

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**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**

Diana Marcela Muñoz Nieto

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería química y ambiental

Bogotá, Colombia

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

Diana Marcela Muñoz Nieto

Tesis o trabajo de profundización presentada(o) como requisito parcial para optar al
título de:

Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Doctor, Ingeniero Nelson Obregón Neira

Codirector:

Msc., Ingeniero Agrícola Miguel Ángel Valenzuela Mahecha

Línea de Investigación:

Calidad del agua.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería química y ambiental

Bogotá, Colombia

2018

(Dedicatoria o lema)

A Dios por todas sus bendiciones y por permitirme llegar a un buen nivel de formación académica. A mi familia, profesores y amigos por su apoyo incondicional.

“La naturaleza está a menudo escondida, a veces dominada, raramente extinguida”

Francis Bacon

Resumen

En el presente trabajo se hace una recopilación de información relacionada con la química del mercurio, así como los principales mecanismos de transporte que explican la dinámica de este elemento en el ambiente y la construcción del estado del arte en el tema de modelación de contaminantes conservativos, que se realizó con la clasificación de los principales estudios, donde se encontró un número mínimo en investigaciones asociadas a la dinámica de este metal para cuerpos de agua lentos a nivel nacional e internacional. Aunque, en el caso de modelación atmosférica se observó avance importante.

La simulación que se realizó para el caso de estudio específico, con la aplicación de dos modelos que fueron de tipo agregado y distribuido como HERMES y WASP 7.0. Los resultados obtenidos con el modelo, permitieron establecer un comparativo, bajo algunos escenarios de modelación, en los cuales no se encontraron diferencias significativas para la estimación de las concentraciones. Con los dos modelos se determinó el potencial de especiación del mercurio para el cuerpo de agua, con valores que estuvieron en un rango entre 0.30 y 0.50 ng/L en fase disuelta de la columna de agua y valores superiores en fase particulada y sedimentos, situación preocupante por la capacidad de absorción y bioacumulación del mercurio en los peces, los cuales son fuente de alimentación y de consumo frecuente por parte de la población en Ayapel. El uso de ambos modelos permitió conocer los parámetros y variables relevantes en la movilidad del Hg en el ambiente. Con el modelo HERMES se estimaron los flujos de mercurio entre compartimentos como las deposiciones atmosféricas, resuspensión y volatilización.

Palabras clave: (Mercurio, Bioacumulación, HERMES, WASP 7.0).

Abstract

This work is a compilation of information related to mercury chemistry, the main transport mechanisms, and art state for modeling conservative's pollutants. In this study we found that the investigations related to mercury in lentic freshwater does not have a good development in Colombia and other countries.

The simulation that was carried out for the specific study case, with the application of models that were of aggregate type and distributed as HERMES and WASP 7.0. The results obtained with the model allowed to establish a comparison, under some modeling scenarios, in which there were no significant differences for the estimation of the mercury species levels. With the two models, the mercury speciation potential for the body of water was determined, with values that are in a range between 0.30 and 0.50 ng / L in the dissolved phase of the water column and higher values in phase particulate matter and sediments, a worrisome situation, consequences to the sorption capacity and bioaccumulation of mercury in fish, which are a source of food and frequently consumption by the Ayapel's community. The use of both models, allowed use to know the parameters and variables more representative to the mobility of Hg in the environment. As well as it was possible to estimate the mercury flows between compartments with the HERMES model

Keywords: (Speciation, mercury, lentic systems, HERMES, WASP 7.0)

Tabla de contenido

Objetivo general	10
Objetivos específicos	10
1. QUÍMICA DEL MERCURIO Y MEDIO AMBIENTE	11
1.1 Propiedades físicas y químicas del mercurio.....	11
1.2 Toxicidad del mercurio	12
1.3 Ciclo del mercurio.....	17
1.3.1 Mercurio en el aire.....	17
1.3.2 Mercurio en cuerpos de agua dulce	18
1.3.3 Mercurio en el suelo.....	21
2. TRANSPORTE Y TRANSFORMACIÓN DE MERCURIO EN AGUA, AIRE Y SEDIMENTOS	23
2.1. Transporte de mercurio en agua.....	24
2.2. Transporte del mercurio en aire.....	27
2.2.1. Deposición húmeda	28
2.2.2. Deposición seca.....	29
2.2.3. Reacciones de oxidación y reducción de mercurio en aire	32
3. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA MODELACIÓN DE MERCURIO EN AGUA, AIRE Y SEDIMENTOS	34
3.1. Modelación de mercurio en agua	34
3.2. Modelación de mercurio en aire	38
3.3. Investigaciones realizadas para el monitoreo de mercurio en la Región de la Mojana.....	41
4. CASO DE ESTUDIO. MODELACIÓN DE MERCURIO EN LA CIÉNAGA DE AYAPEL	47
4.1. Descripción del lugar de estudio	47
4.1.1. Hidrología	49
4.2. Simulación del transporte y especiación del mercurio en la Ciénaga de Ayapel con el uso del modelo HERMES.....	53
4.2.1. Descripción del modelo HERMES.....	53
4.3. Simulación del transporte y especiación del mercurio en la Ciénaga de Ayapel con el uso del modelo WASP 7.0	72
4.3.1. Descripción del modelo WASP 7.0	72

