





# Heavy Metal Pollution Assessment in Surface Water and Groundwater in the Ponce Enriquez Mining Area, Ecuador

Karla Villamar-Marazita, Ing.<sup>1</sup>, Johanna Zambrano-Anchundia, Ing.<sup>1</sup>, Cristhian Aguilar, Ing.<sup>1</sup>, Karla Filian, Ing.<sup>1</sup>, Nadia Flores, M.Sc.<sup>2</sup>, Paola Romero-Crespo, Ph.D.<sup>1</sup>, and Daniel Garcés, M.Sc.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, Campus Gustavo Galindo km 30.5 vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador, karmavil@espol.edu.ec, jolizamb@espol.edu.ec, cralagui@espol.edu.ec, kfilian@espol.edu.ec, plromero@espol.edu.ec, ogarcés@espol.edu.ec

<sup>2</sup> Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Campus Gustavo Galindo km 30.5 vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador, nadmflor@espol.edu.ec

*Abstract – Mining activities have been carried out in the Ponce Enriquez area (Ecuador) since more than 40 years. However, illegal and anti-technical mining practices have caused pollution and environmental degradation of the water resources. This study aims to assess the pollution degree of surface water and groundwater in the Tenguel and Siete watersheds. Concentrations of Pb, Fe, Zn, Mn, Cr, Cu, As, and Cd in 18 samples from rivers and wells were assessed. The level of water contamination was evaluated by the Metal Index (MI). As a result, an enrichment in the concentration of Cu, Pb and As was evidenced, which exceeded the maximum permissible limit of the Ecuadorian regulations, up to 128, 12 and 10 times, respectively. Regarding the MI, 60% of the surface water samples were seriously affected, with the Siete river being the most polluted among the water courses in the zone. The overview of the pollution degree in Ponce Enriquez water resources can serve as an input for decision makers on water protection issues.*

**Keywords --** Water quality, pollution index, potentially toxic elements, mining management.

**Digital Object Identifier:** (only for full papers, inserted by LACCEI).

**ISSN, ISBN:** (to be inserted by LACCEI).

**DO NOT REMOVE**

# Evaluación de la Contaminación por Metales Pesados en Aguas Superficiales y Subterráneas en el Campo Minero Ponce Enríquez, Ecuador

Karla Villamar-Marazita, Ing.<sup>1</sup>, Johanna Zambrano-Anchundia, Ing.<sup>1</sup>, Cristhian Aguilar, Ing.<sup>1</sup>, Karla Filian, Ing.<sup>1</sup>, Nadia Flores, M.Sc.<sup>2</sup>, Paola Romero-Crespo, Ph.D.<sup>1</sup>, and Daniel Garcés, M.Sc.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, Campus Gustavo Galindo km 30.5 vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador, karmavil@espol.edu.ec, jolizamb@espol.edu.ec, cralagui@espol.edu.ec, kfilian@espol.edu.ec, plromero@espol.edu.ec, ogarces@espol.edu.ec

<sup>2</sup> Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Campus Gustavo Galindo km 30.5 vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador, nadmflor@espol.edu.ec

**Resumen** – En el campo minero Ponce Enríquez se ha realizado actividades de extracción metálica por más de 40 años. Sin embargo, las prácticas mineras ilegales y antitécnicas han ocasionado la contaminación y degradación ambiental de los recursos hídricos de la zona. Este estudio tiene como objetivo evaluar el grado de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas de las cuencas hídricas del Río Tenguel y Río Siete. Se tomaron 18 muestras de agua de ríos y pozos, y se analizó la concentración de Pb, Fe, Zn, Mn, Cr, Cu, As y Cd. El nivel de contaminación de las aguas se evaluó aplicando el Metal Index (MI). Como resultado, se evidenció un enriquecimiento en la concentración de Cu, Pb y As, que superaron el límite máximo permisible de la normativa ecuatoriana, hasta 128, 12 y 10 veces, respectivamente. Con respecto al MI, el 60% de las muestras de aguas superficiales resultaron gravemente afectadas, siendo el río Siete el que presenta una mayor contaminación. Los resultados de este trabajo nos dan una visión general sobre el grado de contaminación de los recursos hídricos en la zona, por lo que esta información puede servir de insumo para los tomadores de decisión en temas referentes a la protección de agua.

**Palabras claves** -- Calidad del agua, índice de contaminación, elementos potencialmente tóxicos, gestión minera.

## I. INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas acuáticos han sido afectados por diversos tipos de contaminantes, siendo la contaminación por metales pesados aquella que los ha deteriorado gravemente [1]. Los efectos peligrosos de los metales pesados se atribuyen a que estos no son degradables biológica o químicamente, poseen una alta toxicidad, se acumulan con el paso del tiempo en espacios limitados y muchos tienen una fácil movilidad, llegando a extender la contaminación a grandes distancias [2]. Los metales pesados pueden estar presentes en el medio ambiente debido a procesos naturales, sin embargo, las actividades antropogénicas como la minería, son una importante fuente de liberación de estos contaminantes [3]–[5].

En el cantón Camilo Ponce Enríquez, la minería ha sido generadora del movimiento económico desde 1980 [6]. Las labores mineras ocupan un 77.62% del territorio y se desarrollan de forma artesanal y a pequeña escala (MAPE). Sin

embargo, la ineficiencia en las regulaciones ambientales y las prácticas mineras inadecuadas e ilícitas han causado impactos ambientales adversos en el área [7]–[9], principalmente por los vertidos de elementos potencialmente tóxicos en los ríos [10].

