

**Análisis geoquímico de la distribución y especiación de mercurio y otros metales pesados en
la Ciénaga de Ayapel, Córdoba**

Sharon Dayana Olmos Castro

Maestría en Ciencias de la Tierra

Departamento de Física y Geociencias – Universidad del Norte



Universidad del Norte, Barranquilla

Noviembre de 2025

**Análisis geoquímico de la distribución y especiación de mercurio y otros metales pesados en
la Ciénaga de Ayapel, Córdoba**

Sharon Dayana Olmos Castro

Maestría en Ciencias de la Tierra

Departamento de Física y Geociencias – Universidad del Norte

Tesis

Magister en Ciencias de la Tierra

Director

Carlos Pinilla, Ph D.

Co-Director

Diego Escandón, M. Sc.

Departamento de Física y Geociencias

Universidad del Norte



Universidad del Norte, Barranquilla

Noviembre de 2025

Dedicatoria

A mi familia, por su amor incondicional, su apoyo constante y por enseñarme a creer en mí incluso en los momentos más difíciles. Este logro es tan mío como suyo.

Agradecimientos

A mi director, Carlos Pinilla y cotutor, Diego Escandón, por ser un fuerte apoyo académico y emocional. Agradezco su dedicación, su paciencia, su confianza y, sobre todo, sus consejos tanto para el estudio como para la vida profesional. Estaré eternamente agradecida.

A todo el grupo de investigación “Nanogroup” del Departamento de Física y Geociencias de la Universidad del Norte. Especialmente a Margarita Vecino. Por su colaboración y apoyo constante en los análisis realizados durante este proyecto.

A mis amigos más cercanos Yesmin, Saira y Santiago por estar siempre presentes y ser un apoyo emocional incondicional.

A mi familia, porque no existen palabras para describir cuán agradecida estoy de poder contar con su apoyo, sus consejos y su compañía desde los momentos más difíciles hasta los más felices. Les agradezco tanto por su esfuerzo constante por verme triunfar, por su confianza y palabras de aliento.

Resumen

Este estudio evaluó la movilidad, distribución, especiación y procesos de adsorción del mercurio (Hg) y otros metales pesados (Pb, Cd, Cr, As, Zn y Cu) en el Complejo Cenagoso de Ayapel (Córdoba, Colombia), integrando muestreos de agua superficial y sedimentos en dos periodos hidrológicos contrastantes en época seca (marzo de 2024) y época húmeda (octubre de 2024), análisis fisicoquímicos e instrumentales (ICP-MS, DRX y FT-IR), caracterización textural y modelación geoquímica mediante PHREEQC. Las concentraciones de metales en agua superficial se mantuvieron por debajo de los valores guía de la OMS; sin embargo, el Hg alcanzó el umbral de 0,001 mg/L en época seca en Escobillas, evidenciando una mayor disponibilidad bajo condiciones de estiaje. En época húmeda, Hg, Pb, Cr y Cu disminuyeron de forma marcada, incluso por debajo del límite de detección, asociado a procesos de dilución y mayor oxigenación. El sistema presentó pH ligeramente alcalino, con mayor CE, TDS y alcalinidad en época seca. En los sedimentos superficiales, el Hg superó los criterios de calidad del CCME en todos los puntos (especialmente en Casco y Escobillas), confirmando al sedimento como el principal reservorio del metal, mientras que el Pb permaneció mayoritariamente por debajo de sus umbrales. La mineralogía estuvo dominada por cuarzo y feldespatos, con presencia de goethita y otros óxidos de Fe, y el FT-IR evidenció arcillas y materia orgánica como sitios activos de sorción. La fracción fina (<63 μm) predominó en época seca, incrementando la capacidad de retención. La modelación geoquímica mostró que los metales se presentan mayoritariamente como complejos inorgánicos simples (carbonato, cloruro e hidróxido), con fracciones menores de iones libres, y que las fases de Hg permanecen subsaturadas, mientras que los óxidos y oxihidróxidos de Fe están sobresaturados, controlando la adsorción. Las isotermas teóricas de Langmuir y Freundlich indican una elevada afinidad inicial del Hg(II) por superficies de arcillas y óxidos de Fe y una capacidad de retención finita; la concentración ambiental de Hg disuelto ($\sim 1 \mu\text{g/L}$) se ubica en el tramo de mayor pendiente de las isotermas, sugiriendo que, en condiciones actuales, los sedimentos actúan como una barrera geoquímica eficiente, susceptible a remobilización ante cambios estacionales o perturbaciones físicas.

Palabras clave: Metales pesados, Mercurio, Especiación química, Modelación geoquímica, PHREEQC, Humedales tropicales, Adsorción en sedimentos, Complejo Cenagoso de Ayapel

Abstract

This study evaluated the mobility, distribution, speciation, and adsorption processes of mercury (Hg) and other heavy metals (Pb, Cd, Cr, As, Zn, and Cu) in the Ayapel Wetland Complex (Córdoba, Colombia), integrating surface water and sediment sampling during two contrasting hydrological periods in the dry season (March 2024) and the wet season (October 2024), physicochemical and instrumental analyses (ICP-MS, XRD, and FT-IR), textural characterization, and geochemical modeling using PHREEQC. Metal concentrations in surface water remained below WHO guideline values; however, Hg reached the threshold of 0.001 mg/L during the dry season at Escobillas, indicating greater availability under low-flow conditions. During the wet season, Hg, Pb, Cr, and Cu showed a marked decrease, in some cases falling below the detection limit, associated with dilution processes and increased oxygenation. The system exhibited a slightly alkaline pH, with higher electrical conductivity, total dissolved solids, and alkalinity during the dry season. In surface sediments, Hg exceeded CCME sediment quality criteria at all sampling sites, especially at Casco and Escobillas, confirming sediments as the main reservoir of the metal, while Pb remained mostly below its threshold values. Mineralogy was dominated by quartz and feldspars, with the presence of goethite and other iron oxides, and FT-IR analysis revealed clays and organic matter as active sorption sites. The fine fraction (<63 μm) predominated during the dry season, increasing retention capacity. Geochemical modeling showed that metals occur mainly as simple inorganic complexes (carbonate, chloride, and hydroxide), with smaller fractions of free ions, and that Hg-bearing phases remain undersaturated, while iron oxides and oxyhydroxides are oversaturated, controlling adsorption. Theoretical Langmuir and Freundlich isotherms indicate a high initial affinity of Hg(II) for clay and iron oxide surfaces and a finite retention capacity; the environmental concentration of dissolved Hg ($\sim 1 \mu\text{g/L}$) lies within the steepest portion of the isotherms, suggesting that under current conditions sediments act as an efficient geochemical barrier, susceptible to remobilization under seasonal changes or physical disturbances.

Keywords: Heavy metals, Mercury, Chemical speciation, Geochemical modeling, PHREEQC, Tropical wetlands, Sediment adsorption, Ayapel Wetland Complex

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo general	8
2.2 Objetivos específicos	8
3. METODOLOGÍA	9
3.1 Trabajo de campo	9
3.1.1 Área de estudio	10
3.1.2 Diseño de muestreo	11
3.1.3 Mediciones fisicoquímicas in-situ	14
3.1.4 Preservación de muestras	14
3.2 Fase experimental	15
3.2.1 Análisis químico del agua superficial	15
3.2.2 Análisis fisicoquímico del sedimento	17
3.3 Modelación geoquímica	19
3.3.1 Especiación en agua superficial	19
3.3.2 Curva de adsorción de Hg en sedimentos	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 Resultados experimentales	21
4.1.1 Caracterización de los parámetros fisicoquímicos del agua superficial	21
4.1.2 Concentraciones de metales pesados y otros iones en el agua superficial	29
4.1.3 Concentraciones de metales pesados (Hg y Pb) en sedimentos	32
4.1.4 Identificación de fases minerales en sedimentos (DRX)	33
4.1.5 Enlaces químicos identificados en sedimentos (FT-IR)	37
4.1.6 Distribución de tamaños de grano del sedimento	38
4.2 Resultados de modelación geoquímica	42
4.2.1 Especiación en agua superficial: caso Ciénaga Escobillas	42
4.2.2 Isotermas teóricas de adsorción de Hg(II) en la interfase agua-sedimento	56
5. CONCLUSIONES	63
6. REFERENCIAS	65

Lista de Tablas

Tabla 1. Posiciones geográficas de los puntos de muestreo.....	13
Tabla 2. Estadísticos descriptivos de parámetros fisicoquímicos del agua en el CCA en épocas seca y húmeda (2024).	22
Tabla 3. Concentraciones de metales pesados (mg/L) en agua superficial del CCA, determinados por ICP-MS. Codificación: verde = no supera el valor guía WHO; amarillo = en el límite WHO. Valores guía (WHO, 2017): Hg = 0.001 mg/L, Cd = 0.003 mg/L, Cr = 0.05 mg/L, Pb = 0.01 mg/L, As = 0.01 mg/L. Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de laboratorio.....	30
Tabla 4. Concentraciones promedio de iones (mg/L) en agua superficial del CCA durante la época húmeda, determinados por espectrofotometría UV-Visible. Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de laboratorio.	31
Tabla 5. Concentraciones de Hg y Pb (mg/kg) en sedimentos del CCA durante épocas seca y húmeda, determinados por ICP-MS. Codificación: rojo = supera límite CCME; verde = dentro del límite CCME; NA = no analizado. Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de laboratorio y norma (CCME, 2025).	33
Tabla 6. Porcentaje de fases minerales identificadas en sedimentos del CCA durante la época seca.	34
Tabla 7. Porcentaje de fases minerales identificadas en sedimentos del CCA durante la época húmeda.....	36
Tabla 8. Parámetros estadísticos granulométricos de los sedimentos superficiales en época seca (S) y húmeda (H). LG: limo grueso; LMG: limo muy grueso; LM: limo medio; AL: arena limosa; AMF: arena muy fina.	41
Tabla 9. Composición química de las soluciones de entrada utilizadas en la modelación geoquímica.....	43
Tabla 10. Resumen de parámetros calculados por PHREEQC para las soluciones modeladas en época seca y húmeda.	44

Lista de Figuras

Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio.	2
Figura 2. Esquema metodológico.	9
Figura 3. Localización del Complejo Cenagoso de Ayapel.	11
Figura 4. Localización de puntos de muestreo.....	12
Figura 5. Muestreo de agua y sedimentos.....	14
Figura 6. Montaje experimental para la determinación de alcalinidad por titulación potenciométrica	17
Figura 7. Preparación de sedimentos para análisis granulométrico.....	18
Figura 8. Preparación de muestras y montaje instrumental para el análisis por difracción de rayos X (DRX).	19

Figura 9. Variación espacial de las variables fisicoquímicas del CCA: pH (a), ORP (b) y OD (c).	24
Figura 10. Variación espacial de las variables fisicoquímicas del CCA: CE (a), Salinidad (b) y TDS (c).....	26
Figura 11. Variación espacial de las variables fisicoquímicas del CCA: Temperatura (a) y Densidad (b).....	27
Figura 12. Distribución de la Alcalinidad en dos épocas contrastantes en el CCA.	28
Figura 13. Distribución porcentual de fases cristalinas en puntos de muestreo durante la época seca (Marzo 2024).	35
Figura 14. Distribución porcentual de fases cristalinas en puntos de muestreo durante la época húmeda (Octubre 2024).	36
Figura 15. Espectros FT-IR de los sedimentos superficiales en Ciénaga Paticos (P)..	38
Figura 16. Distribución granulométrica de los sedimentos superficiales en época seca (Marzo 2024)..	39
Figura 17. Distribución granulométrica de los sedimentos superficiales en época húmeda (Octubre 2024)..	39
Figura 18. Especiación del sistema ácido–base (H^+ , OH^- y H_2O) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda.....	46
Figura 19. Especiación del carbono inorgánico disuelto (C(4)) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas para épocas seca y húmeda.	47
Figura 20. Especiación de S(6) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda.....	47
Figura 21. Especiación de hierro (Fe) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda.	48
Figura 22. Especiación de manganeso (Mn) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas en épocas seca y húmeda.....	49
Figura 23. Especiación de zinc (Zn) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda	50
Figura 24. Especiación de cobre (Cu) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas en épocas seca y húmeda.....	50
Figura 25. Especiación de plomo (Pb) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas para épocas seca y húmeda.....	51
Figura 26. Especiación de cromo en estado hexavalente (Cr(VI)) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda.....	52
Figura 27. Especiación de mercurio (Hg) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas para épocas seca y húmeda.....	52
Figura 28. Índices de saturación (SI) de las principales fases minerales sobresaturadas ($SI > 0$) (a) y la tendencia a la subsaturación de fases minerales relacionadas a Hg y Pb (b).	55
Figura 29. Isotermas teóricas de adsorción de Hg(II) en sedimentos del Complejo Cenagoso de Ayapel, construidas a partir de los modelos de Langmuir y Freundlich..	62

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados constituyen un grupo de elementos caracterizados por su elevada densidad atómica, principalmente mayor a 4 g/cm^3 , y su capacidad para formar compuestos estables en el ambiente (Langmuir, P., Vigneault, B. & Chaney, 2004). Aunque algunos metales pesados, como el zinc (Zn), el manganeso (Mn) y el hierro (Fe), cumplen funciones esenciales como micronutrientes para el metabolismo humano y de otros organismos vivos, cuando se encuentran en concentraciones altas pueden resultar tóxicos, al igual que otros metales pesados como el mercurio (Hg), el plomo (Pb) o el cadmio (Cd) que incluso en bajas concentraciones presentan una alta toxicidad (Saha & Paul, 2016). En general, todos los metales pesados representan un riesgo potencial para los organismos expuestos, ya que bajo determinadas condiciones ambientales pueden bioacumularse, transformarse en distintas especies químicas y alcanzar niveles tóxicos capaces de provocar daños ecológicos (Gümgüm et al., 1994).

Los metales pesados pueden incorporarse a los sistemas acuáticos desde una variedad de fuentes naturales y antropogénicas que determinan su presencia, movilidad y distribución. Entre las fuentes naturales se encuentran la meteorización de minerales, la lixiviación de suelos y rocas, la erosión y procesos geológicos, así como la deposición atmosférica de partículas transportadas desde zonas distantes (Liu et al., 2012; Pacyna et al., 2010; Saravanan et al., 2024). Sin embargo, existen diferentes actividades antropogénicas como los vertidos industriales, las emisiones atmosféricas derivadas de la combustión de combustibles fósiles, el uso de productos químicos agrícolas y las actividades mineras como la minería metalífera o la extracción artesanal de oro, las cuales son capaces de movilizar Hg hacia cuerpos de agua y sedimentos (Laoye et al., 2025; Pirrone et al., 2010). Asimismo, el plomo y otros metales pesados pueden ser liberados al ambiente por procesos industriales, descargas de aguas residuales, residuos urbanos y urbanos-industriales, uso de combustibles con plomo, procesos metalmecánicos, fabricación de baterías, y la disposición inadecuada de desechos que contienen metales (Navarro-Martínez et al., 2025). Estas fuentes externas aumentan la carga total de metales en el medio acuático, favoreciendo su acumulación, redistribución y eventual incorporación a la biota a través de procesos de sedimentación, absorción y transferencia trófica.

Una vez incorporados al sistema, los metales pesados participan en procesos físicos, químicos y biológicos que determinan su movilidad y destino en el ambiente, permitiendo su transferencia entre la atmósfera, los cuerpos de agua, los suelos y los organismos vivos a través de sus respectivos ciclos biogeoquímicos (Pavithra & Ramakrishnaiah, 2025). En el caso del mercurio, su dinámica ambiental es altamente compleja (ver Figura 1) debido a la coexistencia de diversas especies químicas con propiedades fisicoquímicas contrastantes. Esta involucra reacciones de oxidación-reducción, adsorción en partículas, complejación con materia orgánica disuelta y precipitación con sulfuro, lo que genera una variedad de especies químicas con distinta estabilidad y reactividad (Kocman et al., 2017). En la atmósfera, el mercurio se encuentra predominantemente en su forma elemental (Hg^0), la cual es altamente volátil y puede transportarse a grandes distancias antes de depositarse. Sin embargo, este puede oxidarse a mercurio inorgánico (Hg^{2+}), una forma más reactiva que se deposita fácilmente en ecosistemas terrestres y acuáticos (Drott et al., 2013; Liu et al., 2012; Pirrone et al., 2010).

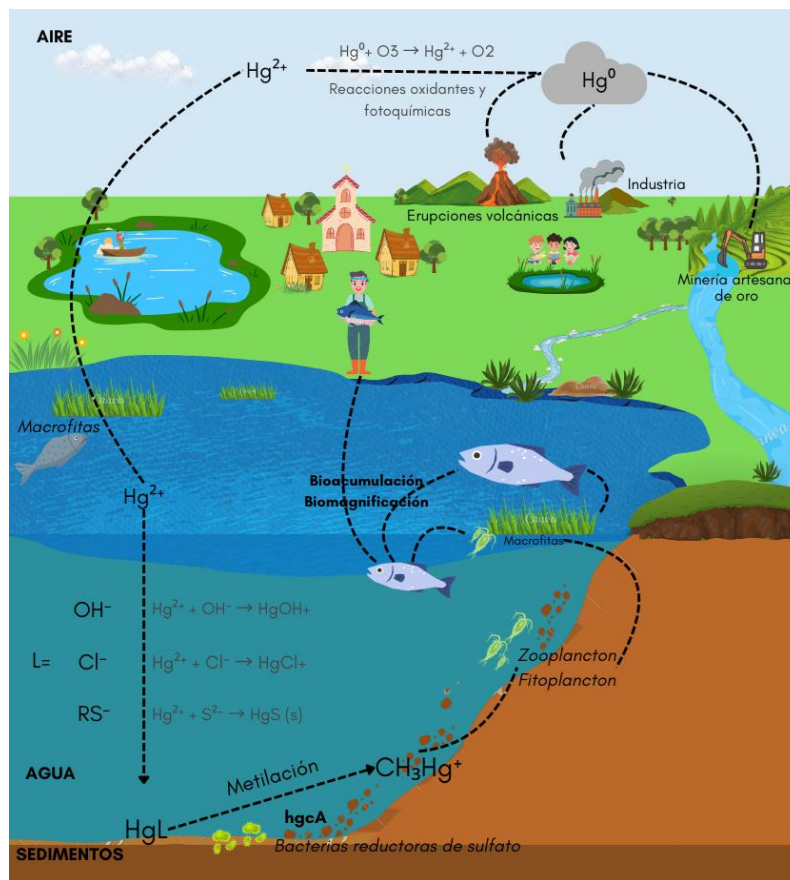
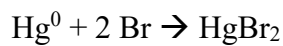
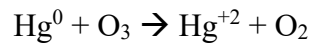


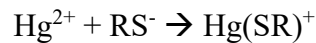
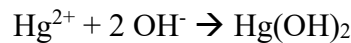
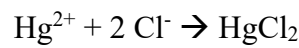
Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio. El esquema ilustra las principales fuentes y transformaciones del Hg: la forma elemental (Hg^0), emitida por procesos naturales y antropogénicos, se deposita en cuerpos de agua, donde se oxida a Hg^{2+} . En sedimentos anóxicos, bacterias reductoras de sulfato convierten Hg^{2+} en metilmercurio (CH_3Hg^+), compuesto altamente tóxico que se bioacumula y biomagnifica en la cadena trófica acuática. Fuente: Elaboración propia.

Tras su deposición, el comportamiento del Hg en ambientes acuáticos está dominado por factores como el pH, el potencial redox (Eh), la presencia de materia orgánica disuelta y la composición mineral de los sedimentos (Richard et al., 2016). En sistemas reductores, las condiciones favorecen la metilación microbiana, mientras que en ambientes más oxidados predominan procesos de desmetilación y la formación de complejos inorgánicos (Ravichandran, 2004). Esta oxidación puede ser inducida por oxidantes atmosféricos como el ozono (O₃), el bromo (Br) o radicales hidroxilo (•OH), siguiendo rutas generales como:



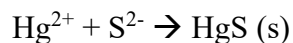
(Holmes et al., 2010; Kocman et al., 2017).

Una vez en la columna de agua, el Hg²⁺ puede formar una amplia variedad de complejos inorgánicos y orgánicos. Entre las reacciones más comunes se encuentran la complejación con cloruro, hidróxido, compuestos orgánicos sulfurados, o sulfuros libres:



(Haitzer et al., 2002; Liu et al., 2012).

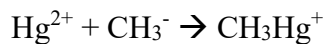
En ambientes anóxicos ricos en sulfuros, como los sedimentos de sistemas acuáticos tropicales, el Hg²⁺ también puede precipitar como sulfuro de mercurio, una fase relativamente estable y de baja solubilidad:



(Hsieh & Bugna, 2025). La formación de HgS suele disminuir la biodisponibilidad del mercurio, aunque perturbaciones fisicoquímicas del sedimento pueden reactivar parte de este reservorio.

Un proceso clave en ecosistemas acuáticos es la metilación microbiana, mediante la cual bacterias reductoras de sulfato y hierro transforman el Hg²⁺ en metilmercurio (CH₃Hg⁺), una forma altamente tóxica, móvil y con gran afinidad por los tejidos biológicos (Parks et al., 2013). Este proceso, regulado en parte por genes funcionales como *hgcA* y *hgcB*, ocurre principalmente en

zonas anóxicas de sedimentos, aunque también puede presentarse en la columna de agua bajo ciertas condiciones ambientales:



El metilmercurio generado puede incorporarse a organismos de bajo nivel trófico, como fitoplancton y zooplancton, y posteriormente transferirse y amplificarse a lo largo de la cadena alimentaria, alcanzando niveles elevados en peces y, eventualmente, en humanos que dependen de estos recursos (Pinedo Hernandez et al., 2016). Finalmente, el ciclo del Hg se completa mediante procesos de desmetilación y reducción, que pueden devolver Hg^0 a la columna de agua y permitir su volatilización hacia la atmósfera, cerrando así su ciclo biogeoquímico (Ravichandran, 2004).

- **El mercurio como contaminante prioritario en Ayapel**

Son precisamente estas características dinámicas lo que permite que este tipo de metales constituyan uno de los grupos de contaminantes más persistentes y peligrosos en ecosistemas acuáticos. El caso más emblemático ocurrió en la bahía de Minamata, Japón, donde la descarga continua de mercurio orgánico por parte de una planta industrial generó una catástrofe ambiental en la década de 1950, provocando graves alteraciones neurológicas y un elevado número de muertes en la población local (Ekino et al., 2007). Este evento impulsó la creación de normativas internacionales que regulan las concentraciones de metales pesados en agua y alimentos. Por ejemplo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece límites permisibles de concentración en agua potable de 0.001 mg/L para mercurio, 0.003 mg/L para cadmio, 0.05 mg/L para cromo, 0.01 mg/L para plomo y 0.01 mg/L para arsénico (World Health Organization, 2022). Sin embargo, en múltiples regiones del planeta se registran excedencias de estos valores, asociadas principalmente a la actividad minera, la quema de combustibles fósiles y la industria metalúrgica (Mancilla-Villa et al., 2011).

Colombia, por su parte, se ha convertido en un punto crítico de contaminación por mercurio debido al uso intensivo e indiscriminado de este metal en la minería artesanal y de pequeña escala de oro, particularmente en las cuencas de los ríos Cauca, San Jorge y Magdalena (Rúa et al., 2014). Diversos estudios han documentado concentraciones elevadas de mercurio en agua, sedimentos y peces, lo que representa una seria amenaza para la biodiversidad y para la salud de las comunidades locales que dependen de estos recursos (Mancera-Rodríguez & Álvarez-León, 2006).

Uno de los principales casos de contaminación se observa en el Complejo Cenagoso de Ayapel, el cual está ubicado en el departamento de Córdoba e integrada al sistema de humedales de La Mojana, considerada un ecosistema estratégico para la regulación hídrica y la subsistencia de poblaciones ribereñas (Gracia et al., 2010; Pedraza & Espinosa Ramírez, 2021; Rúa Cardona et al., 2013). Este sistema ha recibido históricamente descargas de mercurio provenientes de actividades mineras aguas arriba, especialmente del río Cauca, el Hg se transporta desde las fuentes de contaminación hasta el CCA arrastrado por el agua superficial, lo que ha generado acumulaciones significativas de este metal en sus sedimentos y biota (Marrugo-Negrete et al., 2010). Diferentes investigadores han reportado concentraciones alarmantes de mercurio en peces de consumo como la mojarra y el bocachico, con valores entre 0.1 y 0.5 mg/kg, superando en algunos casos los límites permisibles establecidos para consumo humano (Marrugo et al., 2007).

Asimismo, los sedimentos de la ciénaga actúan como reservorios de mercurio, registrando concentraciones de Hg total (THg) entre 0,04 y 1,27 $\mu\text{g/g}$, mientras que el metilmercurio (MeHg) puede representar hasta el 11 % del contenido total, lo que evidencia procesos activos de transformación biogeoquímica. Estas concentraciones son particularmente preocupantes, dado que el MeHg constituye la forma más tóxica y biodisponible del mercurio, con una alta capacidad de bioacumulación y biomagnificación. De hecho, en peces de la ciénaga, el MeHg puede llegar a constituir más del 85 % del Hg total, lo que incrementa significativamente el riesgo de exposición para las comunidades locales (Gutiérrez-Mosquera et al., 2021).

La dinámica hidrológica estacional de la región es un factor determinante en la movilidad y especiación del mercurio. Durante la temporada seca, los bajos niveles de agua, las condiciones reductoras ($E_h < -200 \text{ mV}$) y las temperaturas elevadas favorecen la actividad de bacterias metilantes, aumentando la producción de MeHg en los sedimentos. En contraste, durante la temporada de lluvias, el incremento en los caudales y la mayor conectividad hidrológica facilitan el transporte de Hg desde zonas mineras hacia los humedales, elevando las concentraciones tanto en agua como en sedimentos. Este patrón ha sido documentado tanto en el Complejo Cenagoso de Ayapel como en sistemas vecinos como el Complejo Cenagoso de Grande Achí (Gutiérrez-Mosquera et al., 2021; Marrugo-Negrete et al., 2010, 2018).

Además de los factores hidrológicos, las características fisicoquímicas del sistema modulan significativamente la movilidad y especiación del mercurio. La materia orgánica desempeña un

papel dual: promueve la metilación al proveer sustratos y compuestos quelantes para los microorganismos metiladores, pero también inmoviliza parcialmente el Hg mediante la formación de complejos estables que reducen su biodisponibilidad inmediata. En Ayapel, una fracción importante del Hg total se encuentra asociada a materia orgánica, mientras que en Grande Achí predomina en forma elemental, reflejando diferencias ambientales y de presión minera entre ambas zonas (Marrugo-Negrete et al., 2010; Muñoz Nieto, 2018).

En conjunto, la evidencia disponible muestra que el Complejo Cenagoso de Ayapel constituye un sistema vulnerable a la contaminación por mercurio, donde la interacción entre factores hidrológicos, climáticos y biogeoquímicos favorece tanto la movilización del Hg desde zonas mineras como su transformación a metilmercurio dentro del humedal (De la Ossa Cerra & Díaz Orjuela, 2024). La combinación de aportes externos continuos, procesos internos de metilación y una elevada capacidad de bioacumulación en peces convierte a este ecosistema en un punto crítico para la exposición humana y la afectación ecológica. Por ello, comprender con mayor precisión los mecanismos que controlan la distribución, movilidad y especiación del mercurio en este sistema resulta fundamental para evaluar los riesgos asociados y apoyar la toma de decisiones en materia de gestión y restauración ambiental.

En este sentido, la comprensión de la movilidad, distribución y especiación de metales pesados en sistemas acuáticos requiere la integración de métodos analíticos, experimentales y de modelación geoquímica que permitan entender y caracterizar los procesos que gobiernan su comportamiento ambiental. Tradicionalmente, la caracterización de metales disueltos e intersticiales se ha realizado mediante técnicas instrumentales como la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la espectrometría de absorción atómica (AAS) y la fluorescencia atómica (AFS), ampliamente empleadas para la detección del Hg, Pb y Cd en matrices ambientales a niveles traza (Suvarapu & Baek, 2017). Estas herramientas permiten cuantificar de manera precisa las concentraciones totales, pero no diferencian por sí mismas las distintas especies químicas, las cuales determinan la reactividad, biodisponibilidad y toxicidad del metal.

- **Enfoque analítico y de modelación**

Los modelos de equilibrio geoquímico han demostrado ser fundamentales para comprender y predecir el destino de contaminantes metálicos en aguas naturales. Programas como PHREEQC,

desarrollado por el United States Geological Survey (USGS), permiten simular reacciones de equilibrio químico mediante bases de datos termodinámicas que describen especies acuosas, fases minerales, superficies adsorbentes y reacciones redox (Parkhurst & Appelo, 2013). Por ejemplo, PHREEQC calcula la especiación química resolviendo el equilibrio de masas y cargas en función de condiciones ambientales como el pH, Eh, fuerza iónica y composición elemental. De este modo, permite determinar la distribución relativa de especies metálicas tales como Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , As(III) o As(V) en presencia de diferentes ligandos (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HS^- , entre otros). Este enfoque resulta esencial para predecir la movilidad y toxicidad de los metales, ya que su reactividad depende directamente de su forma química. Por ejemplo, en el caso del arsénico, PHREEQC permite evaluar el equilibrio entre especies como $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$, H_2AsO_4^- o HAsO_4^{2-} , cuya distribución depende estrechamente del pH y Eh, y determina su tendencia a adsorberse en óxidos de hierro o permanecer en solución (Dzombak & Morel, 1990; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Asimismo, uno de los aportes más importantes de la modelación geoquímica es la posibilidad de simular interacciones agua-sedimento, particularmente la adsorción de metales en minerales como goethita, hematita, ferrihidrita o arcillas, mediante modelos de superficie (surface complexation models, SCM). Programas como PHREEQC integran modelos como el DLM (Diffuse Layer Model) y el CD-MUSIC, que permiten describir la formación de complejos superficiales específicos entre metales y grupos funcionales de las superficies minerales. Este tipo de modelación ha sido ampliamente aplicado en estudios de arsénico, tal como lo describe Christensen (1984), donde se simula la adsorción y disolución de Cd^{2+} en un suelo arcilloso utilizando parámetros termodinámicos derivados de experimentos de laboratorio (Parkhurst & Appelo, 2013). Estos modelos permiten estimar la eficiencia de retención del metaloide por parte del sedimento, su desplazamiento por competencia con otros aniones, y su respuesta a cambios ambientales como acidificación o condiciones reductoras.