4.3.2. Aplicación del modelo WASP 7.0 al caso de estudio	75
Fuente. Elaboración propia.....	79
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	91

Lista de figuras

<i>Figura 1- 1. Vertimiento de mercurio al suelo y al agua, por beneficio de oro en 2012.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2- 1. Ubicación de la Ciénaga de Ayapel en la Región de la Mojana.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.3.1- 1. Componentes que integran el ciclo global del mercurio.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1.3.1- 2. Producción de metilmercurio para diferentes condiciones de luz.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.1- 1. Transporte de mercurio en agua sedimento y atmósfera.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 3.3- 1. Estaciones de monitoreo en La Mojana Sucreña para la medición de concentraciones de mercurio.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.3- 2. Estaciones de muestreo sedimentos.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.1- 1. Mapa de la Ciénaga de Ayapel.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.1- 2. Mapa de la Ciénaga de Ayapel.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.1.1- 1. Serie diaria simulada de caudales de transferencia Río – Ciénaga.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.1.1- 2. Diagrama ciénaga de Ayapel y sus afluentes.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.2.1- 1. Esquema modelo HERMES.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.2.4- 1. Resultados gráficos del modelo HERMES para el balance materia.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.2.4- 2. Aporte de variables individuales columna de agua.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.2.4- 3. Aporte de variables individuales sedimentos.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.2.4- 4. Aporte de las constantes cinéticas en los resultados.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.2.4- 5. Variación de las concentraciones de mercurio en la columna de agua con la modificación de los factores Z en la hoja de cálculo Set-Up.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.2.4- 6. Variación de las concentraciones de mercurio en sedimentos con la modificación de los factores Z en la hoja de cálculo Set-Up.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.3.1- 1. Segmentación de un cuerpo de agua en WASP 7.0.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.3.2.1- 1. Representación de Gross Flow en la hidrodinámica de WASP 7.0.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.3.2.3- 1. Concentración de mercurio total en la ciénaga de Ayapel.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.3.2.3- 2. Concentración de mercurio divalente en la columna de agua (total). ..</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.3.2.3- 3. Concentración de metilmercurio en la ciénaga de Ayapel-columna de agua.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.3.2.3- 4. Concentraciones disueltas en la columna de agua para Hg²⁺.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.3.2.3- 5. Concentraciones disueltas en la columna de agua para MeHg.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.3.2.3- 6. Concentraciones disueltas en la columna de agua para MeHg.....</i>	<i>85</i>

<i>Figura 4.3.2.3- 7. Concentraciones de mercurio en fase sólida para MeHg.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.3.2.4- 1. Concentraciones de mercurio obtenidas para la columna de agua en fase disuelta.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.3.2.4- 2. Concentraciones de mercurio obtenidas para los sedimentos.</i>	<i>89</i>

Lista de tablas

<i>Tabla 1.1- 1. Propiedades físicas y químicas del mercurio.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 1.1- 2. Toxicidad de los compuestos de mercurio.</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 2.2.2- 1. Algunos parámetros importantes para el mecanismo de deposición seca.</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 2.2.3- 1. Reacciones de oxidación y de reducción en fase acuosa y gaseosa del mercurio.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3.1- 1. Estudios de modelación de mercurio en aguas continentales.</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 4.3.2.1- 1. Información morfométrica para los dos escenarios modelados en la Ciénaga de Ayapel.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 4.3.2.1- 2. Datos de caudales medidos en la ciénaga para dos periodos.</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 4.3.2.2- 1. Información de entrada al modelo WASP 7.0.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 4.3.2.4- 2. Cuadro comparativo de los modelos usados.</i>	<i>87</i>

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
CH_4	Metano	ng/L
CO_2	Dióxido de carbono	ng/L
f	Fugacidad	
HO_2	Radical hidroperoxilo	ng/L
Hg_D	Mercurio disuelto	ng/L
Hg^0	Mercurio elemental	ng/L
Hg^{2+}	Mercurio inorgánico	ng/L
Hg_T	Mercurio total	ng/L
$Hg(OH)_2$	Hidróxido de mercurio (II)	ng/L
$HgCl_2$	Cloruro de mercurio (II)	ng/L
HgS	Sulfuro de mercurio (II) o cinabrio	ng/L
$EtHg$	Etilmercurio	ng/L
$MeHg$	Metilmercurio o mercurio orgánico	ng/L
$mmHg$	Unidades de presión en milímetros de mercurio	ng/L
NO_x	Óxidos de nitrógeno	ng/L
pH	Potencial de hidrógeno	Unidades
PHg	Mercurio particulado	ng/L
SO_2	Dióxido de azufre	ng/L
Z	Capacidad de fugacidad	

