae</i>			
	Aff. <i>Achyrocline</i> (Less.) DC.	1	9,8	0,6
	<i>Perezia multiflora</i> (Bonpl.) Less.	5	3,2 (2,2)	1,2 (0,9)
	<i>Baccharis</i> aff. <i>caespitosa</i> (Bonpl.) Less.	2	2,1 (0,2)	0,3 (0,1)

mg kg⁻¹: mg Hg kg⁻¹ de material vegetal

5.3.2 pH y mercurio en los suelos, residuos y los sedimentos

Los suelos en las áreas de estudio fueron muy ácidos, con una media del pH que varió entre 4,5 a 4,6 en la zona de Virgen del Rosario y de 4,6 a 5,0 en Rayo Rojo (Tabla 5.2). El pH del suelo en las parcelas control en Virgen del Rosario fue significativamente más alto que en las demás muestras de suelo, mientras que los valores de pH de los suelos en los puntos control y la incineración fueron similares en Rayo Rojo.

La concentración media de Hg total en los suelos varió desde 15,5 mg Hg kg⁻¹ hasta 16,6 mg Hg kg⁻¹ y 0,5 mg Hg kg⁻¹ a 48,6 mg Hg kg⁻¹ en Virgen del Rosario y Rayo Rojo, respectivamente (Tabla 5.2). En general, el contenido de Hg en el suelo en Virgen del Rosario fue superior a los valores en Rayo Rojo. Sin embargo, una muestra (RR-E) en Rayo Rojo tuvo la concentración más elevada de Hg en el suelo, con 113 mg Hg kg⁻¹. El contenido total de Hg en los suelos no afectados (o suelos control) de las áreas de estudio, fue de 0,8 mg Hg kg⁻¹ para Virgen del Rosario y 0,6 mg Hg kg⁻¹ para Rayo Rojo. Los contenidos de Hg en todos los puntos de muestreo de las dos cooperativas mineras fueron superiores a las muestras control, excepto para el RR-D de la cooperativa minera Rayo Rojo (Tabla 5.2).

Tabla 5. 2.

Media (desviación estándar) de los valores de pH y contenido de Hg en suelos, residuos y sedimentos de las cooperativas mineras Virgen del Rosario y Rayo Rojo.

Áreas de muestreo	pH	Hg (mg kg ⁻¹)
Virgen del Rosario		
VR-A (n = 3)	4,5 (0,2)a	15,5 (9,8)b
VR-B (n = 3)	4,6 (0,4)a	16,2 (7,0)b
VR-C (n = 3)	4,5 (0,1)a	16,6 (5,9)b
Control Soil (n = 9)	5,3 (0,4)b	0,8 (0,1)a
Residuos (n = 11)	2,9 (0,6)	22,0 (28,7)
Sedimentos (n = 2)	5,3 (0,6)	1,7 (0,5)
Rayo Rojo		
RR-A (n = 3)	4,9 (0,3)a	11,5 (2,8)ab
RR-B (n = 3)	4,9 (0,1)a	6,2 (5,5)ab
RR-C (n = 3)	4,6 (0,2)a	2,4 (1,5)a
RR-D (n = 3)	5,0 (0,1)a	0,5 (0,2)a
RR-E (n = 3)	4,8 (0,1)a	48,6 (55,9)b
Suelo control (n = 9)	4,8 (0,2)a	0,6 (0,3)a
Residuos (n = 7)	7,6 (0,2)	6,1 (31)
Sedimentos (n = 4)	6,0 (0,6)	13,3 (10,4)

a, b: Letras diferentes indican diferencias significativas entre las medias después de la prueba de Tukey a $P < 0,05$

La media total de Hg de los residuos de Virgen del Rosario fue mayor (22,0 mg Hg kg⁻¹) a la de Rayo Rojo (6,1 mg Hg kg⁻¹) (Tabla 5.2). Los sedimentos presentaron bajas concentraciones de Hg, 1,7 mg Hg kg⁻¹ en Virgen del Rosario y 13,3 mg Hg kg⁻¹ en Rayo Rojo. No hubo diferencias significativas en el pH de los sedimentos relacionados con las dos cooperativas mineras (Tabla 5.2).

5.3.3 El mercurio en muestras de hojas y raíces

En las tres familias de plantas recolectadas en las áreas de estudio, la media de Hg contenido en las muestras de hojas y raíz de Virgen del Rosario fueron superiores a los del Rayo Rojo (Tabla 5.1). Los contenidos de mercurio en las hojas de las plantas de Virgen del Rosario fueron 4.2 mg Hg kg⁻¹ (*Rosaceae*), entre 5,5 y 10,4 mg Hg kg⁻¹ (*Poaceae*) y 9.3 mg Hg kg⁻¹ (*Asteraceae*), mientras que en Rayo Rojo, las variaciones fueron entre 1,2 y 3 mg Hg kg⁻¹ (*Poaceae*) y 2,1 a 9,8 mg Hg kg⁻¹ (*Asteraceae*) y 3 (*Poaceae*) mg Hg kg⁻¹. Los contenidos de Hg en las muestras de raíz de la cooperativa Virgen del Rosario tuvo una variación de 1,1 mg Hg kg⁻¹ (*Asteraceae*) a 11,2 mg Hg kg⁻¹ (*Poaceae*), mientras que en la cooperativa Rayo Rojo presentó una variación de 0,3 mg Hg kg⁻¹ (*Poaceae*) a 3,3 mg Hg kg⁻¹ (*Rosaceae*).

El cociente de concentración (CC) entre las tres familias botánicas siguen las tendencias dominantes: la hoja - *Poaceae* > *Asteraceae* > *Rosaceae*, y la raíz - *Poaceae* > *Rosaceae* > *Asteraceae* (Tabla 5.1). La mayoría de las muestras de hojas y raíz presentaron un CC < 1.0, disminuyendo con el aumento de contenido de Hg en el suelo (Fig. 5.3). A pesar de las 3 familias dominantes, se observaron valores de CC > 1.0 para

algunas muestras de hojas y raíz, observándose los 2 valores más altos de CC (3.0 y 3.5) en las muestras de hojas de *Asteraceae* (*Baccharis aff. caespitosa*) correspondientes de la cooperativa minera Rayo Rojo. En ninguna de las muestras de raíces de la familia *Asteraceae* se observaron $CC > 1.0$ (Fig. 5.3). De igual modo, no se observaron valores de $CC > 1.0$ en las plantas que crecían en suelos con concentraciones $> 20 \text{ mg Hg kg}^{-1}$.