Además de la especiación y adsorción, PHREEQC permite simular procesos como la precipitación y disolución de minerales metálicos, lo cual es clave para evaluar la estabilidad de fases como cinabrio (HgS), anglesita (PbSO_4), otavita (CdCO_3) o escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La capacidad de predecir la saturación mineral es crucial para entender la inmovilización o liberación de metales bajo diferentes condiciones ambientales (e.g., redox, pH o presencia de sulfuro). En ambientes reductores, por ejemplo, el modelo permite simular la formación de sulfuros metálicos,

proceso que controla en gran medida la disponibilidad de metales como Hg^{2+} o Cd^{2+} (Morel et al., 2025).

Finalmente, la integración de técnicas analíticas avanzadas con herramientas de modelación geoquímica como PHREEQC permite no solo cuantificar los metales pesados presentes en los sistemas acuáticos, sino también interpretar los procesos fisicoquímicos que gobiernan su movilidad, transformación y retención en agua y sedimentos. Esta aproximación combinada proporciona un marco robusto para evaluar escenarios ambientales complejos, estimar el comportamiento de especies metálicas bajo distintas condiciones y mejorar la comprensión de los mecanismos que controlan su biodisponibilidad. A partir de estas capacidades, los modelos se convierten en una herramienta esencial para orientar la investigación aplicada y apoyar la toma de decisiones en gestión ambiental, lo que justifica su incorporación en el análisis del Complejo Cenagoso de Ayapel y conduce directamente a la definición de los objetivos del presente estudio.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar los procesos que controlan la movilidad y el destino del mercurio y otros metales pesados en el Complejo Cenagoso de Ayapel, considerando variaciones espaciales y estacionales, mediante de la caracterización fisicoquímica del agua, análisis de sedimentos y la modelación geoquímica.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones fisicoquímicas y las concentraciones de metales pesados en el agua de la ciénaga durante épocas de lluvia y sequía.
- Caracterizar la granulometría, mineralogía y contenido de metales pesados en los sedimentos.
- Modelar la especiación acuosa y las fases minerales en equilibrio mediante PHREEQC.
- Incorporar procesos de adsorción en el modelo geoquímico para interpretar los mecanismos de retención de metales en los sedimentos.

3. METODOLOGÍA

El presente capítulo describe de manera detallada los procedimientos utilizados para caracterizar la distribución y especiación de metales pesados en el Complejo Cenagoso de Ayapel (CCA) durante las temporadas seca y húmeda de 2024. La metodología integra tres componentes principales: (i) el trabajo de campo para la recolección y preservación de muestras de agua y sedimentos; (ii) la fase experimental de laboratorio, donde se aplicaron técnicas instrumentales y fisicoquímicas para determinar parámetros ambientales y concentraciones de metales; y (iii) la modelación geoquímica mediante PHREEQC, utilizada para simular procesos de especiación, complejación y adsorción en el sistema agua-sedimento (ver Figura 2). Esta estructura metodológica permite vincular de forma coherente las observaciones de campo, los análisis experimentales y la predicción de procesos geoquímicos mediante modelos termodinámicos, proporcionando una base sólida para la interpretación de los resultados.

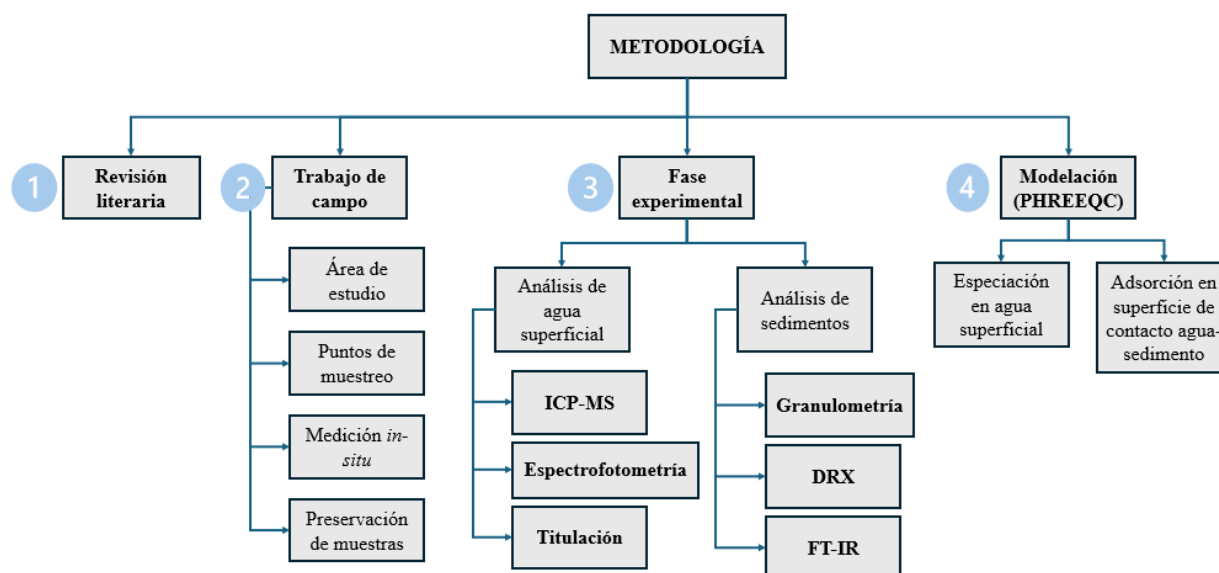


Figura 2. Esquema metodológico.

3.1 Trabajo de campo

El trabajo de campo constituyó la fase inicial y fundamental de este estudio, ya que permitió obtener muestras representativas de agua superficial y sedimentos de fondo en el CCA durante dos

periodos hidrológicos contrastantes: época seca (marzo de 2024) y época húmeda (octubre de 2024). Esta etapa incluyó la selección estratégica de puntos de muestreo, la medición in situ de parámetros fisicoquímicos y la adecuada preservación de las muestras, con el fin de garantizar su integridad para análisis posteriores y para la modelación geoquímica.

3.1.1 Área de estudio

El Complejo Cenagoso de Ayapel (CCA) se encuentra en el municipio de Ayapel, en el departamento de Córdoba, a 8° 2' Norte y 75° 5' Oeste (ver Figura 3). Durante la temporada de aguas altas, su superficie se extiende aproximadamente a 106.4 km². Esta ciénaga recibe aportes de agua del río San Jorge y de los caños Grande, Barro, Muñoz, entre otros, y ocasionalmente del río Cauca. Su principal conexión hidrológica con el río San Jorge es a través del caño Grande, que presenta flujos bidireccionales. La ciénaga está situada en una zona de bosque húmedo tropical, con una temporada de lluvias que va de abril a noviembre y una temporada seca de diciembre a marzo. La precipitación anual promedio varía entre 2000 y 2500 mm, y la temperatura ambiente supera los 25 °C durante la época seca (Gallo-Sánchez et al., 2009).

Este CCA es un sistema de lagunas afluentes que desembocan en el río San Jorge y forman parte de los regímenes hidrológicos del Cauca. Su vasta biodiversidad de fauna y flora convierte a sus cuencas en un territorio abundante en recursos no renovables (Duque Quintero et al., 2014). Este ecosistema es cuna de especies de aves migratorias y residentes. Además, ayuda a prevenir inundaciones en esta región del país gracias a su conexión hidrológica con los ríos Cauca y San Jorge (Puerta Quintana et al., 2016).

Además, el CCA se alimenta de cinco subcuencas que aportan agua mediante caños y quebradas, además de las crecientes esporádicas de los ríos Cauca y San Jorge. Cada una de estas subcuencas tiene características distintas: Caño Grande, de 5.6 km de longitud, conecta directamente con el río San Jorge desde el sector nordeste; la Subcuenca Barro, con unos 50 km de extensión, incluye tributarios como las quebradas Popales, El Combite y La Trejos, con relieve colinado en su cuenca; Quebradona, al sur, se conecta a través de la quebrada del mismo nombre, recogiendo agua de un área de 268.28 km² con actividades mineras y agrícolas; Muñoz, donde la ciénaga Playa Blanca recibe aguas del Caño Muñoz, afectada por residuos urbanos y actividades agrícolas; y Escobillas, con las quebradas del mismo nombre, afectadas por la extracción de oro, conectadas directamente con la ciénaga central (Herazo Areiza, 2024; Rúa et al., 2014).

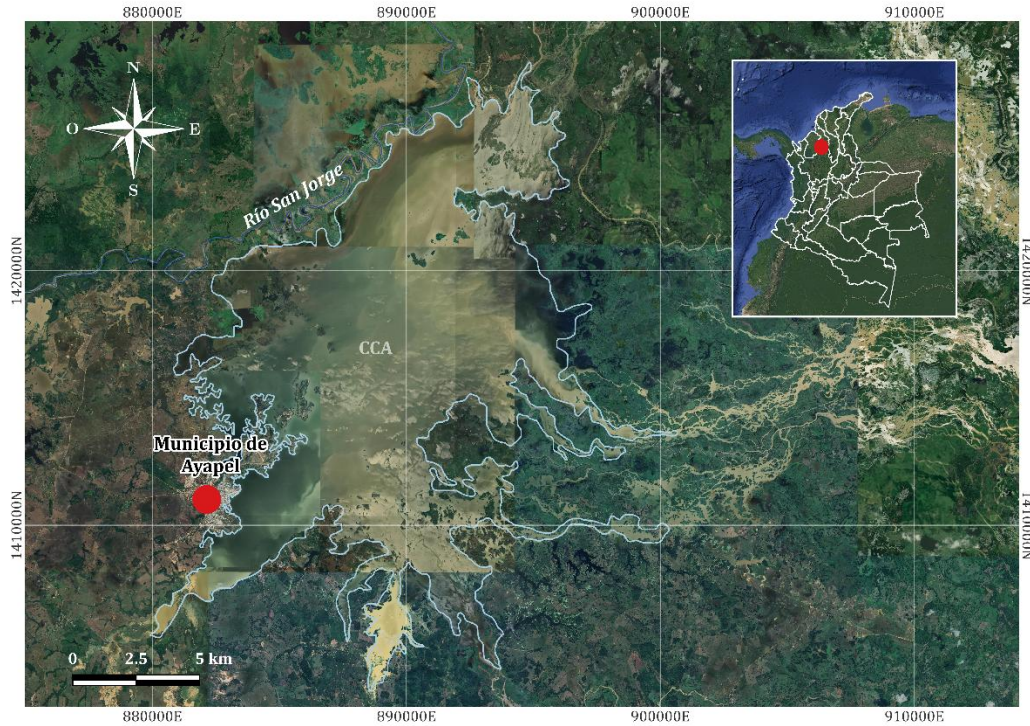


Figura 3. Localización del Complejo Cenagoso de Ayapel. Fuente: Elaboración propia.

3.1.2 Diseño de muestreo

La selección de puntos para muestreo de agua superficial y sedimentos de fondo se basó en criterios metodológicos fundamentados en la literatura sobre evaluación de contaminación en sistemas léntico-lóticos con alta dinámica hidráulica. Primeramente, se identificaron las principales zonas de entrada y salida de agua de la ciénaga, dado que estos sectores suelen concentrar flujos de transporte y mezcla de materiales disueltos y particulados (Wetzel, 2001). Asimismo, se priorizaron áreas próximas a posibles fuentes de contaminación, especialmente aquellas conectadas al sistema del río Cauca, reconocido por su influencia hidrosedimentológica sobre los humedales del bajo Cauca y San Jorge (Marrugo-Negrete et al., 2018). Por último, se incorporaron puntos representativos de zonas de tránsito, retención y descarga, con el fin de capturar la heterogeneidad espacial propia de los sistemas con intercambio entre ambientes lénticos (sectores de almacenamiento y baja renovación) y lóticos (caños y bocas con escorrentía activa), cuyo contraste determina la dinámica de dilución, sedimentación y remoción de metales pesados (Allan & Castillo, 2007). Aplicando estos criterios, se seleccionaron siete puntos

distribuidos a lo largo del CCA (ver Figura 4), permitiendo abarcar gradientes hidrológicos y zonas estratégicas para caracterizar el comportamiento geoquímico del sistema.

Los sectores más cercanos a las fuentes potenciales de contaminación corresponden a los afluentes vinculados al río Cauca, que constituyen la mayor parte de las entradas de agua al sistema; por tal motivo se incluyeron Boca Quebradona, Caño Barro y Playa Blanca. Para representar la descarga hacia el río San Jorge se incorporó Caño Viloría, el cual actúa como vía principal de salida. Con el fin de caracterizar condiciones de baja energía y mayor residencia hidráulica se seleccionaron Patiscos y Escobillas, considerados representativos de ambientes internos con circulación lenta o casi estática. Finalmente, se agregó el punto Casco, próximo al núcleo urbano de Ayapel, con el propósito de integrar la posible influencia antrópica local.

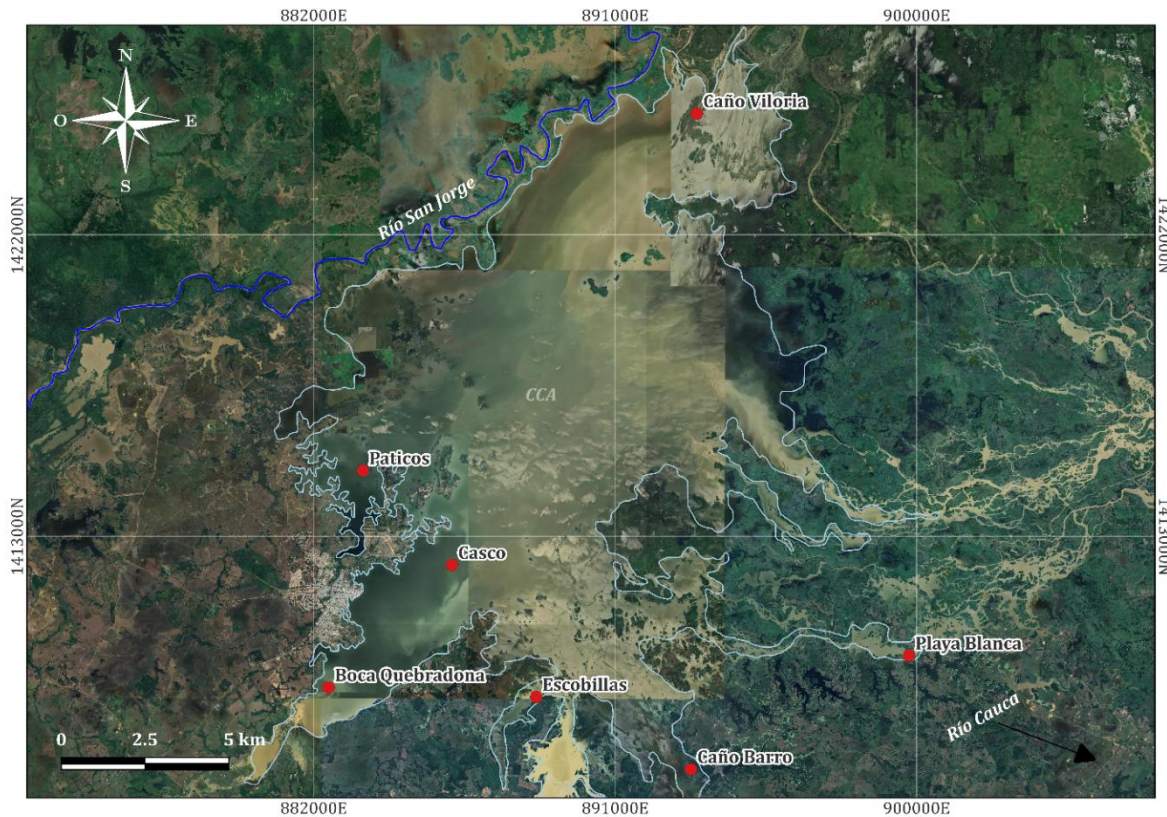


Figura 4. Localización de puntos de muestreo. Fuente: Elaboración propia.

Todos los sitios fueron georreferenciados en sistema WGS84 y se mantuvieron constantes entre campañas para asegurar comparabilidad temporal, las posiciones geográficas de cada uno de los puntos de muestreo se presentan en la Tabla 1. En cada punto se aplicó un procedimiento

uniforme de toma de muestras y de registro de información de campo, lo que garantiza la trazabilidad y la coherencia analítica del conjunto de datos.

Tabla 1. Posiciones geográficas de los puntos de muestreo.

<i>Punto</i>	<i>ID</i>	<i>Latitud</i>	<i>Longitud</i>
<i>Caño Viloría</i>	V	N08°26'37.1"	W075°02'42.3"
<i>Ciénaga Patícos</i>	P	N08°20'49.5"	W075°08'07.4"
<i>Casco</i>	C	N08°19'18.1"	W075°06'40.3"
<i>Boca Quebradona</i>	Q	N08°17'18.9"	W075°08'40.3"
<i>Playa Blanca</i>	PB	N08°17'51.2"	W074°59'14.2"
<i>Caño Barro</i>	B	N08°16'0.29"	W075°02'46.5"
<i>Ciénaga Escobillas</i>	E	N08°17'10.2"	W075°05'17.8"

Además, el trabajo de campo se apoyó en un conjunto de materiales y equipos adecuados para la adquisición de datos y la preservación de muestras. Se contó con botellas PET ámbar de 500 mL para muestras de agua y contenedores de 2 L para muestras de sedimentos, rotulación con cinta de enmascarar y marcadores, hieleras de 30 y 100 L con geles refrigerantes, guantes de seguridad, cuerda de cuatro metros para operación de draga, bitácoras y libreta de apuntes, balanza gramera, GPS para posicionamiento, botella Niskin para recolección de agua superficial, sonda multiparamétrica para registros in situ y draga Van Veen para sedimentos; se dispuso además de ácido nítrico para preservación de muestras de agua en campo.



Figura 5. Muestreo de agua y sedimentos. Fuente: Nanogroup.

3.1.3 Mediciones fisicoquímicas in-situ

En cada punto de muestreo se registraron pH, potencial óxido-reducción (ORP), oxígeno disuelto, conductividad eléctrica, temperatura, salinidad y sólidos disueltos totales mediante una sonda multiparamétrica portátil. Estos parámetros constituyen indicadores fundamentales de la calidad del agua y condicionan directamente la movilidad y especiación de metales pesados en ambientes acuáticos. Diversos estudios han demostrado que variaciones en pH, ORP y conductividad pueden modificar la solubilidad, complejación y forma química de metales como Hg, Pb y Cd, afectando su biodisponibilidad (Singh et al., 2011).

Previo a cada campaña se realizó la calibración de los sensores siguiendo los procedimientos del fabricante, así como la verificación del estado de los equipos de muestreo. Durante el trabajo de campo, cada medición quedó asociada a coordenadas GPS y a observaciones ambientales consignadas en la bitácora de campo, lo cual permite asegurar la trazabilidad y reproducibilidad de los datos. Este procedimiento es consistente con las guías internacionales de monitoreo ambiental que recomiendan la medición inmediata de parámetros fisicoquímicos por su alta sensibilidad temporal (WHO, 2017).

3.1.4 Preservación de muestras

La preservación de las muestras se realizó conforme al Instructivo de toma y preservación de muestras de agua superficial y sedimentos del IDEAM (2020). Este documento establece que las técnicas de preservación son de cumplimiento obligatorio, dado que retrasan los cambios químicos y biológicos posteriores a la recolección, y que las muestras deben mantenerse refrigeradas aun cuando hayan sido preservadas, con el fin de inhibir la actividad biológica y conservar la integridad de los analitos.

Para agua destinada a metales se emplearon recipientes adecuados y se preservó con ácido nítrico hasta alcanzar pH menor que 2, manteniendo cadena de frío a temperatura igual o inferior a 6 °C. En el caso de metales totales o disueltos, la guía resume que las muestras acidificadas pueden conservarse hasta seis meses, en tanto que mercurio requiere un volumen mínimo de 500 mL y un tiempo regulatorio de almacenamiento de 28 días bajo las mismas condiciones de temperatura. La filtración en campo se aplicó cuando fue necesario obtener la fracción disuelta antes de la acidificación.

La cantidad de ácido agregada se ajustó según la acidez requerida por la matriz, siguiendo la pauta operativa de adicionar entre 1,5 y 2 mL de ácido concentrado por litro de muestra y verificar el pH; cuando se sospechó alcalinidad elevada se incrementó la adición hasta lograr el valor objetivo. En casos en que el volumen de ácido pudiera superar el cinco por ciento del volumen de la muestra, se consignó la novedad en la cadena de custodia para las correcciones correspondientes en el laboratorio.

Para sedimentos, el instructivo indica mantener refrigeración durante el transporte y el almacenamiento temporal, utilizar recipientes adecuados y asegurar cantidades suficientes de muestra para los análisis previstos. En todos los casos se evitó la exposición directa al sol, se protegieron los envases de golpe y se documentó cualquier desviación del procedimiento, tal como lo exige el programa de aseguramiento y control de calidad. Finalmente, se preservó inmediatamente después del servido de cada muestra, se transportó en contenedores rígidos tipo nevera con refrigeración adecuada y se registró el control de temperatura al arribo al laboratorio. Estas acciones se integraron con la cadena de custodia y los formatos oficiales de campo para garantizar trazabilidad y comparabilidad entre campañas.

3.2 Fase experimental

Durante la fase experimental integró un conjunto de técnicas físico-químicas orientadas a caracterizar el agua superficial y los sedimentos de fondo con el fin de sustentar la interpretación geoquímica y la modelación posterior. Para ello se cuantificaron metales traza, aniones relevantes, propiedades ácido-base y parámetros estructurales y mineralógicos que influyen en la movilidad y especiación de los contaminantes en el CCA. La combinación de estas metodologías permitió obtener un panorama integral de las condiciones químicas y del comportamiento de los metales pesados tanto en el agua superficial como en el sedimento.

3.2.1 Análisis químico del agua superficial

El análisis del agua superficial se diseñó para obtener la información cuantitativa necesaria para la modelación de especiación y para comprender la influencia de las condiciones fisicoquímicas sobre la movilidad de los metales. Para ello se abordó, en primer lugar, la

determinación de metales traza; posteriormente, la cuantificación de aniones y especies reactivas que condicionan el equilibrio químico del sistema; y finalmente, la medición de la alcalinidad, parámetro esencial para el control del pH y de la química del carbono inorgánico en medios acuáticos.

Las concentraciones de cobre (Cu), cromo VI (Cr^{6+}), zinc (Zn), plomo (Pb) y mercurio (Hg) se cuantificaron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), técnica ampliamente utilizada por su sensibilidad y capacidad para detectar elementos a niveles traza. Durante el análisis, la muestra líquida se nebuliza para generar un aerosol que ingresa al plasma, donde ocurre la atomización e ionización de los analitos. Los iones producidos se transmiten al analizador de masas, generalmente un cuadrupolo, para su separación en función de la relación masa/carga y su posterior detección mediante un multiplicador de electrones (Cheung et al., 2015; Houk, 1986; Wilschefski & Baxter, 2019).

Complementariamente, las concentraciones de cianuro (CN^-), hierro (Fe^{3+}), manganeso (Mn^{2+}), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-), silicatos (SiO_2) y sulfatos (SO_4^{2-}) se determinaron mediante espectrofotometría UV-Visible. Cada analito se sometió a una reacción de coloración específica, y la absorbancia se midió a longitudes de onda características, siguiendo la ley de Beer-Lambert (García Martínez, 2012; Jiménez Salazar & Rivera Manrique, 2024). Las concentraciones finales se obtuvieron mediante curvas de calibración multirrango. Este conjunto de aniones permitió evaluar la disponibilidad de especies químicamente activas que influyen en la estabilidad de los metales traza.

Por último, la alcalinidad total del agua superficial se determinó mediante titulación ácido-base utilizando un titulador digital automatizado, empleando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.02 N como titulante (ver Figura 6). El equipo registró de manera continua el potencial del electrodo de pH, permitiendo identificar los puntos de inflexión asociados a la neutralización de especies bicarbonato y carbonato presentes en la muestra, conforme a los lineamientos estándar de análisis de aguas (WHO, 2017). La alcalinidad se expresó como miligramos por litro de carbonato de calcio (mg/L CaCO_3) y se utilizó posteriormente en los balances iónicos y en la construcción de las condiciones iniciales del modelo geoquímico en PHREEQC, dado que controla la capacidad amortiguadora del sistema y regula la formación o disolución de especies carbonatadas (Drever, 1988; Stumm & Morgan, 2013).

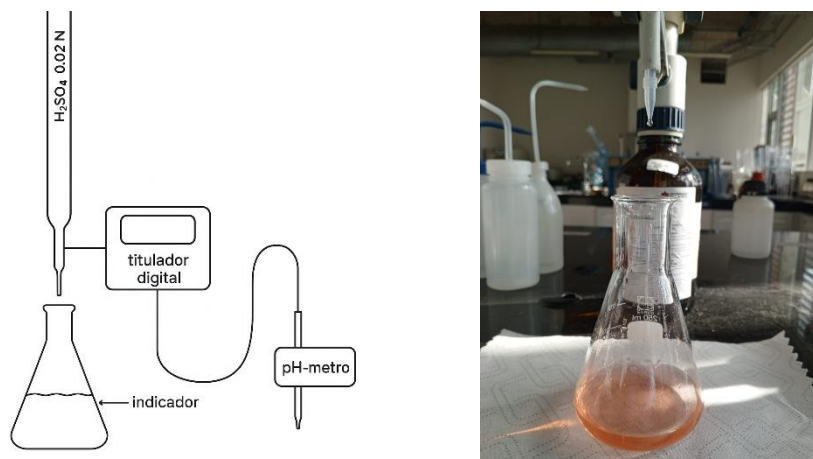


Figura 6. Montaje experimental para la determinación de alcalinidad por titulación potenciométrica. Fuente: Elaboración propia.

3.2.2 Análisis fisicoquímico del sedimento

El análisis de sedimentos tuvo como propósito definir la textura, composición mineralógica y características químicas que controlan los procesos de adsorción, retención y movilidad de los metales en la interfase agua-sedimento. La información obtenida permitió evaluar la capacidad del sedimento para actuar como sumidero o fuente secundaria de contaminantes, así como interpretar la distribución observada de los metales en la ciénaga.

La caracterización textural se realizó mediante granulometría por tamizado en seco. Las muestras de sedimento fueron secadas en horno a 110 °C durante 24 horas (ver Figura 7 (a)), siguiendo los procedimientos estándar para preparación de muestras destinadas a análisis granulométricos y mineralógicos (Botía Diaz, 2015; IDEAM, 2017; Soukup et al., 2015). En el caso de aquellas muestras con mayor proporción de fracciones finas (limos y arcillas), el tiempo de secado se extendió por 24 h adicionales con el fin de garantizar la eliminación completa de humedad y asegurar la homogeneidad del material previo al tamizado y demás análisis subsiguientes. Luego, las muestras de sedimentos fueron sometidas a una batería de tamices (ver Figura 7 (b, c)) con aberturas entre 2 mm y 0,075 mm siguiendo la escala de Wentworth (Wentworth, 1922).



Figura 7. Preparación de sedimentos para análisis granulométrico: (a) secado en horno a 110 °C, (b) tamizado en columna de mallas y (c) fraccionamiento resultante post-tamizado.

Posteriormente, cada fracción retenida se pesó individualmente para calcular los porcentajes acumulados y los parámetros estadísticos D_{50} , C_u y C_c según Folk & Ward (1957). Esta información permitió relacionar el contenido de fracciones finas con la capacidad de retención de iones metálicos, ya que limos y arcillas presentan mayor área superficial específica y capacidad de intercambio (Borgnino et al., 2012).

Por otro lado, la mineralogía se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) (ver Figura 8) utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover operado en geometría Theta/2Theta, con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ sobre un rango angular de 10° a 70° . Las muestras pulverizadas se sometieron a un haz de rayos X monocromático, y los difractogramas resultantes se compararon con patrones de referencia del Crystallography Open Database (COD). No obstante, con el fin de mejorar la sensibilidad en la detección e identificación de los minerales de arcilla, se elaboraron nuevas submuestras y se efectuó un segundo barrido difractométrico en el intervalo de 3° a 35° (2θ). Este rango se seleccionó porque las arcillas exhiben sus picos más representativos en ángulos bajos, lo cual se relaciona con su estructura laminar y los amplios espaciamientos interplanares que caracterizan a este tipo de minerales (Moore & Reynolds, 1998). Luego, para el procesamiento de los datos se utilizó Diffrac.EVA, el cual nos proporcionó las diferentes estructuras relacionadas a nuestros difractogramas y, finalmente, se les realizó el refinamiento de Rietveld utilizando el software TOPAS y siguiendo los lineamientos para los diferentes coeficientes y márgenes de error tal como lo menciona Toby (2006).

Por último, las mediciones durante el análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) se efectuaron en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 32 barridos para la muestra y 32 barridos de fondo. El procesamiento de los espectros

se realizó con el software OMNIC Spectra v.10.0, aplicando corrección de línea base y normalización. Las bandas principales observadas se asociaron a vibraciones de arcillas tipo kaolinita, filosilicatos, carbonatos relacionados a materia orgánica y agua absorbida. Esta caracterización permitió identificar los grupos funcionales superficiales involucrados en la adsorción de metales y complementar los resultados mineralógicos obtenidos por DRX y granulometría, estableciendo la relación entre la composición del sedimento y su capacidad de retención de metales en el CCA.



Figura 8. Preparación de muestras y montaje instrumental para el análisis por difracción de rayos X (DRX). Fuente: Elaborado por Rodríguez (2025).

3.3 Modelación geoquímica

La modelación geoquímica se realizó con el software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) con el fin de simular los procesos de especiación y adsorción de metales pesados en el sistema agua-sedimento de la Ciénaga de Ayapel. Este programa, desarrollado por el *U.S. Geological Survey (USGS)*, permite calcular la distribución de especies químicas en equilibrio, modelar reacciones de precipitación–disolución, intercambio iónico y adsorción superficial, y estimar la saturación de fases minerales en condiciones termodinámicas controladas. Los modelos se construyeron a partir de los resultados analíticos de laboratorio y de los parámetros fisicoquímicos medidos in situ, asegurando coherencia entre las concentraciones observadas y las simuladas. Para las simulaciones se utilizó la base de datos minteq.v4.dat, apropiada para sistemas acuosos naturales y modelación de metales traza.