El Proyecto de Desarrollo Minero y Control Ambiental (PRODEMINCA) realizado en el campo minero Ponce Enríquez informó, a partir de monitoreos ambientales, la contaminación del agua y sedimentos con metales pesados y metaloides en la cuenca de los ríos Siete y Tenguel. El principal contaminante fue el Arsénico (As), seguido de altas concentraciones de Mercurio (Hg), Cobre (Cu), Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) [11].

Además, estudios recientes han reportado la contaminación con metales pesados como el As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en aguas superficiales y sedimentos [12], [13] asociados a la actividad minera proveniente del Cerro Bella Rica (al este de Ponce Enríquez). Esta contaminación ha sido producto de los vertidos ilegales de residuos mineros en los ríos, sumado a la mala disposición de materiales en relaveras y escombreras, donde los lixiviados se movilizan y se transportan hasta los ríos [13].

Las cuencas de los ríos Gala, Tenguel y Siete han sido las más afectadas por la contaminación [8], debido principalmente al desarrollo de actividades mineras, agrícolas, industriales y domésticas que tienen lugar en el cantón.

Altas concentraciones de metales pesados se han reportado en el Río Siete, excediendo los límites máximos permisibles (LMP) de las guías ambientales nacionales e internacionales [10]. Además, se ha reportado que ríos como el Tenguel, Fermín y Guanache tienen un mayor riesgo a la contaminación por elementos potencialmente tóxicos, debido a la presencia de pasivos ambientales mineros como relaveras y escombreras abandonadas [14]. Todo esto representa un riesgo significativo para el medio ambiente y la población [15].

El agua subterránea es un importante recurso hídrico, puesto que supone la mayor reserva de agua dulce accesible. No obstante, la contaminación por metales pesados también puede

afectar esta fuente de agua en áreas con intensiva actividad antropogénica [16]. A nivel global, el agua subterránea está presentando una creciente amenaza de contaminación. Un reciente estudio realizado en el campo minero Ponce Enríquez evaluó la vulnerabilidad a la contaminación de los acuíferos y determinó que el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas en la zona es moderado a alto [17], por tal razón, se debe implementar medidas de control para preservar la calidad de este recurso en la zona.

Siendo el agua uno de los recursos naturales más vulnerables en el campo minero Ponce Enríquez, este estudio tiene como objetivo evaluar la contaminación producida por metales pesados y metaloides tanto para agua superficial como subterránea en las cuencas del Río Siete y el Río Tenguel, utilizando índices de contaminación como el Metal Index (MI). Los resultados de este trabajo nos darán una visión sobre el grado de contaminación de los recursos hídricos del área minera, además servirá de insumo para los tomadores de decisión en temas referentes a la protección de agua.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Área de estudio

El cantón Camilo Ponce Enríquez está ubicado al oeste de la provincia de Azuay, Ecuador, en el límite con las provincias de Guayas y El Oro (Fig. 1). Posee un clima tropical húmedo con temperaturas que oscilan desde los 22 °C hasta los 30 °C. Topográficamente, posee altitudes que fluctúan desde los 43 m.s.n.m en la cabecera cantonal, hasta los 3680 m.s.n.m. en su parte más alta [18].

### B. Geología Regional

La geología del área de estudio comprende depósitos aluviales y las unidades Pallatanga y Yunguilla [15]. Los depósitos aluviales se encuentran en el flanco oeste de la zona de estudio, que es una terraza aluvial de pie de montaña de la cuenca hidrográfica del río Siete. La Unidad Pallatanga, de edad cretácica, se encuentra a lo largo de gran parte de la Cordillera Occidental [19]–[21]. Litológicamente, consiste en almohadillas de basaltos oceánicos, hialoclastitas y doleritas masivas. La mayoría de las doleritas y los basaltos son afaníticos, encontrándose variedades porfídicas de clinopiroxeno y plagioclasa [19], [22]. También presenta intrusión de cuerpos granodioríticos y en las lavas basálticas se ha observado presencia de alteración hidrotermal pervasiva, ricas en epidota, clorita, calcita, y pirita diseminada [20]. Geoquímicamente presenta características de terrenos oceánicos ígneos acreacionados que incluyen material calcoalcalino [23]. Por otro lado, la Unidad Yunguilla, de edad cretácica superior [23] consiste en sedimentos correspondientes a una secuencia turbidítica de edad Maastrichtiana que aflora al

sur de Ponce Enríquez y alrededor de Pasaje, a aproximadamente 37 km del área de estudio. Esta unidad consiste en areniscas, lutitas y limolitas [20], [24].

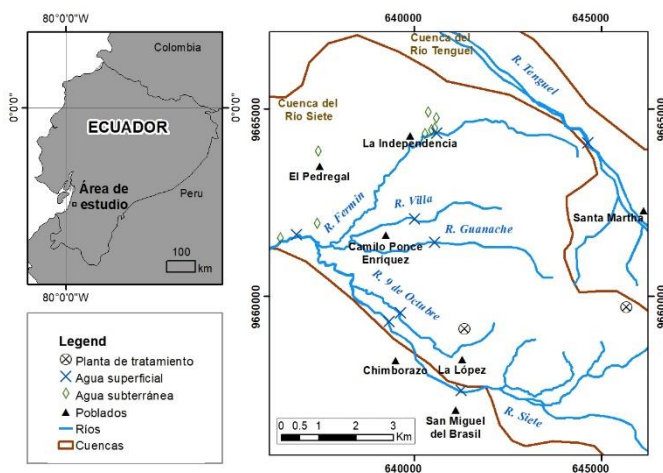


Fig. 1: Ubicación de área de estudio y puntos de muestreo.

### C. Toma de muestras y Análisis de laboratorio

El muestreo de agua se realizó en mayo del 2022 durante la época de lluvias. Se recolectó 18 muestras de agua (Fig. 1); ocho muestras de aguas subterráneas correspondiente a pozos domésticos de los poblados La Independencia y El Pedregal, dos muestras de agua de captación en plantas de tratamiento de agua, y ocho muestras de agua superficial de los ríos Guanache, Villa, Fermín, 9 de Octubre, Siete y Tenguel (Fig. 2).