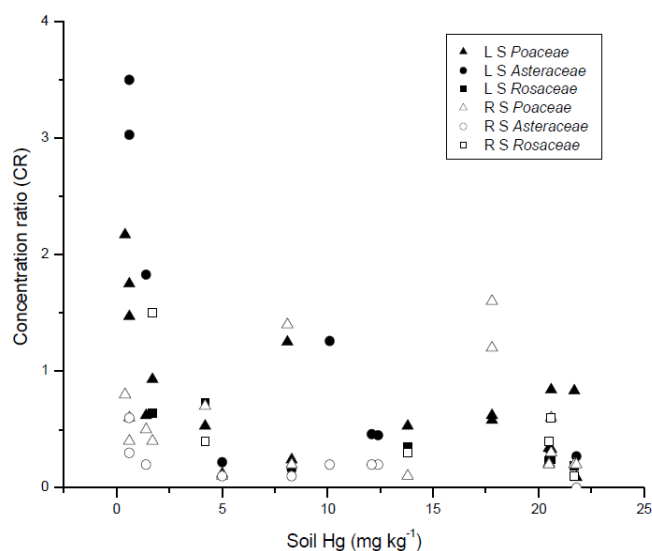


Fig. 5. 3. Coeficiente de concentración (CR) en hojas y raíces de las familias botánicas colectadas. LS – Hoja Hg/Suelo Hg; RS – Raíz Hg/Suelo Hg

5.4. DISCUSIÓN

5.4.1 Vegetación muestreada

Las muestras de plantas recogidas corresponden a plantas típicas del ecosistema de "puna", zona con una altura entre los 4.200 a 4.800 msnm (Weberbauer, 1945), y se utilizan para una variedad de propósitos, siendo el principal, el forrajero para camélidos y ovejas: *Calamagrostis spp.*, *Festuca spp.*, *Poa spp.* y *Stipa spp.*, (Becker et al, 1989;. Ruiz-Canales y Tapia-Núñez, 1987). Por el tipo de forraje que suelen consumir las llamas, sugiere que éstas pueden ser clasificadas como consumidoras a granel de forrajes de las regiones secas (Van Soest, 1982). Las llamas son aparentemente capaces de prosperar con este tipo de forraje, gracias a las adaptaciones fisiológicas que compensan las dietas más pobres de calidad (San Martín, 1991). Una de las especies altamente seleccionada por las alpacas adultas durante la estación seca, es *Alchemilla pinnata* (Bryant y Farfán, 1984). Algunas plantas, tales como *Baccharis spp.* (*Asteraceae*) se utilizan como leña en las áreas de estudio (Reynel, 1988). También se identificaron plantas medicinales como *Alchemilla pinnata*. Otras plantas medicinales reportadas en las áreas de estudio por Muñoz (2015) y el SERNAP (2016) incluyen las siguientes: *Senecio spinosus* y *Belloa sp.* (*Asteraceae*); *Paronychia andina subsp. boliviana* (*Caryophyllaceae*) y *Azorella diapensioides* (*Apiaceae*).

5.4.2 Mercurio en suelos

El contenido medio de mercurio en los suelos de las tres zonas de quema de la amalgama en Virgen del Rosario superó los niveles de referencia admisibles en los siguientes países o regiones: los Países Bajos - 0,3 mg Hg kg⁻¹; Andalucía (España), Francia y Reino Unido – 1 mg Hg kg⁻¹; Alemania - 2 mg Hg kg⁻¹; y Canadá – 6,6 mg Hg kg⁻¹ (Barth y L'Hermite, 1987; CCME, 2007; Junta de Andalucía, 1999; NMHPPE, 1994). El contenido de mercurio en estos suelos al menos es 60 veces y 5 veces mayor en comparación con el contenido de Hg en los suelos no afectados (o control) en Virgen del Rosario y Rayo Rojo, respectivamente. El alto contenido de mercurio en estos suelos pueden tener su origen en la deposición de vapor de Hg producto de la quema al aire libre de la amalgama que, según algunos estudios, puede llegar a una distancia de ~ 50 km desde la fuente de emisión (Maurice-Bourgoin, 2001); de hecho, en Brasil se encontraron concentraciones superiores a 4.000 mg Hg kg⁻¹ en los suelos cercanos de los lugares de quema de la amalgama para purificar el Au (Rodrigues y Maddock, 1997). Además, la concentración de mercurio del suelo anormalmente alta puede tener su origen en la "harina de mercurio", generado y vertido desde los molinos (Wotruba, 1998) (Foto 5.1 F). Otra fuente importante de mercurio es la contribución de las antiguas erupciones volcánicas en la zona (Roulet *et al.*, 1998; Carmouze *et al.*, 2000); según Roulet *et al.* (1998), las erupciones volcánicas fueron las responsables de los elevados contenidos de Hg en los suelos superficiales de la cuenca del Amazonas.

En la cooperativa minera Rayo Rojo, los contenidos de mercurio del suelo fueron inferiores a los encontrados en Virgen del Rosario, pero todavía se encuentran por encima de los niveles umbral de Hg en los países citados anteriormente (excepto para Canadá), en tres áreas de quema de amalgama. La baja concentración de Hg total del suelo encontrada bajo en RR-D podría deberse a la reciente utilización de este sitio como un área de quema y/o el resultado del almacenamiento de los residuos en bolsas (Foto 5.1 B). Por otro lado, el más alto contenido de mercurio de las zonas de estudio (113 mg Hg kg⁻¹ de suelo) se obtuvo en RR-E, siendo ésta el producto de una muestra compuesta recogida del patio de varias viviendas de cooperativistas mineros donde se "quema" la amalgama obtenida de la utilización (individual o en grupo) de los trapiches (mortero de piedra utilizado para la molienda de minerales antes de la colonización española) (Foto 5.1 E). El uso prolongado de éstas tolacas, explicaría la alta concentración de Hg total del suelo en RR-E.

En general, los suelos con contenidos de Hg superiores a los niveles de referencia pueden representar un peligro para la salud de las personas, el medio ambiente, incluyendo plantas y animales. Moreno-Jiménez *et al.* (2006) y García-Sánchez *et al.* (2009) indicaron que un suelo con concentraciones de Hg superiores a 5 mg kg⁻¹ se considera tóxico utilizando los criterios descritos por Kabata-Pendias y Pendias (1992). El suelo no afectado por la contaminación presenta concentraciones de Hg entre 0,01 a 0,03 mg Hg kg⁻¹ (Adriano, 2001; Senesil *et al.*, 1999). Por lo tanto, las concentraciones de mercurio en los suelos en las áreas de estudio puede considerarse anormalmente altos

de acuerdo con Whitehead *et al.* (1990), quien encontró contenidos de mercurio mayores a $1,0 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ de los suelos de Niue, Islas del Pacífico Sur.

Con los resultados obtenidos, las áreas de quema de amalgama, podrían considerarse puntos calientes de Hg, siendo fuentes importantes de este elemento que provocan el enriquecimiento de Hg en el suelo de las áreas de estudio, con concentraciones superiores a $1,0 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ de suelo. En Eslovenia, Gosar *et al.* (2006) observaron Hg en suelos cerca de una mina de Hg con concentraciones de hasta 47 mg Hg kg^{-1} . Sin embargo, un contenido de Hg extremadamente alto fue encontrado en los suelos cercanos a minas de mercurio España, donde se encontraron concentraciones de hasta $778 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ (García-Sánchez *et al.*, 2009). Del mismo modo, Fernández-Martínez *et al.* (2006) encontraron concentraciones de hasta $29.000 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ de suelo en áreas de contacto directo con las chimeneas en minas de mercurio abandonadas en Asturias (España).

Es necesario considerar que la erosión de los suelos ricos en Hg es una fuente potencial de contaminación de mercurio en la cuenca del Amazonas, (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2000; Ramírez y Terán, 2002), dicha erosión acelera la liberación de mercurio en los ecosistemas acuáticos y presenta una grave amenaza para el medio ambiente (Oliveira *et al.*, 2001; Maurice-Bourgoin *et al.*, 2003). Los contenidos de Hg determinados en los sedimento muestreados en este estudio (ver fig. 5.1 E), están en concordancia con los estudios anteriores, con respecto a la contribución de la minería aurífera artesanal y a pequeña escala a la acumulación de mercurio en la cuenca del Amazonas.