3.3.1 Especiación en agua superficial

La simulación de la especiación iónica en el agua superficial tuvo como propósito identificar las formas químicas predominantes de los metales analizados (Cu, Cr, Zn, Pb y Hg) y su relación con las condiciones redox y de pH de la ciénaga. Los datos de entrada incluyeron las

concentraciones medidas de los iones principales, metales traza, alcalinidad, temperatura y potencial óxido-reducción (Eh). PHREEQC resolvió los equilibrios de asociación y disociación entre los metales y los ligandos presentes (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-), permitiendo estimar la fracción libre, complejada y potencialmente precipitable de cada metal. Los resultados se expresaron en términos de porcentajes de distribución de especies acuosas y del índice de saturación (SI) de minerales como calcita, dolomita, goethita, ferrihidrita y cinabrio, lo que permitió inferir tendencias de disolución o precipitación bajo las condiciones observadas. Esta simulación sirvió de base para establecer los escenarios iniciales de adsorción en sedimentos.

3.3.2 Curva de adsorción de Hg en sedimentos

La adsorción de mercurio en los sedimentos se modeló empleando los mecanismos de superficie disponibles en PHREEQC, siguiendo la metodología propuesta en el *Example 19* del manual del programa (Parkhurst & Appelo, 2013). Se construyó una curva de adsorción a partir de la variación de la concentración de Hg^{2+} en la solución en contacto con el sedimento, manteniendo constante la masa sólida y el volumen de agua, y calculando la distribución entre la fase disuelta y la adsorbida. Para ello se consideraron tres tipos de isothermas: lineal, Freundlich y Langmuir, ajustadas mediante regresión a los puntos calculados por el modelo. Las simulaciones incluyeron la incorporación de sitios de sorción específicos asociados a grupos funcionales de arcillas y óxidos de hierro, con parámetros de afinidad y capacidad de carga superficial derivados de valores reportados en la literatura (Dzombak & Morel, 1990). La comparación entre los modelos permitió determinar la capacidad de retención de mercurio bajo diferentes condiciones geoquímicas, identificando el régimen de adsorción predominante y la afinidad del metal por las fases sólidas del sedimento.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados experimentales correspondientes al agua superficial y a los sedimentos de fondo, los cuales permiten caracterizar el estado fisicoquímico actual del Complejo Cenagoso de Ayapel y establecer patrones espaciales y estacionales. Posteriormente, se exponen los resultados de la modelación geoquímica desarrollada en PHREEQC, orientada a evaluar la especiación de metales y los mecanismos de inmovilización en el sistema agua-sedimento.

4.1 Resultados experimentales

4.1.1 Caracterización de los parámetros fisicoquímicos del agua superficial

Primeramente, se presenta un resumen general de los valores promedio de los parámetros fisicoquímicos medidos en el CCA durante las épocas seca (marzo 2024) y húmeda (octubre 2024) (ver Tabla 2). Se observan variaciones significativas asociadas a la dinámica hidrológica estacional. El pH presentó valores ligeramente alcalinos en ambas épocas, con una disminución en época húmeda (7.62 - 7.38), lo que indica una tendencia hacia condiciones menos básicas durante el periodo de mayor aporte hídrico. El potencial óxido-reducción (ORP) se mantuvo positivo en todo el sistema (>200 mV), reflejando condiciones predominantemente óxicas, aunque con un leve incremento en época húmeda (+2.44 %), lo que sugiere mayor disponibilidad de oxidantes.

El oxígeno disuelto mostró un aumento marcado en época húmeda (3.79 - 5.79 mg/L), atribuible a la mezcla y renovación del agua por las lluvias y a la disminución de la temperatura. En contraste, la conductividad eléctrica (CE) y los sólidos disueltos totales (TDS) disminuyeron drásticamente (-60.24 % y -58.04 %, respectivamente), evidenciando un efecto de dilución por el incremento del caudal y la conectividad hidrológica. La salinidad siguió la misma tendencia, reduciéndose en más del 60 %, lo que confirma la influencia de aportes fluviales sobre la química del sistema. La temperatura del agua disminuyó ligeramente en época húmeda (-3.80 %), mientras que la densidad mostró un incremento (+10.28 %), aunque algunos valores en época seca fueron inferiores a lo esperado para agua, lo que podría deberse a errores instrumentales o condiciones particulares de la muestra.

Por otro lado, debido a inconvenientes con las muestras de época seca, no fue posible hacer las mediciones de alcalinidad de esta época; sin embargo, los valores de alcalinidad en la época

húmeda variaron entre 51.2 y 93 mg/l CaCO₃, con una media de 68.43 mg/l CaCO₃. Esta condición contribuye a mantener el pH en rangos ligeramente alcalinos y favorece la estabilidad de especies carbonatadas. Estos resultados reflejan que la época húmeda se caracteriza por condiciones más diluidas, mejor oxigenadas y con menor concentración de sales, mientras que la época seca presenta aguas más concentradas y ligeramente más alcalinas.

Tabla 2. Estadísticos descriptivos de parámetros fisicoquímicos del agua en el CCA en épocas seca y húmeda (2024).

Variable	Época seca (Media ± DE)	Época húmeda (Media ± DE)	Δ	% Cambio
pH	7.62 ± 0.24	7.38 ± 0.54	-0.24	-3.16
ORP (mV)	238.10 ± 23.0	243.90 ± 29.8	+5.80	+2.44
OD (ppm)	3.79 ± 0.57	5.79 ± 1.49	+2.00	+52.76
CE (μS/cm)	170.90 ± 56.6	68.00 ± 41.6	-103.00	-60.24
TDS (ppm)	81.14 ± 29.8	34.05 ± 21.1	-47.10	-58.04
Salinidad (PSU)	0.080 ± 0.03	0.029 ± 0.02	-0.051	-63.69
Temperatura (°C)	33.26 ± 1.96	32.00 ± 1.09	-1.26	-3.80
Densidad (g/cm ³)	0.911 ± 0.09	1.005 ± 0.01	+0.094	+10.28
Alcalinidad (mg/l CaCO ₃)	-	68.43 ± 15.6	-	-

Si bien, la información suministrada en la Tabla 2 permite identificar tendencias generales entre épocas, no muestra la heterogeneidad espacial del sistema. Dado que el Complejo Cenagoso de Ayapel presenta gradientes ambientales asociados a la conectividad con caños y zonas internas, se elaboraron mapas de calor para cada parámetro fisicoquímico, con el fin de visualizar la distribución espacial y resaltar los sectores con condiciones contrastantes durante las dos temporadas.

La Figura 9 presenta la distribución espacial del pH (a), potencial óxido-reducción (ORP) (b) y oxígeno disuelto (OD) (c) en la Ciénega de Ayapel durante las dos épocas de muestreo: seca (marzo de 2024) y húmeda (octubre de 2024). Los valores de pH se mantuvieron en rangos ligeramente alcalinos en ambas épocas, con variación espacial entre los puntos. Durante la época seca, se observan valores más altos en la zona norte y central (Caño Viloría, Casco y Patícos),

mientras que en la época húmeda se aprecia una disminución en sectores conectados a caños como Boca Quebradona y Escobillas, donde el pH alcanza los valores más bajos del sistema.

El ORP presentó valores entre 200 y 285 mV, con diferencias entre épocas. En la época seca, se registran valores intermedios en la mayor parte de la ciénaga y zonas más elevadas en el sector sur (Escobillas y Caño Barro). En la época húmeda, se observa un incremento generalizado, destacándose Playa Blanca y Caño Barro con los valores más altos. Mientras que el oxígeno disuelto (OD) mostró el cambio más marcado entre épocas. En la época seca, los valores son bajos en toda la ciénaga (alrededor de 3 mg/L), mientras que en la época húmeda se aprecia un aumento significativo, con valores superiores a 7 mg/L en puntos como Caño Viloría y Paticos.

En este contexto, los valores de pH ligeramente alcalinos (7.38–7.62) son característicos de humedales tropicales con alta alcalinidad y presencia de carbonatos, lo que coincide con lo reportado por Marrugo-Negrete et al. (2010) en el complejo cenagoso de Ayapel. Estas condiciones favorecen la formación de complejos carbonatados y reducen la solubilidad de metales como Pb y Cr, disminuyendo su movilidad (Stumm & Morgan, 2013). El incremento del oxígeno disuelto en época húmeda (hasta 7 mg/L) y el aumento del ORP reflejan una mayor renovación hídrica y mezcla, lo que limita procesos reductores y la liberación de metales desde los sedimentos, comportamiento similar al observado por Gutiérrez-Mosquera et al. (2021) en humedales conectados al río Cauca. Por el contrario, la disminución de la conductividad y TDS en época húmeda confirma el efecto de dilución por aportes pluviales, tendencia ampliamente documentada en sistemas lénticos tropicales (Singh et al., 2011). Estos patrones indican que la dinámica hidrológica estacional controla la disponibilidad de oxígeno y el estado redox, factores clave para la especiación y movilidad de metales pesados en el CCA.

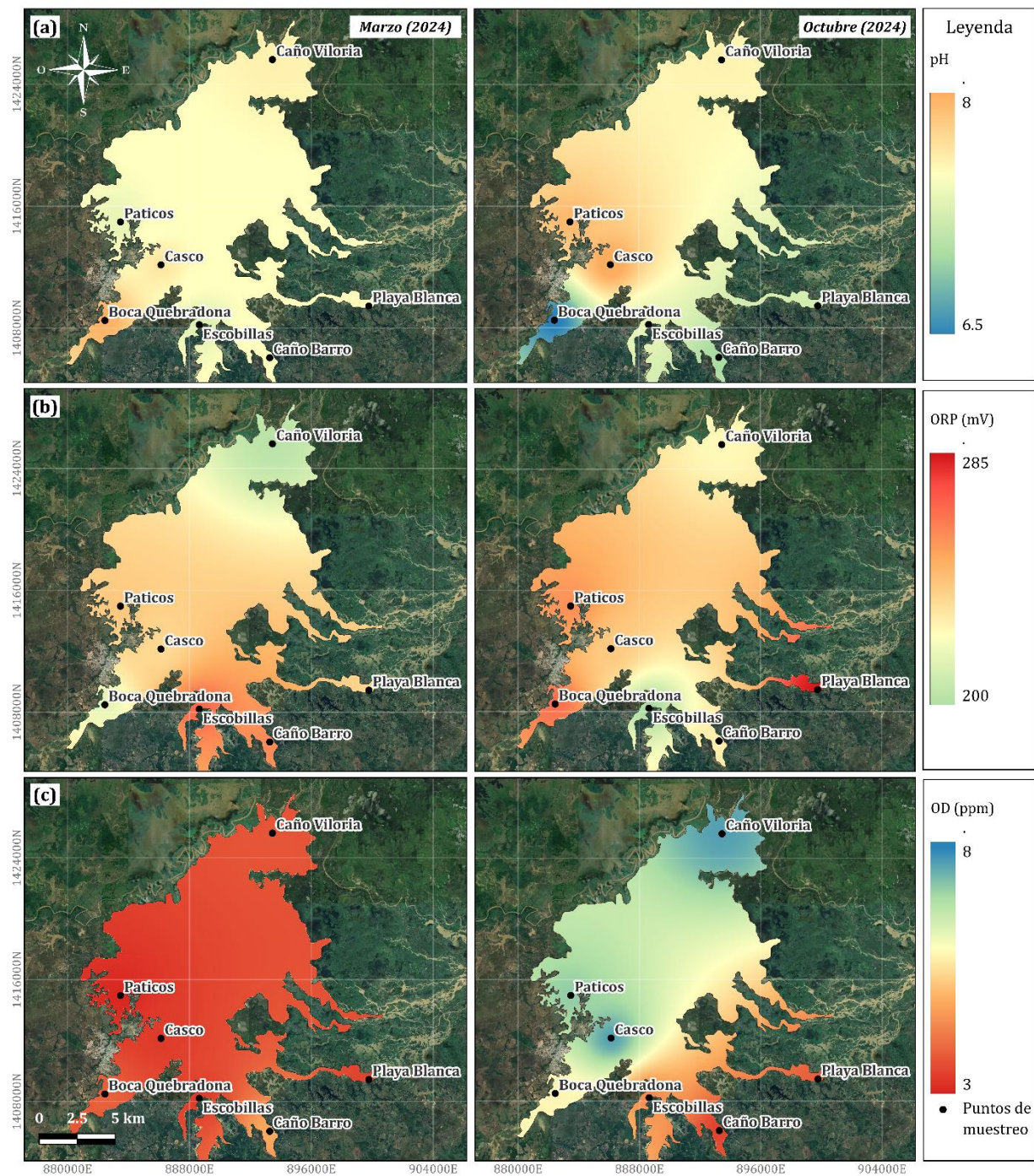


Figura 9. Variación espacial de las variables fisicoquímicas del CCA: pH (a), ORP (b) y OD (c). Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, la Figura 10 presenta la distribución espacial de la conductividad eléctrica (CE) (a), la salinidad (b) y los sólidos disueltos totales (TDS) (c) en el CCA durante las dos épocas de muestreo: seca (marzo de 2024) y húmeda (octubre de 2024). En la época seca, se observa un

patrón homogéneo de valores elevados en la mayor parte del sistema, con máximos en Playa Blanca y Caño Barro, donde la CE alcanza hasta 265 $\mu\text{S}/\text{cm}$, los TDS superan los 130 ppm y la salinidad llega a 0.13 PSU. Este comportamiento indica acumulación de sales y solutos disueltos, probablemente por menor renovación hídrica y procesos de evaporación. En contraste, durante la época húmeda se evidencia una disminución generalizada en todo el sistema, con CE inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, salinidad menor a 0.05 PSU y TDS entre 9 y 70 ppm, lo que refleja el efecto de dilución por aportes pluviales y fluviales. Aunque la reducción es marcada, Playa Blanca mantiene valores relativamente más altos, lo que sugiere diferencias locales en la dinámica hidrológica. Los tres parámetros presentan un comportamiento similar, confirmando su relación directa con la concentración iónica del agua y una correlación espacial positiva entre CE, TDS y salinidad.

En este escenario, los resultados son consistentes con lo reportado por Gutiérrez-Mosquera et al. (2021) y Marrugo-Negrete et al. (2018), quienes documentaron que la conductividad y la salinidad en humedales tropicales disminuyen significativamente durante periodos de lluvia debido al incremento del caudal y la conectividad hidrológica. Por el contrario, en época seca, la concentración de solutos aumenta por procesos de evaporación y baja renovación hídrica, lo que favorece la acumulación de sales y puede incrementar la movilidad de metales traza (Singh et al., 2011). En consecuencia, la dinámica estacional del CCA no solo regula la química del agua, sino que también condiciona la especiación y transporte de contaminantes metálicos, siendo la época seca más propicia para la concentración de iones y la época húmeda para su dispersión.

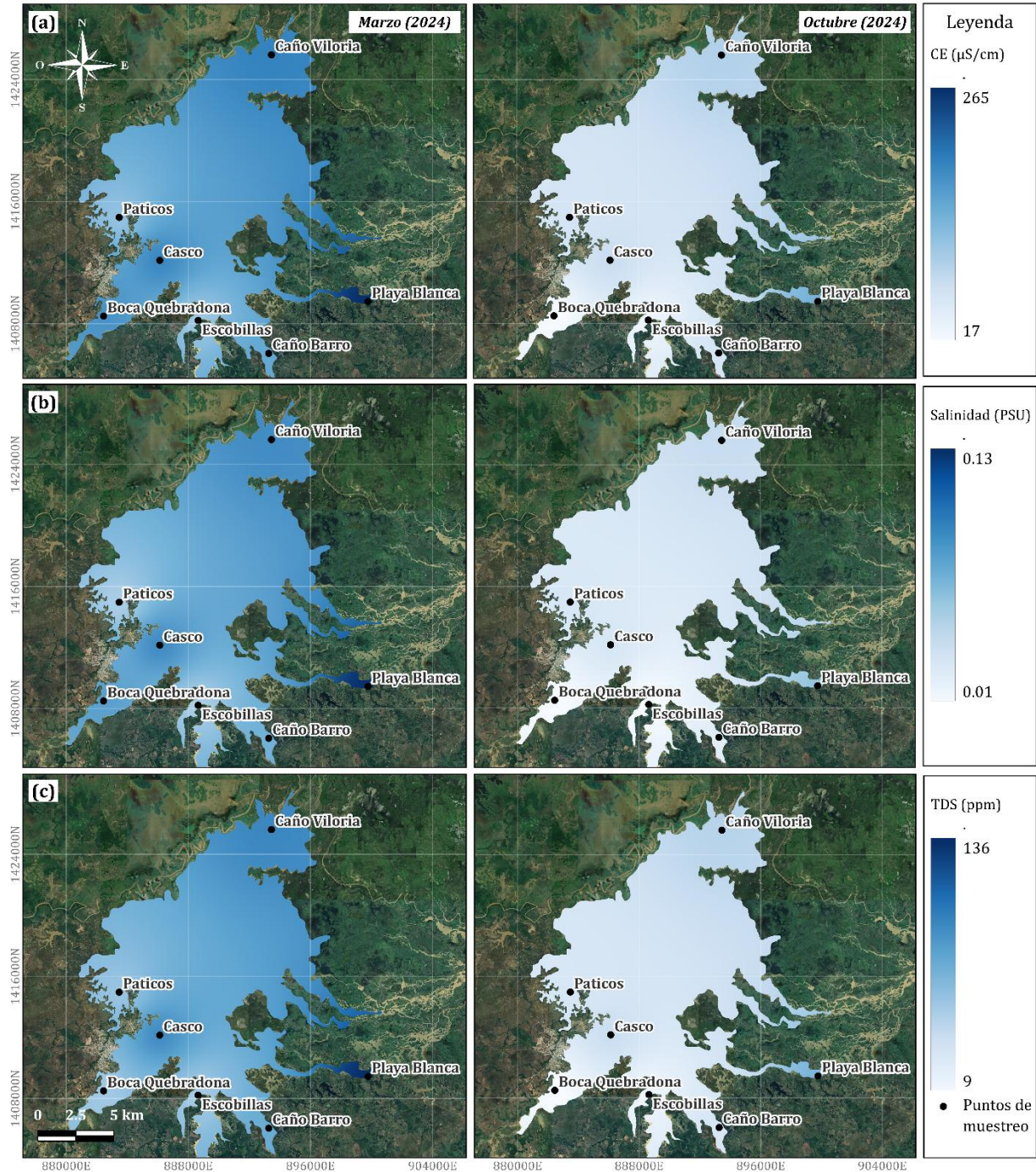


Figura 10. Variación espacial de las variables fisicoquímicas del CCA: CE (a), Salinidad (b) y TDS (c). Fuente: Elaboración propia.

Complementariamente, la Figura 11 muestra la distribución espacial de la temperatura (a) y la densidad (b) en la Ciénega de Ayapel durante las épocas seca (marzo de 2024) y húmeda

(octubre de 2024). En la época seca, la temperatura alcanza hasta 35 °C en el sector suroriental (Boca Quebradona y Caño Barro), mientras que en el norte (Caño Viloría) se registran valores cercanos a 29 °C. En la época húmeda, la temperatura disminuye en toda la ciénaga, con rangos entre 29 y 32 °C. La densidad presenta valores relativamente homogéneos en ambas épocas, con ligeras variaciones: en la época seca se registran valores mínimos de 0.799 g/cm³, mientras que en la húmeda se observan incrementos leves, alcanzando hasta 1.005 g/cm³ en algunos sectores. Cabe resaltar que algunos valores en época seca fueron inferiores a lo esperado para agua, lo cual podría estar asociado a errores instrumentales, problemas de calibración o condiciones particulares durante la medición; por lo anterior, estos datos deben interpretarse con precaución.

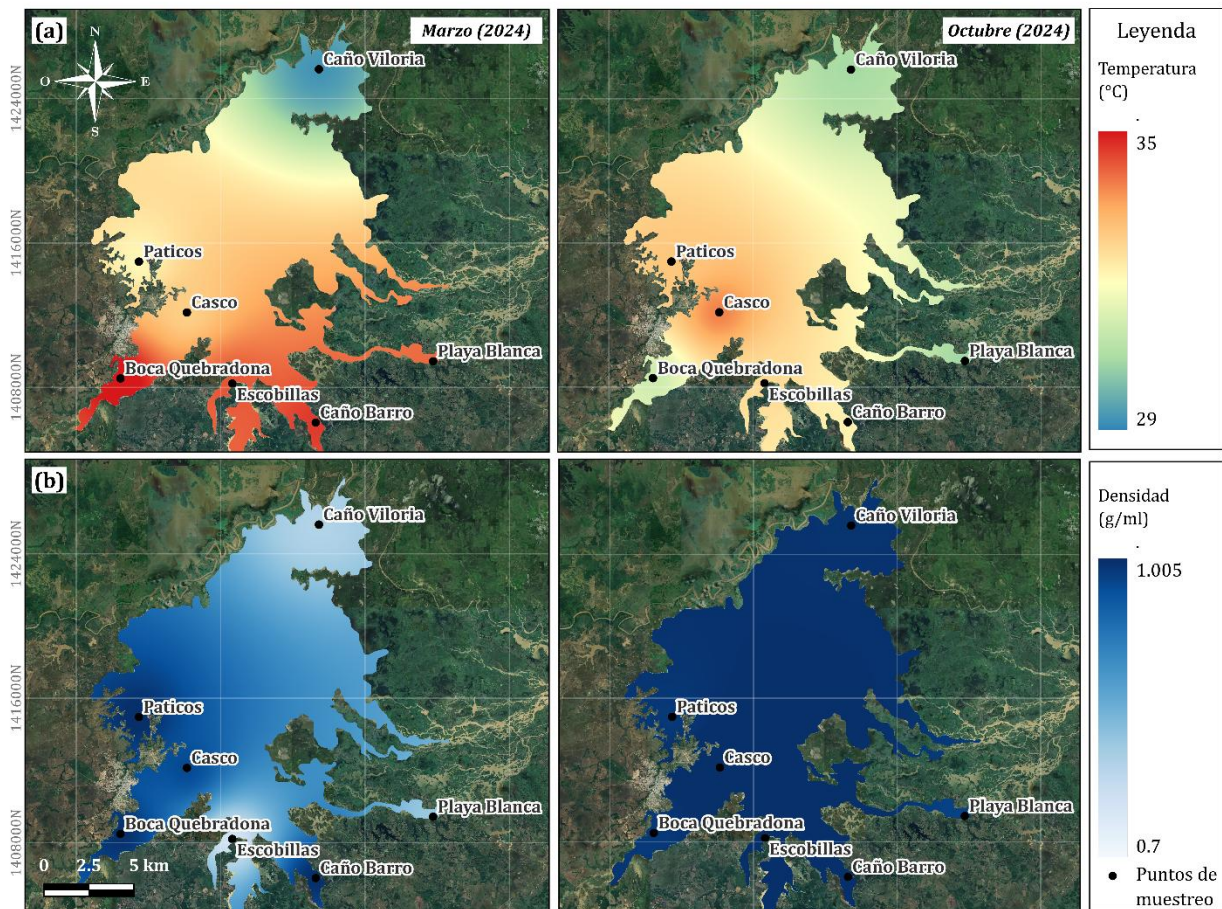


Figura 11. Variación espacial de las variables fisicoquímicas del CCA: Temperatura (a) y Densidad (b). Fuente: Elaboración propia.

La Figura 12 presenta la comparación de la alcalinidad entre las dos épocas de estudio. En la época húmeda, los valores medidos en laboratorio oscilan entre aproximadamente 50 y 100 mg

CaCO₃/L, con el valor más alto en Playa Blanca (100 mg/L) y el más bajo en Boca Quebradona (50 mg/L). Los demás puntos, como Viloría, Paticos y Barro, registran valores intermedios cercanos a 70–85 mg/L. Los valores correspondientes a la época seca, tomados de literatura (GAIA, 2007; Montoya & Aguirre, 2013), muestran una tendencia general a ser más altos que los obtenidos en época húmeda, destacando Paticos con un valor histórico cercano a 150 mg/L frente a 60 mg/L en la época húmeda. En puntos como Viloría y Playa Blanca, las diferencias son menores, mientras que en Boca Quebradona y Caño Barro se reportan valores bajos (30–50 mg/L), similares o ligeramente inferiores a los actuales.

En este sentido, la disminución de la alcalinidad en época húmeda refleja el efecto de dilución por aportes pluviales y fluviales, lo que coincide con lo reportado por Marrugo-Negrete et al. (2010) en humedales del bajo Cauca. Este comportamiento es relevante porque la alcalinidad actúa como un amortiguador del pH y controla la química del carbono inorgánico, influyendo en la especiación de metales y en la estabilidad de complejos carbonatados (Stumm & Morgan, 2013). Por otra parte, los valores más altos en época seca sugieren una mayor concentración de bicarbonatos y carbonatos, favoreciendo la precipitación de fases minerales como calcita y dolomita, lo que puede reducir la movilidad de metales como Pb y Cr (Dzombak & Morel, 1990). En consecuencia, la variación estacional de la alcalinidad constituye un factor clave en la dinámica geoquímica del sistema, modulando la capacidad de amortiguación y la reactividad de los contaminantes metálicos.

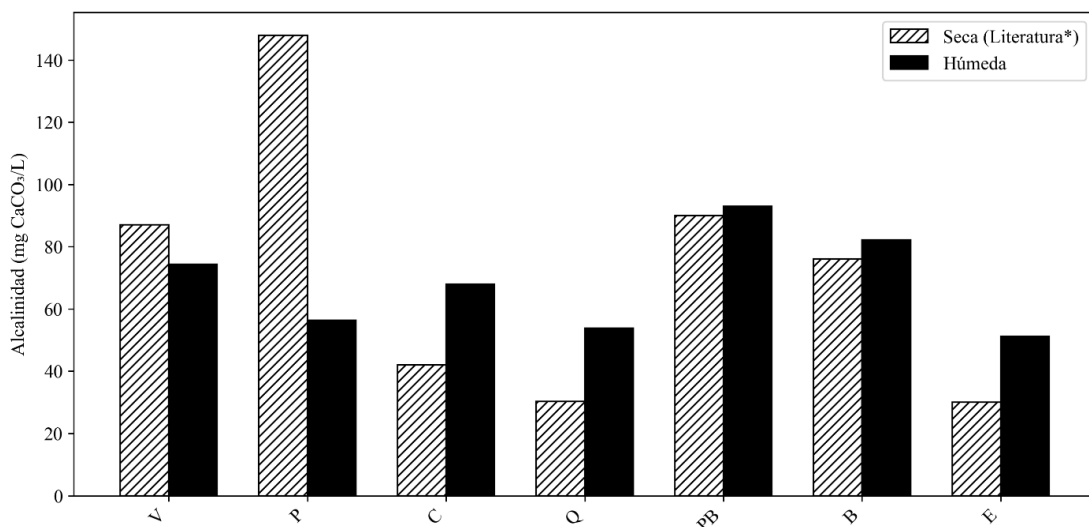


Figura 12. Distribución de la Alcalinidad en dos épocas contrastantes en el CCA (GAIA, 2007; Montoya & Aguirre, 2013)*.

4.1.2 Concentraciones de metales pesados y otros iones en el agua superficial

La Tabla 3 presenta las concentraciones de metales pesados en los siete puntos de muestreo durante las épocas seca y húmeda. En términos generales, ninguno de los metales analizados excedió los valores máximos permitidos por la WHO, lo que indica que el agua superficial del CCA no presenta concentraciones críticas para estos elementos. Sin embargo, se observan diferencias entre épocas y puntos de muestreo que reflejan la influencia de la dinámica hidrológica y las posibles fuentes de aporte.

- **Mercurio (Hg):** Las concentraciones oscilaron entre 0.0003 y 0.0010 mg/L en época seca, con el valor más alto en Escobillas (0.0010 mg/L), cercano al límite WHO. En época húmeda, los valores fueron inferiores al límite de detección (<0.0003 mg/L) en todos los puntos, lo que puede sugerir un efecto de dilución asociado al incremento del caudal y la conectividad hidrológica durante las lluvias.
- **Plomo (Pb):** En época seca se registraron valores entre <0.003 y 0.008 mg/L, destacando Caño Barro (0.008 mg/L) como el punto más elevado, aunque sin superar el límite WHO (0.01 mg/L). En época húmeda, las concentraciones fueron inferiores al límite de detección (<0.003 mg/L) en la mayoría de los puntos, salvo Boca Quebradona (0.004 mg/L), lo que puede indicar una reducción generalizada en condiciones de mayor aporte hídrico.
- **Cromo VI (Cr⁺⁶):** Las concentraciones en época seca variaron entre 0.004 y 0.012 mg/L, con el máximo en Escobillas (0.012 mg/L), muy por debajo del valor guía (0.05 mg/L). En época húmeda, los valores fueron menores (<0.003 mg/L en la mayoría de los puntos), confirmando la tendencia a la dilución estacional.
- **Cobre (Cu):** Se observaron valores entre 0.005 y 0.014 mg/L en época seca, con el máximo en Caño Viloría (0.014 mg/L). En época húmeda, las concentraciones disminuyeron a rangos entre 0.0036 y 0.011 mg/L, manteniéndose por debajo de los límites de referencia.
- **Zinc (Zn):** En ambos periodos, las concentraciones fueron inferiores al límite de detección (<0.09 mg/L), lo que indica una baja presencia de este metal en el sistema.