Fig. 2: Puntos de muestreo de agua superficial.

Las muestras fueron recolectadas y almacenadas en botellas plásticas de polietileno de alta densidad (HDPE) y se preservaron hasta su análisis en laboratorio. Para la toma de muestras, las botellas fueron enjuagadas tres veces con el agua del punto de muestreo para posteriormente envasar la muestra. Los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura, conductividad

eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT) y oxígeno disuelto (OD), se midieron en campo usando una multiparamétrica (HACH, modelo HQ40D).

Los análisis de metales pesados (Pb, Fe, Zn, Mn, Cr, Cu) fueron analizados en el Departamento de Química Verde y Tecnología (Universidad de Gent) mediante Espectrometría de Masa de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) con un espectrómetro (PerkinElmer, NexION 350D, Waltham, Massachusetts, USA), utilizando material de referencia certificado CertiPUR, ICP multi-element standard XVI, con una desviación del 5%. Los parámetros de As y Cd fueron analizados en el Laboratorio de Análisis Químico Instrumental (ESPOL) utilizando los Métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales Ed 23, SM3111/3113: Metales por absorción atómica de llama, metales por espectrometría de absorción atómica electrotrémica con un espectrómetro (Thermo Scientific, iCE 3000 Series, Waltham, Massachusetts, USA).

#### D. Análisis estadístico

Se utilizó estadística descriptiva para entender el comportamiento de los datos. Además, se realizó un análisis de correlación entre los metales pesados en el software gráfico OriginPro [25]. La correlación de Spearman se usó para evaluar la relación entre metales pesados tanto en aguas superficiales como subterráneas.

#### E. Evaluación de la contaminación

La calidad del agua superficial y subterránea fue analizada mediante el MI [13], [26]. Este índice se aplica para evaluar la calidad del agua con respecto al contenido de metales pesados. Para esto, se utilizó la siguiente fórmula:

$$MI = \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{(LMP)_i} \quad (1)$$

Donde  $C_i$  es la concentración de cada metal pesado en la muestra  $i$  y LMP es el límite máximo permisible basado en los estándares o normativa aplicable.  $MI > 1$  es el valor de advertencia, aun cuando  $C_i$  sea menor que el LMP para ciertos metales [27]. El MI se clasifica en: agua muy pura ( $MI < 0.3$ ), pura ( $0.3 < MI < 1$ ), levemente afectada ( $1 < MI < 2$ ), moderadamente afectada ( $2 < MI < 4$ ), fuertemente afectada ( $4 < MI < 6$ ), y gravemente afectada ( $MI > 6$ ).

Los LMP empleados en este estudio se presentan en la Tabla I. Para el análisis de la calidad de las aguas superficiales se tomó como LMP los registrados en la legislación ecuatoriana TULSMA [28], con base en los criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y estuarios. Por otro lado, se comparó la calidad de agua utilizando también los criterios de concentración máxima (CMC) de la tabla de criterio de vida acuática de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

(USEPA). Para la clasificación de calidad de agua subterránea la concentración de los metales pesados fue comparada con los LMP de la normativa técnica ecuatoriana para agua de consumo humano [29] y la guía de calidad de agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [30]. Además, las concentraciones fueron comparadas con los niveles de contaminante máximo (MCL) y valores sugeridos de las regulaciones de agua potable de USEPA.

El valor obtenido del MI en cada punto de muestreo permitió categorizar la calidad de agua, tanto para muestras superficiales como para subterráneas. Para identificar la calidad del agua con relación a su ubicación espacial se generó mapas de MI por cada tipo de agua. El análisis espacial de los datos y la generación de los mapas se realizó en el software ArcMap 10.8.1.

TABLA I  
LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES EN AGUA ( $\mu\text{g/L}$ )

METAL	AGUA SUPERFICIAL		AGUA SUBTERRÁNEA		
	TULSMA	USEPA	INEN	OMS	USEPA
Pb	1	65	10	-	15
Fe	300	100	-	300	300
Zn	30	120	-	3000	5000
Mn	100	-	-	100	50
Cr	32	570	50	50	100
Cu	5	-	2000	2000	1000
As	50	340	10	10	50
Cd	1	1.8	-	-	-

### III. RESULTADOS

#### A. Parámetros fisicoquímicos

Las propiedades fisicoquímicas de las muestras de agua colectadas en Ponce Enríquez se presentan en la Fig. 3.

El pH, como indicador de acidez de agua, se establece según la normativa ecuatoriana entre valores de 6.5 a 9 para aguas superficiales y de 6.5 a 8 para aguas de consumo humano [28], [29]. En este estudio, el 10% de las muestras de agua superficial presenta valores de pH por debajo del LMP, indicando un leve grado de acidez en las muestras. Por otra parte, el 37.5% de las muestras de agua de pozo tienen un valor de pH dentro del rango permitido, mientras que el 62.5% presenta valores por debajo del LPM. Los valores de CE en aguas superficiales y subterráneas no exceden los 800  $\mu\text{s/cm}$ , valor límite recomendado para agua potable. Con respecto a SDT, no se ha establecido un valor límite de referencia, pero se considera aceptable una concentración menor a 600 mg/L para aguas de consumo humano [30]. En este estudio, tanto los valores de agua superficial como subterránea de SDT se encuentran por debajo del límite mencionado. Las concentraciones de OD en las aguas superficiales de este estudio no presentan un problema al tener valores mayores que 5 mg/L, concentración mínima para que la vida acuática no se

someta a estrés. Cabe mencionar que los ríos en movimiento tienen aproximadamente 10 mg/L de oxígeno disuelto [31], [32].