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>ADN</i>	<i>Ácido desoxirribonucleico</i>
<i>AMDE</i>	<i>Evento de Agotamiento Atmosférico</i>
<i>ANLA</i>	<i>Asociación Nacional de Licencias Ambientales</i>
<i>CVS</i>	<i>Corporación Autónoma Regional de los Valles del Sinú y del San Jorge</i>
<i>COD</i>	<i>Carbono Orgánico Disuelto</i>
<i>DANE</i>	<i>Departamento Administrativo Nacional de Estadística</i>
<i>DBO</i>	<i>Demanda Química de Oxígeno</i>
<i>DQO</i>	<i>Demanda Química de Oxígeno</i>
<i>EPA</i>	<i>Environmental Protection Agency USA</i>
<i>ENA</i>	<i>Estudio Nacional del Agua Colombia</i>
<i>GAIA</i>	<i>Grupo de Investigación en Modelación y Gestión Ambiental U. Antioquia</i>
<i>GEM</i>	<i>Mercurio Elemental Gaseoso</i>
<i>HERMES</i>	<i>Environmental Ratios Multimedia Ecosystem Source Model</i>
<i>IDEAM</i>	<i>Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales</i>
<i>NAS/NRC</i>	<i>National Academy of Sciences, National Research</i>
<i>NTC</i>	<i>Norma Técnica Colombiana</i>
<i>OD</i>	<i>Oxígeno Disuelto</i>
<i>OMS</i>	<i>Organización Mundial de la Salud</i>
<i>QWASI</i>	<i>Quantitative Water Air Sediment Interaction</i>
<i>RAMSAR</i>	<i>Convención sobre Humedales de Importancia Internacional</i>
<i>RGM</i>	<i>Mercurio Reactivo Gaseoso</i>
<i>SST</i>	<i>Sólidos Suspendidos Totales</i>
<i>SETAC</i>	<i>Sociedad de Medioambiente, Química y Toxicología</i>
<i>UNEP</i>	<i>Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente</i>
<i>UPME</i>	<i>Unidad de Planeación Minero Energética</i>
<i>WASP</i>	<i>Water Quality Analysis Simulation Program</i>
<i>VELMA</i>	<i>Visualizing Ecosystem Land Management Assesment</i>

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se definen como sustancias con alto potencial contaminante y con elevada toxicidad para los seres humanos, aunque químicamente se les conoce por ser elementos con densidades superiores a 6.0 g/cm^3 y por presentarse en la corteza terrestre en proporciones inferiores al 0.1 % (Marrugo J. L., 2011). Aunque son elementos poco esenciales para las funciones metabólicas de los seres humanos y tienden a ser acumulados en los organismos superiores. Se destaca el mercurio, como el agente de mayor peligrosidad de todos los metales pesados, con importantes efectos sobre órganos vitales como riñones, corazón y sistema nervioso central.

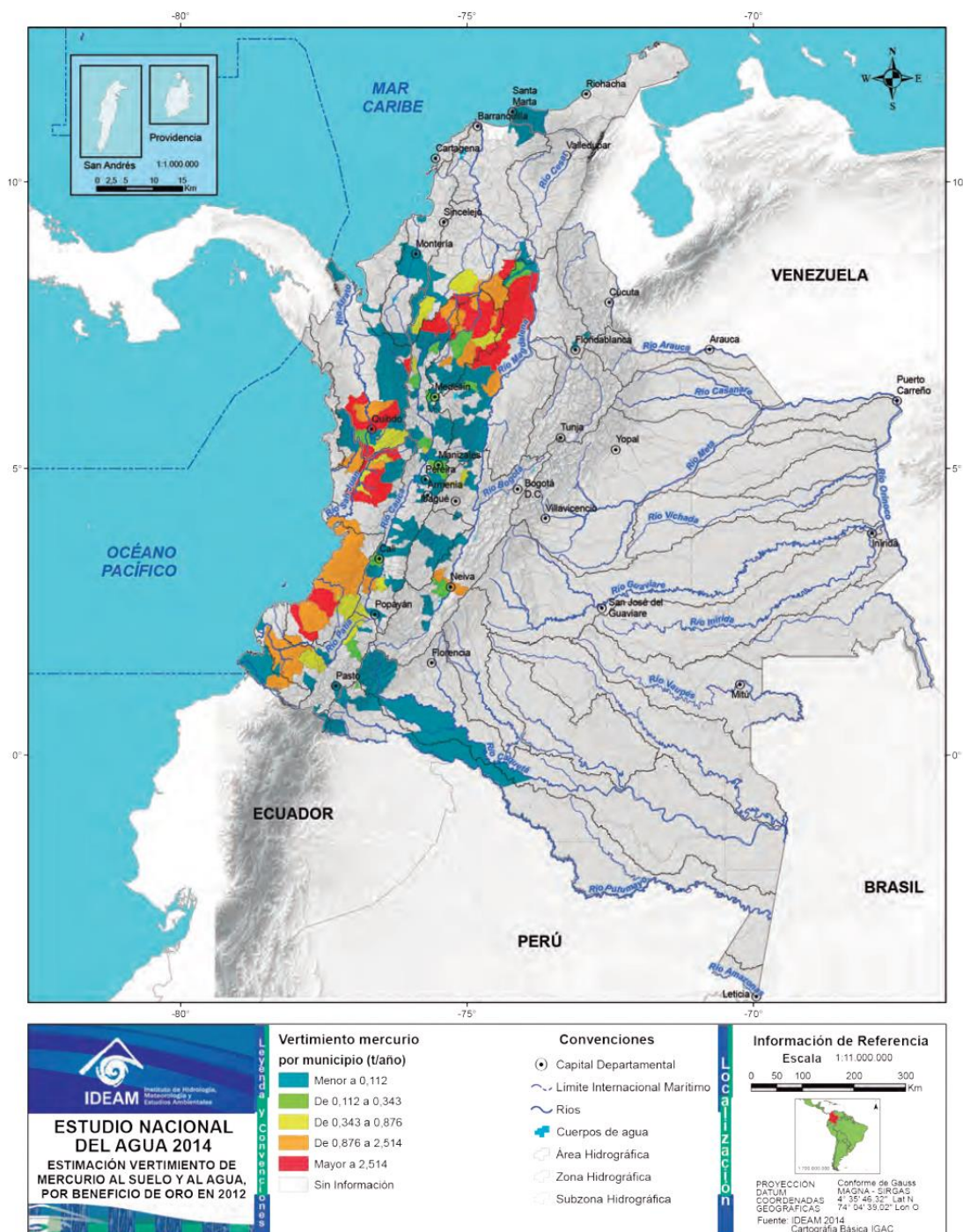
El mercurio es un elemento cuya naturaleza química es completamente particular al comparársele con otros metales pesados por su tendencia a volatilizarse, permitiendo la interacción continua entre agua, suelo y atmósfera. Se le encuentra en fuentes y procesos naturales, como la desgasificación de la corteza terrestre (erupciones volcánicas), evaporación de los depósitos terrestres y evapotranspiración de las plantas. También a causa de acciones antropogénicas, donde el hombre modifica completa o parcialmente la dinámica del elemento, alterando su contenido en el medio ambiente como se hace en las industrias para la producción de cloro-álcali, pulpa de papel, fertilizantes, procesamiento de cuero, refinerías, minería, entre otras (UNEP/AMAP, 2013).