Considerando lo anterior, la presencia de Hg en niveles cercanos al umbral (0.001 mg/L en Escobillas) durante la época seca coincide con lo reportado por Marrugo-Negrete et al. (2010) y también con estudios en humedales tropicales que evidencian acumulación de mercurio en periodos de estiaje por baja renovación hídrica y aportes mineros aguas arriba (Pedraza & Espinosa

Ramírez, 2021). Por otro lado, la disminución drástica de Hg y Pb en época húmeda confirma el efecto de dilución y dispersión, fenómeno ampliamente documentado en sistemas lénticos tropicales (Saravanan et al., 2024; Singh et al., 2011). Asimismo, el comportamiento del Cr y Cu, con valores más altos en época seca, se relaciona con procesos de concentración por evaporación y menor conectividad, mientras que su reducción en época húmeda refleja la dinámica estacional del sistema (Navarro-Martínez et al., 2025). De manera adicional, aunque las concentraciones no superan los límites normativos, la proximidad de Hg y Pb al umbral en algunos puntos durante la época seca resalta la necesidad de monitoreo continuo, dado su alta toxicidad y persistencia en ambientes acuáticos (Dzombak & Morel, 1990; Haitzer et al., 2002; WHO, 2017).

Tabla 3. Concentraciones de metales pesados (mg/L) en agua superficial del CCA, determinados por ICP-MS. Codificación: verde = no supera el valor guía WHO; amarillo = en el límite WHO. Valores guía (WHO, 2017): Hg = 0.001 mg/L, Cd = 0.003 mg/L, Cr = 0.05 mg/L, Pb = 0.01 mg/L, As = 0.01 mg/L. Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de laboratorio.

Punto	Concentración (mg/L)									
	Hg		Pb		Cr VI		Cu		Zn	
	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda
<i>Caño Viloría</i>	0.0004	<0.0003	0.004	<0.003	0.010	0.0045	0.014	0.0094	<0.09	<0.09
<i>Ciénaga Paticos</i>	0.0004	<0.0003	0.005	<0.003	0.008	<0.003	0.012	0.0048	<0.09	<0.09
<i>Casco</i>	0.0004	<0.0003	<0.003	<0.003	0.006	<0.003	0.007	0.0046	<0.09	<0.09
<i>Boca Quebradona</i>	0.0005	<0.0003	0.005	0.004	0.007	0.0071	0.007	0.011	<0.09	<0.09
<i>Playa Blanca</i>	0.0004	<0.0003	0.003	<0.003	0.004	<0.003	0.006	0.0045	<0.09	<0.09
<i>Caño Barro</i>	0.0003	<0.0003	0.008	<0.003	0.009	0.0035	0.005	0.0059	<0.09	<0.09
<i>Ciénaga Escobillas</i>	0.0010	<0.0003	0.003	<0.003	0.012	<0.003	0.008	0.0036	<0.09	<0.09

Además de los metales pesados, se determinaron concentraciones de otros iones relevantes para la dinámica geoquímica del sistema, mediante espectrofotometría UV-Visible, las cuales fueron determinadas en conjunto al trabajo de Castilla Plata (2025). Estos analitos incluyen manganeso (Mn^{2+}), sulfatos (SO_4^{2-}), hierro (Fe^{2+}) y silicatos (SiO_4^{-}), los cuales desempeñan un papel clave en la especiación y en los procesos de inmovilización de metales en la interfase agua-sedimento. La Tabla 4 presenta los valores promedio obtenidos en los siete puntos de muestreo

durante la época húmeda, que constituyen insumos esenciales para la modelación geoquímica en PHREEQC.

Las concentraciones de manganeso disuelto (Mn^{2+}), que oscilan entre 0.03 y 0.08 mg/L, se mantienen dentro de los rangos esperados para sistemas ligeramente reductores, sin evidenciar aportes externos significativos. Los sulfatos (SO_4^{2-}) presentan valores mayoritariamente entre 6 y 16 mg/L, correspondientes a niveles naturales para humedales, aunque puntos como Escobillas y Patiscos exhiben concentraciones muy bajas, lo que sugiere un ambiente altamente reductor donde el sulfato es consumido mediante reducción microbiana. En concordancia, el hierro ferroso (Fe^{2+}) alcanza valores elevados en algunos sitios, destacando Escobillas con 2.24 mg/L, lo cual indica condiciones anóxicas intensas y liberación de hierro desde los sedimentos. Finalmente, la sílice disuelta (SiO_4^{4-}) se mantiene entre 1 y 4 mg/L en todos los puntos, dentro de los rangos típicos de aguas naturales y reflejando principalmente procesos de meteorización y equilibrio con la matriz sedimentaria. En conjunto, estos resultados evidencian que las variaciones espaciales están dominadas por gradientes redox antes que por contaminación puntual, resaltando la heterogeneidad biogeoquímica propia del CCA.

Tabla 4. Concentraciones promedio de iones (mg/L) en agua superficial del CCA durante la época húmeda, determinados por espectrofotometría UV-Visible. Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de laboratorio.

Punto	Concentración (mg/L)			
	Mn^{2+}	SO_4^{2-}	Fe^{2+}	SiO_4^{4-}
<i>Caño Vitoria</i>	0.075	15.98	0.34	3.87
<i>Ciénaga Patiscos</i>	0.062	3.75	0.54	2.30
<i>Casco</i>	0.054	13.70	0.74	1.86
<i>Boca Quebradona</i>	0.082	13.18	0.26	1.89
<i>Playa Blanca</i>	0.032	13.54	0.99	2.36
<i>Caño Barro</i>	0.065	5.98	0.49	1.07
<i>Escobillas</i>	0.071	0.07	2.24	1.31

4.1.3 Concentraciones de metales pesados (Hg y Pb) en sedimentos

Con el fin de complementar la caracterización geoquímica del sistema, se determinaron las concentraciones de mercurio (Hg) y plomo (Pb) en los sedimentos de fondo del CCA mediante ICP-MS. La Tabla 5 presenta los resultados obtenidos en las épocas seca y húmeda, junto con la codificación por colores: las celdas en rojo corresponden a valores que superan los límites permisibles establecidos por la norma canadiense CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), mientras que las celdas en verde indican concentraciones dentro del rango permitido. Los valores de referencia son: Hg = 0.17 mg/kg y Pb = 30 mg/kg según (CCME, 2025). Las celdas con “NA” corresponden a puntos donde no fue posible realizar la medición por limitaciones de recursos.

En términos generales, se observa que las concentraciones de Hg en sedimentos son críticas en la mayoría de los puntos evaluados, especialmente durante la época húmeda. Casco registró el valor más alto (0.57 mg/kg), seguido por Ciénaga Escobillas (0.38 mg/kg) y Boca Quebradona (0.25 mg/kg), todos por encima del límite CCME. Incluso en época seca, los puntos Boca Quebradona (0.21 mg/kg) y Escobillas (0.22 mg/kg) superaron el umbral, lo que evidencia una acumulación significativa de mercurio en sectores conectados al río Cauca y en zonas internas con baja renovación hídrica. Playa Blanca fue el único punto con valores inferiores al límite (<0.15 mg/kg), lo que sugiere condiciones menos impactadas por aportes externos.

En cuanto al plomo (Pb), ningún valor superó el límite normativo (30 mg/kg), aunque se registraron concentraciones elevadas en varios puntos durante la época húmeda, destacando Ciénaga Paticos (11.40 mg/kg), Playa Blanca (10.52 mg/kg) y Escobillas (10.42 mg/kg). En época seca, los valores más altos se observaron en Escobillas (6.41 mg/kg) y Boca Quebradona (3.66 mg/kg), lo que indica que, si bien Pb no excede los criterios de calidad, su presencia es consistente y podría representar un riesgo acumulativo en el largo plazo.

Estos resultados confirman que los sedimentos actúan como reservorios de mercurio en el CCA, con concentraciones que superan los límites internacionales en varios puntos, lo que incrementa el riesgo de liberación hacia la columna de agua bajo condiciones reductoras o disturbios físicos. La distribución espacial sugiere una influencia directa de las conexiones con el río Cauca y de procesos internos de retención en zonas anóxicas, lo que será analizado en la

modelación geoquímica para evaluar la estabilidad de fases minerales y los mecanismos de inmovilización.

Tabla 5. Concentraciones de Hg y Pb (mg/kg) en sedimentos del CCA durante épocas seca y húmeda, determinados por ICP-MS. Codificación: rojo = supera límite CCME; verde = dentro del límite CCME; NA = no analizado. Fuente: Elaboración propia a partir de resultados de laboratorio y norma (CCME, 2025).

Punto	Concentración (mg/kg)			
	Hg		Pb	
	Seca	Húmeda	Seca	Húmeda
<i>Caño Viloría</i>	NA	0.19	NA	8.74
<i>Ciénaga Patiscos</i>	NA	0.20	NA	11.40
<i>Casco</i>	NA	0.57	NA	6.66
<i>Boca Quebradona</i>	0.21	0.25	3.66	7.47
<i>Playa Blanca</i>	NA	<0.15	NA	10.52
<i>Caño Barro</i>	NA	<0.15	NA	9.62
<i>Ciénaga Escobillas</i>	0.22	0.38	6.41	10.42

4.1.4 Identificación de fases minerales en sedimentos (DRX)

Con el objetivo de complementar la caracterización geoquímica y evaluar los mecanismos de inmovilización de metales pesados, se realizó el análisis mineralógico de sedimentos mediante difracción de rayos X (DRX). Por razones de practicidad y enfoque, se seleccionaron cinco puntos de muestreo: Caño Viloría, Boca Quebradona, Casco, Ciénaga Escobillas y Playa Blanca, en función de los resultados obtenidos en la sección anterior, priorizando aquellos que presentaron mayores concentraciones de mercurio en sedimentos. Cabe mencionar que estos resultados fueron desarrollados en conjunto con el trabajo de Rodríguez (2025).

4.1.4.1 Fases minerales identificadas en época seca

En general, cuando una fase mineral se encuentra en alta concentración, su señal puede dominar el patrón de difracción, dificultando o incluso impidiendo la detección de minerales presentes en menores proporciones (Moore & Reynolds, 1998). Este fenómeno fue evidente en la muestra de Quebradona, donde se registró el mayor número de conteos y se observó únicamente

la presencia de cuarzo. La intensidad de los picos asociados al cuarzo pudo enmascarar las posibles señales de otras fases, impidiendo su identificación.

En Casco se identificaron cuarzo, andesina y moscovita; en Escobillas, cuarzo y goetita; y en Viloría, cuarzo, albita, oligoclasa, chamosita y HgPO_4 (ver Figura 13). La presencia de HgPO_4 en la muestra de Viloría es particularmente significativa, ya que sugiere una posible contaminación por mercurio en la zona, lo que se correlaciona con los datos de Hg medidos en los sedimentos, donde Viloría presentó una concentración de 0.19 mg/kg. Además, la presencia de goetita, aunque subordinada, es relevante ya que este óxido puede adsorber e inmovilizar cationes metálicos bajo condiciones oxidadas. Los porcentajes minerales fueron calculados a partir del método de refinamiento de Rietveld, que permite ajustar un modelo cristalográfico teórico a los datos experimentales y cuantificar las fases presentes incluso en condiciones de solapamiento de picos (Coelho, 2018).

Tabla 6. Porcentaje de fases minerales identificadas en sedimentos del CCA durante la época seca.

Punto	Cuarzo	Andesina	Moscovita	Albita	Goetita	Chamosita	HgPO_4	Oligoclasa
<i>Caño Viloría</i>	73%	-	-	12%	-	7%	3%	15%
<i>Casco</i>	69%	18%	13%	-	-	-	-	-
<i>Boca Quebradona</i>	100%	-	-	-	-	-	-	-
<i>Playa Blanca</i>	94%	-	-	-	-	6%	-	-
<i>Ciénaga Escobillas</i>	65%	-	-	-	35%	-	-	-

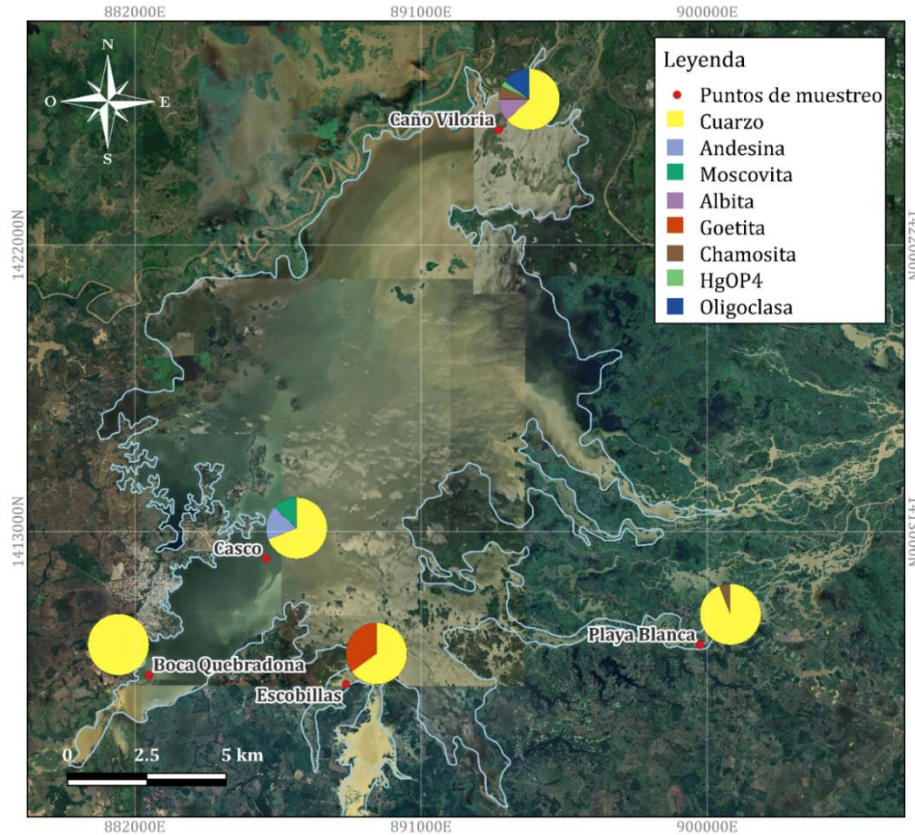


Figura 13. Distribución porcentual de fases cristalinas en puntos de muestreo durante la época seca (Marzo 2024).

4.1.4.2 Fases minerales identificadas en época húmeda

Durante la época húmeda, los análisis de DRX realizados en las muestras de Casco, Escobillas, Playa Blanca, Quebradona y Vitoria arrojaron perfiles con conteos entre 13,000 y aproximadamente 50,000 en la muestra de Quebradona. En cuanto a la composición mineralógica (ver Figura 14), en Casco se identificaron cuarzo, albita y moscovita; en Escobillas, cuarzo, albita, clinzoisita y F_3HgK ; en Playa Blanca, cuarzo y goetita; en Quebradona, cuarzo y H_2HgO_2 ; y en Vitoria, cuarzo y albita. La presencia de fases que contienen mercurio (F_3HgK en Escobillas y H_2HgO_2 en Quebradona) confirma la asociación del metal con minerales específicos, lo que refuerza la hipótesis de inmovilización parcial en forma sólida bajo condiciones ambientales particulares.

Tabla 7. Porcentaje de fases minerales identificadas en sedimentos del CCA durante la época húmeda.

Punto	Cuarzo	Moscovita	Albita	Goetita	Clinozoisita	F ₃ HgK	H ₂ HgO ₂
<i>Caño Viloría</i>	86%	-	14%	-	-	-	-
<i>Casco</i>	70%	18%	12%	-	-	-	-
<i>Boca Quebradona</i>	98%	-	-	-	-	-	2%
<i>Playa Blanca</i>	96%	-	-	4%	-	-	-
<i>Ciénaga Escobillas</i>	64%	-	20%	-	9%	7%	-

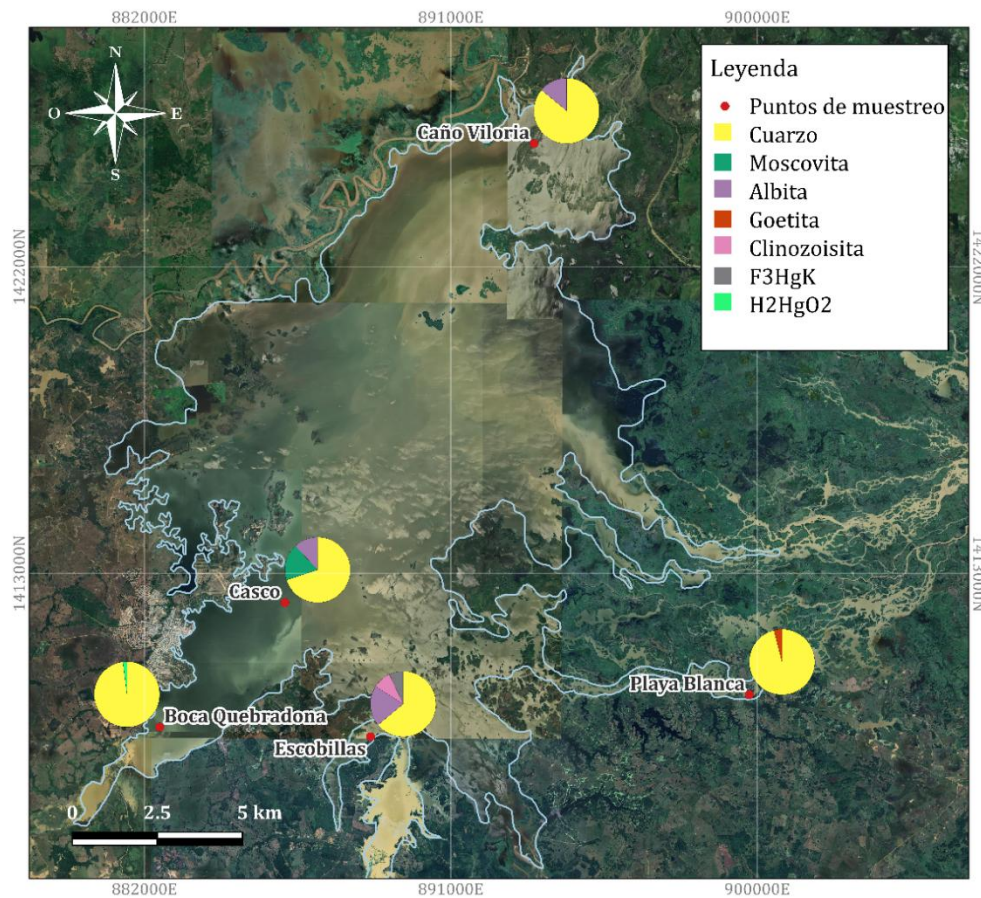


Figura 14. Distribución porcentual de fases cristalinas en puntos de muestreo durante la época húmeda (Octubre 2024).

4.1.5 Enlaces químicos identificados en sedimentos (FT-IR)

Los espectros FT-IR obtenidos para los sedimentos superficiales de todos los puntos de muestreo del Complejo Cenagoso de Ayapel (V, P, C, Q, PB, B y E), tanto en época seca como en época húmeda, presentan un patrón espectral muy similar, lo que indica una composición mineralógica de fondo homogénea en la matriz silicática del sistema (ver Figura 15). En todos los casos se observa una banda ancha de transmitancia mínima en el intervalo 3400–3300 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de estiramiento O–H de agua adsorbida y de grupos hidroxilo presentes en la fracción fina. Sobre esta envolvente ancha se reconoce una banda aguda con máximo en torno a 3695–3696 cm^{-1} , característica de los grupos O–H estructurales de arcillas dioctaédricas tipo kaolinita, y una banda adicional en aproximadamente 3618–3620 cm^{-1} asociada a modos O–H de arcillas dioctaédricas que pueden incluir la contribución de illita y/o esmectitas dioctaédricas, aunque su discriminación específica no es posible con las técnicas empleadas.

En torno a 1634–1637 cm^{-1} se registra, en todos los puntos, una banda bien definida correspondiente a la flexión H–O–H de agua molecular adsorbida o retenida en espacios interparticulares. La región comprendida entre 1500 y 1300 cm^{-1} presenta en general bandas de baja intensidad, lo que sugiere una contribución subordinada de fases carbonatadas y/o de grupos carboxilato (COO^-) de la materia orgánica. Hacia frecuencias menores, los espectros están dominados por una banda intensa centrada en $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a los estiramientos Si–O–Si y Si–O–Al de filosilicatos y cuarzo, acompañada por una banda en $\sim 908\text{--}912 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a deformaciones Al–OH de arcillas dioctaédricas (kaolinita, con posible participación de illita/esmécticas). Bandas adicionales de menor intensidad en el intervalo 800–750 cm^{-1} y alrededor de 410 cm^{-1} se relacionan con modos de vibración de la red de silicatos y flexiones Si–O, respectivamente.

En conjunto, los espectros FT-IR indican que los sedimentos superficiales del CCA están dominados por una matriz silicatada compuesta principalmente por cuarzo y arcillas dioctaédricas (con presencia clara de kaolinita y posible contribución subordinada de illita/esmécticas), acompañada por agua adsorbida y por una fracción menor de carbonatos y materia orgánica. Las diferencias entre puntos y entre épocas seca y húmeda se manifiestan principalmente como variaciones en la intensidad relativa de las bandas asociadas al agua y a los estiramientos Si–O,

mientras que la posición y el patrón general de las bandas minerales se mantiene prácticamente constante en todo el sistema.

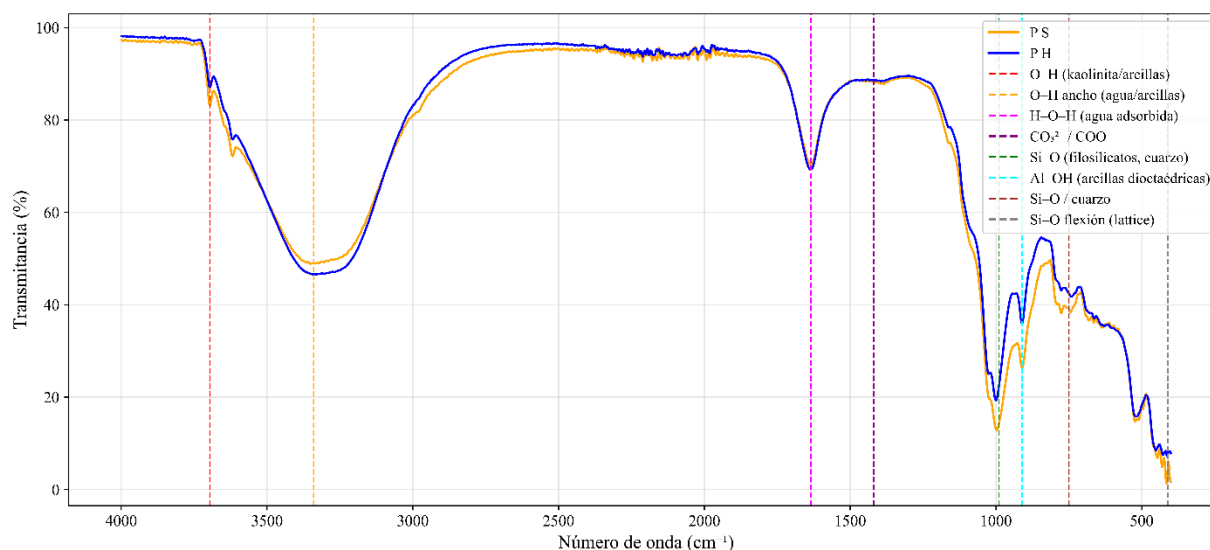


Figura 15. Espectros FT-IR de los sedimentos superficiales en Ciénaga Patícos (P). Época seca se representa en naranja (PS) y época húmeda en color azul (PH), mostrando las principales bandas asociadas a agua adsorbida, arcillas dioctaédricas y fases silicatadas. Espectros de los demás puntos se presentan en la sección de Anexos.

4.1.6 Distribución de tamaños de grano del sedimento

Durante la época seca, los sedimentos están dominados por la fracción $<63 \mu\text{m}$ (limo + arcilla) en Caño Viloría (V), Casco (C) y Boca Quebradona (Q), con valores aproximados de 84 %, 70 % y 75 %, respectivamente (ver Figura 16). Las fracciones arenosas ($63\text{--}500 \mu\text{m}$) son minoritarias en estos puntos y se concentran principalmente en la fracción de $63 \mu\text{m}$, lo que indica ambientes de baja energía donde predominan los procesos de decantación y se favorece la acumulación de materiales finos. En contraste, Playa Blanca (PB) y Ciénaga Escobillas (E) presentan distribuciones más arenosas: en PB la fracción de $63 \mu\text{m}$ alcanza un 55 % y la fracción $<63 \mu\text{m}$ solo 20 %, mientras que en E la fracción $<63 \mu\text{m}$ representa 45 % y el $63 \mu\text{m}$ 35 %, reflejando condiciones hidrodinámicas relativamente más activas en los sectores marginales y de entrada vinculados al río Cauca.

Por el contrario, en época húmeda se observa un coarsening generalizado de la textura del sedimento superficial en todos los puntos (ver Figura 17), coherente con el incremento de la

energía hidrodinámica y del intercambio de agua con los ríos Cauca y San Jorge. En Vitoria, la fracción menor a 63 micrómetros disminuye del 84 % al 66 %, mientras que las fracciones arenosas aumentan, destacándose el 15 % en 63 micrómetros y el 12 % en 75 micrómetros. En Casco, la reducción de la fracción menor a 63 micrómetros es aún más marcada, pasando del 70 % al 30 %, a la vez que la fracción de 63 micrómetros se incrementa del 10 % al 50 %. En Quebradona, la fracción menor a 63 micrómetros disminuye del 75 % al 32 %, y aumentan las fracciones de 63 y 75 micrómetros, que alcanzan el 30 % y el 25 %, respectivamente.



Figura 16. Distribución granulométrica de los sedimentos superficiales en época seca (Marzo 2024). Fuente: Elaboración propia.

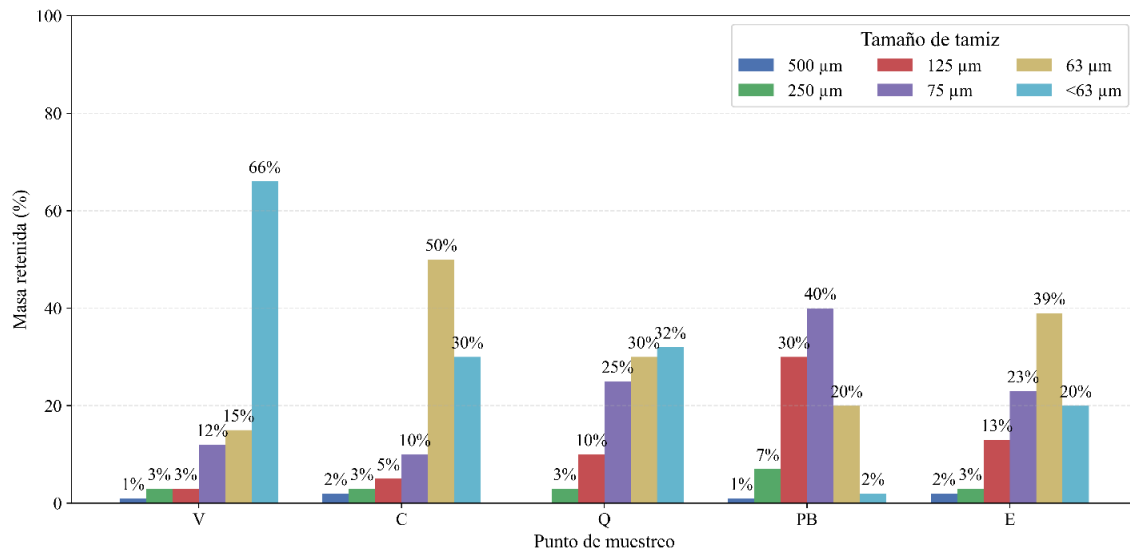


Figura 17. Distribución granulométrica de los sedimentos superficiales en época húmeda (Octubre 2024). Fuente: Elaboración propia.

En Playa Blanca y Ciénaga Escobillas el cambio textural entre épocas es igualmente significativo. En Playa Blanca, la fracción menor a 63 micrómetros pasa de un 20 % en época seca a solamente un 2 % en época húmeda, mientras que las fracciones de 75 y 125 micrómetros alcanzan el 40 % y el 30 %, respectivamente. En Ciénaga Escobillas, la fracción menor a 63 micrómetros disminuye del 45 % al 20 %, y la fracción de 63 micrómetros aumenta del 35 % al 39 %, acompañada por un incremento de la fracción de 75 micrómetros, que pasa del 10 % al 23 %. En conjunto, estos resultados indican que, durante la época húmeda, el aumento del caudal y de la conectividad entre ambientes lóticos y lénticos favorece la resuspensión y el transporte de las partículas más finas, de modo que el sedimento superficial refleja una mayor proporción de arenas finas y muy finas en comparación con la época seca.

Desde el punto de vista sedimentológico, la comparación entre épocas sugiere que el Complejo Cenagoso de Ayapel funciona como un sistema en el que, bajo condiciones de menor energía hidráulica durante la época seca, se consolidan depósitos dominados por fracciones finas en los sectores internos y de tránsito lento, mientras que en los sectores marginales se mantiene una mayor influencia de procesos de entrada y resuspensión de arenas. Durante la época húmeda, el incremento de la circulación y del intercambio hídrico reduce la eficiencia de retención de partículas finas en el fondo y favorece la redistribución de sedimentos más gruesos, especialmente en los puntos conectados con el sistema del río Cauca. Este comportamiento textural tiene implicaciones directas sobre la capacidad de almacenamiento de metales y otros contaminantes, ya que las fracciones menores a 63 micrómetros, más abundantes en época seca, suelen presentar mayor área superficial específica y un mayor contenido de materia orgánica y arcillas reactivas, mientras que el engrosamiento relativo del sedimento superficial en época húmeda puede asociarse a una mayor movilidad y exportación de estos contaminantes hacia otros sectores del sistema acuático.

En concordancia con las distribuciones de tamaños de grano descritas a partir de las gráficas, en la Tabla 8 se muestran los parámetros estadísticos calculados con GRADISTAT, los cuales confirman que los sedimentos del CCA están dominados por fracciones finas, pero que la textura se vuelve sistemáticamente más gruesa en época húmeda. En época seca, Caño Viloría se clasifica como limo medio, Casco y Boca Quebradona como limos gruesos y Playa Blanca y Ciénaga Escobillas como arenas limosas, lo que refleja el predominio de la fracción <63 μm en

los puntos internos y una mayor participación de arena fina en los sectores marginales. En época húmeda, las clasificaciones cambian a limo grueso en Vitoria, limo muy grueso en Casco y Boca Quebradona, y arena muy fina en Playa Blanca y Escobillas, coherente con el incremento de las fracciones de 63 y 75 μm observado en las gráficas de barras. Este desplazamiento textural se acompaña de una disminución de la media en unidades phi, un aumento de la mediana (D50) y una asimetría más positiva, lo que indica un mayor peso relativo de granos gruesos dentro de distribuciones todavía finas.