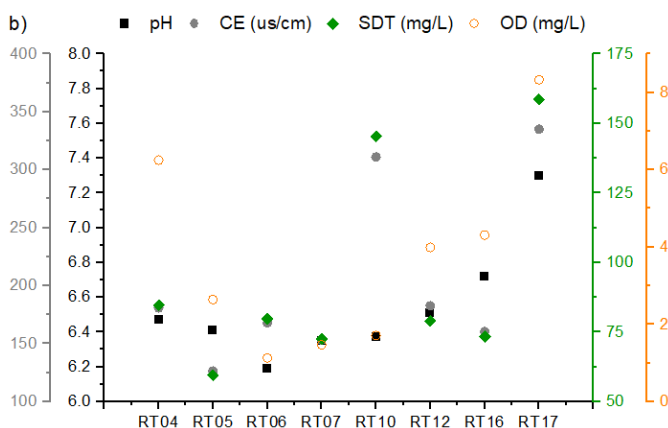
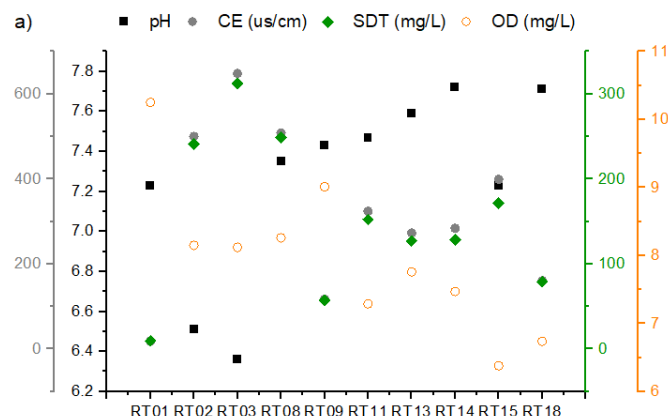


Fig. 3: Parámetros fisicoquímicos en: a) aguas superficiales y b) aguas subterráneas.

### B. Contenido de metales pesados en muestras de agua

Se comparó la concentración de los metales pesados y metaloides con respecto a los LMP establecidos en la normativa ecuatoriana (Tabla I). En la Fig. 4 se presenta un gráfico de columnas apiladas con la composición de cada muestra con respecto al contenido de metales presentes. Es notoria la presencia de Cu en la mayoría de los puntos de agua superficial, seguido por la presencia de Mn, Pb y As.

La Tabla II muestra la magnitud en la que la concentración de los metales pesados o metaloides exceden los LMP de la normativa ecuatoriana. Se puede evidenciar que el Cu sobrepasa hasta 128 veces el LMP en la muestra RT15, que corresponde a una muestra colectada en el Río 9 de Octubre y excede entre 10 y 47 veces su contenido en otros cinco puntos de muestreo. El Mn excede hasta en 14 veces el LMP y el Pb excede 12 veces el LMP en la muestra RT03 que corresponde

al Río Villa, mientras que el As excede hasta aproximadamente 11 veces el LMP. En las aguas subterráneas, las concentraciones de Fe y Mn exceden hasta 2 veces el LMP en una muestra de agua de pozo (RT10) localizada en el sector de El Pedregal.

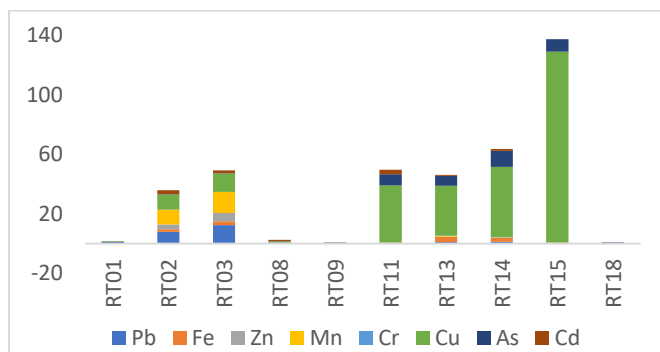


Fig. 4: Concentraciones excedentes de metales pesados en aguas superficiales.

TABLA II  
MAGNITUD EN QUE LA CONCENTRACIÓN DE LOS METALES PESADOS SUPERA EL LÍMITE PERMISIBLE DE LA NORMATIVA DE REFERENCIA

Código	Pb	Fe	Zn	Mn	Cr	Cu	As	Cd
RT01	1.31	0.09	0.05	0.01	0.00	0.15	0.00	0.00
RT02	7.96	1.64	3.25	10.06	0.05	10.21	0.18	2.52
RT03	12.49	2.61	5.56	14.06	0.04	12.20	0.17	2.11
RT08	0.66	0.05	0.11	0.08	0.01	0.46	0.22	0.88
RT09	0.06	0.16	0.04	0.06	0.01	0.34	0.11	0.00
RT11	0.00	0.23	0.03	0.51	0.01	38.35	7.40	3.06
RT13	0.96	3.57	0.15	0.54	0.05	33.70	6.52	0.62
RT14	1.34	2.57	0.11	0.35	0.04	47.10	10.81	1.27
RT15	0.00	0.08	0.05	0.66	0.01	128.20	8.19	0.00
RT18	0.00	0.01	0.11	0.01	0.01	0.10	0.50	0.00

Superan más de 5 veces el LMP  
Superan más de 10 veces el LMP

La Fig. 5 muestra la distribución espacial de la concentración de metales pesados en las muestras de agua superficial y subterránea. Estos resultados fueron comparados con los LMP de las directrices de calidad de agua del Ecuador para aguas superficiales bajo los criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y estuarios [28], y con los LMP en las guías de calidad de agua de consumo para aguas subterráneas bajo los criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano y doméstico [29], [30].