De acuerdo al contexto anterior y con el conocimiento previo del mercurio como una sustancia perjudicial para el medio ambiente y para los seres humanos, en Colombia se ha reconocido su riesgo y se asocia su uso principalmente a la minería aurífera, donde se estima que para 2010 y 2011, se emitieron cerca de 75 toneladas de mercurio

y se importaron en promedio 84 toneladas (Mercury Watch, 2016), siendo evidente, la ausencia de mecanismos de control sobre las emisiones y comercialización de este elemento.

Estudios más recientes como el ENA 2014 (Estudio Nacional del Agua, IDEAM), permite mayor acercamiento al conocimiento de esta problemática, con una recopilación de información de cargas contaminantes calculadas para 179 municipios, las cuales se integran al mapa de la figura 1. De allí se puede observar que los departamentos con emisiones de mercurio, que superan el umbral de 2.5 toneladas/año, son: Antioquia, Bolívar, Cauca, Choco, Córdoba, Huila y Nariño. Se considera que para la totalidad de las emisiones 27.5 % corresponden al uso para beneficio de plata y 72.5 % al beneficio del oro (IDEAM, 2014).

Figura 1- 1. Vertimiento de mercurio al suelo y al agua, por beneficio de oro en 2012.



Fuente. (IDEAM, 2014).

Se considera que la mayor producción de oro se concentra en la subregión de la Mojana, lugar que hace parte de la jurisdicción de los departamentos de Antioquia, Bolívar, Córdoba y Sucre. Esta importante zona tiene un aporte a la minería de oro del 87.7% del total a nivel nacional. Siendo el principal productor el departamento de Antioquia seguido de Córdoba, Bolívar y Sucre (González, et al., 2015).

○ **Problemática de mercurio en La Mojana**

La Mojana, es una importante zona para el país, por su riqueza en ecosistemas y su función reguladora en los desbordamientos, decantación y acumulación de sedimentos de los ríos Cauca, Magdalena y San Jorge entre otras quebradas y caños. La componen una serie de humedales altamente productivos para el desarrollo de actividades agrícolas, pecuarias y piscícolas (Aguilera, 2004).

Sin embargo, durante los últimos años, los problemas de contaminación a causa de la minería han convertido este lugar en un sumidero de sustancias tóxicas, dejando huellas significativas en los ecosistemas. Al igual que otros impactos ambientales, como la deforestación, modificación de los regímenes hidráulicos y el uso de metodologías de explotación inadecuadas, que agotan los recursos naturales, causando el empobrecimiento generalizado de la población (Aguilera, 2004).

Se considera que la principal fuente de emisión de mercurio se produce por la minería ilegal aurífera en la etapa de separación de la amalgama y el oro, donde migran importantes cantidades de mercurio elemental (Hg^0) a la atmósfera; aunque una importante fracción se retiene en la piel y en el cabello de los trabajadores.