Tabla 8. Parámetros estadísticos granulométricos de los sedimentos superficiales en época seca (S) y húmeda (H). LG: limo grueso; LMG: limo muy grueso; LM: limo medio; AL: arena limosa; AMF: arena muy fina.

Punto	Media (ϕ)		Asimetría (S_k)		Curtosis (k)		Mediana (D50) (μm)		Selección (σ)		Clasificación	
	S	H	S	H	S	H	S	H	S	H	S	H
<i>Caño Vitoria</i>	5.612	5.180	-0.034	0.137	0.792	0.783	20.44	32.11	1.511	1.633	LM	LG
<i>Casco</i>	5.353	4.397	0.047	0.462	0.753	2.441	26.29	67.55	1.605	1.412	LG	LMG
<i>Boca Quebradona</i>	5.411	4.307	0.014	0.480	0.774	1.299	24.94	69.95	1.610	1.453	LG	LMG
<i>Playa Blanca</i>	4.093	4.093	0.476	0.476	8.082	8.082	68.74	68.74	1.021	1.021	AL	AMF
<i>Ciénaga Escobillas</i>	4.656	3.835	0.575	0.173	1.001	2.798	64.59	72.04	1.523	1.225	AL	AMF

Desde el punto de vista sedimentológico, estos patrones refuerzan la interpretación de que en época seca predominan condiciones de baja energía y mayor tiempo de residencia del agua, que favorecen la acumulación de limos finos y medios, mientras que en época húmeda el aumento del caudal y de la conectividad con los ríos Cauca y San Jorge intensifica la resuspensión y el transporte, de modo que el sedimento superficial tiende a registrar una mayor contribución de limos gruesos y arenas muy finas. La información fisicoquímica, mineralógica y textural presentada en esta sección constituye la base para la modelación geoquímica desarrollada en el capítulo siguiente, en la que se evalúan los mecanismos de especiación, precipitación y adsorción que controlan la movilidad de metales en el sistema agua-sedimento.

4.2 Resultados de modelación geoquímica

4.2.1 Especiación en agua superficial: caso Ciénaga Escobillas

En esta sección se presentan los resultados de la modelación geoquímica realizada para el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas, seleccionado por ser el sitio que mostró las mayores concentraciones de mercurio (Hg) tanto en el agua como en los sedimentos de acuerdo a las mediciones presentadas en el capítulo anterior. Mediante simulaciones con PHREEQC se evaluó la especiación química de los principales elementos presentes en solución y los índices de saturación (SI) de fases minerales bajo condiciones de época seca y época húmeda, con el fin de identificar los complejos dominantes, la posible movilidad de metales traza y el grado de control mineral o ausencia de este sobre la química del agua.

Las composiciones de las soluciones empleadas como *input* en la modelación (ver *Tabla 9*) muestran que el agua superficial en la Ciénaga Escobillas presenta, en ambas épocas, un pH ligeramente alcalino (7,3–7,34) y condiciones moderadamente oxidantes (pe 4,4 en época seca y 3,3 en época húmeda). La temperatura del agua es algo mayor en época seca (34,4 °C) que en época húmeda (32,7 °C), coherente con el mayor calentamiento atmosférico y la menor renovación hídrica durante la estación seca. La diferencia más marcada entre campañas se observa en la alcalinidad, que aumenta de 30 a 51,2 mg CaCO₃/L en época húmeda, lo que sugiere un mayor aporte de carbono inorgánico disuelto asociado al incremento del escurrimiento y a la interacción agua–roca en la cuenca. En cuanto a los constituyentes mayoritarios, las concentraciones de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ y Cl⁻ se mantienen prácticamente constantes entre épocas, indicando una composición iónica relativamente estable dominada por cationes alcalinotérreos y cloruro, con bajas concentraciones de sulfato (SO₄²⁻ = 0,07 mg/L) y sílice disuelta (1,31 mg/L de SiO₂). Entre los metales traza, el hierro presenta las concentraciones más elevadas (2,24 mg/L), acompañado de Mn, Zn, Cu, Pb, Cr(VI) y Hg en el rango de µg/L. Algunos de estos elementos muestran una disminución aparente en época húmeda, como Cr(VI) (de 0,012 a 0,003 mg/L) y Hg (de 0,001 a 0,0003 mg/L), lo que sugiere un efecto de dilución estacional y/o cambios en los procesos de retención.

Tabla 9. Composición química de las soluciones de entrada utilizadas en la modelación geoquímica.

Parámetros	Solución 1 (época seca)	Solución 2 (época húmeda)
Temperatura (°C)	34.413	32.67
pH	7.3	7.34
pe	4.4	3.3
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	30	51.2
SO ₄ (mg/L)	0.07	0.07
SiO ₂ (mg/L)	1.31	1.31
Fe (mg/L)	2.24	2.24
Mn (mg/L)	0.071	0.071
Zn (mg/L)	0.090	0.090
Cu (mg/L)	0.008	0.004
Cr VI (mg/L)	0.012	0.003
Pb (mg/L)	0.003	0.003
Hg (mg/L)	0.001	0.0003
Ca (mg/L)	10	10
Mg (mg/L)	3.43	3.43
K (mg/L)	1.5	1.5
Cl (mg/L)	6.23	6.23

La definición de estas soluciones de entrada se realizó combinando información experimental propia y datos de literatura. Las concentraciones disueltas de Pb, Hg, Zn, Cr(VI) y Cu se tomaron directamente de los resultados experimentales obtenidos para el punto Ciénaga Escobillas en cada época del año, descritos en la sección anterior, de modo que la modelación de especiación reflejara fielmente las diferencias estacionales observadas en estos metales traza. El valor de alcalinidad en época seca y las concentraciones de los iones mayoritarios Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ y Cl⁻ se tomaron de estudios hidroquímicos previos para la ciénaga y/o para cuerpos de agua con características similares, utilizando valores promedio para este punto de muestreo (Gallo-Sánchez et al., 2009; Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental – GAIA, 2007; Montoya & Aguirre, 2013; Puerta Quintana et al., 2016). Esta aproximación se justifica porque estos iones mayoritarios suelen presentar una variabilidad temporal relativamente baja a escala estacional y dependen en gran medida del fondo geológico y del tipo de agua dominante, por lo que los valores medios son representativos del “marco iónico” general sobre el cual se comportan las especies traza (Appelo & Postma, 2004; Drever, 1988).

En el caso de SO₄²⁻, Fe, Mn y sílice, se optó por emplear un valor promedio único para el punto de muestreo, independientemente de la época, calculado a partir de las muestras

efectivamente analizadas. Debido a limitaciones logísticas en el acceso a los instrumentos durante la fase experimental, fue posible medir estos parámetros solo en una fracción de las muestras de época seca y no de forma sistemática en época húmeda. Bajo estas condiciones, separar los datos por campaña habría introducido un sesgo estadístico mayor que el error asociado a asumir un valor medio. Además, las mediciones disponibles no muestran variaciones abruptas que indiquen comportamientos marcadamente distintos entre épocas. Dado que el objetivo principal de la modelación es caracterizar patrones de especiación y tendencias de saturación mineral, más que reproducir con exactitud absoluta cada concentración puntual, el uso de valores promedio se considera una aproximación metodológicamente razonable y conservadora, que permite comparar de forma robusta el efecto de las diferencias estacionales en los parámetros mejor caracterizados (en particular los metales como el Hg) sobre la especiación del sistema.

4.2.1.1 Caracterización general de las soluciones modeladas

Las soluciones definidas como entrada en PHREEQC para el punto Ciénaga Escobillas fueron sometidas a una primera evaluación a partir del resumen global entregado por el modelo (*Description of solution*) (Tabla 10). En ambos casos, las simulaciones confirman que se trata de un agua superficial de baja salinidad, con actividad del agua prácticamente ideal ($a_{H_2O} \approx 1$) y fuerzas iónicas del orden de 10^{-3} mol/kg, ligeramente mayores en época húmeda que en época seca. Estas diferencias en la fuerza iónica y en la composición global son coherentes con el aumento de alcalinidad y de carbono inorgánico disuelto descrito en la sección anterior.

Tabla 10. Resumen de parámetros calculados por PHREEQC para las soluciones modeladas en época seca y húmeda.

Parámetro	Descripción de Solución 1 (época seca)	Descripción de Solución 2 (época húmeda)
Actividad del agua (a_{H_2O})	1	1
Fuerza iónica (mol/kg)	1.191×10^{-3}	1.839×10^{-3}
Carbono inorgánico total (mol/kg)	6.363×10^{-4}	1.096×10^{-3}
CO ₂ total (mol /kg)	6.363×10^{-4}	1.096×10^{-3}
Balance eléctrico (eq)	8.914×10^{-5}	5.609×10^{-5}
Error relativo de carga (%)	5.57	2.27
Iteraciones del modelo	10	12
Total H	1.110145×10^2	1.110150×10^2
Total O	5.550893×10^1	5.551029×10^1

El carbono inorgánico total (C(4)) y el CO₂ total calculados por PHREEQC muestran un incremento claro entre la campaña seca y la húmeda, lo que refuerza la interpretación de que, durante la época húmeda, el sistema dispone de una mayor capacidad amortiguadora y de una mayor disponibilidad de especies carbonatadas para complejar cationes metálicos. Desde el punto de vista numérico, los balances de carga eléctrica presentan errores relativos bajos ($\approx 2-6\%$) y un número moderado de iteraciones por simulación, lo que indica que las soluciones de equilibrio alcanzadas son estables y consistentes con los datos de entrada.

Esta caracterización global confirma que las soluciones modeladas representan razonablemente las condiciones hidroquímicas del punto Ciénaga Escobillas y proporcionan un marco termodinámico robusto para el análisis detallado de la especiación de los componentes mayoritarios y de los metales traza en las secciones siguientes.

4.2.1.2 Especiación de los componentes mayoritarios

La modelación de la especiación muestra que los componentes mayoritarios en el punto Ciénaga Escobillas tienen un comportamiento coherente con una agua superficial ligeramente alcalina y de tipo bicarbonatado en ambas épocas del año. El sistema ácido-base (H^+/OH^-) indica un pH cercano a la neutralidad–ligeramente alcalino, con actividades de H^+ y OH^- bajas frente al predominio de H_2O (ver Figura 18), lo que es consistente con las condiciones fisicoquímicas medidas en campo. En este contexto, el carbono inorgánico disuelto (C(4)) se encuentra claramente dominado por la especie bicarbonato (HCO_3^-), acompañado por proporciones menores de carbonato (CO_3^{2-}) y de la forma neutra $H_2CO_3(aq)$ (ver Figura 19). En época húmeda, el incremento de la alcalinidad se refleja en una mayor concentración total de carbono inorgánico y en un ligero aumento de la fracción de especies carbonatadas, sin que ello implique un cambio en la especie dominante: HCO_3^- continúa controlando el sistema carbonato–bicarbonato, desempeñando un papel clave en el amortiguamiento del pH. 10^{-5}

En cuanto a los cationes mayoritarios, la especiación de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ se caracteriza por el predominio de los iones libres en solución, junto con la formación de complejos simples con bicarbonato y carbonato (por ejemplo $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $MgHCO_3^+$), que adquieren mayor relevancia a medida que aumenta la alcalinidad en época húmeda. Estos resultados son coherentes con un medio donde la química está fuertemente condicionada por la interacción agua–roca y por el fondo geológico carbonatado/silicático de la cuenca. El cloruro se encuentra prácticamente en

su totalidad como Cl^- libre, mientras que el azufre en estado S(6) se presenta mayoritariamente como sulfato (SO_4^{2-}) (ver Figura 20), con escasa formación de complejos asociados a cationes, lo que concuerda con las bajas concentraciones de sulfato determinadas en las soluciones de entrada. Por su parte, el silicio disuelto se encuentra dominado por especies neutras del tipo sílice monomérica hidratada (H_4SiO_4^0), típicas de aguas naturales con concentraciones moderadas de sílice.

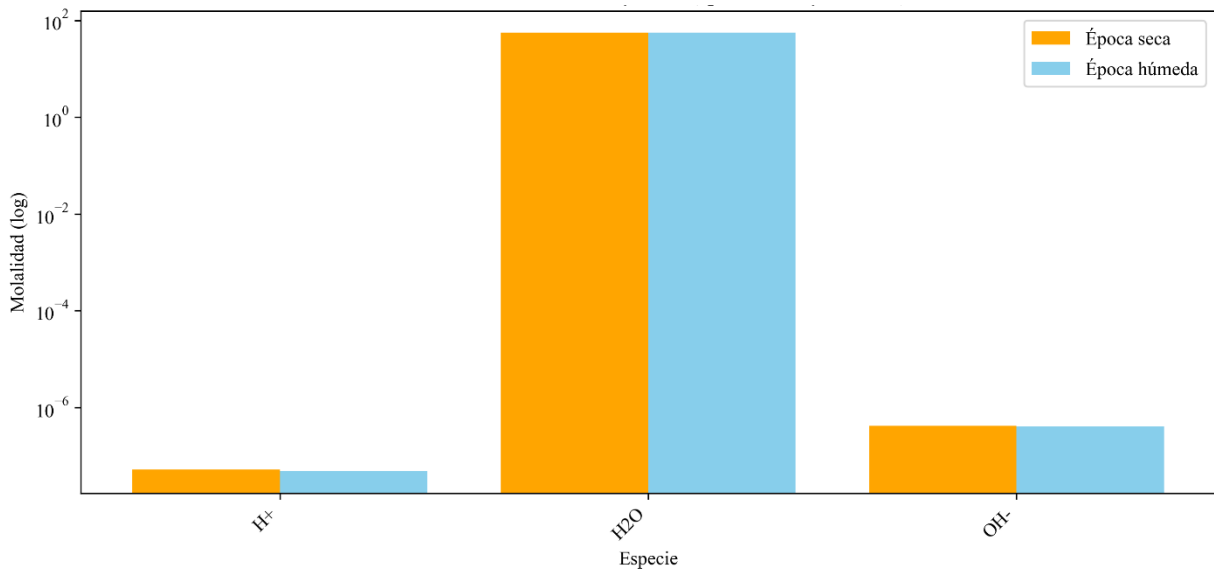


Figura 18. Especiación del sistema ácido–base (H^+ , OH^- y H_2O) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda. Se presentan las molalidades de las especies en escala logarítmica, evidenciando un medio ligeramente alcalino y de baja actividad de H^+ en ambas campañas, coherente con los valores de pH próximos a la neutralidad.

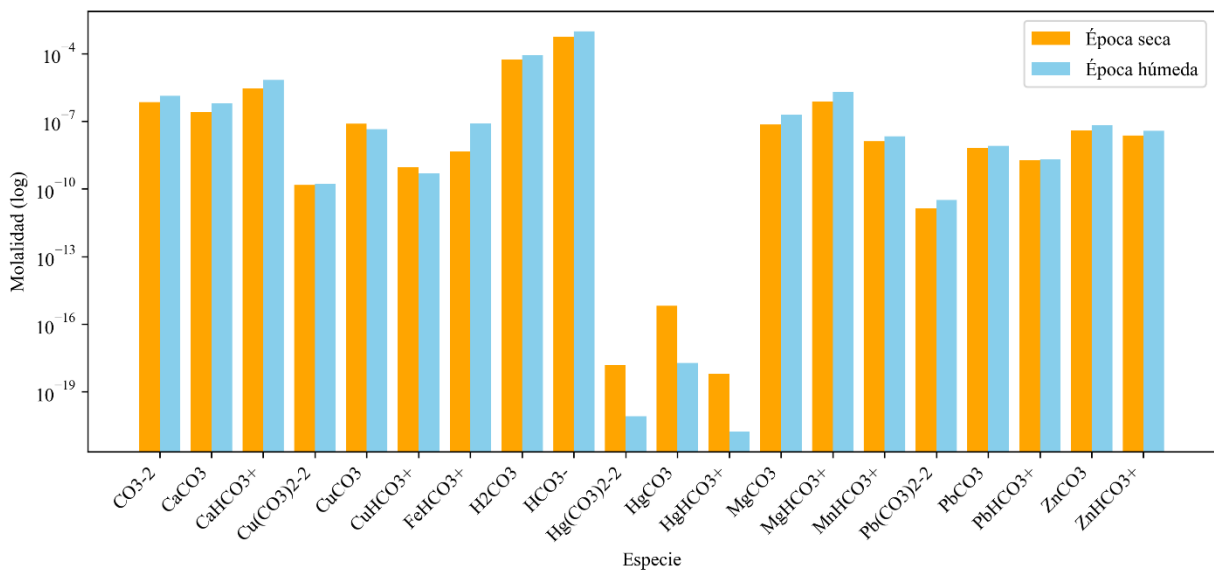


Figura 19. Especiación del carbono inorgánico disuelto (C(4)) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas para épocas seca y húmeda. Las barras representan las molalidades de las principales especies de carbono inorgánico en escala logarítmica, observándose el dominio de HCO_3^- en ambos periodos.

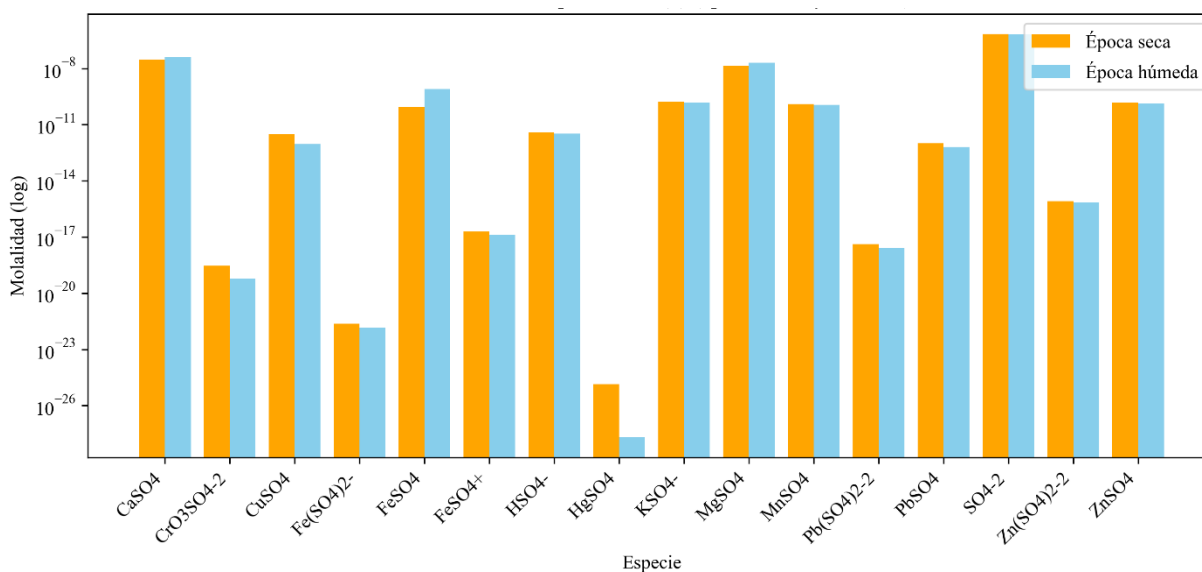


Figura 20. Especiación de S(6) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda. Las gráficas muestran la distribución de molalidades (escala logarítmica) de las especies inorgánicas asociadas al elemento, destacándose el predominio de los iones libres y de especies simples de sulfato, así como la estabilidad general del patrón de especiación entre campañas.

De esta forma, la especiación de los componentes mayoritarios indica que el agua de la Ciénaga Escobillas presenta una matriz iónica relativamente estable entre épocas, con cambios principalmente cuantitativos (aumento de carbono inorgánico disuelto y ligera intensificación de la complejación carbonatada en época húmeda), pero sin modificaciones sustanciales en las especies dominantes. Esta configuración mayoritaria, controlada por bicarbonato, calcio, magnesio y cloruro, define el medio químico sobre el cual se desarrollan las reacciones de complejación y movilidad de los metales traza, aspecto que se aborda en la sección siguiente.

4.2.1.3 Especiación de metales traza (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Hg)

La modelación en Ciénaga Escobillas muestra que los metales traza están dominados en ambas épocas por complejos inorgánicos simples (principalmente con carbonato, cloruro e hidróxido), con muy poca fracción como iones libres. Entre época seca y húmeda el patrón de especies se mantiene, variando sobre todo las cantidades relativas según la alcalinidad, fuerza iónica y concentración total de cada metal.

En el caso del hierro (ver Figura 21) y el manganeso (ver Figura 22), la modelación muestra que Fe(II)/Fe(III) y Mn(II) se encuentran principalmente como hidroxocomplejos y complejos carbonatados (por ejemplo, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCO_3 , MnHCO_3^+), coherentes con condiciones moderadamente oxidantes. Esta complejación reduce la actividad de Fe^{2+} y Mn^{2+} libres, disminuyendo su biodisponibilidad directa, pero manteniendo una fracción disuelta capaz de participar en procesos de adsorción y coprecipitación.

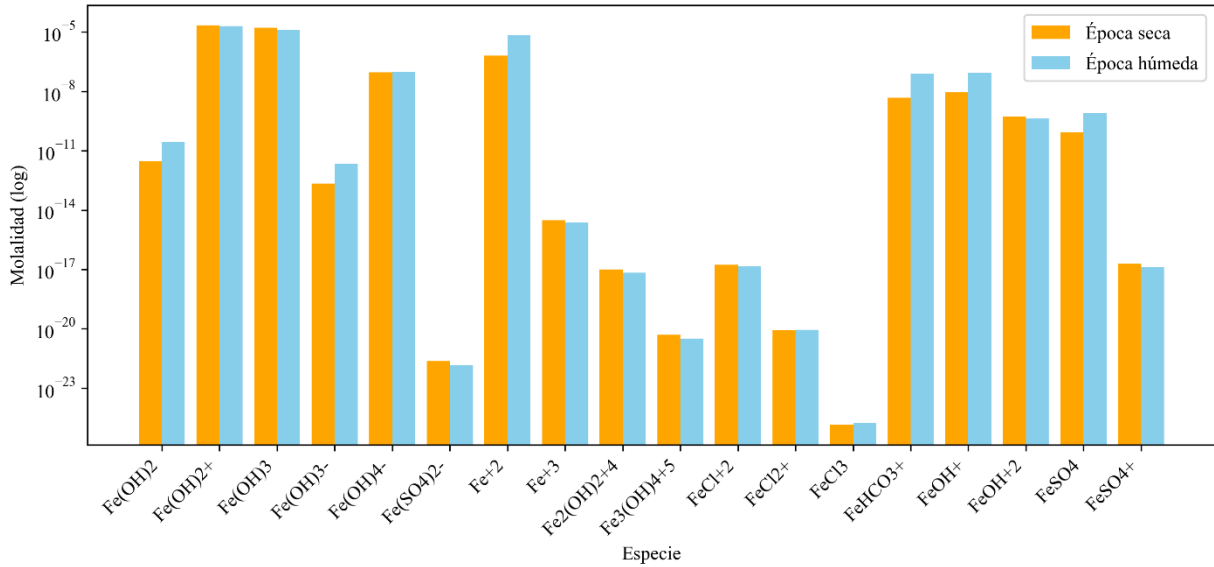


Figura 21. Especiación de hierro (Fe) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda. Se muestran las molalidades (en escala logarítmica) de las especies de Fe(II) y Fe(III), destacando el predominio de hidroxocomplejos y complejos carbonatados frente al ion libre, en coherencia con condiciones moderadamente oxidantes y con la presencia de carbono inorgánico disuelto en el sistema.

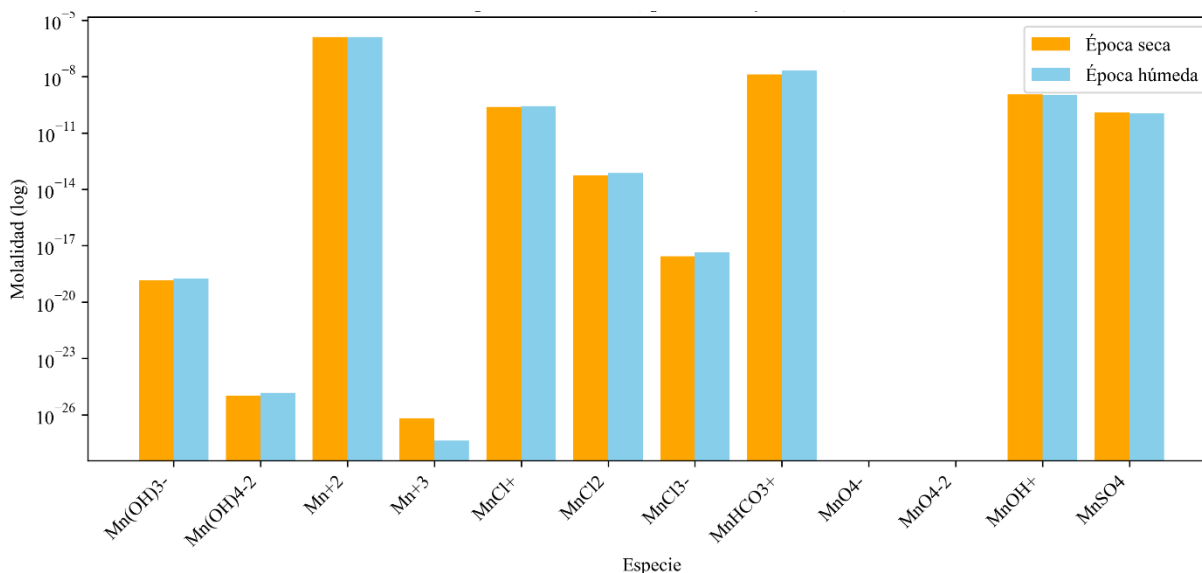


Figura 22. Especiación de manganeso (Mn) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas en épocas seca y húmeda, mostrando la distribución de especies de Mn(II) en solución en escala logarítmica.

Para los metales divalentes Zn (ver Figura 23), Cu (ver Figura 24) y Pb (ver Figura 25), la modelación muestra un dominio claro de complejos con carbonato e hidróxido, así como de especies cloradas simples (por ejemplo, $ZnCO_3$, $ZnHCO_3^+$, $ZnCl^+$, $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, $CuCl$, $PbCl^+$). En las dos épocas, los iones libres Zn^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} representan una fracción menor respecto al conjunto de especies, lo que sugiere que la matriz inorgánica (en particular el sistema carbonato–bicarbonato y el cloruro) ejerce un control importante sobre la especiación y la forma química potencialmente más móvil. En época húmeda, el incremento de carbono inorgánico total favorece una ligera intensificación de la complejación carbonatada frente a la fracción libre, mientras que en época seca las condiciones algo más concentradas y con menor alcalinidad permiten una proporción relativamente mayor de especies hidroxiladas y de iones libres, aunque sin cambios en el tipo de especies dominantes.

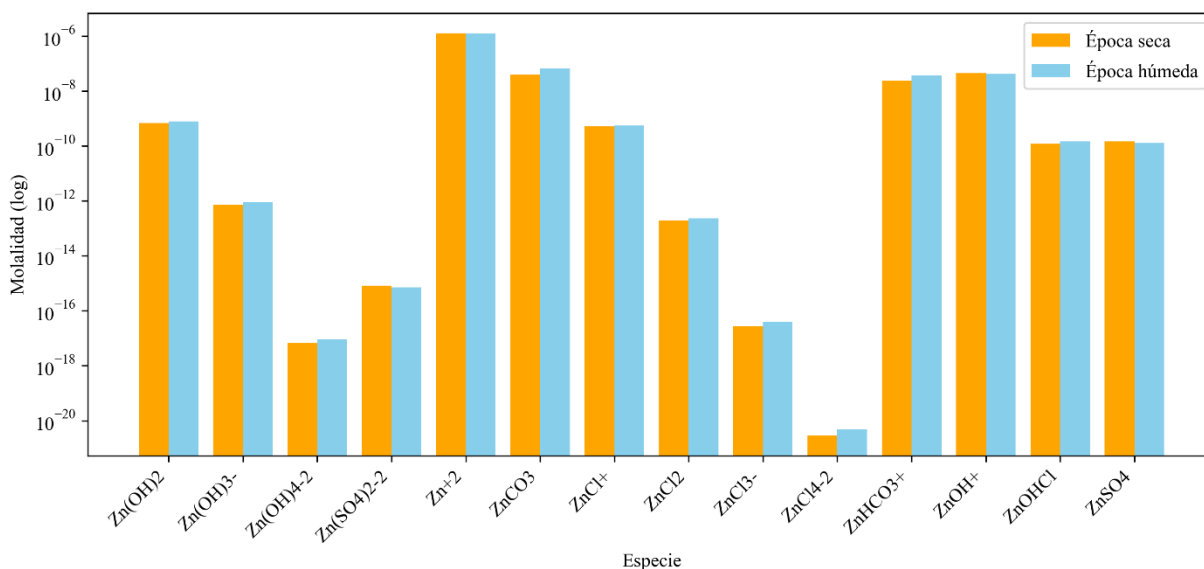


Figura 23. Especiación de zinc (Zn) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda. Se ilustra la distribución de especies inorgánicas en escala logarítmica, donde predominan complejos carbonatados, clorados e hidroxilados (por ejemplo $ZnCO_3$, $ZnHCO_3^+$, $ZnCl^+$), mientras que el ion Zn^{2+} libre constituye una fracción minoritaria.