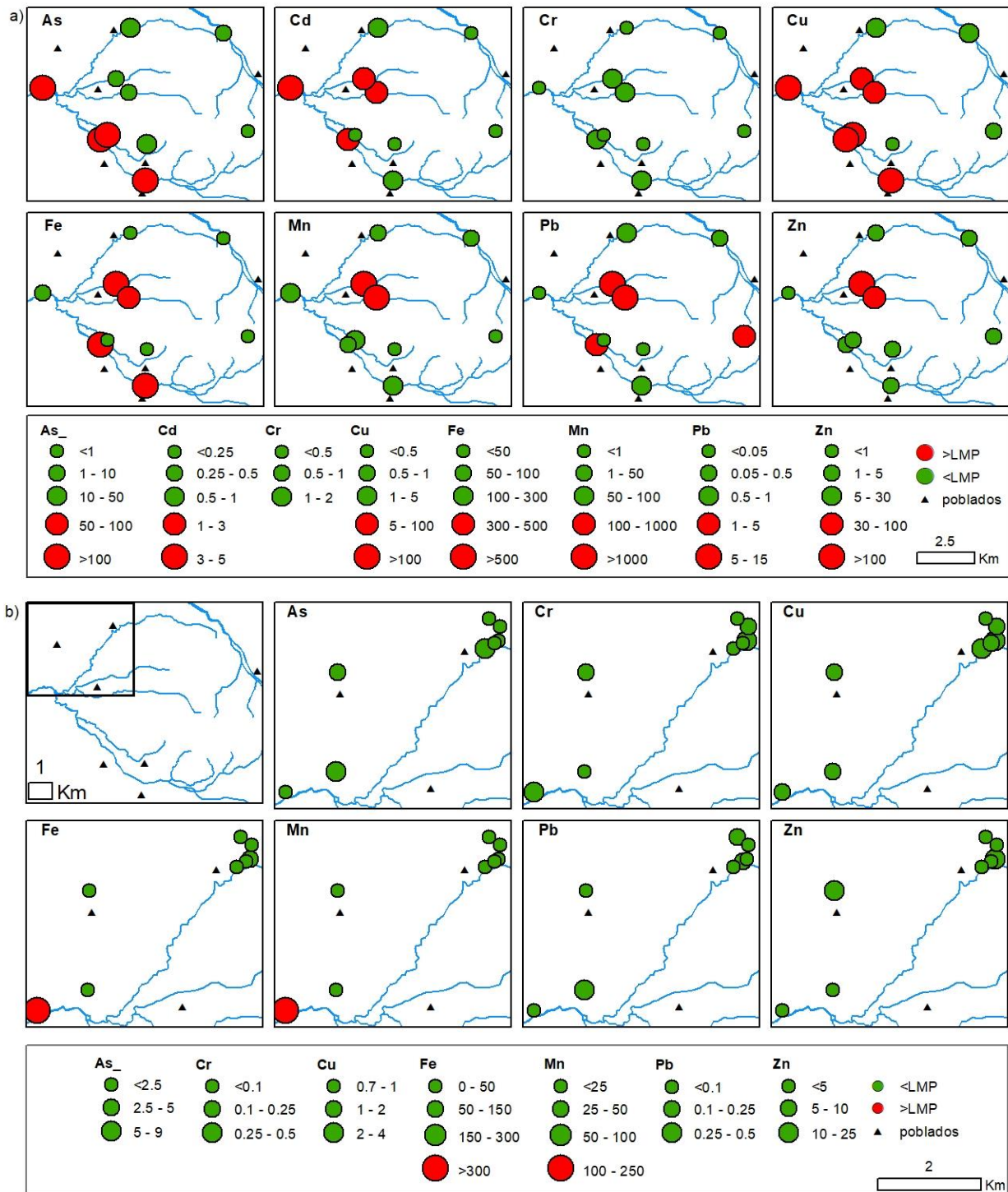


Fig. 5: Distribución espacial de concentraciones de metales pesados en (a) aguas superficiales y (b) subterráneas ( $\mu\text{g/L}$ ).

En la Fig. 5a se evidencia que el Cr es el único metal con concentraciones que están por debajo del LMP ( $<32 \mu\text{g/L}$ ) en todos los sitios de muestreo de agua superficial. Además, las muestras colectadas en los ríos Tengel y Fermín no

presentan contaminación por metales pesados teniendo en cuenta que no exceden los LMP. En el caso de los ríos Villa y Guanache, a excepción del As y Cr, las concentraciones de los demás metales están por encima de los LMP. El río 9 de

Octubre presenta contaminación por As y Cu; ambos elementos presentan concentraciones muy por encima de los LMP, 50 y 5 µg/L, respectivamente. El río Siete presenta contaminación por As, Cd, Cu, Fe y Pb. El As y Cu están presentes en todos los puntos de muestreo de este río. Por el contrario, las concentraciones de Cr, Mn y Zn están por debajo del LMP. Para las aguas subterráneas, se puede evidenciar que solo una muestra de pozo presenta concentraciones mayores al LMP en Fe y Mn, 300 y 100 µg/L, respectivamente.