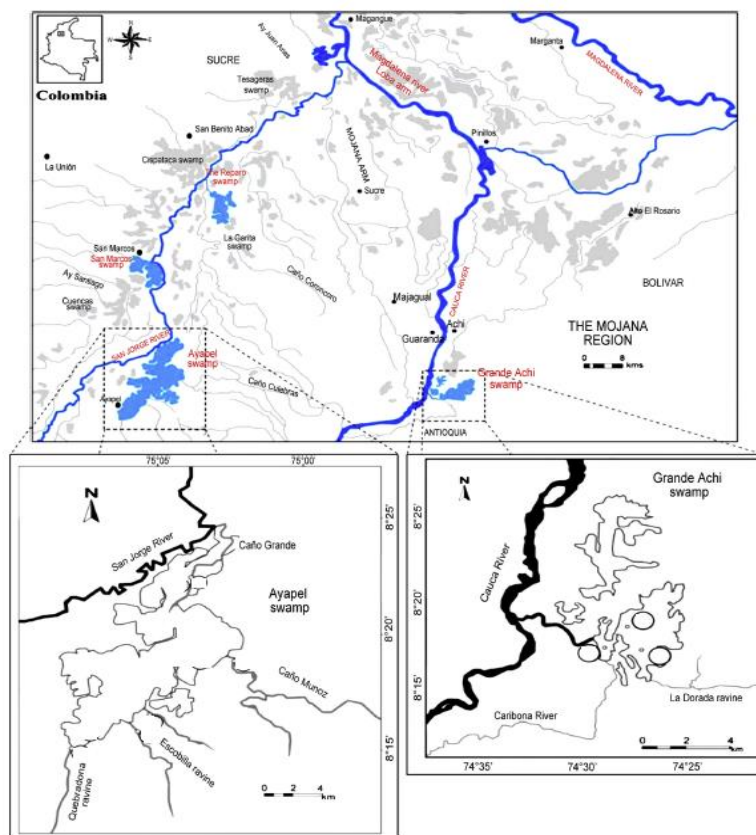
De acuerdo a lo anterior y teniendo en cuenta estudios realizados por la Gobernación de Antioquia en esa zona, se encontraron concentraciones significativas de mercurio en aire de $340\ 000\ ng/m^3$, valores preocupantes, que exceden las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud y la legislación colombiana (González, et al. , 2015).

En La Mojana, una de las poblaciones con mayor afectación a causa los problemas mencionados, es el municipio de Ayapel, por la cercanía con las fuentes de emisión de mercurio y por representar alrededor del 55 % del área total de esta región.

○ **Problemática de mercurio en la Ciénaga de Ayapel**

La Ciénaga de Ayapel se encuentra ubicada en la parte baja del Río San Jorge, al suroccidente de la Depresión Momposina (región de La Mojana), en el departamento de Córdoba (figura 2). La ciénaga cuenta con un área aproximada de 25.000 hectáreas, una longitud del espejo de agua de 17 km, en sentido norte-sur (Aguilera, 2009) y está a 25 km de la zona minera con la más alta producción de oro en el país, al sur de Bolívar y noreste de Antioquia.

Figura 2- 1. Ubicación de la Ciénaga de Ayapel en la Región de la Mojana.



Fuente. (Marrugo-Negrete y Henández, 2015).

Esta ciénaga alberga una gran variedad de especies de flora y fauna (Marrugo, 2009), y cerca de sus riveras se encuentra una población de 45.67 habitantes entre los pobladores de la cabecera municipal y rural (DANE, 2009). La mayoría de la población depende de la actividad pesquera y es común encontrar especies de peces como, el Bocachico, La Pacora, el Blanquillo, el Moncholo y la Mojarra Amarilla.

Estudios con relación al nivel de contaminación por mercurio en la Ciénaga de Ayapel han manifestado hallazgos entre peces carnívoros y no carnívoros, en los que las concentraciones de mercurio varían de 0.130 a 0.504 mg/kg. Para el caso del Bocachico, especie con mayor consumo por los habitantes de Ayapel, la concentración promedio es de 0.130 ± 0.056 mg/kg, valor que si bien no sobrepasa las recomendaciones de la OMS (0.50 mg/kg), si genera efectos acumulativos (Marrugo, 2007).

Otros estudios permitieron determinar que las concentraciones de mercurio total en el cabello de los habitantes de la Ciénaga de Ayapel presentaron concentraciones superiores a las permitidas por la EPA (12.8 mg/g) y los síntomas son acordes con estos niveles de contaminación (Gracia, et al., 2009).

JUSTIFICACIÓN

El mercurio es una sustancia altamente contaminante, tiene efectos importantes sobre la salud de las personas y sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos. Tal vez el principal inconveniente del mercurio, es su capacidad de especiación o transformación química, alcanzando los organismos superiores, cuando ingresa a la cadena alimenticia, como metilmercurio, una sustancia de difícil eliminación y con gran afinidad por las proteínas de las cadenas del ADN.

El metilmercurio se forma con la acción de bacterias propias del medio en unas condiciones específicas de pH y temperatura. Se produce por la reacción del mercurio divalente con la materia orgánica y penetra los tejidos de los peces en el agua. Presenta una tendencia de formación en los sedimentos, donde se deposita parte de la materia orgánica particulada, por lo que peces que son de fondos tienen una mayor probabilidad de afectación por este contaminante.