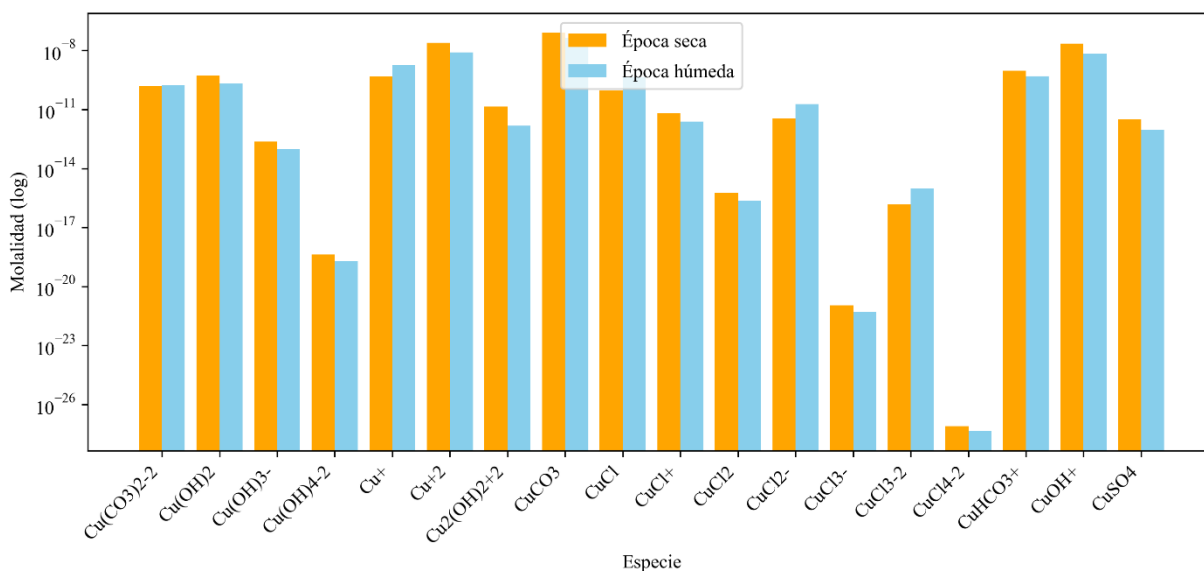


Figura 24. Especiación de cobre (Cu) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas en épocas seca y húmeda. Las molalidades (escala logarítmica) muestran el dominio de complejos inorgánicos de Cu(II) con carbonato, hidróxido y cloruro frente al ion libre Cu^{2+} , lo que sugiere una marcada influencia de la matriz inorgánica sobre la forma química y la movilidad del cobre en el sistema.

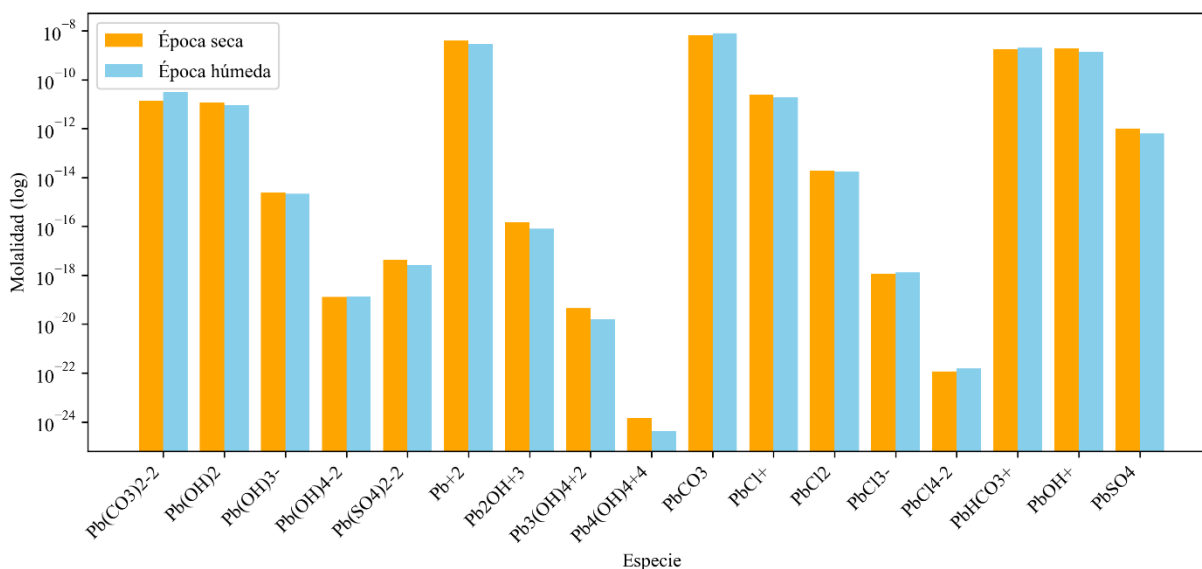


Figura 25. Especiación de plomo (Pb) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas para épocas seca y húmeda. La distribución de especies, representada en escala logarítmica, indica el predominio de complejos simples con cloruro y carbonato (por ejemplo PbCl^+ , PbCO_3), con una contribución relativamente baja del ion Pb^{2+} libre, lo que apunta a una movilidad condicionada por la química inorgánica del medio.

El cromo se encuentra en la modelación como Cr(VI), fundamentalmente en forma de oxianiones tales como HCrO_4^- y CrO_4^{2-} , junto con cantidades muy menores de especies poliméricas ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y complejos mixtos con sulfato o cloruro (ver Figura 26). Este comportamiento es característico de ambientes oxidantes y refleja la persistencia de Cr en su estado de oxidación más móvil y tóxico. Entre épocas, la disminución de la concentración total de Cr(VI) en época húmeda se traduce en una reducción proporcional de las molalidades de estas especies, sin que se observe un cambio hacia formas de menor movilidad o hacia estados de oxidación más reducidos.

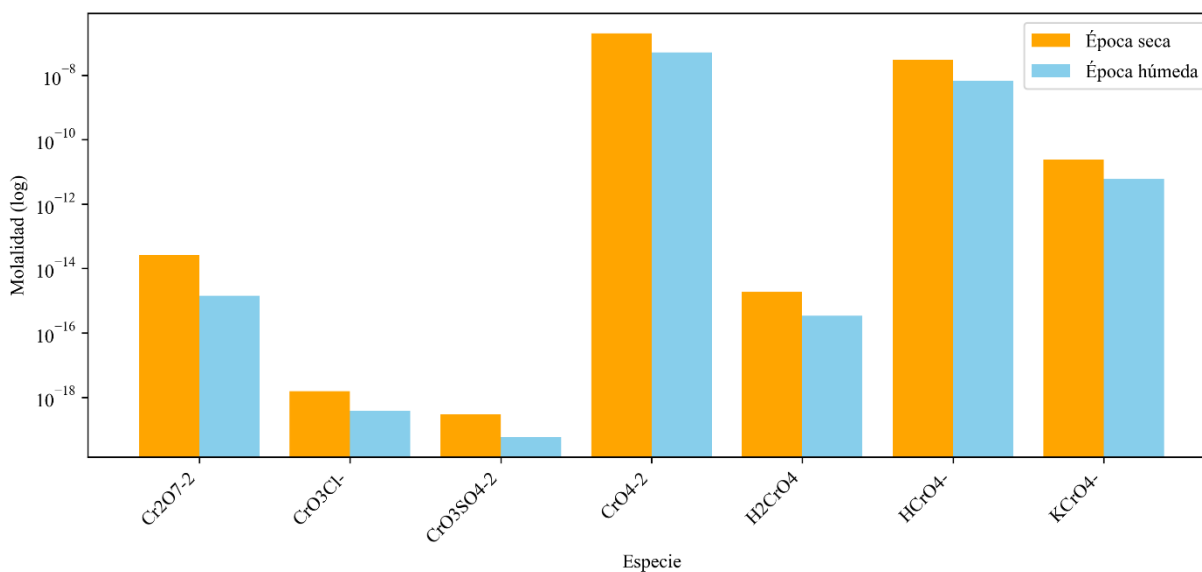


Figura 26. Especiación de cromo en estado hexavalente (Cr(VI)) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas durante las épocas seca y húmeda. Se presentan las molalidades (escala logarítmica) de oxianiones tales como HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, evidenciando la permanencia de Cr como especie oxidada y móvil en el sistema, con una disminución de las concentraciones en época húmeda asociada a efectos de dilución.

El caso del mercurio (Hg) es especialmente relevante para este estudio. La modelación indica que el Hg se encuentra principalmente en forma de Hg(II) formando complejos inorgánicos neutros o cargados con cloruro e hidróxido (por ejemplo HgClOH , HgCl_2), con contribuciones menores de otras especies (ver Figura 27). En ninguna de las épocas se observa una fracción dominante de especies asociadas a precipitados minerales, y los índices de saturación calculados para fases típicas de Hg (como cinabrio/metacinaabrio) son marcadamente negativos (como se demuestra en la siguiente sección), lo que sugiere que el sistema acuoso está lejos del equilibrio con minerales de Hg y que la fijación del metal como fase sólida discreta no es un mecanismo efectivo de atenuación en este punto. La combinación de altas concentraciones disueltas (particularmente en época seca), dominio de complejos solubles y ausencia de control mineral fuerte implica que el Hg en la Ciénaga Escobillas se mantiene en formas altamente móviles y potencialmente transportables dentro del sistema.

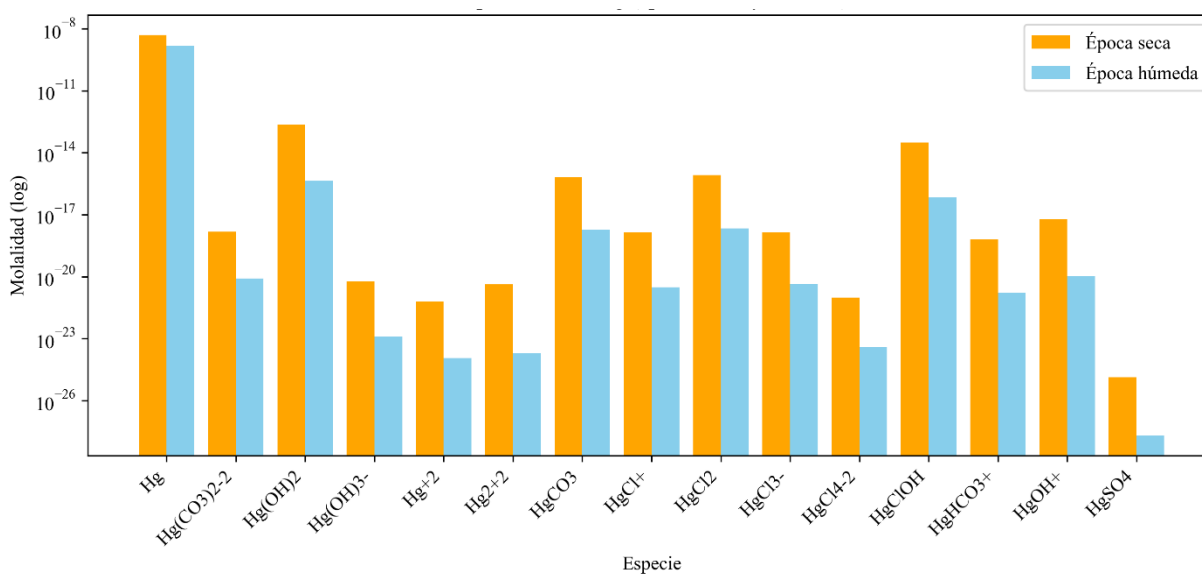


Figura 27. Especiación de mercurio (Hg) en el agua superficial del punto Ciénaga Escobillas para épocas seca y húmeda. La distribución de especies inorgánicas (escala logarítmica) muestra el predominio de complejos de Hg(II) con cloruro e hidróxido (por ejemplo HgClOH , HgCl_2), con ausencia de especies asociadas a fases minerales saturadas, lo que indica que el mercurio se mantiene principalmente en formas disueltas y potencialmente móviles en ambas campañas.

En resumen, la especiación calculada para Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr y Hg pone de manifiesto que, aunque las condiciones fisicoquímicas entre época seca y húmeda inducen ajustes en las proporciones relativas de especies (mayor complejación carbonatada en época húmeda, ligeros cambios en el estado redox para Fe/Mn), la naturaleza inorgánicamente complejada y mayoritariamente disuelta de los metales traza se mantiene en ambas campañas. Este resultado respalda la interpretación de la Ciénaga Escobillas, como un sector donde la matriz acuosa permite la persistencia y movilidad de metales traza, entre ellos el Hg, con implicaciones directas para su transporte interno y potencial biodisponibilidad, que se discuten en el capítulo siguiente.

4.2.1.4 Índices de saturación (SI) y control mineral

Los índices de saturación (SI) calculados para las soluciones modeladas en PHREEQC permiten evaluar el grado de equilibrio entre el agua superficial de la Ciénaga Escobillas y un conjunto amplio de fases minerales potencialmente presentes en el sistema. En la Figura 28, se presentan los valores de SI para las épocas seca (panel a) y húmeda (panel b), agrupados en dos categorías: (i) fases con $SI > 0$, que muestran una tendencia termodinámica hacia la precipitación, y (ii) fases con $-2 < SI \leq 0$, cercanas al equilibrio y potencialmente sensibles a variaciones menores en la composición del agua.

- **Predominio de las fases de hierro entre las fases sobresaturadas**

En ambas épocas del año, el grupo de minerales con SI positivo está dominado casi exclusivamente por óxidos y oxihidróxidos de hierro, tales como magnetita, hematita, maghemita, goethita, ferrihydrita, lepidocrocita y fases mixtas del tipo magnesioferrita y cupricferrite (ver Figura 28). Este patrón es coherente con la presencia de condiciones moderadamente oxidantes en la ciénaga, particularmente en la interfaz agua-sedimento, donde el hierro disuelto, que proviene generalmente de materia orgánica en descomposición, flujos reductores locales y aportes sedimentarios, puede oxidarse y formar fases sólidas de Fe(III). La tendencia marcada hacia la sobresaturación ($SI > 0$) indica que el sistema acuoso se encuentra en un régimen donde estas fases de hierro tienden a precipitar espontáneamente o, si ya están presentes, a mantenerse estables y potencialmente controlar la actividad del Fe en solución.

Este comportamiento ha sido ampliamente documentado en ambientes lénticos tropicales y humedales, donde la dinámica redox genera condiciones que favorecen la formación de minerales

amorfos o pobremente cristalinos como ferrihidrita, que posteriormente pueden transformarse en fases más estables como goethita o hematita (Cornell & Schwertmann, 2003; Stumm & Morgan, 2013). Además, la sobresaturación simultánea de múltiples fases de Fe es característica de sistemas con fluctuaciones redox, presencia de materia orgánica, y concentraciones moderadas de cationes mayores, que pueden facilitar la nucleación de fases mixtas (Bligham et al., 1990).

- **Implicaciones para el control geoquímico de metales traza**

La abundancia de óxidos/oxihidróxidos de Fe en el rango de sobresaturación no solo refleja el estado redox del sistema, sino que tiene implicaciones directas para la movilidad de metales traza. Estas fases, en particular ferrihidrita y goethita, presentan elevada área superficial y una densidad considerable de grupos funcionales reactivos, lo que les confiere una alta capacidad de adsorción específica y no específica de cationes y oxianiones, incluyendo Hg, Pb, Cu, Zn y Cr(VI) (Dzombak & Morel, 1990). Aunque los minerales propios de estos metales se encuentran fuertemente subsaturados ($SI \ll 0$), la sobresaturación en minerales de Fe sugiere que parte de estos elementos podría quedar retenida mediante sorción superficial o procesos de coprecipitación, modulando su movilidad y distribución en la ciénaga.

En el caso particular del mercurio, cuyos minerales típicos (p. ej., cinabrio) aparecen fuertemente subsaturados, la presencia de fases de Fe sobresaturadas implica que el Hg(II) no precipita como mineral propio, sino que podría ser parcialmente inmovilizado mediante interacción con superficies ferrihídricas, un mecanismo reconocido en ambientes naturales donde el Hg muestra fuerte afinidad por óxidos de Fe debido a su complejación interna y externa (Tiffreau et al., 1995; Zhao et al., 2019).

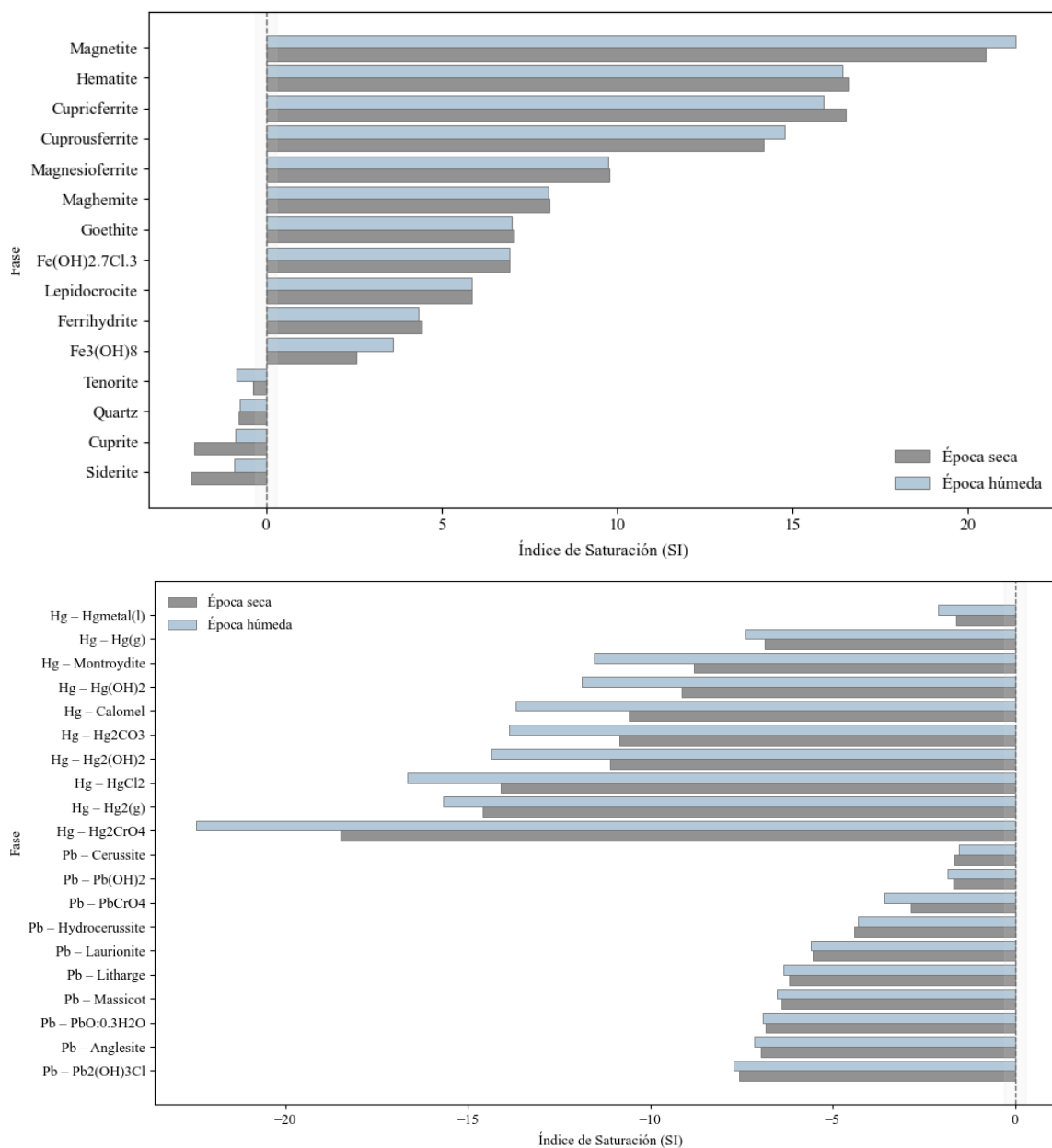


Figura 28. Índices de saturación (SI) de las principales fases minerales sobresaturadas ($SI > 0$) (a) y la tendencia a la subsaturación de fases minerales relacionadas a Hg y Pb (b). Se destaca el predominio de óxidos y oxihidróxidos de hierro (magnetita, hematita, goethita, ferrihidrita, entre otros) entre las fases sobresaturadas, lo que sugiere un control mineralógico importante del Fe sobre la química del sistema y un posible papel de estas fases en la retención de metales traza.

- **Fases cercanas al equilibrio y respuestas a variaciones ambientales**

Las fases clasificadas dentro del intervalo $-2 < SI \leq 0$ incluyen principalmente carbonatos de Ca y otros cationes (calcita, aragonita, rhodochrosita, cerussita), sílice en distintas formas (quartz, chalcedony, cristobalita) y algunos hidróxidos de metales traza como $Pb(OH)_2$ o $Cu(OH)_2$. Estos minerales, al encontrarse cerca del equilibrio, sugieren que pequeñas variaciones en el pH, alcalinidad, temperatura o concentración iónica, comunes en sistemas como la Ciénaga Escobillas durante eventos de mezcla, evapoconcentración o aportes fluviales, podrían desplazar el sistema hacia la saturación o la disolución. En ambientes tropicales, los carbonatos suelen actuar como amortiguadores geoquímicos, modulando el pH y el carbono inorgánico disuelto, mientras que la sílice controla parcialmente la interacción agua-sedimento con materiales de origen silicatado (Drever, 1988).

Finalmente, aunque los valores absolutos de SI varían entre épocas, el patrón general de saturación permanece prácticamente inalterado (ver Figura 28):

- ✓ En ambas campañas, los óxidos/oxihidróxidos de Fe son las fases con mayor SI positivo.
- ✓ Los carbonatos y fases de sílice permanecen cercanos al equilibrio sin alcanzar sobresaturación significativa.
- ✓ Los minerales propios de metales traza se mantienen fuertemente subsaturados.

Las diferencias entre época seca y húmeda pueden atribuirse a variaciones en la alcalinidad, el carbono inorgánico disuelto y la fuerza iónica, factores que influyen directamente en los equilibrios de complejación y en los coeficientes de actividad. Sin embargo, estas variaciones no modifican la identidad de las fases controladoras del sistema, lo cual sugiere una estabilidad estacional en el marco termodinámico del agua superficial de la ciénaga.

4.2.2 Isotermas teóricas de adsorción de Hg(II) en la interfase agua-sedimento

La especiación acuosa y la naturaleza de los sitios superficiales controlan de forma determinante la distribución del mercurio inorgánico (Hg(II)) entre la fase disuelta y la fase sólida en ambientes acuáticos y sedimentarios, de modo que cualquier intento de cuantificar adsorción debe partir de un cálculo termodinámicamente coherente de la especiación y de una representación explícita de los procesos de complejación superficial (Dzombak & Morel, 1990; Parkhurst & Appelo, 2013). La literatura revisada muestra consistentemente que el Hg(II) forma complejos

clorurados y hidroxilados en la fase acuosa y que, en presencia de materia orgánica disuelta (DOM), se forman complejos Hg–DOM con constantes de afinidad que pueden superar ampliamente las constantes de complejación inorgánica, por lo cual la fracción de Hg realmente disponible para adsorción sobre sitios minerales depende críticamente de la fracción de Hg ligada a DOM y a ligandos inorgánicos (Haitzer et al., 2002; Ravichandran, 2004). El marco teórico de los modelos de complejación superficial (surface complexation models, SCM) establece que los grupos funcionales superficiales (por ejemplo $\equiv\text{SOH}$ en arcillas y $\equiv\text{S}-$, $\equiv\text{COOH}$ en materia orgánica) reaccionan con especies acuosas mediante reacciones químicas con constantes de equilibrio definidas, y que la magnitud de la adsorción depende de la densidad de sitios, las constantes de equilibrio superficiales y la distribución de carga en la interfase sólido–agua (Dzombak & Morel, 1990; Parkhurst & Appelo, 2013). Desde la perspectiva de la química inorgánica, el principio HSAB y los datos termodinámicos experimentales explican por qué Hg(II) tiene afinidad marcada por ligandos sulfurados y por sitios orgánicos reducidos, mientras que la competencia con cloruros y la formación de especies neutras o aniónicas reduce la fracción de Hg catiónico disponible para interacción con sitios aniónicos o neutrales en la superficie mineral (Bollen et al., 2008; Ravichandran, 2004).

- **Componentes del modelo termodinámico en PHREEQC**

Para modelar isotermas de adsorción de Hg(II) con coherencia termodinámica se requiere combinar: (i) una descripción precisa de la solución de entrada (composición iónica, pH, alcalinidad y temperatura), (ii) una representación de las superficies reactivas mediante SURFACE_MASTER_SPECIES y SURFACE_SPECIES y (iii) una serie de pasos de adición escalonada del adsorbato que simulen los ensayos batch experimentales, todo ello dentro de una base de datos termodinámica que contenga las constantes relevantes de Hg–ligando y de reacciones superficiales; PHREEQC es precisamente la herramienta que integra estos tres elementos de forma coherente (Parkhurst & Appelo, 2013; USGS Example 19 documentation). En la práctica, la construcción del modelo se inicia definiendo la SOLUTION con las concentraciones medidas en campo (p. ej. pH, Cl^- , S(6), Ca, Mg, Fe, TOC cuando esté disponible) y verificando que la base de datos empleada incluya las especies acuosas relevantes de Hg (Hg^{2+} , HgCl^+ , $\text{HgCl}_2(\text{aq})$, HgOH^+ , entre otras) y las constantes de estabilidad del complejo DOM–Hg si se dispone de ellas (Parkhurst & Appelo, 2013). La representación de la fracción orgánica se puede hacer en PHREEQC mediante

la definición de un componente humic o mediante la inclusión de sitios orgánicos con constantes condicionales (tal y como se hace en Example 19 para el caso del Cd), lo cual permite capturar la fuerte afinidad de Hg por grupos tiólicos y carboxílicos del DOM (Haitzer et al., 2002).

- **Rol de la arcilla caolinítica y de la materia orgánica en la adsorción de Hg(II)**

En cuanto al detalle de las superficies minerales, las arcillas como la caolinita se modelan definiendo master species que representan la estructura superficial y surface species que muestran las reacciones de protonación y de unión con metales (por ejemplo $\equiv\text{SOH} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{SHg}^+ + \text{H}^+$), y la densidad de sitios ($\text{mol sitio}\cdot\text{g}^{-1}$ o $\text{mol sitio}\cdot\text{kg}^{-1}$) se determina a partir de datos mineralógicos (DRX, BET, contenido de fracción fina) o de la literatura experimental para arcillas similares; la elección de la densidad y de las constantes superficiales es crítica porque controla tanto la forma de la isoterma como la capacidad máxima de retención (Chen et al., 2019; Dzombak & Morel, 1990). Desde la microescala, estudios teóricos y experimentales sobre kaolinita demuestran que los sitios de superficie presentan geometrías y energías de enlace distintos que se traducen en variaciones de afinidad y energía de adsorción para Hg(II), lo que justifica la representación por múltiples sitios superficiales o por constantes efectivas ajustadas durante la calibración (Altunkaynak et al., 2024; Chen et al., 2019).

- **Procedimiento para generar la isoterma en PHREEQC (adaptación de Example 19 - USGS)**

El procedimiento operacional que replica de forma fiel un ensayo batch y su posterior modelación en PHREEQC sigue tres fases: primero, definir la SOLUTION con la composición de campo y la SURFACE con las especies y densidades de sitio; segundo, ejecutar una serie de bloques REACTION que añaden cantidades crecientes de Hg calculadas para el volumen del reactor (por ejemplo para S:L = 1 g : 10 mL se traducen concentraciones objetivo en moles por adición); y tercero, extraer de SELECTED_OUTPUT para cada paso el pH, los totals de Hg y las molalities de las especies superficiales (los cuales se convierten a $\mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$ de sedimento), procedimiento análogo y conceptualmente equivalente al descrito en detalle en el Example 19 del manual PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). La ventaja de este procedimiento es que cada punto de la isoterma proviene de un estado de equilibrio completo calculado por PHREEQC, lo que garantiza que la especiación acuosa, la protonación superficial y la competencia iónica son

contabilizadas simultáneamente antes de cuantificar la fracción adsorbida, a diferencia de ajustes empíricos donde la coherencia termodinámica puede perderse (Dzombak & Morel, 1990; Parkhurst & Appelo, 2013).

- **Parametrización, calibración y sensibilidad del modelo**

En el paso de parametrización y ajuste, se debe calibrar la densidad de sitios y las constantes superficiales con datos experimentales de isoterma (q vs C_e), empleando criterios de ajuste estadístico y análisis de sensibilidad para evitar soluciones no únicas; la literatura sobre SCM y aplicaciones prácticas recomienda explorar rangos de densidad de sitios y valores de $-\log K$ mediante análisis de sensibilidad y test de validación cruzada, ya que distintas combinaciones de parámetros pueden reproducir con aparente acierto la misma isoterma pero implican mecanismos fisicoquímicos distintos (Goldberg, 2014). Es particularmente necesario comprobar la influencia de la materia orgánica heterogénea porque, según múltiples estudios empíricos, incluso una fracción pequeña de sitios tióxicos en DOM puede dominar la distribución de Hg a bajos cocientes Hg:DOM y, por tanto, cambiar radicalmente la forma de la isoterma observada en condiciones naturales (Haitzer et al., 2002; Mazrui et al., 2016).

- **Consideraciones redox y formación de fases secundarias**

Finalmente, en la interpretación de resultados conviene complementar la isoterma modelada con análisis de sensibilidad en PHREEQC frente a parámetros clave (pH, Cl^- , densidad de sitios, $-\log K$ humic) y, cuando las condiciones redox lo permitan, evaluar la posible formación de fases secundarias (por ejemplo $HgS(s)$) que pueden desplazar el sistema fuera del dominio exclusivo de adsorción superficial; la inclusión de fases sólidas y de procesos redox en PHREEQC es un recurso bien establecido y debe considerarse si el sedimento o el agua de campo presentan condiciones reductoras o sulfidación potencial (Parkhurst & Appelo, 2013; Stoken et al., 2016).

- **Construcción de las isotermas teóricas de adsorción**

Con el fin de evaluar cuantitativamente el potencial de adsorción de Hg(II) en los sedimentos del Complejo Cenagoso de Ayapel, se construyeron isotermas teóricas de adsorción empleando los modelos clásicos de Langmuir y Freundlich. Estas isotermas no corresponden a ensayos experimentales tipo batch, sino a simulaciones conceptuales basadas en parámetros termodinámicos y empíricos reportados en la literatura para sistemas dominados por arcillas tipo

caolinita y óxidos de hierro, bajo condiciones fisicoquímicas comparables a las observadas en el área de estudio (Chen et al., 2019; Dzombak & Morel, 1990; Goldberg, 2014).