5.4.3 Mercurio en plantas

La mayoría de las muestras con CC menor a 1,0 indican que las plantas no son acumuladoras activas de Hg como se sugirió anteriormente por Siegel *et al.* (1987) y Gnamus *et al.* (2000). El CC bajo puede deberse al mecanismo de exclusión de mercurio en las plantas para evitar la absorción de este elemento o la capacidad de las plantas para convertir Hg iónico en Hg^0 volátiles o ambas (Siegel *et al.*, 1987). De igual modo, las zonas de muestreo de este estudio se encuentran a gran altitud (4.300-4.500 msnm) y de acuerdo con Siegel *et al.* (1987) valores altos de CC se suelen observar en plantas que crecen en zonas bajas en suelos con bajos contenidos de mercurio. Al igual que en el presente estudio, en plantas que crecían alrededor de antiguas minas de mercurio en España, donde la concentración de Hg del suelo es anormalmente alta, se observaron valores bajos de CC (García-Sánchez *et al.*, 2009; Moreno-Jiménez, 2006).

Sin embargo, la mayor parte de las plantas con $\text{CC} < 1,0$, mostraban un contenido en Hg superior a $0,1 \text{ mg Hg kg}^{-1}$, límite para la alimentación animal deseable establecido por el Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea (Directiva 2002/32/CE). Por lo tanto, muchas especies de plantas pertenecientes a la familia *Poaceae* y *Rosaceae* que componen la mayor parte de las dietas regulares de los camélidos podrían

suponer un riesgo para los propios camélidos así como para el ser humano. García-Sánchez *et al.* (2009) indicó que Kabata-Pendias y Pendias (1992) define la concentración de Hg crítica en las plantas (o el nivel por encima del cual es probable que resulten tóxicas) entre 1 a 3 mg Hg kg⁻¹. Las diversas especies y géneros de plantas que se recogieron en las áreas de estudio presentaron, al menos, una concentración media de 0,6 mg Hg kg⁻¹, por lo que los contenidos de Hg eran potencialmente tóxicos para todas las plantas. En otro estudio, Poschenrieder y Barceló (2003) indicó que 8 mg Hg kg⁻¹ representa la concentración tóxica crítica del 10% de las plantas, es decir que el 10% de las plantas podrían morir si superan esa concentración.

El Hg relativamente menor en las plantas recolectadas de Rayo Rojo frente a la Virgen del Rosario, podría atribuirse a los altos contenidos de Hg en los suelos del segundo sitio de estudio; esto es consistente con la literatura, que indica que los mayores contenidos de Hg se registraron en plantas que crecían cerca de las proximidades áreas de fundición con suelos con altos contenidos de Hg (García-Sánchez *et al.*, 2009). La absorción diferencial de mercurio entre las especies de plantas y sus raíces y las partes aéreas era también evidente. Todas las plantas en este estudio correspondieron a hierbas perennes, que pueden presentar una mayor acumulación de mercurio debido a su largo ciclo de vida (García-Sánchez *et al.*, 2009). Sin embargo, las diferencias entre las especies de plantas, podría ser debido a las características morfológicas. Por ejemplo, *Alchemilla pinnata* (*Rosaceae*) presenta hojas peludas y frondosas, generalmente decumbentes, esta planta es rastrera y estolonífera (Romoleroux, 2004). Por su parte, las especies de la familia *Asteraceae* tienen hojas herbáceas, carnosa, coriácea o membranosa, y son arbustos con tallos erectos (*Achyrocline*, *Perezia multiflora*), o plantas trepadoras formando alfombras (*Baccharis caespitosa*) (Mostacero *et al.*, 1995). Estas características podrían propiciar condiciones óptimas para la deposición de Hg, ya que una amplia área de la hoja puede tomar Hg de la deposición aérea a través de los estomas (Lindberg *et al.*, 1992). Por el contrario, las especies de plantas de la familia *Poaceae* en el estudio tienen características de las hojas que limitan la deposición de Hg. La morfología de las hojas es dominante laminar, estrechas y por lo general planas o enrolladas (*Agrostis sp.*, *Calamagrostis sp.*); además, algunas hojas son setáceas y aciculares (*Aciachne acicularis*) (Watson y Dallwitz, 1992).

En cuanto al contenido de Hg en las raíces y en las partes aéreas, se presentó diferencias entre las plantas estudiadas. En el caso de *Aff. Achyrocline spp.*, las concentraciones de Hg en la parte aérea fueron mayores (de 8 a 16 veces) que los valores encontrados en la raíz de la planta. También se observaron diferencias en la *Aff. Baccharis caespitosa*, *Perezia multiflora* y *Agrostis sp.* de Rayo Rojo; estas diferencias pueden atribuirse a una mayor deposición de Hg en la parte aérea de algunas especies de plantas (Greger *et al.*, 2005) o con una mejor adsorción o bien por la acumulación del aire (Bargagli, 1993). El transporte atmosférico de Hg es relevante para el estudio debido a su proximidad de la fuente antropogénica (Southworth *et al.*, 2004). Los niveles de Hg

observados en la raíz y en la parte aérea de las otras especies, fueron en su mayoría, similares.

Por otro lado, las plantas tienen mecanismos constitutivos (en la mayoría de los fenotipos) y de adaptación (presentes sólo en fenotipos resistentes) para la acumulación o la tolerancia a altos niveles de contaminantes en la rizosfera (Meharg, 1994). Los estudios han demostrado que las especies de *Poaceae*: *Agrostis tenuis* y *Chloris barbata*, han desarrollado poblaciones tolerantes a una elevada concentración de mercurio en áreas cercanas a sitios contaminados (Bradshaw, 1952; Lenka, Panda y Panda, 1992; Lenka et al, 1993.). Por otra parte, Patra, Lenka y Panda (1994) proporcionan evidencias de que las poblaciones tolerantes fueron fisiológicamente distintas de las poblaciones con intolerancia, dado que se observó una mayor actividad de las enzimas antioxidantes, así como por los niveles elevados de tiol no proteico. En este sentido, este estudio sobre acumulación de mercurio en las plantas nativas de esta zona, puede servir como modelo para estudiar el mecanismo de la acumulación de Hg y la tolerancia de las especies nativas andinas, en las zonas con niveles anormalmente altos de Hg en los suelos.

5.4.4 Posible acumulación de mercurio en las carnes de camélidos

La media de Hg en muestras de hojas de *Poaceae* en Virgen del Rosario y Rayo Rojo por lo menos son 80 veces y 10 veces más, respectivamente, en comparación con los 0,1 mg Hg kg⁻¹ para cualquier alimento animal (Directiva 2002/32/CE/CE). El alto contenido de Hg en plantas muestreadas en este estudio puede elevar el riesgo de Hg incorporación en la cadena alimentaria debido a que los camélidos son totalmente dependientes de la escasa vegetación incluyendo *Poaceae* y *Rosaceae* que crecen en estas áreas de gran altitud, y la carne de estos animales es principal fuente de alimento para la población que vive cerca a los sitios mineros auríferos de la zona. Con base en el promedio de consumo diario de materia seca de llama (1,6 kg) y alpaca (2,7 kg) (Genin, 1994; Rossi, 2004; San Martín, 1996; San Martín *et al*, 1988b, Turín y otros, 2001.) y suponiendo que el 60% de la dieta diaria de éstos camélidos es *Poaceae* con 10 mg Hg kg⁻¹, la alpaca y llama ingerirían aproximadamente 10 y 16 mg Hg día⁻¹, respectivamente. No se tiene conocimiento sobre el límite de tolerancia de absorción de Hg para los pequeños rumiantes, pero se estima que la absorción de Hg diaria por estos camélidos son mayores que la ingesta semanal provisional tolerante para los seres humanos fijado en 1,6 mg kg⁻¹ de peso establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1991). Así, el Hg anormalmente alto puede afectar a los camélidos del ANMIN-Apolobamba ya que la acumulación de altos contenidos de mercurio en su carne es posible, con el consecuente riesgo para la salud de las personas a través de la cadena trófica.