A nivel internacional se conocen varios casos de contaminación por mercurio, como fue el caso de la Bahía de Minamata en Japón, por el vertimiento de mercurio de una empresa petroquímica y que desencadenó una serie de eventos, como la muerte de varias personas, enfermedades neurológicas agudas y malformaciones en los niños.

La principal problemática con el mercurio se asocia a su uso para la extracción del oro, proceso en el que se adiciona esta sustancia al metal precioso y se forma una amalgama que posteriormente es evaporada. Una parte importante de mercurio se emite a la atmósfera como Hg^0 , lo que expone una situación preocupante en cuanto a contaminación local y global que se complementa con el tema de la minería ilegal.

De acuerdo al sitio web de la mercurywatch.com, Colombia es uno de los países del mundo que más contamina el planeta con mercurio. En el año 2010 nuestro país ocupó el segundo lugar (75 ton/año), después de China (444.5 ton/año) y es, el país más contaminante en América Latina (Díaz, 2014). Según información de la Contraloría General de la república y la UPME, se afirma que, en Colombia, hay 17 departamentos y 80 municipios con extracción artesanal, pequeña o industrial de oro, siendo los departamentos de Antioquia y Bolívar, los que poseen la mayor cantidad de minas, seguidos por los departamentos como Chocó, Córdoba, Caldas y Tolima. Se considera que cerca de 80 ríos tienen problemas de contaminación por mercurio.

Las estrategias que se han aplicado para dar solución a esta problemática, son parte de la suscripción al Convenio de Minamata, con la elaboración de normas que buscan la eliminación completa de mercurio como la Ley No. 1658 “Por medio de la cual se establecen disposiciones para la comercialización y uso de mercurio en las diferentes actividades industriales del país, se fijan requisitos e incentivos para su reducción y eliminación y se dictan otras disposiciones”. La formalización minera también hace parte de las medidas que buscan la reducción del uso de este metal, así como la implementación de tecnologías más limpias.

En este sentido, es coherente la propuesta de este estudio, en la búsqueda de mecanismos que permitan tener una aproximación a los factores que intervienen en la movilidad del mercurio en el ambiente y lograr generar herramientas de diagnóstico para evaluar planes de ingeniería en el control y manejo de la calidad del agua, como lo es la modelación matemática de contaminantes conservativos.

El contexto nacional es apropiado para impulsar estudios de modelación matemática de calidad del agua; ya que en algunos sitios donde se desarrollan actividades de minería ilegal, es difícil el acceso por los riesgos de orden público y condiciones geográficas, lo que limita el monitoreo continuo de indicadores fisicoquímicos como instrumentos de inspección y vigilancia de la contaminación de importantes fuente hídricas.

Si bien, son varios los estudios de modelación matemática de calidad del agua que se han realizado a nivel nacional e internacional, muchos de ellos en Colombia, responden únicamente a los lineamientos estipulados en el Artículo 7 del Decreto 3930 de 2010 para fines de ordenamiento del recurso y con la representación de la dinámica de contaminantes convencionales (DBO, DQO, SST, OD, entre otros), sin tener como propósito alertar a las comunidades situaciones de riesgo.

Para el tema de modelación de contaminantes conservativos en agua, son insuficientes los estudios que se han realizado a la fecha, siendo preciso mencionar entre los trabajos más relevantes, la modelación dinámica del Río Bogotá (Universidad Nacional, 2008) y el modelo para la simulación de transporte de metales pesados en la Cuenca Baja del Río Tunjuelo (Universidad de La Salle, 2007). En lo que concierne al tema de modelación de mercurio, los estudios son mínimos y cabe resaltar investigaciones como la Modelación del comportamiento hidrosocial de la ciénaga de Ayapel bajo diferentes escenarios de cambio climático, investigación realizada por la Universidad de Antioquia en 2016 y otros de la Universidad de Córdoba como la distribución espacial y temporal de mercurio en la región de la Mojana (2010), Geoquímica del mercurio en ciénagas tropicales impactadas por la minería del oro (2014) y Deposición atmosférica de metales pesados en el área de minería en la cuenca del Río San Jorge (2014).

En este estudio, que se puede convertir en un buen referente para trabajos posteriores, se hace la simulación en un cuerpo de agua léntico con un modelo distribuido de acceso libre creado por la EPA, lo que a su vez se complementa con un modelo simple y agregado como el HERMES. Este primer trabajo en modelación de contaminantes conservativos y de complejidad como el mercurio, puede convertirse en una línea base, para trabajos posteriores con un rigor matemático y de precisión superior, con ajuste de parámetros cinéticos e hidráulicos.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Establecer los principales mecanismos para el transporte y especiación del mercurio en los sistemas de agua, atmósfera y sedimentos, con aplicación al caso de estudio en La Ciénaga de Ayapel, departamento de Córdoba.

Objetivos específicos

- Definir las variables críticas, asociadas al proceso del transporte y especiación del mercurio en agua, atmósfera y sedimentos.
- Realizar un balance de materia para el mecanismo de transporte de mercurio en los sistemas de agua, atmósfera y sedimentos.
- Aplicar un modelo para la simulación de la dinámica de mercurio en la Ciénaga de Ayapel.