La variable independiente de las isothermas, C_e , corresponde a la concentración de mercurio disuelto en la fase acuosa en condiciones de equilibrio con el sedimento. En sistemas naturales, como el CCA, las concentraciones medidas en agua representan un estado cercano al equilibrio geoquímico agua-sedimento, por lo cual el valor de Hg determinado en campo durante la época seca ($\approx 1 \mu\text{g/L}$) se interpretó como un C_e ambiental representativo. A partir de este valor, se definió un rango de concentraciones de equilibrio entre 0.01 y 5 $\mu\text{g/L}$, que permite abarcar tanto concentraciones inferiores al nivel ambiental como escenarios de enriquecimiento moderado, práctica común en la construcción e interpretación de isothermas de adsorción (Goldberg, 2014; Ravichandran, 2004).

El modelo de Langmuir fue empleado para representar un escenario de adsorción sobre un número finito de sitios reactivos energéticamente equivalentes, con formación de una monocapa y saturación progresiva de la superficie sólida. Este enfoque ha sido ampliamente utilizado para describir la adsorción de metales traza sobre arcillas y óxidos metálicos, y constituye una aproximación adecuada para sedimentos con mineralogía relativamente simple y baja a moderada heterogeneidad superficial (Dzombak & Morel, 1990; Goldberg, 2014).

De manera complementaria, se utilizó el modelo empírico de Freundlich para representar la heterogeneidad energética característica de sedimentos naturales, en los cuales coexisten arcillas, óxidos de hierro y una fracción orgánica activa. Este modelo permite describir adecuadamente sistemas en los que la afinidad por el adsorbato varía entre distintos tipos de sitios superficiales, condición frecuentemente reportada para la adsorción de Hg(II) en matrices naturales (Haitzer et al., 2002; Mazrui et al., 2016).

Los parámetros de ambas isothermas se seleccionaron dentro de rangos reportados en la literatura para arcillas caoliníticas y suelos ricos en óxidos de hierro, bajo condiciones de pH neutro a ligeramente alcalino. En el caso del modelo de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) se fijó en 12 $\mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$ de sedimento, valor intermedio dentro del rango de 5–30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ reportado para la adsorción de Hg(II) sobre caolinita y minerales arcillosos similares (Altunkaynak et al., 2024; Chen et al., 2019). La constante de afinidad (KL) se estableció en 0.6 $\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$, coherente con una afinidad moderada del Hg(II) por superficies minerales en presencia de ligandos

competidores como el cloruro, bajo pH cercano a la neutralidad (Bollen et al., 2008; Ravichandran, 2004).

Para el modelo de Freundlich, los parámetros KF y $1/n$ se seleccionaron dentro de los rangos típicos reportados para superficies heterogéneas naturales, con valores de $1/n$ entre 0.4 y 0.7, indicativos de una adsorción más eficiente a bajas concentraciones disueltas y de una distribución no uniforme de energías de adsorción. Estos rangos han sido ampliamente documentados para sistemas arcilla–materia orgánica y para la interacción del Hg(II) con sedimentos naturales (Goldberg, 2014; Haitzer et al., 2002).

A partir del rango definido de concentraciones de equilibrio (C_e) y de los parámetros seleccionados, se calculó la cantidad de mercurio adsorbido por unidad de masa de sedimento (q , expresada en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) utilizando las ecuaciones clásicas de Langmuir y Freundlich. Cada punto de la isoterma representa un estado de equilibrio teórico entre la fase acuosa y la fase sólida, y no un resultado experimental directo. Este enfoque permite evaluar de manera cuantitativa el comportamiento esperado del sistema bajo condiciones geoquímicas controladas, manteniendo la coherencia con los principios termodinámicos y con la evidencia mineralógica y geoquímica obtenida en el presente estudio (Appelo & Postma, 2004; Dzombak & Morel, 1990; Parkhurst & Appelo, 2013).

Las isothermas teóricas obtenidas (ver Figura 29) muestran un incremento no lineal de la cantidad de Hg(II) adsorbido a medida que aumenta la concentración disuelta, evidenciando una alta afinidad inicial por los sitios reactivos del sedimento. El modelo de Langmuir sugiere una capacidad máxima de retención finita, consistente con la saturación progresiva de sitios superficiales asociados a grupos hidroxilo de arcillas caolínicas y óxidos de hierro. Por su parte, el modelo de Freundlich refleja la heterogeneidad energética de la superficie del sedimento, atribuible a la coexistencia de distintas fases minerales y a la presencia de grupos funcionales orgánicos.

Cabe destacar que el valor ambiental de Hg disuelto medido en el CCA ($\approx 1 \mu\text{g/L}$) se sitúa dentro del tramo de mayor pendiente de ambas isothermas, lo que indica que, bajo las condiciones fisicoquímicas observadas durante la época seca ($\text{pH} \approx 7.3$, fuerza iónica moderada y condiciones oxidadas), los sedimentos presentan una elevada eficiencia de adsorción de Hg(II). En este contexto, los sedimentos del Complejo Cenagoso de Ayapel pueden interpretarse como un

reservorio geoquímico activo que regula la movilidad del mercurio mediante procesos de adsorción superficial potencialmente reversibles, en concordancia con lo reportado para sistemas fluvio-lagunares similares (Mazrui et al., 2016; Ravichandran, 2004).

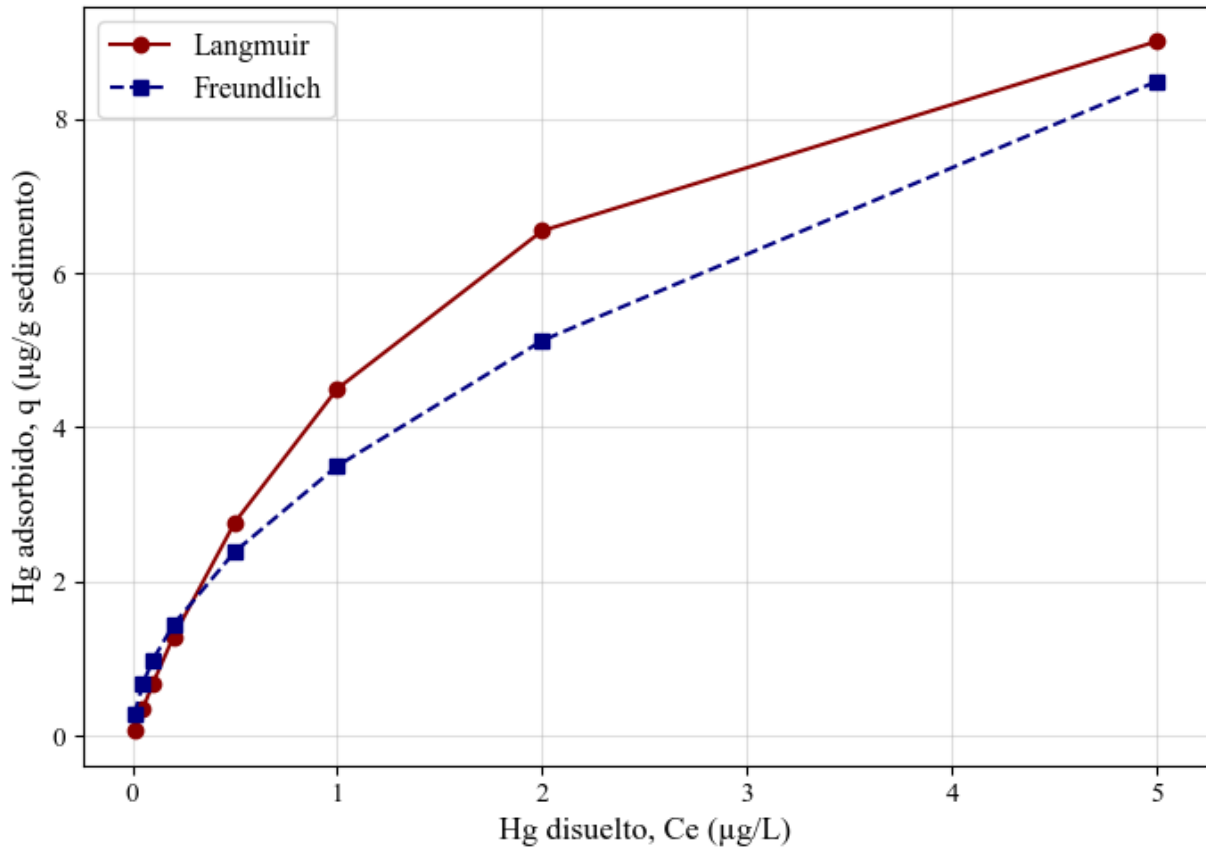


Figura 29. Isotermas teóricas de adsorción de Hg(II) en sedimentos del Complejo Cenagoso de Ayapel, construidas a partir de los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros utilizados corresponden a valores reportados en la literatura para arcillas tipo caolinita y óxidos de hierro, bajo condiciones fisicoquímicas similares a las observadas durante la época seca ($\text{pH} \approx 7.3$, fuerza iónica moderada).

5. CONCLUSIONES

Este trabajo integró mediciones de campo, análisis instrumentales (ICP-MS, DRX, FT-IR), caracterización textural y simulaciones en PHREEQC para construir un marco coherente sobre la movilidad, distribución y especiación de metales pesados en el Complejo Cenagoso de Ayapel. Gracias a esa integración, fue posible relacionar los patrones espaciales y estacionales observados en el agua y el sedimento con los procesos geoquímicos dominantes en la interfase agua-sedimento, obteniendo conclusiones consistentes y operativas para la gestión del sistema.

En primer lugar, la estacionalidad hidrológica emerge como el factor de mayor control: durante la época húmeda, el sistema se diluye y se oxigena (OD y ORP más altos), a la vez que disminuyen CE, TDS y salinidad; en contraste, en la época seca se concentran solutos y se mantiene un pH ligeramente alcalino y una alcalinidad que favorece la formación de complejos inorgánicos. Así, la alternancia entre dilución y concentración no solo modula la química del agua, sino que condiciona la especiación y la biodisponibilidad de los metales en la columna, con respuestas diferenciadas según la posición hidrológica de cada punto (entrada, tránsito y salida).

Por su parte, las concentraciones de metales en agua superficial se mantuvieron por debajo de los límites guía de la WHO, aunque el Hg alcanzó el umbral en época seca en Escobillas (0.001 mg/L) y el Pb mostró valores de atención en caños conectados; inmediatamente después, en época húmeda, Hg, Pb, Cr y Cu disminuyeron de forma marcada e incluso cayeron bajo el límite de detección. De ahí que el seguimiento priorizado en estiaje y en sitios con mayor residencia hidráulica sea imprescindible, tanto por el carácter tóxico y persistente de estos elementos como por su variabilidad estacional.

Asimismo, los iones acompañantes y el estado redox explican mejor que los aportes puntuales la heterogeneidad del sistema: la combinación de sulfato bajo y Fe^{2+} alto en puntos como Escobillas señala microambientes anóxicos y reducción de sulfato, condiciones que favorecen la inmovilización vía sulfidación y la retención de metales en el sedimento; en paralelo, el predominio de bicarbonato como amortiguador del pH sostiene la complejación inorgánica (carbonato, cloruro e hidróxido) que reduce la fracción libre de los metales en solución. En consecuencia, estos parámetros fisicoquímicos son claves para anticipar el destino y el riesgo de los contaminantes.

En el sedimento, el sistema funciona como reservorio: varias muestras superan los criterios CCME para Hg (p. ej., Casco y Escobillas), mientras que el Pb permanece bajo el umbral pero con presencia sostenida. Esta acumulación se explica por la mineralogía (matriz de cuarzo y feldespatos con goetita y fases que contienen Hg) y por los grupos funcionales identificados por FT-IR (arcillas dioctaédricas y fracciones de materia orgánica), que proporcionan sitios de sorción eficaces. A ello se suma la textura: en seca predominan fracciones finas ($<63 \mu\text{m}$) que aumentan el área específica y la capacidad de retención; en húmeda, el “coarsening” por resuspensión y transporte reduce el almacenamiento superficial y redistribuye contaminantes hacia zonas de mayor energía. En suma, el sedimento actúa simultáneamente como sumidero y fuente potencial, dependiendo del régimen redox y de las perturbaciones físicas.

Finalmente, la modelación confirma y cuantifica estos mecanismos: las simulaciones de especiación muestran que los metales traza se presentan mayoritariamente como complejos inorgánicos simples (carbonato, cloruro e hidróxido), con iones libres en fracciones menores; en particular, el Hg(II) permanece en formas solubles (p. ej., HgCl_2 , HgClOH), lo que explica su movilidad en la columna de agua. A la vez, los índices de saturación indican que los óxidos/oxihidróxidos de Fe (ferrihidrita, goetita, hematita, magnetita) están sobresaturados y pueden controlar la retención por sorción/coprecipitación, mientras que las fases propias del Hg están fuertemente subsaturadas y los carbonatos/sílice se mantienen cerca del equilibrio. De este modo, el Fe se posiciona como control geoquímico indirecto del destino de los metales.

En este sentido, Ayapel exhibe un comportamiento estacional bien definido: la época húmeda diluye, oxigena y favorece la complejación y la estabilidad del sistema; la época seca concentra, potencia procesos internos (adsorción en fracción fina y, localmente, metilación bajo ambientes anóxicos) y eleva el riesgo en puntos críticos como Escobillas, Casco y Boca Quebradona. Por tanto, la gestión debe priorizar el monitoreo en estiaje, incorporar parámetros redox y de alcalinidad en las campañas rutinarias, y reconocer el papel de las arcillas y óxidos de Fe como barreras naturales cuya eficacia depende de las condiciones químicas y texturales del sistema. Estas conclusiones cierran el ciclo entre observación, análisis y modelación, y ofrecen una base sólida para decisiones de manejo y vigilancia ambiental en el CCA.

Adicionalmente, la construcción de isotermas teóricas de adsorción de Hg(II) permitió integrar de forma cuantitativa la evidencia mineralógica, textural y geoquímica del sistema. Las

isotermas tipo Langmuir y Freundlich, parametrizadas con rangos reportados para sedimentos caoliníticos y óxidos de hierro bajo pH neutro, indican una elevada afinidad inicial del Hg(II) por las superficies reactivas y una capacidad de retención finita controlada por la saturación progresiva de sitios de sorción. La ubicación de la concentración ambiental de Hg disuelto (~1 µg/L) dentro del tramo de mayor pendiente de las isotermas sugiere que, bajo las condiciones actuales del CCA durante la época seca, los sedimentos operan con alta eficiencia como barrera geoquímica, inmovilizando Hg(II) por adsorción superficial. No obstante, el carácter reversible de estos procesos implica que cambios en el pH, el estado redox o la textura del sedimento, particularmente durante eventos de resuspensión o transición estacional, pueden reducir la capacidad de retención y favorecer la remobilización del mercurio hacia la columna de agua, reforzando la necesidad de una gestión que considere la dinámica agua–sedimento de manera integrada.

6. REFERENCIAS

- Allan, J. D., & Castillo, M. M. (2007). Stream ecology: Structure and function of running waters: Second edition. *Stream Ecology: Structure and Function of Running Waters: Second Edition*, 1–436. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5583-6>
- Altunkaynak, Y., Canpolat, M., & Yavuz, Ö. (2024). Adsorption of mercury (II) ions on kaolinite from aqueous solutions: Isothermal, kinetic, and thermodynamic studies. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 43(2), e14295. <https://doi.org/10.1002/EP.14295>; JOURNAL: JOURNAL:15475921; WGROU: STRING: PUBLICATION
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2004). Geochemistry, groundwater and pollution, second edition. *Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition*, 1–649. <https://doi.org/10.1201/9781439833544/GEOCHEMISTRY-GROUNDWATER-POLLUTION-DIEKE-POSTMA-APPELO/RIGHTS-AND-PERMISSIONS>
- Blgham, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L., & Murad, E. (1990). A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10), 2743–2758. <https://doi.org/10.1016/0016->

7037(90)90009-A

- Bollen, A., Wenke, A., & Biester, H. (2008). Mercury speciation analyses in HgCl₂-contaminated soils and groundwater—Implications for risk assessment and remediation strategies. *Water Research*, 42(1–2), 91–100. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.07.011>
- Borgnino, L., de Pauli, C. P., & Depetris, P. J. (2012). Arsenate adsorption at the sediment-water interface: Sorption experiments and modelling. *Environmental Earth Sciences*, 65(2), 441–451. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1009-9>
- Botía Diaz, W. A. (2015). *Manual de procedimientos de ensayos de suelos y memoria de cálculo* (Issue 3). Universidad Militar Nueva Granada.
- Castilla Plata, V. P. (2025). *Caracterización fisicoquímica del agua superficial de la ciénaga de Ayapel mediante espectrometría y mediciones in situ*. *Caracterización fisicoquímica del agua superficial de la ciénaga de Ayapel mediante espectrometría y mediciones in situ*.
- CCME. (n.d.). *Canadian Council of Ministers of the Environment*. Retrieved December 8, 2025, from <https://ccme.ca/en/summary-table>
- Chen, G., Li, X., Zhou, L., Xia, S., & Yu, L. (2019). Mechanism insights into Hg(II) adsorption on kaolinite(001) surface: A density functional study. *Applied Surface Science*, 488, 494–502. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.05.227>
- Cheung, Y., Schwartz, A. J., Chan, G. C. Y., & Hieftje, G. M. (2015). Flagging and correcting non-spectral matrix interferences with spatial emission profiles and gradient dilution in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 110, 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2015.05.004>
- Coelho, A. A. (2018). *TOPAS-A program for analysing X-ray diffraction data*.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 3–527.
- De la Ossa Cerra, B. A., & Díaz Orjuela, B. M. (2024). *La Afectación Ambiental y las Políticas Públicas a partir de la Declaratoria RAMSAR de la Ciénaga de Ayapel en el Departamento*

de Córdoba.

- Drever, J. I. (1988). The geochemistry of natural waters. Second Edition. *University of Wyoming. Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey*, 4, 1–5.
- Drott, A., Björn, E., Bouchet, S., & Skyllberg, U. (2013). Refining Thermodynamic Constants for Mercury(II)-Sulfides in Equilibrium with Metacinnabar at Sub-Micromolar Aqueous Sulfide Concentrations. *Environmental Science and Technology*, 47(9), 4197–4203.
<https://doi.org/10.1021/ES304824N>
- Duque Quintero, S. P., Quintero Quintero, M. L., & Duque Quintero, M. (2014). La educación ambiental en comunidades rurales y la popularización del derecho a la conservación del entorno natural: el caso de la comunidad de pescadores en la Ciénaga de Ayapel (Colombia). *Luna Azul*, 39, 6–24. <https://doi.org/10.17151/luaz.2014.39.2>
- Dzombak, D. A. ., & Morel, F. (1990). *Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide*. 393.
- Ekino, S., Susa, M., Ninomiya, T., Imamura, K., & Kitamura, T. (2007). Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning. *Journal of the Neurological Sciences*, 262(1–2), 131–144.
<https://doi.org/10.1016/j.jns.2007.06.036>
- Folk, R. L., & Ward, W. (1957). Brazos River bar [Texas]; a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27(1), 3–26.
- Gallo-Sánchez, L. J., Aguirre-Ramírez, N. J., Palacio-Baena, J. A., & Ramírez-Restrepo, J. J. (2009). Zooplankton (Rotifera y Microcrustacea) y su relación con los cambios del nivel del agua en la ciénaga de Ayapel, Córdoba, Colombia. *Caldasia*, 31(2), 339–353.
- García Martínez, E. M. (2012). *Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible*. Universitat Politècnica de València. <https://riunet.upv.es/handle/10251/16360>
- Goldberg, S. (2014). Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(10), 2172–2180.
<https://doi.org/10.1002/ETC.2566>

- Gracia, L., Marrugo, J. L., & Alvis, E. (2010). Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia, 2009. *Revista Facultad Nacional Salud Pública*, 28, 118–124.
- Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental – GAIA. (2007). *Plan de Manejo Ambiental del Complejo de Humedales de Ayapel*.
- Gümgüm, B., ünlü, E., Tez, Z., & Gülsün, Z. (1994). Heavy metal pollution in water, sediment and fish from the Tigris River in Turkey. *Chemosphere*, 29(1), 111–116.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90094-9)
- Gutiérrez-Mosquera, H., Marrugo-Negrete, J., Díez, S., Morales-Mira, G., Montoya-Jaramillo, L. J., & Jonathan, M. P. (2021). Mercury distribution in different environmental matrices in aquatic systems of abandoned gold mines, Western Colombia: Focus on human health. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124080.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124080>
- Haitzer, M., Aiken, G. R., & Ryan, J. N. (2002). Binding of Mercury(II) to Dissolved Organic Matter: The Role of the Mercury-to-DOM Concentration Ratio. *Environmental Science and Technology*, 36(16), 3564–3570. <https://doi.org/10.1021/ES025699I>
- Herazo Areiza, S. E. (2024). *Análisis de la co-evolución humano-ecosistemas de humedal desde un enfoque socio-hidrológico. Caso de estudio ciénaga de Ayapel*. Universidad de Antioquia.
- Holmes, C. D., Jacob, D. J., Corbitt, E. S., Mao, J., Yang, X., Talbot, R., & Slemr, F. (2010). Atmospheric Chemistry and Physics Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmos. Chem. Phys*, 10, 12037–12057.
<https://doi.org/10.5194/acp-10-12037-2010>
- Houk, R. S. (1986). Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas. *Analytical Chemistry*, 58(1), 97A-105A. <https://doi.org/10.1021/ac00292a003>
- Hsieh, Y. P., & Bugna, G. (2025). Quantify Mercury Sulfide in Sediments for Bioavailability Assessment. *Water* 2025, Vol. 17, Page 2759, 17(18), 2759.
<https://doi.org/10.3390/W17182759>

- IDEAM. (2017). *Protocolo de análisis granulométrico de sedimentos*. 167–186.
- IDEAM. (2020). *Instructivo De Toma Y Preservación De Muestras Sedimentos Y Agua Superficial Para La Red De Monitoreo De Calidad Del Ideam*. 1–21.
- Jiménez Salazar, J. Á., & Rivera Manrique, S. I. (2024). Propuesta de diseño para la construcción de un espectrofotómetro UV-VIS a base arduino y fibra óptica. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 28, 1–16. <https://doi.org/10.15174/JC.2024.4521>
- Kocman, D., Wilson, S. J., Amos, H. M., Telmer, K. H., Steenhuisen, F., Sunderland, E. M., Mason, R. P., Outridge, P., & Horvat, M. (2017). Toward an Assessment of the Global Inventory of Present-Day Mercury Releases to Freshwater Environments. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2017, Vol. 14, Page 138, 14(2), 138. <https://doi.org/10.3390/IJERPH14020138>
- Langmuir, P., Vigneault, B. & Chaney, R. (2004). Issue paper on the environmental chemistry of metals. In *Biologia Centrali-Americaa* (Vol. 2).
- Laoye, B., Olagbemide, P., Ogunnusi, T., & Akpor, O. (2025). Heavy Metal Contamination: Sources, Health Impacts, and Sustainable Mitigation Strategies with Insights from Nigerian Case Studies. *F1000Research*, 14, 1–39. <https://doi.org/10.12688/f1000research.160148.4>
- Liu, G., Cai, Y., & O’Driscoll, N. J. . (2012). *Environmental chemistry and toxicology of mercury*. 574.
- Mancera-Rodríguez, N., & Álvarez-León, R. (2006). Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta Biológica Colombiana*, 11(1), 3–23.
- Mancilla-Villa, Ó. R., Ortega-Escobar, H. M., Ramírez-Ayala, C., Uscanga-Mortera, E., Ramos-Bello, R., & Reyes-Ortigoza, A. L. (2011). Metales pesados totales y arsénico en el agua para riego de Puebla y Veracruz, México. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 28(1), 39–48.
- Marrugo-Negrete, J., Benitez, L. N., Olivero-Verbel, J., Lans, E., & Gutierrez, F. V. (2010). Spatial and seasonal mercury distribution in the Ayapel Marsh, Mojana region, Colombia. *International Journal of Environmental Health Research*, 20(6), 451–459.

<https://doi.org/10.1080/09603123.2010.499451>

Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., Paternina–Uribe, R., Quiroz-Aguas, L., & Pacheco-Florez, S. (2018). Spatial distribution and evaluation of environmental pollution by mercury in the Mojana region, Colombia. *Revista MVZ Córdoba*, 23, 7062–7075.

<https://doi.org/10.21897/RMVZ.1481>

Marrugo, J., Lans, E., & Benítez, L. (2007). Hallazgo de mercurio en peces de la Ciénaga de Ayapel, Córdoba, Colombia. *Revista MVZ Córdoba*, 12(1), 878–886.

<https://doi.org/10.21897/rmvz.432>

Mazrui, N. M., Jonsson, S., Thota, S., Zhao, J., & Mason, R. P. (2016). Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in marine sediments.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 194, 153–162.

<https://doi.org/10.1016/J.GCA.2016.08.019>

Montoya, Y., & Aguirre, N. (2013). *Dinámica fisicoquímica de las aguas de un sistema de planicies inundables tropicales*. 256–273.

Moore, D. M., & Reynolds, R. C. J. (1998). X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. 2nd Edition, Oxford University Press, New York. *Geological Magazine*, 135(6), 819–842.

Morel, F., Hering, J. G. ., & Sigg, L. (2025). *Principles and applications of aquatic chemistry*. 384.

Muñoz Nieto, D. M. (2018). *Estudio preliminar sobre el transporte de mercurio y su interacción en los sistemas agua, atmósfera y sedimentos. Caso de estudio: ciénaga de Ayapel departamento de Córdoba*. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/64774>

Navarro-Martínez, A., Vélez-Mendoza, A., Vásquez, N. S., Almario-García, M., Campos-Campos, N. H., & Sanjuan-Muñoz, A. (2025). Contaminación en sedimentos por metales (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb) en el Caribe colombiano. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras*, 54(1), 153–171. <https://doi.org/10.25268/BIMC.INVEMAR.2025.54.1.1346>

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., Steenhuisen, F., & Maxson, P. (2010). Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic

- sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 44(20), 2487–2499. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2009.06.009>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. a. J. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation , Batch-Reaction , One-Dimensional Transport , and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chapter A43*, 6-43A.
- Parks, J. M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R. A., Smith, S. D., Tomanicek, S. J., Qian, Y., Brown, S. D., Brandt, C. C., Palumbo, A. V., Smith, J. C., Wall, J. D., Elias, D. A., & Liang, L. (2013). The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science*, 339(6125), 1332–1335. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1230667/SUPPL_FILE/1230667.MP3
- Pavithra, N., & Ramakrishnaiah, C. R. (2025). Study on Dispersivity of Heavy Metals in Undisturbed Soil Columns In and Around Peenya Industrial Area, Bengaluru, India. *Waste Forum*, 2025(1), 94–113.
- Pedraza, M. L., & Espinosa Ramírez, A. J. (2021). El Legado Del Arsénico Y Mercurio En El Complejo Cenagoso Ramsar De Ayapel, (Córdoba, Colombia): Aproximación a La Macrocuena Magdalena-Cauca. *Acta Biológica Colombiana*, 27(2), 164–176. <https://doi.org/10.15446/abc.v27n2.89084>
- Pinedo Hernandez, J., Marrugo-Negrete, J. L., Alvis, E., Tejedor Fernández, J., & Moyano Alfonso, I. (2016). *Influencia de la luz en el proceso de metilación bacteriana del mercurio*. 22(4), 118–112.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A. B., Stracher, G. B., Streets, D. G., & Telmer, K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13), 5951–5964. <https://doi.org/10.5194/ACP-10-5951-2010>
- Puerta Quintana, Y. T., Aguirre Ramírez, N. J., & Vélez Macías, F. (2016). Sistema cenagoso de Ayapel como posible sitio Ramsar en Colombia Ayapel swamp system: a possible Ramsar site in Colombia. *Gestión y Ambiente* , 19(1), 110–122.

- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2003.11.011>
- Richard, J. H., Bischoff, C., & Biester, H. (2016). Comparing Modeled and Measured Mercury Speciation in Contaminated Groundwater: Importance of Dissolved Organic Matter Composition. *Environmental Science and Technology*, 50(14), 7508–7516. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.6B00500>
- Rodríguez, S. S. (2025). *Caracterización textural y fases minerales de sedimentos en la Ciénaga de Ayapel, Córdoba*. Universidad del Norte.
- Rúa, A., Baena, J. P., & Molina, M. T. F. (2014). Relación del pulso hidrológico con la estratigrafía del sedimento del complejo de humedales de Ayapel, Colombia. *Revista Facultad de Ingeniería*, 70, 197–206.
- Rúa Cardona, A. F., Flórez Molina, M. T., & Palacio Baena, J. (2013). Variación espacial y temporal en los contenidos de mercurio, plomo, cromo y materia orgánica en sedimento del complejo de humedales de Ayapel, Córdoba, noroccidente colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 69, 244–255. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302013000400020&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Saha, P., & Paul, B. (2016). Assessment of Heavy Metal Pollution in Water Resources and their Impacts: A Review. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 3(8), 671–675. <http://www.krishisanskriti.org/Publication.html>
- Saravanan, P., Saravanan, V., Rajeshkannan, R., Arnica, G., Rajasimman, M., Baskar, G., & Pugazhendhi, A. (2024). Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment. *Environmental Research*, 258, 119440. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2024.119440>
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43(3), 246–253. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution

- of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568.
[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Soukup, D. A., Buck, B. J., & Harris, W. (2015). Preparing soils for mineralogical analyses. *Methods of Soil Analysis, Part 5: Mineralogical Methods*, 5(5), 13–31.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c2>
- Stoken, O. M., Riscassi, A. L., & Scanlon, T. M. (2016). Association of dissolved mercury with dissolved organic carbon in U.S. rivers and streams: The role of watershed soil organic carbon. *Water Resources Research*, 52(4), 3040–3051.
<https://doi.org/10.1002/2015WR017849;SUBPAGE:STRING:FULL>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. . (2013). *Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 1042.
- Suvarapu, L. N., & Baek, S. O. (2017). Recent Studies on the Speciation and Determination of Mercury in Different Environmental Matrices Using Various Analytical Techniques. In *International Journal of Analytical Chemistry* (Vol. 2017). Hindawi Limited.
<https://doi.org/10.1155/2017/3624015>
- Tiffreau, C., Luützenkirchen, J., & Behra, P. (1995). Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides: I. Amorphous Iron Oxide and α -Quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, 172(1), 82–93. <https://doi.org/10.1006/JCIS.1995.1228>
- Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(1), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. <https://doi.org/10.1086/622910>, 30(5), 377–392. <https://doi.org/10.1086/622910>
- Wetzel, R. G. (2001). Limnology Lake and River Ecosystems Estimates of the Nitrogen in Various Compartments in Lake Wingra, Wisconsin, Midsummef. *Academic Press*, 227–237. http://www.csus.edu/indiv/h/hornert/geol_230_spring_2013/week_5_nitrogen_cycling/wetzel_2001.pdf
- WHO. (2017). Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum. Geneva: World Health Organization. Geneva, Switzerland. *World Health*

Organization. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>

Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115–133. <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>

World Health Organization. (2022). *Guidelines for drinking-water quality* (Vol. 21, Issue 6).