VI. CONCLUSIONES

Del desarrollo de la tesis doctoral, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

El Área Protegida de Manejo Integrado Nacional (ANMIN) Apolobamba en Bolivia alberga una elevada cantidad de operaciones mineras auríferas (231) siendo los yacimientos secundarios o aluviales los más explotados en ésta última década; sin embargo, la explotación de yacimientos primarios o filonianos tuvieron una intensa actividad desde la época pre-colonial hasta la actualidad, constituyéndose en la actividad que mayor cantidad de mercurio (Hg) utiliza en el proceso de concentración de oro; de hecho, en la minería filoniana la proporción de oro obtenido y la cantidad de mercurio utilizado es 1:5 (cuando en la minería aluvial esta proporción es 1:0,4). A esto se suma la generación de altas cantidades de residuos con elevadas concentraciones de metales cuya disposición y almacenamiento, en la mayoría de los casos, no son adecuados. En este entendido, el ANMIN- Apolobamba, especialmente importante por su biodiversidad, llega a ser una de las áreas protegidas más afectadas en Bolivia, por la contaminación generada por la minería aurífera a pequeña escala.

Los resultados del estudio de metales pesados indican que son en su mayoría de origen geogénico o que podría ser parte de la re-emisión de vertidos antropogénicos pasados, debido a que no mostraron diferencias significativas entre los suelos superficiales y de profundidad y con la proximidad a las zonas mineras (zonas cercanas a las operaciones de concentración de oro), sin embargo, se detectó un incremento de mercurio en el suelo superficial en estas zonas, lo que podrían indicar deposición directa de Hg en los alrededores de los sitios de concentración del oro que incluye la quema de la amalgama. El contenido total y las fracciones biodisponibles y solubles de As fueron elevados y mostraron valores más altos en las zonas mineras, probablemente relacionados con la proximidad a los sitios de procesamiento del mineral y a los residuos ricos en arsenopirita.

Las concentraciones de cadmio (Cd) y zinc (Zn) biodisponibles se vieron afectadas por la presencia de materia orgánica y el contenido de arcilla en los suelos, mientras que el comportamiento del As, Hg y cobre (Cu) se asoció con los niveles de acidez del suelo. Por el contrario, la concentración de plomo (Pb) biodisponible estuvo directamente relacionada por su concentración total. En general, los metales solubles fueron altamente independientes, sin correlaciones significativas con ninguna de las

propiedades físicas y químicas del suelo, lo que sugiere que el comportamiento de los metales (y metaloides) solubles se ve afectado por una variedad de condiciones fisicoquímicas.

Los resultados de la especiación del As en las muestras de suelo indican un bajo riesgo medioambiental debido al predominio del As(V) que es menos tóxico, sin embargo, se debe considerar que el As(V) también induce toxicidad al inhibir la eficiencia enzimática en el suelo mediante la sustitución isomorfa con iones de fosfato estructuralmente similares en los compuestos biológicos. Además, la dinámica de la transformación de As(V) en As(III) una vez que el As entra en la cadena alimentaria, aún no se conoce por completo, por lo que, se abre un importante desafío de investigación para determinar el contenido de As en la vegetación nativa, por la posibilidad de transferencia a la cadena alimenticia a través de los camélidos (alpaca, llama) que se alimentan con este tipo de vegetación.

Se identificaron diferentes especies vegetales en las áreas de estudio que se utilizan para una variedad de propósitos, incluyendo la alimentación de los camélidos (p.e. el género *Poaceae*), como combustible (p.e. *Baccharis spp*) y medicamentos (p.e. *Alchemilla pinnata* y *Aciachne acicularis*). Al respecto, los resultados mostraron bajos coeficientes de concentración ($CC < 1,0$) para la mayoría de las plantas muestreadas para este estudio, hecho que confirma que la transferencia de Hg de los suelos a las plantas no es muy eficaz, por lo que la bioacumulación de Hg en las especies estudiadas es insignificante. Sin embargo, las plantas que se encuentran cerca a los sitios de quema de la amalgama ($CC > 0,1$), no deberían ser usadas como forraje para alimentar de los camélidos, ya que el alto contenido de Hg encontradas en las diferentes especies estudiadas, podría aumentar el riesgo de acumulación de Hg en la cadena alimentaria, debido a que los camélidos son totalmente dependientes de estas especies forrajeras y, a su vez, estos camélidos son los principales proveedores de carne para la población minera de la zona. Además, el riesgo para la salud de la población y los mineros aumenta, si se utilizan algunas especies estudiadas con fines medicinales (p.e. *Alchemilla pinnata*).

Asimismo, es importante señalar que la cobertura vegetal de las zonas mineras es un 15% menor respecto a las zonas alejadas de las operaciones mineras (consideradas en este estudio como zonas de control). Por otra parte, la erosión de los suelos con altos contenidos de Hg total de muchas fuentes puntuales, podría contribuir de manera significativa a la contaminación de la parte baja de la cuenca del Amazonas.

Por todo lo expuesto, y considerando que la extracción de oro ha sido y es una actividad muy importante en Bolivia y particularmente en el ANMIN - Apolobamba, por la alta generación de empleo directo e indirecto, y que el Hg es el elemento principal para la concentración del oro, es muy posible que no se pueda prohibir su uso. Por lo que, las soluciones apuntarían a promover la disminución de su utilización, así como su uso responsable. Esto podría lograrse a través de la implementación de tecnologías

alternativas más limpias y que mejoren el rendimiento de concentración del oro, de asesoramiento técnico permanente en todas las operaciones que constituyen el proceso de extracción de oro, de la aplicación de buenas prácticas ambientales, y la constante capacitación y concientización de la población local sobre los riesgos del Hg, el As y los metales pesados en el medio ambiente y la salud pública.