1. QUÍMICA DEL MERCURIO Y MEDIO AMBIENTE

1.1 Propiedades físicas y químicas del mercurio

El mercurio es un elemento particular con relación a otros metales, siendo altamente atractivo para aplicaciones a nivel industrial. Es el único metal que se presenta en estado líquido a la temperatura ambiente (25 °C). Su punto de congelación es el más bajo de todos los metales y tiene un punto de ebullición de 396°C. Es el más volátil de todos los metales con una presión de vapor de 0.00212 mmHg a 20°C, la cual puede ser despreciable al comparársele con la del agua. Sin embargo, por tratarse de una sustancia tóxica es una condición natural que requiere especial atención. Posee un brillo parecido al de la plata y a 25 °C tiene una densidad de 13.456 g/mL. Algunos metales se disuelven en mercurio para formar amalgamas (Stephen y Spencer, 1981). Otras propiedades importantes del mercurio se presentan en la tabla 1.1-1.

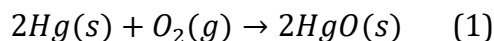
Tabla 1.1- 1. Propiedades físicas y químicas del mercurio.

Propiedades físicas/químicas	Valor
Número atómico	80
Número de oxidación	+1 y +2
Peso atómico	200.59 g/mol
Presión de vapor	0.00212 mmHg
Punto de ebullición	357 °C
Punto de fusión	-38.4 °C
Densidad	16.6 g/mL
Solubilidad en agua	0.303 µM
Solubilidad en pentano	2.7 mg/L

Fuente. (Stephen y Spencer, 1981)

El mercurio es un metal con alta capacidad de especiación, es decir que puede presentarse en diversas formas en cada uno de los componentes ambientales. Inicialmente se le encuentra en la corteza terrestre en su forma metálica o elemental sin combinarse con otros compuestos, sin embargo, por ser altamente volátil a temperatura ambiente, adquiere una rapidez importante para ascender a la atmósfera donde ocurren una serie de reacciones con el ozono troposférico, la lluvia ácida y la luz ultravioleta. Al mercurio se le encuentra en tres diferentes estados de oxidación Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_2^{2+} .

El mercurio elemental o sin combinar (Hg^0) cuando reacciona con el oxígeno da lugar a la formación de un óxido de mercurio como se ilustra en la ecuación (1):

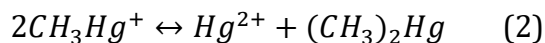


En la reacción la unión que se forma entre el mercurio y el oxígeno genera un enlace del tipo covalente, cambiando el estado de oxidación del mercurio a +2, se produce un compuesto sólido que en el aire favorece la deposición húmeda o seca para regresar a la superficie terrestre.

1.2 Toxicidad del mercurio

En el agua también se da lugar a la formación de sulfuro de mercurio (HgS) que por lo general se produce en condiciones anóxicas y en presencia de altas concentraciones de sulfuros, aunque en muchas ocasiones esta formación se podría ver afectada por un efecto de ion común, favoreciendo la formación de un complejo mercurial (HgS_2^{2-}). El sulfuro de mercurio también se forma a partir del monometilmercurio, como se muestra en la ecuación 2 (Torbjörn y Arne, 1972).

d



El sulfuro de mercurio es un compuesto con baja solubilidad en el agua y excede el producto de solubilidad, razón por la que precipita fácilmente y se almacena en los sedimentos, aunque allí pueden suceder procesos de metilación por la cantidad

importante de materia. El sulfuro de hidrógeno en presencia de oxígeno puede lograr formas más estables como los sulfatos y sulfitos (Torbjörn & Arne, 1972).

En la química del mercurio se da lugar a la aparición de compuestos orgánicos como lo son el etilmercurio y el metilmercurio. El metilmercurio se forma generalmente en medio acuoso por la presencia de materia orgánica que reacciona con compuestos sulfurados de los sedimentos. En el proceso intervienen una serie de microorganismos que son capaces de ejercer el efecto de metilación.

Generalmente el metilmercurio ingresa a la cadena alimenticia por el consumo de pescado, y se biomagnifica por la afinidad de este compuesto con los grupos sulfhidrilos de las proteínas. La concentración de metilmercurio en las células se incrementa luego que estos metales inician procesos de transducción de señales bioquímicas que originan la activación de genes, con el consecuente incremento en la síntesis de estas proteínas protectoras, encontrándose en órganos como el cerebro, el riñón y los testículos, entre otros (Tandon *et al.*, 2001; Dufresne y Cyr, 1999; Yasutake *et al.*, 1998).

El mercurio es un elemento con un nivel de toxicidad elevado por su capacidad de acumulación y de biomagnificación en los seres vivos. Es bien conocido que cada una de las formas en las que se le encuentra combinado este elemento, representa un riesgo importante para las personas que se someten a los altos niveles de exposición y para los ecosistemas susceptibles a descargas continuas por fuentes naturales o antrópicas.