### C. Calidad del agua: Metal Index

En la Fig. 6 se presenta el resultado del Metal Index distribuido geográficamente para los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea, utilizando las distintas normativas. La Fig. 6a presenta el MI para aguas superficiales calculado con los LMP del TULSMA, y la Fig. 6b con los CMC de la USEPA. Para aguas superficiales se puede observar que 6 de los 10 puntos muestreados mantienen un MI categorizado como gravemente afectado por la presencia de metales pesados en el cálculo realizado con ambas normativas, TULSMA y USEPA, estos puntos son de los ríos Siete, 9 de Octubre, Guanache y Villa. Por otro lado, la muestra tomada en Río Tenguel presenta una calidad de agua pura según la evaluación con las dos normativas previamente mencionadas. Por el contrario, se muestran diferentes categorías de MI en el río Fermín y en los puntos de captación de agua de las plantas de tratamiento. La muestra de río Fermín se clasifica como moderadamente afectada según el MI calculado con los LMP del TULSMA, mientras que con los CMC de la USEPA se clasifica como levemente afectada. La muestra de río Fermín se clasifica como moderadamente afectada según el MI calculado con los LMP del TULSMA, mientras que con los CMC de la USEPA se clasifica como levemente afectada. A pesar de esa ligera diferencia en la categorización hay claros indicios de una potencial afectación a la calidad del río, por lo que se debería controlar su calidad periódicamente. Con respecto a los puntos de captación de agua, estos tienen categoría de pura y levemente afectada con los límites del TULSMA, y ambos son categorizados como muy puros con los criterios de la USEPA.

En las Fig. 6c y Fig. 6d, se presentan los resultados del MI de las aguas subterráneas con los LMP del INEN – OMS y con los CMC de USEPA, respectivamente. Las aguas subterráneas mantienen una categoría entre pura y muy pura en 7 de los 8 puntos evaluados para ambos MI calculados. Diferente a estos puntos, una muestra de agua subterránea se categorizó como fuertemente afectada para el MI calculado con los LMP de INEN-OMS, pero su categoría cambia a gravemente afectada al usar los criterios de la USEPA.

En el estudio realizado por Escobar-Segovia et. al. [13] se informó que, en el río Siete el 15% de las muestras corresponden a la categoría de gravemente afectadas, el 7.7% a fuertemente afectadas, y otro 7.7% a moderadamente afectada. Por el contrario, en este estudio todas las muestras de agua recolectadas a lo largo del río Siete fueron categorizadas como gravemente afectadas, lo que es indicativo de un incremento de la contaminación en el río Siete.

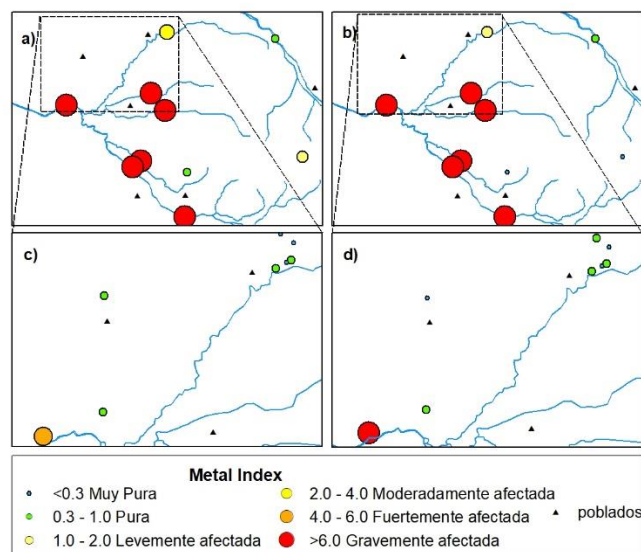


Fig. 6: Metal Index aplicado a; aguas superficiales en comparación con (a) TULSMA y (b) USEPA; y aguas subterráneas en comparación con (c) INEN y OMS y (d) USEPA.

### D. Análisis de correlación de metales pesados

El análisis de correlación de metales pesados en este estudio se realizó usando el método de Spearman, con el software gráfico OriginPro [25]. Los resultados se muestran en la Tabla III. En el caso de las muestras de agua superficial se presentan correlaciones positivas entre Cu-As ( $r = 0.75$ ), Cr-Fe ( $r = 0.72$ ) y Cr - Zn ( $r = 0.71$ ); y correlaciones moderadamente positivas entre Fe-Pb y Fe-Mn con ( $r = 0.64$ ), entre Mn-Cu ( $r = 0.66$ ) y Pb-Zn ( $r = 0.61$ ). En el caso de las aguas subterráneas, se muestra una correlación positiva entre Pb-As ( $r = 0.74$ ). Además, el agua subterránea presenta correlaciones fuertemente negativas entre Pb-Cr ( $r = -0.94$ ) y entre As-Fe, As-Zn y As-Cr ( $r = -0.8$ ); y correlaciones moderadamente negativas entre Zn-Mn ( $r = -0.67$ ).

Las correlaciones positivas y moderadamente positivas entre ciertos metales pesados, podría deberse a una fuente en común o a un comportamiento geoquímico similar, sea este proceso de meteorización o de interacción agua-roca, o influencia de actividades antrópicas similares [33].

TABLA III  
CORRELACIÓN DE SPEARMAN PARA METALES PESADOS EN (A) AGUAS SUPERFICIALES Y (B) AGUAS SUBTERRÁNEAS

(a)	Fe	Zn	Mn	Cr	Cu	As	Cd
Pb	0.64	0.61	0.45	0.56	0.01	-0.34	0.029
Fe		0.36	<b>0.64</b>	<b>0.72</b>	0.47	0.03	-0.37
Zn			0.49	<b>0.71</b>	-0.07	-0.37	-0.14
Mn				0.47	<b>0.66</b>	-0.02	0.31
Cr					0.1	-0.33	-0.43
Cu						<b>0.75</b>	0.14
As							-0.09

(b)	Fe	Zn	Mn	Cr	Cu	As	-
Pb	-0.25	-	0.05	<b>-0.94</b>	-0.30	<b>0.74</b>	-
		0.46					
Fe		-	0.40	0.48	0.21	<b>-0.80</b>	-
		0.05					
Zn			<b>-0.67</b>	0.33	-0.05	<b>-0.80</b>	-
Mn				0.17	0.09	0	-
Cr					0.26	<b>-0.80</b>	-
Cu						0.40	-

#### IV. CONCLUSIONES

En este estudio se evaluó las concentraciones de metales pesados y metaloides en muestras de aguas superficiales y subterráneas en el cantón Camilo Ponce Enríquez. Los resultados revelan que metales como As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn se encuentran en concentraciones mayores a los límites máximos permisibles según la normativa ecuatoriana para calidad de aguas superficiales, mientras que, en aguas subterráneas, el Fe y Mn superan los límites permisibles para calidad de agua de consumo humano.