Zhao, L., Li, Y., Zhang, L., Zheng, J., Pierce, E. M., & Gu, B. (2019). Mercury Adsorption on Minerals and Its Effect on Microbial Methylation. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(7), 1338–1345. <https://doi.org/10.1021/ACSEARTHSPACECHEM.9B00039>

ANEXOS 1.

Aquí se presenta la recopilación completa de los parámetros fisicoquímicos medidos in-situ utilizando la sonda multiparamétrica. Datos de los parámetros fisicoquímicos medidos in-situ (**época seca**).

Fecha y hora de toma de datos	Latitud	Longitud	Punto	ID muestra	Temporada de medición	pH	ORP	OD (%)	OD (ppm)	Conductividad (µS/cm)	TDS (ppm)	Salinidad (PSU)	Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Densidad (g/cm3)
16/03/2024, 09:57	N08°26'37.1"	W075°02'42.3"	Caño Vitoria	VS	Seca	7.74	185.2	52.9	3.94	192	96.00	0.09	29.18	1000.7	0.735
16/03/2024, 10:03	N08°26'37.1"	W075°02'42.3"	Caño Vitoria	VS	Seca	7.70	211.1	49.7	3.74	194	97.00	0.09	29.35	1000.7	0.927
16/03/2024, 10:08	N08°26'37.1"	W075°02'42.3"	Caño Vitoria	VS	Seca	7.64	218.3	50.3	3.78	193	96.00	0.09	29.36	1000.8	0.735
16/03/2024, 11:15	N08°20'49.5"	W075°08'07.4"	Paticos	PS	Seca	7.36	221.1	44.0	3.17	115	58.00	0.05	31.90	999.7	1.009
16/03/2024, 11:22	N08°20'49.5"	W075°08'07.4"	Paticos	PS	Seca	7.35	249.6	44.8	3.18	116	58.00	0.05	32.30	1000.1	1.015
16/03/2024, 11:26	N08°20'49.5"	W075°08'07.4"	Paticos	PS	Seca	7.36	254.9	47.4	3.25	116	58.00	0.05	32.17	1000.4	1.004
16/03/2024, 12:20	N08°19'18.1"	W075°06'40.3"	Casco	CS	Seca	7.72	229.9	48.4	3.45	186	93.00	0.09	32.62	991.1	0.807
16/03/2024, 12:26	N08°19'18.1"	W075°06'40.3"	Casco	CS	Seca	7.73	238.0	48.7	3.42	187	94.00	0.09	32.85	999.2	1.099
16/03/2024, 12:32	N08°19'18.1"	W075°06'40.3"	Casco	CS	Seca	7.76	241.3	50.0	3.54	186	93.00	0.09	33.18	999.4	1.037
16/03/2024, 13:05	N08°17'18.9"	W075°08'40.3"	Boca Quebradona	QS	Seca	7.97	206.0	58.5	3.99	175	87.00	0.08	35.24	998.7	1.008
16/03/2024, 13:12	N08°17'18.9"	W075°08'40.3"	Boca Quebradona	QS	Seca	8.00	221.8	58.2	3.96	176	38.00	0.08	35.27	998.7	1.000
16/03/2024, 13:20	N08°17'18.9"	W075°08'40.3"	Boca Quebradona	QS	Seca	8.00	226.4	58.5	3.98	176	38.00	0.08	35.29	998.8	1.007
17/03/2024, 12:56	N08°17'51.2"	W074°59'14.2"	Playa Blanca	PBS	Seca	7.55	224.7	52.1	3.62	265	137.00	0.13	34.19	998.7	0.820
17/03/2024, 13:03	N08°17'51.2"	W074°59'14.2"	Playa Blanca	PBS	Seca	7.69	239.9	52.4	3.62	263	137.00	0.13	34.25	998.8	0.685
17/03/2024, 13:10	N08°17'51.2"	W074°59'14.2"	Playa Blanca	PBS	Seca	7.69	249.1	51.4	3.48	273	136.00	0.13	34.10	998.7	0.959
17/03/2024, 14:02	N08°16'0.29"	W075°02'46.5"	Caño Barro	BS	Seca	7.59	245.8	72.5	5.00	150	75.00	0.07	34.75	997.0	1.015
17/03/2024, 14:12	N08°16'0.29"	W075°02'46.5"	Caño Barro	BS	Seca	7.63	262.6	72.4	4.92	151	76.00	0.07	34.68	997.1	0.847
17/03/2024, 14:20	N08°16'0.29"	W075°02'46.5"	Caño Barro	BS	Seca	7.63	269.2	72.6	5.00	152	76.00	0.07	34.58	997.2	1.159
17/03/2024, 14:55	N08°17'10.2"	W075°05'17.8"	Escobillas	ES	Seca	7.29	273.2	51.8	3.53	107	53.00	0.05	34.44	996.7	0.824

17/03/2024, 15:02	N08°17'10.2"	W075°05'17.8"	Escobillas	ES	Seca	7.36	272.4	52.3	3.53	108	54.00	0.05	34.43	996.8	0.741
17/03/2024, 15:09	N08°17'10.2"	W075°05'17.8"	Escobillas	ES	Seca	7.25	259.3	49.8	3.45	108	54.00	0.05	34.37	996.8	0.696

Datos de los parámetros fisicoquímicos medidos in-situ (época húmeda).

10/05/2024 10:15	08° 26' 36.9"	75° 02' 44.2"	Caño Viloría	VH	Húmeda	7.53	208.7	NA	8.76	94.00	47.00	0.04	30.79	1002.9	1.0012
10/05/2024 10:18	08° 25' 36.9"	75° 02' 44.2"	Caño Viloría	VH	Húmeda	7.64	236.6	NA	7.45	94.00	47.00	0.04	30.28	1002.9	1.0026
10/05/2024 10:21	08° 26' 36.9"	75° 02' 44.2"	Caño Viloría	VH	Húmeda	7.56	234.6	NA	6.84	94.00	47.00	0.04	30.35	1002.9	1.0032
10/05/2024 12:25	08° 20' 45"	75° 08' 10.4"	Paticos	PH	Húmeda	7.93	252.1	NA	7.80	64.00	31.00	0.03	33.47	1001.2	1.0030
10/05/2024 12:30	08° 20' 45"	75° 08' 10.4"	Paticos	PH	Húmeda	7.93	260.7	NA	6.30	61.00	31.00	0.03	32.47	1001.1	0.9864
10/05/2024 12:42	08° 20' 45"	75° 08' 10.3"	Paticos	PH	Húmeda	7.95	260.1	NA	7.47	60.00	30.00	0.03	33.21	1000.1	1.0029
10/05/2024 14:03	08° 16' 53.5"	75° 09' 38.8"	Casco	CH	Húmeda	8.04	241.0	NA	7.83	76.00	38.00	0.03	33.90	1000.3	1.0035
10/05/2024 14:10	08° 16' 53.5"	75° 09' 38.8"	Casco	CH	Húmeda	8.09	241.8	NA	7.60	76.00	38.00	0.03	33.98	1000.3	1.0017
10/05/2024 14:19	08° 16' 53.5"	75° 09' 38.8"	Casco	CH	Húmeda	8.09	241.4	NA	7.55	75.00	38.00	0.03	33.94	1000.5	1.0428
5/10/2024 15:05	08° 16' 42.4"	75° 09' 26.8"	Boca Quebradona	QH	Húmeda	6.53	255.2	NA	5.81	17.00	9.00	0.01	31.56	999.6	1.0004
10/05/2024 15:14	08° 16' 42.4"	75° 09' 26.8"	Boca Quebradona	QH	Húmeda	6.45	270.0	NA	5.86	18.00	9.00	0.01	31.04	999.8	0.9923
10/05/2024 15:29	08° 16' 42.5"	75° 09' 26.8"	Boca Quebradona	QH	Húmeda	6.44	273.4	NA	5.96	18.00	9.00	0.01	30.84	1000.0	0.9940
10/06/2024 10:45	08° 17' 52.5"	74° 59' 14.5"	Playa Blanca	PBH	Húmeda	7.15	283.7	NA	4.10	138.00	69.00	0.06	30.42	1000.7	1.0015
10/06/2024 10:52	08° 17' 52.5"	74° 59' 14.5"	Playa Blanca	PBH	Húmeda	7.32	285.1	NA	3.84	138.00	69.00	0.06	30.43	1000.5	0.9564
10/06/2024 10:56	08° 17' 52.5"	74° 59' 14.5"	Playa Blanca	PBH	Húmeda	7.26	286.9	NA	3.94	138.00	69.00	0.06	30.42	1000.5	1.0064
10/06/2024 13:10	08° 15' 59.1"	75° 02' 43.5"	Caño Barro	BH	Húmeda	7.14	218.2	NA	4.12	60.00	30.00	0.02	31.93	1002.1	1.0003
10/06/2024 13:13	08° 15' 59.1"	75° 02' 43.5"	Caño Barro	BH	Húmeda	6.93	236.3	NA	3.42	59.00	30.00	0.03	32.11	1002.3	0.9830
10/06/2024 13:20	08° 15' 59.1"	75° 02' 43.3"	Caño Barro	BH	Húmeda	6.93	235.1	NA	3.18	57.00	29.00	0.02	32.80	1001.2	1.0723
10/06/2024 15:24	08° 17' 10.5"	75° 05' 18.2"	Escobillas	EH	Húmeda	7.39	192.7	NA	4.46	30.00	15.00	0.01	32.75	1000.4	1.0009

10/06/2024 15:29	08° 17' 10.5"	75° 05' 18.2"	Escobillas	EH	Húmeda	7.33	201.6	NA	4.18	30.00	15.00	0.01	32.63	1000.1	1.0023
10/06/2024 15:32	08° 17' 10.5"	75° 05' 18.2"	Escobillas	EH	Húmeda	7.32	206.5	NA	5.05	30.00	15.00	0.01	32.64	1000.5	1.0387

ANEXOS 2.

En esta sección se presenta un ejemplo de los difractogramas obtenidos durante el análisis de Difracción de Rayos X.

Difractograma representativo de los resultados de DRX (Escobillas – Época húmeda):

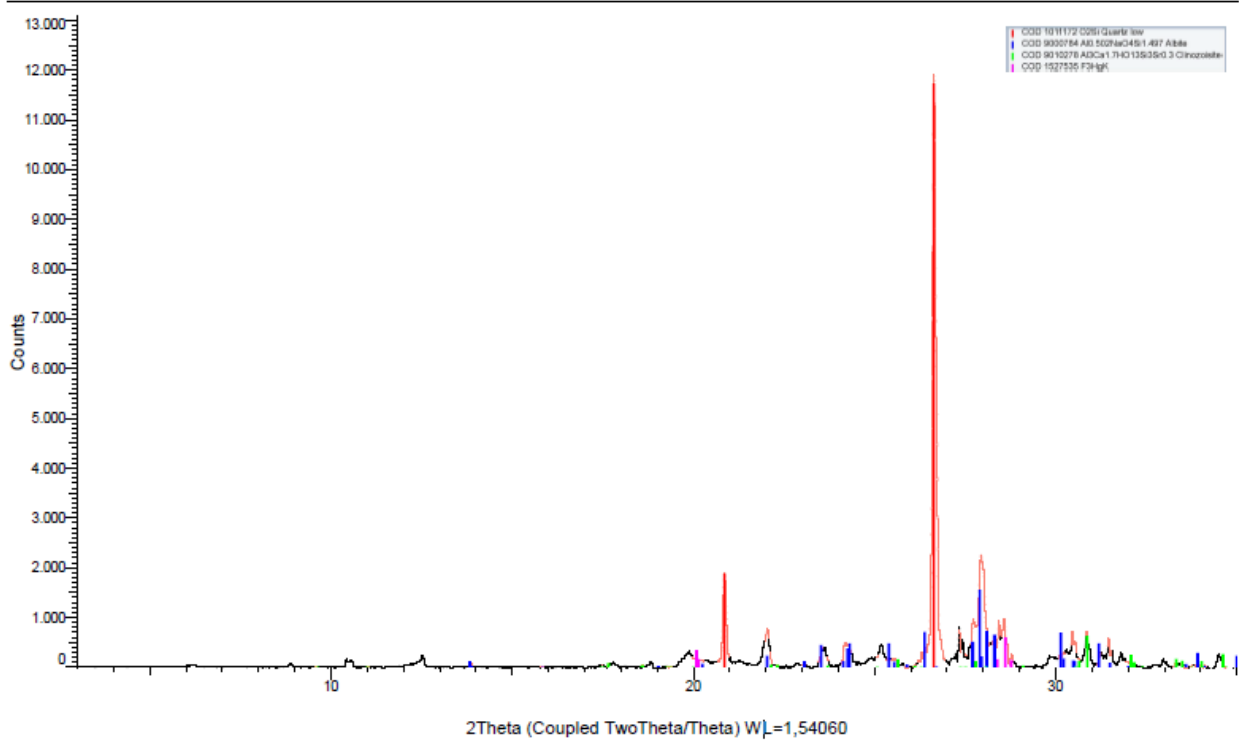


Figure 1. Fases minerales identificadas en sedimento del punto Escobillas (época húmeda). Picos más intensos: Cuarzo, los cuales opacan picos de menor intensidad como los relacionados a arcillas y posibles compuestos de mercurio.

ANEXOS 3.

A continuación se presentan los Espectros FT-IR obtenidos, donde se observa la estabilidad composicional de los sedimentos tanto en época seca como en época húmeda, ya que no hay gran variación en los picos representativos de los grupos funcionales identificados.

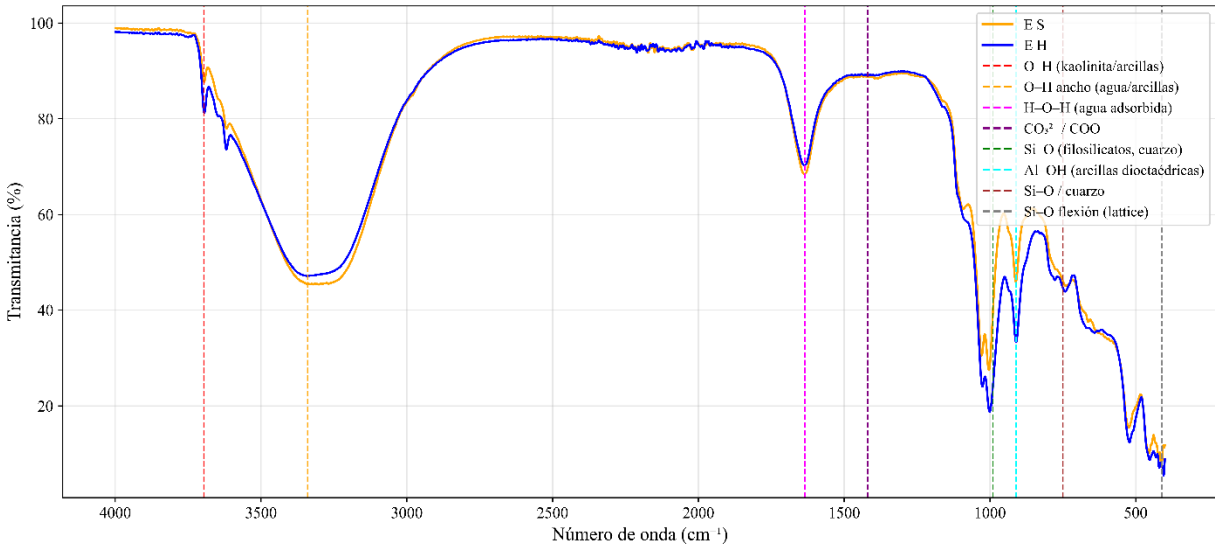


Figure 2. Grupos funcionales determinados en el punto Escobillas. ES: época seca y EH: época húmeda.

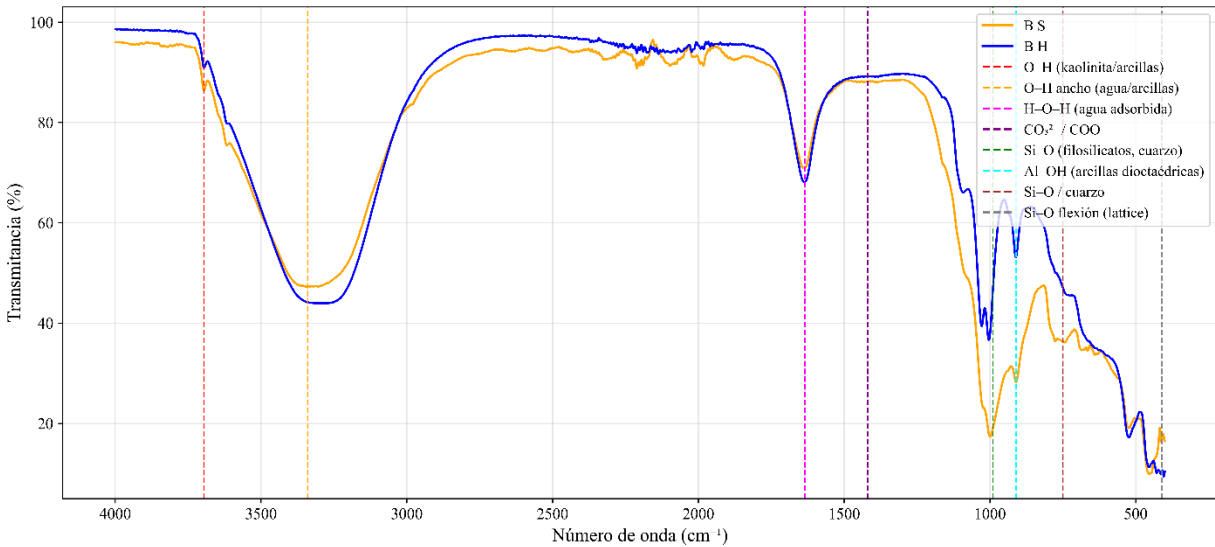


Figure 3. Grupos funcionales determinados en el punto Caño Barro. BS: época seca y BH: época húmeda.

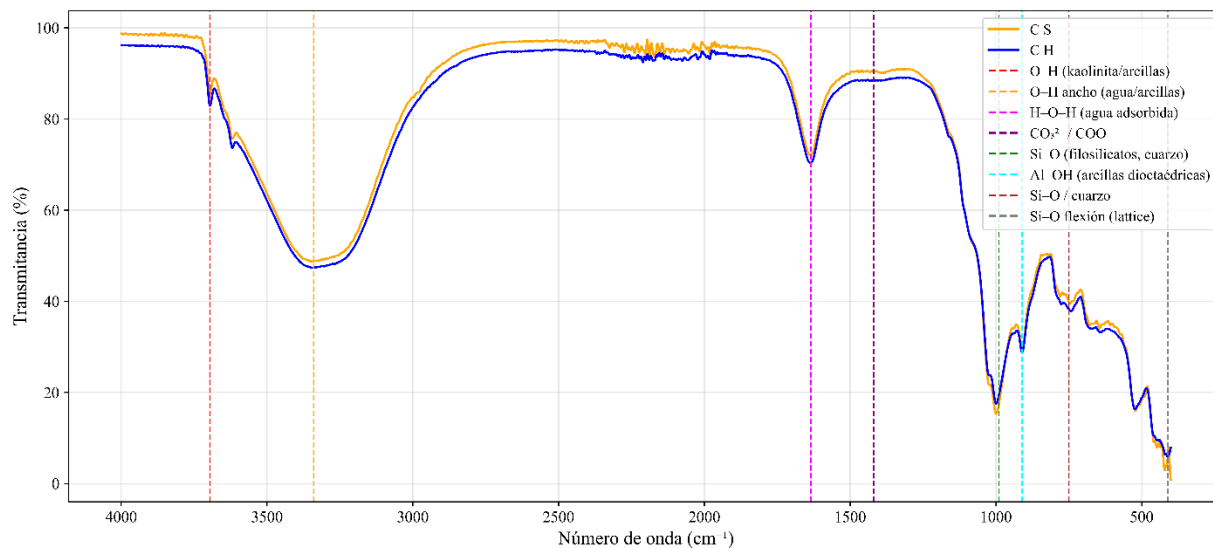


Figure 4. Grupos funcionales determinados en el punto Casco. CS: época seca y CH: época húmeda.

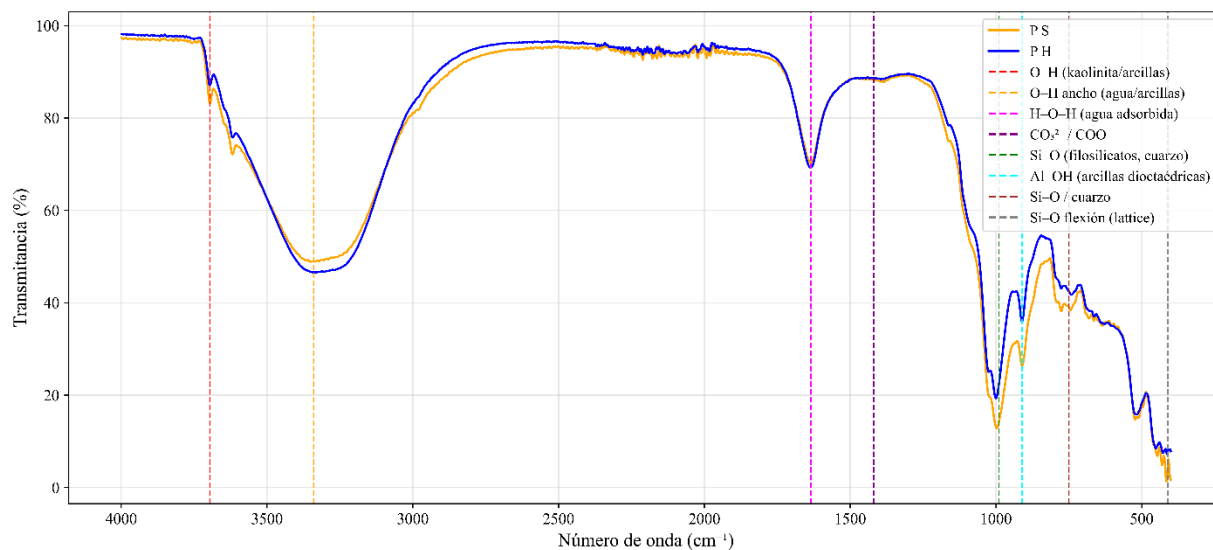


Figure 5. Grupos funcionales determinados en el punto Patiscos. PS: época seca y PH: época húmeda.

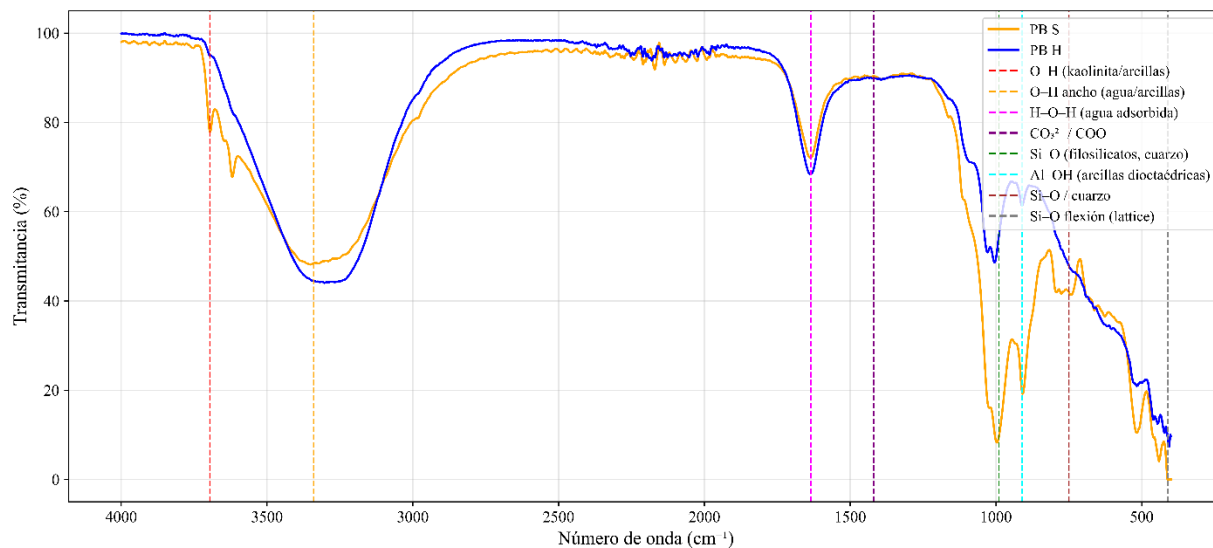


Figure 6. Grupos funcionales determinados en el punto Playa Blanca. PBS: época seca y PB: época húmeda.

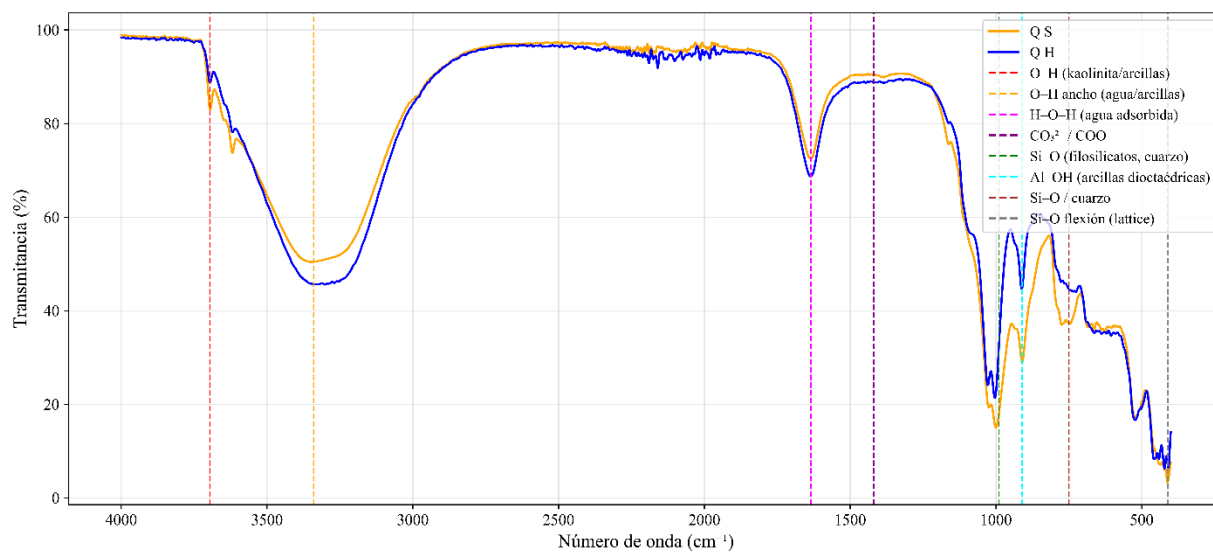


Figure 7. Grupos funcionales determinados en el punto Quebradona. QS: época seca y QH: época húmeda.

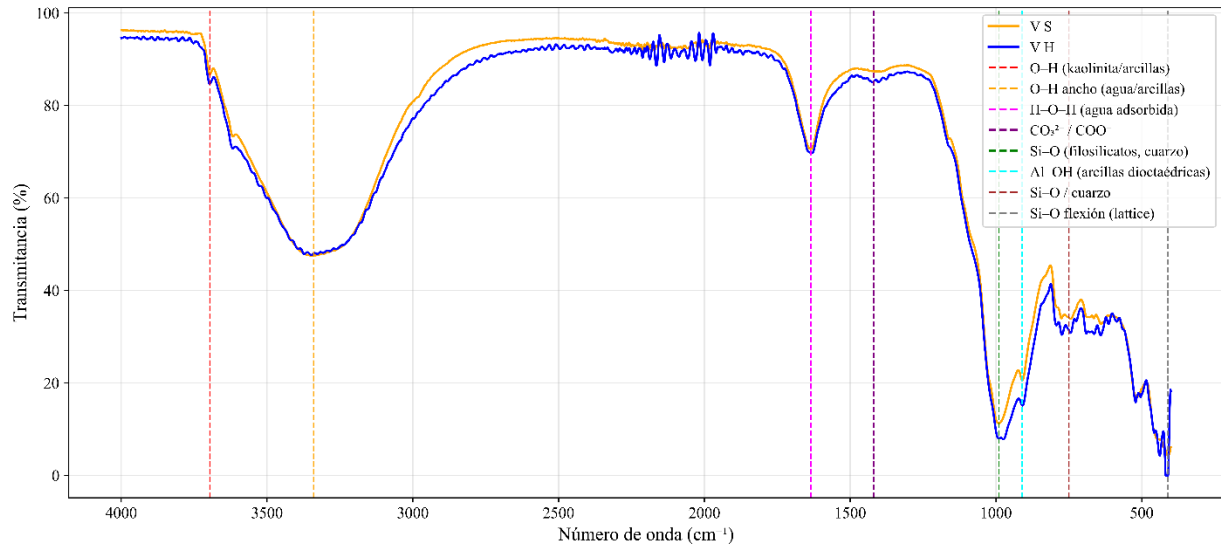


Figure 8. Grupos funcionales determinados en el punto Viloría. VS: época seca y VH: época húmeda.