Referencias bibliográficas

- Adriano, D.C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*, (2ª ed.). Springer-Valag.
- Al-Abed, S., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D. (2007). Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. *Chemosphere*, 66,775-782.
- Al-Abed, S., Jegadeesan, G., Scheckel, K., Tolaymat, T. (2008) Speciation, characterization, and mobility of As, Se, and Hg in flue gas desulphurization residues. *Environ*, 42,1693-1698.
- Alzerreca, H. y Larm, R. (1988). *Evaluación de praderas nativas en el altiplano central y oeste del Departamento de Oruro* (pp. 3-11). Nacional en Praderas Nativas de Bolivia.
- Artaxo, P., Campos, R., Fernandes, E., Martins, J., Xião, Z., Lindqvist, O., *et al.* (2000) Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmos Environ*, 34,4085-4096
- Asociación Nacional de Mineros Medianos. (2000). *Memoria e Informe Anual 1999*. La Paz.
- Balladares, A. (1989). *Metalurgia del oro y la plata*. Universidad Mayor de San Andres.
- Bargagli, R. (1993). Plant leaves and lichens as biomonitors of natural or anthropogenic emissions of Mercury, in: Markert, B. (Eds.), *Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*, VCH Publishers Inc., New York.
- Barth, H., and L'Hermite, P. (Eds.). (1987). *Scientific Basis for Soil Protection in the European Community*. Commission of the European Communities. *Elsevier Applied Science*.
- Becker, B., Terrones - H., F.M., Tapia, M.E.(1989). *Los pastizales y producción forrajera en la Sierra de Cajamarca*. Proyecto Piloto de Ecosistemas Andinos.
- Betancourt, O.F. (1994). Protección de la salud de los mineros y de la población circundante. Seminario sobre amalgamación en la minería de oro. PMSC, Zaruma.
- Biobol (2 de marzo de 2021). *Areas Protegidas Nacionales*.
<https://www.biobol.org/index.php/areas-protegidas/ap-de-bolivia?start=11>
- Borggarrd, O. (1976). The use of EDTA in soil analysis. *Acta Agriculturae Scandinavica*. 26,114-150.
- Bradshaw, A.D. (1952). Populations of *Agrostis tenuis* resistant to lead and zinc poisoning. *Nature*, 169,1098
- Browman, D.L. (1990). High altitude camelid pastoralism of the Andes, in: Galaty, J.G. and Johnson D. (Eds.), *The world of pastoralism: herding systems in comparative perspective* (pp. 323-352). Guliford Press.

- Bundschuh, J., Armienta, M.A., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Birkle, P., Mukherjee, A.B. (2009). *Natural arsenic in groundwater of Latin America – Occurrence, health impact and remediation*. Netherlands Balkema.
- Buurman, P., Van Lagen, B., Veltorst, E.J. (1996). *Manual for Soil and Water Analysis*. Technical report. Backhuys.
- Calvo, R., Macias, F., Riveiro, A. (1992). *Aptitud agronómica de los suelos de la provincia de La Coruña*. (pp.88-100). La Coruña: Diputación Provincial de La Coruña.
- Campanini, O. (2020). El negocio del Mercurio en Bolivia. *Estudio sobre la Comercialización para la Minería Aurífera en Bolivia*. La Libre
- Campanini, O., Campos, V., Jiménez G. (2019). El Caso de la minería aluvial de oro en Bolivia. *La destrucción de nuestros ríos y bosques*. La Libre
- Campo, L. (2003). *Componentes Programa Araucaria, resultados cartográficos. Programa Araucaria*. (pp. 29-47). Informe Interno. La Paz.
- Carmouze, J.P., Boudou, A., Lucotte, M. (2000). *Le mercure en Amazonie: Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. (1^a ed. pp.92-93). l'Institut de recherche pour le développement (IRD).
- Carrillo, F. (2021). Situación actual del uso y consumo de mercurio en la minería aurífera de pequeña escala en Bolivia. *Periódico La Patria*. Perspectiva Minera.
- Catari, H., Fernández, R. (2003). *Caracterización espacial y propuesta de sistema de monitoreo del uso de la vegetación por camélidos en el ANMIN Apolobamba*. Servicio Nacional de Areas Protegidas (SERNAP)-PROGRAMA ARAUCARIA.. (pp.14-27, 31-67).
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (1999). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: arsenic*. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME, (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2005). *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Water Uses: Summary Table (updated October 2005)*. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), (2007). *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Summary Table (updated 7.0, September 2007)*. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Chapman, H.D. (1970). Cation exchange capacity. *Methods of Soil analysis* (pp.891-900). Madison: American Society of Agronomy Inc.
- Choong, T.S., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory, F.L., Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217, 139–166.
- Cobertera, E. (1993). *Edafología aplicada: Suelos, producción agraria, planificación territorial e impactos ambientales*. (p. 326). Madrid.
- Conesa, H.M., Faz, A., Amaldos, R. (2007). Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena – La Union Mining District (SE Spain). *Chemosphere*, 66,38-44.

- Contreras, M. (1994). Tecnología Moderna en Los Andes. *Minería e Ingeniería en Bolivia en el siglo XX. Vol 1*. Biblioteca Minera Boliviana.
- Corporación Minera de Bolivia. (1998). Global Mining Investment, Opportunities Symposium.
- Crock, J.G., Severson, R.C. (1980). Four reference soil and rock samples for measuring element availability in the western energy regions. U.S. *Geological Survey Circular*, 841,16.
- Do Valle, C., Santana, G., Windmüller, C. (2006). Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. *Chemosphere*. 65:1966-1975.
- Dobra, S. and Zagury, G.J. (2006). Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: influence of organic matter content. *Science Total Environ*, 364, 239–250.
- Duchaufour, Ph. (1970). *Précis de Pedologie* (p. 481). Masson and Cie
- European Parliament and the Council of the European Union. Directive 2002/32/EC of 7 May 2002 on Undesirable Substances in Animal Feed. EU Dir 2002/32/EC.
- EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU). (1996). Método 3050B: Digestión ácida de sedimentos, lodos y suelos, Revisión 2. Washington, DC.
- EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU). (1998). "Método 7473 (SW-846): Mercurio en sólidos y soluciones por descomposición térmica, amalgamación y espectrofotometría de absorción atómica", Revisión 0. Washington, DC.
- Espí, J.A. (Ed). (2001). *El libro de la minería del Oro en Iberoamérica*. CYTED. Madrid.
- Fan, J.X., Wang, Y.J., Liu, C., Wang, L.H., Yang, K., Zhou D.M., Li, W, Sparks D.L. (2014) Effect of iron oxide reductive dissolution on the transformation and immobilization of arsenic in soils. *New insights from X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy. J. Hazard. Mater*, 279,212-219.
- FAO-ISRIC-IUSS, (Food and Agriculture Organization, Information Soil Reference and Information Centre and International Union of Soil Sciences). (2006). World reference base for soil resources. *A framework for international classification, correlation and communications*, 103.
- FAO, (Food and Agriculture Organization). (2006). *Guidelines for Soil Description by Food and Agriculture Organization. (4ª ed.) Rome*.
- Faz, A., Zornoza, R., Muñoz, M.A., Acosta, J.A. (2014). Metals and metalloids in primary gold mining districts of Western Bolivia: anthropogenic and natural sources. *Environ Earth Sci*, 71, 5027-5036.
- Fernández-Martínez, R., Loredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, M.I. (2006). Physicochemical characterization and mercury speciation of particle-size soil fractions from an abandoned mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Environ. Pollut.* 142, 217-226.
- Fitzgerald, W., Mason, R., Bandal, G. (1991). Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. *Water Air and Soil Pollut*, 56, 745-767.