El 60% de las muestras de aguas superficiales indican estar gravemente afectadas según el Metal Index, principalmente en los ríos Villa, Guanache, 9 de Octubre y Siete, mientras que el 12.5% de las muestras de agua subterránea se encuentran fuertemente afectadas.

Las altas concentraciones de metales pesados pueden deberse a fuentes geogénicas o a fuentes antropogénicas, como el mal manejo de desechos minero o malas prácticas ambientales. Por tal motivo, es esencial la determinación de concentraciones de fondo para distinguir si el origen de la contaminación es geológica o antropogénica y establecer protocolos y/o estrategias de control de la contaminación. Los resultados de este trabajo brindan una descripción general de los niveles de contaminación en los recursos hídricos locales y también, podrán servir como información para los tomadores de decisiones sobre temas de conservación del agua.

Cabe recalcar que este estudio se centró en el análisis de datos de muestras recolectadas en época de lluvia, sin embargo, se recomienda hacer otra campaña de muestreo en época seca, con la finalidad de evaluar la evolución temporal de los contaminantes en el medio estudiado. El incremento de caudal en la época de lluvia puede estar asociado a un mayor transporte de contaminantes, pero a la vez, puede causar un descenso en las concentraciones de los contaminantes debido a los procesos de dilución.

#### AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) bajo el proyecto ECU0009 ‘Strengthening Human Resources for the Safe Control and Use of Nuclear Techniques’, y cofinanciado y ejecutado por la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT-ESPOL) bajo el proyecto “Uso de herramientas isotópicas para la evaluación de la vulnerabilidad de los recursos hídricos en zonas afectadas por la minería en Latinoamérica”. Se agradece a el Departamento de Química Verde y Tecnología (Universidad de Gent) y al Laboratorio de Análisis Químico Instrumental (LAQUINS) de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas (FCNM-ESPOL) por su aporte con parte de los análisis de metales pesados.

#### REFERENCIAS

- [1] S. Nazeer, M. Z. Hashmi, and R. N. Malik, “Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan,” *Ecol Indic*, vol. 43, pp. 262–270, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.ecolind.2014.03.010.
- [2] L. Belkhir, L. Mouni, T. Sheikhy Narany, and A. Tiri, “Evaluation of potential health risk of heavy metals in groundwater using the integration of indicator kriging and multivariate statistical methods,” *Groundw Sustain Dev*, vol. 4, pp. 12–22, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.gsd.2016.10.003.
- [3] M. Hasan, M. Rahman, A. al Ahmed, Md. A. Islam, and M. Rahman, “Heavy metal pollution and ecological risk assessment in the surface water from a marine protected area, Swatch of No Ground, north-western part of the Bay of Bengal,” *Reg Stud Mar Sci*, vol. 52, p. 102278, May 2022, doi: 10.1016/j.rsma.2022.102278.
- [4] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Heavy metal(loid)s contamination in water and sediments in a mining area in Ecuador: a comprehensive assessment for drinking water quality and human health risk,” *Environ Geochem Health*, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10653-023-01546-3.



- [5] F. Guzmán-Martínez, J. C. Arranz-González, M. J. García-Martínez, M. F. Ortega, V. Rodríguez-Gómez, and S. Jiménez-Oyola, “Comparative Assessment of Leaching Tests According to Lixiviation and Geochemical Behavior of Potentially Toxic Elements from Abandoned Mining Wastes,” *Mine Water Environ*, vol. 41, no. 1, pp. 265–279, Mar. 2022, doi: 10.1007/s10230-021-00800-3.
- [6] J. D. Appleton, T. M. Williams, H. Orbea, and M. Carrasco, “Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador.,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 131, no. 1/4, pp. 19–39, 2001, doi: 10.1023/A:1011965430757.
- [7] R. Estupiñan, P. Romero, M. García, D. Garcés, and P. Valverde, “La minería en Ecuador. Pasado, presente y futuro,” *BOLETÍN GEOLÓGICO Y MINERO*, pp. 533–549, Dec. 2021, doi: 10.21701/bolgeomin.132.4.010.
- [8] N. H. Tarras-Wahlberg, A. Flachier, G. Fredriksson, S. Lane, B. Lundberg, and O. Sangfors, “Environmental Impact of Small-scale and Artisanal Gold Mining in Southern Ecuador,” *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, vol. 29, no. 8, pp. 484–491, Dec. 2000, doi: 10.1579/0044-7447-29.8.484.
- [9] H. Parra Delgado, “Impacts of Mining Activity in the Canton Ponce Enríquez, Province of Azuay, 2010-2020,” *ESPOCH Congresses: The Ecuadorian Journal of S.T.E.A.M.*, Aug. 2022, doi: 10.18502/espoch.v2i3.11589.
- [10] G. T. Carling *et al.*, “Particulate and Dissolved Trace Element Concentrations in Three Southern Ecuador Rivers Impacted by Artisanal Gold Mining,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 224, no. 2, p. 1415, Feb. 2013, doi: 10.1007/s11270-012-1415-y.
- [11] PRODEMINCA, “Monitoreo Ambiental de las áreas mineras en el sur de Ecuador.” Ministerio de Energía y Minas, 1998.
- [12] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Ecological and probabilistic human health risk assessment of heavy metal(loid)s in river sediments affected by mining activities in Ecuador,” *Environ Geochem Health*, vol. 43, no. 11, pp. 4459–4474, Nov. 2021, doi: 10.1007/s10653-021-00935-w.
- [13] K. Escobar-Segovia *et al.*, “Heavy Metals in Rivers Affected by Mining Activities in Ecuador: Pollution and Human Health Implications,” Jul. 2021, pp. 61–72. doi: 10.2495/WRM210061.
- [14] B. Salgado-Almeida, D. A. Falquez-Torres, P. L. Romero-Crespo, P. E. Valverde-Armas, F. Guzmán-Martínez, and S. Jiménez-Oyola, “Risk Assessment of Mining Environmental Liabilities for Their Categorization and Prioritization in Gold-Mining Areas of Ecuador,” *Sustainability*, vol. 14, no. 10, p. 6089, May 2022, doi: 10.3390/su14106089.
- [15] S. Jiménez, M. J. García, M. Ortega, W. Pincay, I. García-Garizabal, and D. Bolonio, “Análisis espacial del riesgo para la salud por exposición a metales pesados en el campo minero Ponce Enríquez, Ecuador,” in *Proceedings of the 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Industry, Innovation, and Infrastructure for Sustainable Cities and Communities,”* Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Institutions, 2019. doi: 10.18687/LACCEI2019.1.1.117.
- [16] M. Kumar *et al.*, “Geospatial and multivariate analysis of trace metals in tubewell water using for drinking purpose in the upper Gangetic basin, India: Heavy metal pollution index,” *Groundw Sustain Dev*, vol. 8, pp. 122–133, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.gsd.2018.10.001.
- [17] P. Campoverde-Muñoz *et al.*, “Risk Assessment of Groundwater Contamination in the Gala, Tenguel, and Siete River Basins, Ponce Enriquez Mining Area—Ecuador,” *Sustainability*, vol. 15, no. 1, p. 403, Dec. 2022, doi: 10.3390/su15010403.
- [18] GAD Cantonal Camilo Ponce Enríquez, “Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial del Cantón Camilo Ponce Enríquez.,” 2014.
- [19] P. Dunkley and A. Gaibor, “Mapa geológico de la cordillera occidental del ecuador entre 2° - 3° S.,” *Instituto Geográfico Militar (IGM)*. Instituto Geográfico Militar (IGM), Quito, Dec. 09, 1997.
- [20] W. Pratt, J. Figueroa, and B. Flores, “Mapa geológico de la cordillera occidental del ecuador entre 3° - 4° S.,” *Instituto Geográfico Militar (IGM)*. Dec. 09, 1997.
- [21] M. L. Boland *et al.*, “Mapa geológico de la cordillera occidental del ecuador entre 0° - 1° N.,” *Instituto Geográfico Militar (IGM)*. Quito, 2000.
- [22] W. J. McCourt, P. Duque, and L. F. Pilatasig, “Mapa geológico de la cordillera occidental del ecuador entre 1° - 2° S.,” *Instituto Geográfico Militar (IGM)*. Quito, 1997.
- [23] A. C. Kerr, J. A. Aspden, J. Tarney, and L. F. Pilatasig, “The nature and provenance of accreted oceanic terranes in western Ecuador: geochemical and tectonic constraints,” *J Geol Soc London*, vol. 159, no. 5, pp. 577–594, Sep. 2002, doi: 10.1144/0016-764901-151.

- [24] H. E. Thalmann, "Micropaleontology of Upper Cretaceous and Paleocene in Western Ecuador," *Am Assoc Pet Geol Bull*, vol. 30, 1946, doi: 10.1306/3D933802-16B1-11D7-8645000102C1865D.
- [25] OriginLab Corporation, "Origin and OriginPro." 2023.
- [26] B. Bakhara and N. Mahanta, "Heavy Metal Pollution and its Indexing Approach in Pre-monsoon Groundwater of Balangir and Puntala Blocks, Balangir District, Odisha, India," *Indian Journal of Natural Sciences*, vol. 12, no. 68, Oct. 2021.
- [27] S. Withanachchi, G. Ghambashidze, I. Kunchulia, T. Urushadze, and A. Ploeger, "Water Quality in Surface Water: A Preliminary Assessment of Heavy Metal Contamination of the Mashavera River, Georgia," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 15, no. 4, p. 621, Mar. 2018, doi: 10.3390/ijerph15040621.
- [28] Ministerio del Ambiente, "Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente." Quito, Nov. 04, 2015.
- [29] INEN, "Norma Técnica Ecuatoriana INEN 1108," vol. Sexta revisión, no. Agua para consumo humano. Quito, Apr. 2020.
- [30] WHO, "Guidelines for Drinking-water Quality," vol. Fourth Edition. 2017.
- [31] A. Barakat, M. el Baghdadi, J. Rais, B. Aghezzaf, and M. Slassi, "Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques," *International Soil and Water Conservation Research*, vol. 4, no. 4, pp. 284–292, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.iswcr.2016.11.002.
- [32] D. M. Bushero, Z. A. Angello, and B. M. Behailu, "Evaluation of hydrochemistry and identification of pollution hotspots of little Akaki river using integrated water quality index and GIS," *Environmental Challenges*, vol. 8, p. 100587, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.envc.2022.100587.
- [33] K. B. Githaiga, S. M. Njuguna, R. W. Gituru, and X. Yan, "Assessing heavy metal contamination in soils using improved weighted index (IWI) and their associated human health risks in urban, wetland, and agricultural soils," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 46, pp. 66012–66025, Dec. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15404-1.