- Fitz, W.J. and Wenzel, W.W. (2002). Arsenic transformations in the soil–rhizosphere– plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *J. Biotechnol*, 99, 259–278.
- FOBOMADE (Foro Boliviano sobre Medio Ambiente y Desarrollo). (2009). *Análisis y posición respecto al Código Minero y el medio ambiente*. En: <http://boliviaminera.blogspot.com/2009/02/analisis-y-posicion-respecto-al-codigo.html>
- Fuentes Royo, J. (1991). *Reservas de Minerales en Bolivia*. La Paz.
- Fundación Jubileo. (2015). *Análisis del Sector y Normativa Minera en Bolivia*. La Paz, Bolivia.
- Genin, D., Villca, Z., and Abasto, P. (1994). Diet selection and utilization by llama and sheep in a high altitude-arid rangeland of Bolivia. *J. Rangel. Manage*. 47, 245-248.
- Giacomino, A., Malandrino, M., Abollino, O., Velayutham, M., Chinnathangavel, T., Mentasti, E. (2010). An approach for arsenic in a contaminated soil: speciation, fractionation, extraction and effluent descontamination. *Environ Pollut*, 158,416-423.
- Glowa, K.R., Arocena, J.M., Massicotte, H.B. (2004). Properties of soils influenced by ectomycorrhizal fungi in hybrid spruce [*Picea glauca engelmannii* (Moench.) Voss]. *Can. J. Soil Sci.* 84, 91–102.
- Gnamus, A., Byrne, A., and Horvat, M. (2000). Mercury in the Soil-Plant-Deer-Predator Food Chain of a Temperate Forest in Slovenia. *Environ. Sci. Technol*, 34,3337-3345.
- Gosar, M., Šajn, R., Biester, H. (2006). Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *Sci. Total Environ*, 369,150-162.
- Greger, M., Wang Y., and Neuschütz C. (2005). Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. *Environ Pollut*, 134,201-208.
- Hinojosa Carrasco, O. (2016). Concentración gravimétrica de menas auríferas. http://www.revistasbolivianas.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2078-55932016000100006&lng=es&nrm=iso. ISSN 2078-5593.
- Honorato, R. (2000). *Manual de Edafología*. (pp.143-178). Universidad Católica de Chile.
- Jordan, R. y Warhurst, A. (1992). *The Bolivian mining crisis*. Original Research Article Resources Policy (Vol 18), Issue 1 (pp. 9-20).
- Junta de Andalucía (1999). *Informe sobre los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación*, (1ª ed.). Consejería de Medio Ambiente de Junta de Andalucía.
- Kabas, S., Arocena, J.M., Acosta, J.A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Carmona, D.M. (2014). Syrian bean-caper (*Zygophyllum fabago* L.) improves organic matter and other properties of mine wastes deposits. *Int. J. Phytoremediat*. 16, 366–378.
- Kabata-Pendias, A., and Pendias H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants* (2ª ed.). CRC Press, Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. (3ª ed.). CRC Press.

- Krishnamurti, G.S.R., Cieslinski, G., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J. (1997). Kinetics of cadmium release from soil as influenced by organics acids: Implication in cadmium availability. *Journal of Environmental Quality*, 26,271-277.
- Komárek, M., Vanek, A., Ettler, V. (2013). Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review. *Environ Pollut*, 172,9-22.
- Kumpiene, J., Fitts, J.P., Mench, M. (2012). Arsenic fractionation in mine spoils 10 years after aided phytostabilization. *Environ Pollut*. 166,82–88.
- Lacerda, L.D., Marins, R.V. (1997). Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 58 (2-3), 223-229.
- Lacerda, L.D., Salomons, W. (1998). *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?*(p.146). Springer-Verlag.
- Lenka, M., Panda K.K., Panda, B.B. (1992). Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a cholaralkali plant, IV, Bioconcentration of mercury in situ aquatic and terrestrial plants at Ganjam, India. *Archives of Environ. Contam. and Toxicol*, 22,195-202.
- Lenka, M., Das, B.L., Panda, K.K., Panda, B.E. (1993). Mercury tolerance of *Chloris barbata* Sw. and *Cyperus rotundus* L, isolated from contaminated sites. *Biol. Plant*. 35, 443-446.
- Lin, C. y Pehkonen, S. (1997). Aqueous free radical chemistry of Mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. *Atmos*, 31(24), 4125-4137.
- Lindberg, S.E., Meyers, T.P., Taylor, G.E., Turner, R.R., Schroeder, W.H. (1992). Atmosphere-Surface Exchange of Mercury in a Forest: Results of Modeling and Gradient Approaches. *J. Geophys. Res.* 97(D2),2519–2528.
- Lindsay, W., Norwell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42,421-428.
- Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158 (5),1105-1118.
- Loayza, F. y Franco, I. (2000). Estudio Ambiental, Socio Cultural y Económico de la Minería y la Comunidad en Bolivia, Perú y Chile. El Caso Boliviano. *Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, División Minería e Industria - Banco Mundial*.
- Malm, O. (1998). Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 77,73-78.
- Malloy, J.M. (1970). *Bolivia: the Uncompleted Revolution*. University of Pittsburgh Press. Pittsburgh, PA.
- M.A.P.A. (1986). *Métodos oficiales de análisis. Volumen III*. Secretaría Técnica General, Madrid.
- Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Chincheros, J., Courau, P. (2000). Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci. Total Environ*, 260,73-86.

- Maurice-Bourgoin, L. (2001). El mercurio en la Amazonía Boliviana. En Maurice-Bourgoin L. (ed.), *Síntesis del conocimiento sobre la contaminación por mercurio en aguas, sedimentos y peces del río Beni y sus tributarios* (pp.17-38). IRD – Universidad Mayor de San Andrés.
- Maurice-Bourgoin, L., Quemerais, B., Moreira-Turcq, P., Seyler, P. (2003). Transport, distribution and speciation of mercury in the Amazon River at the confluence of black and white waters of the Negro and Solimoes Rivers. *Hydrol. Process*, 17, 1405-1417.
- Marschner, H. (2008). *Marschners Mineral Nutrition of Higher Plants* (2ª Ed.). Academic Press Amsterdam.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- MEDMIN. (2009). *Reinventariación de Actividades Mineras Auríferas en ANMIN - Apolobamba. Informe Final*. SERNAP (Servicio Nacional de Áreas Protegidas).
- Meharg, A. (1994). Integrated tolerance mechanisms – constitutive and adaptive plant responses to elevated metal concentrations in the environment. *Plant. Cell. Environ.* 17, 989-993.
- Miller, J.R. y Villarroel, L.F. (2011). Bolivia: Mining, River Contamination, and Human Health (pp. 421-441). *Encyclopedia of Environmental Health*.
- Minería Noticias, (2011). *Proyecto de nuevo código de minería – Bolivia*. http://www.bnamericas.com/news/mineria/Autoridades_preparan_proyecto_de_nuevo_codigo_de_mineria
- MMSD. (2002). *Minería, Minerales y Desarrollo Sustentable en América del Sur*. Centro de Investigación y Planificación del Medio Ambiente (CIPMA), Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo (IDRC), Iniciativa de Investigación sobre Políticas Mineras (IIPM).
- MDSMA, (Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente - Bolivia). (1996). *Proyecto Piloto Oruro: Documento Plan de Gestión Ambiental*. (p.66). Secretaría Nacional de Minería.
- Millán, R., Gamarra, R., Schmid, T., Sierra, M.J., Quejido, A., Sánchez, D.M., et al. (2006) Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Science of The Total Environment*, 368,79-87.
- MMA, (Ministerio de Medio Ambiente - España). (1996). *Indicadores ambientales: Una propuesta para España*. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental.
- Ministerio de Medio Ambiente y Agua (MMAyA), Ministerio de Minería y Metalurgia (MMM), Organización de Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), Grupo Interinstitucional de Trabajo Oro Responsable (GIT-OR), Fondo para el Medio Ambiente Mundial (FMAM). (2020). *Oportunidades globales para el desarrollo a largo plazo del sector de la minería de oro artesanal y de pequeña escala en el Estado Plurinacional de Bolivia – PlanetGOLD Bolivia*. Evento de lanzamiento de la Fase Preparatoria del Proyecto.
- Ministerio de Medio Ambiente y Agua (MMAyA), Viceministerio de Medio Ambiente, Biodiversidad, Cambios Climáticos y de Gestión y Desarrollo Forestal (VMABCCGDF). Programa Nacional de Contaminantes Orgánicos Persistentes

- (PRONACOPS), (2017). *Inventario Nacional de Fuentes de Emisiones de Mercurio en Bolivia*.
- Ministerio de Minería y Metalurgia (MMM), Viceministerio de Política Minera, Regulación y Fiscalización. (2019). *Dossier Estadísticas del Sector Minero Metalúrgico (1980 – 2018)*.
- Ministerio de Minería y Metalurgia (MMM), Viceministerio de Política Minera, Regulación y Fiscalización. (2020). *Anuario Estadístico Minero 2019*.
- Moreno-Jiménez, E., Gamarra, R., Carpena-Ruiz, R.O., Millán, R., Peñalosa, J.M., Esteban, E. (2006). Mercury bioaccumulation and phytotoxicity in two wild plant species of Almadén area. *Chemosphere*, 63,1969-1973.
- Mostacero, J., Mejía, F., Araujo, E. (1995). *Botánica*, (2ª ed.). Trujillo.
- Muñoz, M.A. (2009). *Caracterización de los recursos suelo y vegetación relacionados con la distribución de la Vicuña en Apolobamba (Bolivia): Calidad edáfica y biodiversidad*. [Tesis de Doctorado] (pp.22-43). Universidad Politécnica de Cartagena. Cartagena.
- Muñoz, M.A., Faz, A. (2009). Soil-plant conservation in the vicuna (*Vicugna vicugna*) habitat in Apolobamba, Bolivia: biodiversity in high altitude grasslands. In: Faz, A., Arocena, J.M., Mermut, A.R., Ortiz Silla, R., (Eds.). *Land Degradation and Rehabilitation-Dryland Ecosystems*, Catena Verlag *Advances in Geology* (pp.97-108).
- Muñoz, M.A., Faz A., Acosta, J.A. Martínez-Martínez, S., Zornoza R. (2015). Effect of South American grazing camelids on soil fertility and vegetation at the Bolivian Andean grasslands. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 207, 203–210
- NMHPPE (Netherlands Ministry of Housing). (1994). *Physical Planning and Environment*. Leidschendam, The Netherlands.
- Nriagu, JO., Pfeiffer, W., Malm, O., Souza, C., Mierle, G. (1992) Mercury pollution in Brazil. *Nature (London)*, 356-389.
- Nriagu, JO. (1994). Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. *Science of The Total Environment*, 149(3),167-181.
- Nriagu, JO., Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., Loepfert, R.H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environmen*, 9,3-60.
- Oliveira, S.M., Melfi, A.J., Fostier, A.H., Forti, M.C., Favaro, D.I., Boulet, R. (2001). Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water, Air and Soil Pollut*, 26, 321–337
- Oorts, K., Vanlauwe, B., Merckx, R. (2003). Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. *Agric. Ecosyst. and Environ*, 100, 161-171.
- Parker, J. y Bloom, N. (2005). Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *Science Total Environment*, 337,253-263.
- Patra J., Lenka, M. and B. Panda, B.B. (1994). Tolerance and co-tolerance of the grass *Chloris barbata* Sw. to mercury, cadmium and zinc. *New Phytol*, 128,165-171.

- Peech, M. (1970). Hydrogen-ion activity. In: Black, C.A.(Ed.). *Methods of Soil analysis*. (pp. 914-916). Madison: American Society of Agronomy
- Pfeiffer, W., Lacerda, L., Malm, O., Souza, C., Silveira, E., Bastos, W. (1989). Mercury concentrations in inland waters of gold-mining areas in Rondônia, Brazil. *Science of The Total Environment*, 87-88,233-240.
- PMAIM y MDSP. (2000). *Proyecto Medio Ambiente, Industria y Minería*. La Paz.
- Poschenrieder, C. and Barcelo, J. (2003). Estrés por Metales Pesados, in: Reigosa, M.J., Pedrol, N., Sánchez, A. (Eds.). *Ecofisiología Vegetal*. Paraninfo.
- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). (2017). *Mercurio global: oferta, comercio y demanda*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). (2019). *Informe del Taller para compartir conocimientos entre Bolivia, Colombia, Ecuador, México, Panamá y Perú sobre la implementación de las disposiciones sobre comercio del Convenio de Minamata*. La Paz.
- Ramírez, V. y Terán, N. (2002). *Inventariación de actividades mineras e impactos ecológicos y socioeconómicos en el Área Natural de Manejo Integrado Apolobamba*. Informe de trabajo de campo. Conservación Internacional/CEPF.
- Ramírez, V. (2003). *Descripción de las actividades mineras en la zona correspondiente al Distrito Mapiri dentro del ANMI Apolobamba*. [Informe no publicado]. CI/CEPF.
- Rapant, S., Dietzová, Z., Cicmanová, S. (2006). Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environ. Geol.* 51, 387–397.
- Ravel, B. (2013). *Athena-XAS data processing and manipulation users guide*. The Creative Commons Attribution – Share a like License. <http://bruceravel.github.io/demeter/> (accessed: 23.07.14).
- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere*, 55(3),319-331.
- Reichman, S.M. (2002). The responses of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc. *The Australian Minerals and Energy Environment Foundation*, 14,1-54.
- Reynel, C. (1988). *Plantas para leña en el sur-occidente de Puno*. Proyecto Arbolandino.
- Rivas, S. (1968). Geología de la Región Norte del Lago Titicaca. Ministerio de Minas. Geobol. La Paz. 88 pp.
- Rocha, O., Sáez, C. (2003). *Uso pastoril en humedales altoandinos* (p.195). Ministerio de Desarrollo Sostenible y Planificación.
- Rodrigues, S. and Maddock J.E.L. (1997). Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. *J. Geochem. Expl*, 58,231-240.
- Romoleroux, K. (2004). The genus *Lachemilla* (*Rosaceae*) in the northern Andes of South America. *Lyonia*, 7(1), 21-32.

- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Rhéault, I., Tran, S., De Freitas, Y.G., *et al.* (1998). Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River basin, Brazilian Amazon. *Science of the Total Environment*, 213,203-211.
- Roulet, M. y Lucotte, M. (1995). Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a dense tropical forest in French Guiana. *Water, Air Soil Pollut*, 80,1079-1088.
- Rossi, C.A. (2004). *Camélidos Sudamericanos*. Universidad Nacional de Lomas de Zamora.
- Ruiz-Canales, C. and Tapia-Núñez, M.E. (1987). *Producción y manejo de forrajes en los Andes del Perú*. Proyecto de Investigaciones de Sistemas Agropecuarios Andinos.
- San Martín, F., Bryant, F., Arbaiza, T., Huisa, T. (1988). Comparación y nutrición entre Camélidos Sudamericanos II. Consumo y Calidad Nutritiva de las dietas de llama, alpaca y ovino, in: Investigación sobre pastos y forrajes de Texas Tech. University en el Perú. Volumen IV. Instituto Nacional de Investigación y Promoción Agropecuaria.
- San Martín, F. (1991). Alimentación y nutrición de camélidos sudamericanos, in: Fernández Baca (Ed.), *Avances y perspectivas del conocimiento de los camélidos sudamericanos* (pp. 213–261). FAO.
- San Martín, F. (1996). Nutrición de camélidos sudamericanos y su relación con la reproducción. *Rev. Argentina de Produc. Anim*, 16(4),305-312.
- Schwab, A.P., Zhu, D.S., Banks, M.K. (2008). Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere*, 72(6),986-994.
- Senesil, G.S., Baldassare, G., Senesi, N., Radina, B. (1999). Trace elements inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2),343–377.
- SERNAP,(Servicio Nacional de Áreas Protegidas). (2006). *Plan de Manejo: Área Natural de Manejo Integrado Nacional Apolobamba* (p.437). Informe Interno.
- SERNAP (Servicio Nacional de Áreas Protegidas) (2006). *Plan de Manejo. Área Natural de Manejo Integrado Nacional Apolobamba* (pp.370). Informe Interno.
- SERNAP (Servicio Nacional de Áreas Protegidas) (2016). *Plan de Manejo del Área Natural de Manejo Integrado Nacional Apolobamba 2016 -2025* (pp.472).Ed. SERNAP.
- SERNAP (Servicio Nacional de Áreas Protegidas) (2020). *Plan de Acción Ambiental del Área Natural de Manejo Integrado Nacional Apolobamba* (pp.19). Ed. SERNAP.
- SERNAP (Servicio Nacional de Áreas Protegidas) (2020). *Vigésimo Segundo Reporte de Implementación del Programa de Monitoreo Integral del Área Natural de Manejo Integrado Nacional Apolobamba* (pp.84). Ed. SERNAP.
- Siegel, S.M., Siegel B.Z., Barghiani, C., Aratani, K., Penny, P., Penny, D. (1987). A contribution to the environmental biology of mercury accumulation in plants. *Water, Air, and Soil Pollut*, 33,65-72.
- Sierra, M.J., Millán, R., Esteban, E. (2008). Potential use of *Solanum melongena* in agricultural areas with high mercury background concentrations. *Food and Chemical Toxicology*, 46(6),2143-2149.

- Silveira, M., Alleoni, L., Guilherme, L. (2003). Biosolids and heavy metals in soil. *Scientia Agricola*, 60,793-806.
- Southworth, G.R., Lindberg, S.E., Zhang, H., and Anscombe, F.R. (2004). Fugitive mercury emissions from a chlor-alkali factory: sources and fluxes to the atmosphere. *Atmos Environ*, 38,597-611.
- StatSoft Inc. (2013). Statistica (data analysis software system), version 12. www.statsoft.com.
- Tuason, M.M.S. y Arocena, J.M. (2009). Root organic acid exudates and properties of rhizosphere soils of white spruce (*Picea glauca*) and subalpine fir (*Abies lasiocarpa*). *Can. J. Soil Sci.* 89,287–300.
- Terán-Mita, T.A., Faz, A., Salvador, F., Arocena, J.M., Acosta, J.A. (2013). High altitude artisanal small-scale gold mines are hot spots for Mercury in soils and plants. *Environ Pollut.* 173,103–109.
- Tichit, M. (1995). Diversidad de la actividad ganadera en las unidades de producción de Turco, in: Genin, D., Picht, H.J., Lizarazu, R., Rodriguez, T. (Eds.), *Waira Pampa, un sistema pastoril camélidos-ovinos del altiplano árido Boliviano*. ORSTOM-CONPAC-IBTA.
- Tichit, M. and Genin, D. (1997). Factors affecting herd structure in a mixed camelid-sheep pastoral system in the arid puna of Bolivia. *J. Arid Environ*, 36,167-180.
- Turín, C., Gamarra, J., Gutiérrez, G. (2001). *Influencia de la alimentación con pastos naturales y cultivados en Alpacas Tuis Huacaya de 6 y 18 meses de edad*. Universidad Nacional Agraria la Molina.
- Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (Stichting IUCN Nederlands Comité) UICN NL. (2020). *Informe "Abriendo La Caja Negra: Lo que revelan las Investigaciones Locales sobre el Comercio Mundial Formal e Informal de Mercurio"*.
- USDA - Soil Survey Staff. 2006. Keys to Soil Taxonomy, 10th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- USDA - Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy, 12th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- USDA (United States Department of Agriculture). Natural Resources Conservation Service. National Soil Survey Handbook, title 430-VI. 2005 (January/24/2009) Available from: <http://soils.usda.gov/technical/handbook/> accessed.
- U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. National soil survey handbook, title 430-VI. http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2_054242 (accedido 21/01/2021).
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). (1999). *Method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges and soils*. Rev. 2, December 1996. SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf> >).
- U. S. EPA. (Environmental Protection Agency). (2000). Method 7473 - Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Rev. 0, January 1998. SW-846: test methods for evaluating

solid waste, physical/chemical methods, Update IVA. Washington, DC, U.S.A.: US Government Printing Office (GPO).

- Van Straaten, P. (2000). Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *Sci. Total Environ*, 259,105-113.
- Van Soest, P.J. (1982). *Nutritional ecology of the ruminant*. Cornell University Press.
- Vega, F., Covelo, E., Andrade, M., Marcet, P. (2004). Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Analytica Chimica Acta*, 524,141–150.
- Villegas, C., Sandoval, S., Zenteno, R., Salmón J. (2021). Mercurio en la Pequeña Minería Aurífera de Bolivia. *Un estudio sobre el mercado, las normativas y el uso del mercurio*.
- Wallschläger, D., Desai, M.V., Wilken, R.D. (1996). The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils. *Water, Air, Soil Pollut*, 90,507-520.
- Wang, D., Shi, X., Wei, S. (2003). Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Science of the Total Environment*, 304,209-214.
- Watson, L., and Dallwitz, M.J. (1992). *The grass genera of the world: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval; including synonyms, morphology, anatomy, physiology, phytochemistry, cytology, classification, pathogens, world and local distribution, and references*. Version: 23rd April 2010.
- Weberbauer, A. (1945). *El mundo vegetal de los Andes peruanos*. Ministerio de Agricultura.
- Whitehead, N.E., Barrie, J., Rankin, P. (1990). Anomalous Hg contents in soils of Niue Island, South Pacific. *Geochem. J.*, 24,371-378.
- WHO. (1991). *Inorganic Mercury, Environmental Health Criteria* (vol. 118). World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Wildlife Conservation Society (WCS). (2020). Actividad Minera Aurífera en el Corredor de Conservación Madidi- Cotapata - Apolobamba-Pilón Lajas.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M. (2010). The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environ Pollut*, 158,1169-1181.
- Wotruba, H., Hentschel, T., Livan, K., Hruschka, F., Priester, M. (1998). Environmental Management in Small-Scale Mining. (pp.215-237). *La Paz: Swiss Agency for Development and Cooperation*.
- Zenteno, R. (2020). *Perspectivas de Prospección y Exploración en las Cooperativas Mineras Auríferas*. Grupo Interinstitucional de Trabajo en Oro Responsable (GIT OR), Simposio del Oro 2020.