El mecanismo de inhalación del vapor de mercurio (Hg^0) se produce por vías respiratorias, llegando a los pulmones, donde la membrana alveolar se encarga de difundir y transportar esta sustancia a los glóbulos rojos; se estima una absorción aproximada del 80 % que depende de las condiciones de ventilación a las que este expuesta una persona (Nordberg, *et al.*, 2007). A través de la piel y del tracto intestinal se absorbe parte de los vapores de mercurio, en el caso de mujeres embarazadas es capaz de penetrar la placenta e irse acumulando en el feto, puede llegar al cerebro ionizarse y unirse a proteínas ocasionando daños irreversibles. Compuestos de tipo inorgánico o metálico deben transformarse en

sales o complejos solubles para lograr ingresar al organismo por vía digestiva o en algunos casos por la piel.

Otras sustancias como lo son el etilmercurio y el metilmercurio, presentan características de toxicidad similares, y son asimiladas por el organismo con la unión a los grupos sulfidrilos de las proteínas, el periodo de permanencia de estos compuestos es extenso y se absorbe cerca del 90.0 %. La distribución de estos compuestos es prácticamente uniforme en todos los tejidos, aunque existe una predisposición a que se produzca una acumulación en órganos como el hígado y el riñón (Nordberg, et al., 2007).

De acuerdo a lo anterior, es necesario resaltar que la relación entre la concentración de mercurio y el grado de toxicidad, dependen básicamente de una serie de factores como lo son: la edad, el estado de nutrición, género, tipo de exposición e interferencias como la presencia de selenio.

Las principales vías de exposición a niveles significativos de mercurio se presentan por las descargas de vertimientos contaminados con el metal y que van directamente a fuentes hídricas que serán suministro de agua potable algunas y donde también está la presencia de peces que son sustento alimenticio de algunas comunidades. Según la EPA y la NAS/NRC, se estima que la ingesta diaria de especies de peces, que contienen metilmercurio no pueden exceder un valor de 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{día}$ por su efecto acumulativo.

En Colombia no existen estándares específicos para fijar la cantidad de metilmercurio en peces, aunque según la norma NTC 1443 se establece el valor máximo permisible de mercurio total como 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ para el consumo de pescado fresco, refrigerado, congelado y súper congelado, al igual que para el agua de consumo humano, que de acuerdo al Decreto 1594 de 1984 la concentración de mercurio total no debe ser superior a 0.002 mg/L.

Por otra parte, se han encontrado cantidades importantes de mercurio en el aire a causa de procesos naturales como las erupciones volcánicas y procesos antrópicos como la combustión. Las cantidades de mercurio varían significativamente en el aire, su ausencia en lugares donde no existen emisiones (0 ng/m^3), hasta valores máximos de 20 ng/m^3 en zonas urbanas (Siegel y Siegel, 1979). Asimismo, se han observado cantidades importantes de metilmercurio en cultivos de arroz ($145\text{-}569 \text{ }\mu\text{g/kg}$), consecuencia de la metilación en suelos, agua y sedimentos que son usados para desarrollar actividades agrícolas.

Tabla 1.1- 2. Toxicidad de los compuestos de mercurio.

Compuesto	Nivel de toxicidad	Forma de absorción	Efectos sobre la salud
Mercurio metálico	Alto	Exposición prolongada a la inhalación de vapor	Temores Cambios emocionales Insomnio Atrofias musculares Dolores de cabeza Reducción de la actividad mental.
Mercurio (Hg^{2+})	Alto	Intoxicación aguda accidental o intencional. Se absorbe a través del tracto intestinal.	Atrofia muscular Inhibición de espermatogénesis en los testículos Efectos en el sistema nervioso Daños renales Problemas de tiroides
Metilmercurio (MeHg)	Alto	En la ingesta de pescado y mariscos contaminados con metilmercurio.	Pérdida de la visión periférica Hormigueo en las manos y los pies Falta de coordinación en los movimientos Debilidad muscular Problemas de aprendizaje Déficit de atención Problemas en las funciones motoras y de lenguaje.
Etilmercurio (EtHg)	Alto		Similares a los síntomas que se presentan para el metilmercurio.

Fuente. (Nordberg, 2007).

1.3 Ciclo del mercurio

1.3.1 Mercurio en el aire

El mercurio es un elemento con amplia movilidad en el medio ambiente y se le puede encontrar en cada uno de los componentes que integran su ciclo. Debido a su elevada presión de vapor a temperatura ambiente, parte del elemento logra migrar en estado fundamental a la atmósfera, desde fuentes naturales como volcanes, océanos y la superficie terrestre. Su transporte y transformación en la atmósfera están influenciados por factores meteorológicos y topográficos como, dirección del viento, velocidad del viento, radiación solar, nubosidad, precipitación, temperatura, número de montañas, valles y edificaciones.

En la atmósfera el mercurio asciende como Hg^0 y sufre una serie de transformaciones a causa de los procesos oxidativos con el ozono y por algunas reacciones fotoquímicas. Se estima que el periodo de permanencia en la atmósfera del mercurio elemental (Hg^0) oscila entre medio año y un año, con una concentración promedio global de 1.6 ng/m^3 (Lin y Pehkonen, 1999).

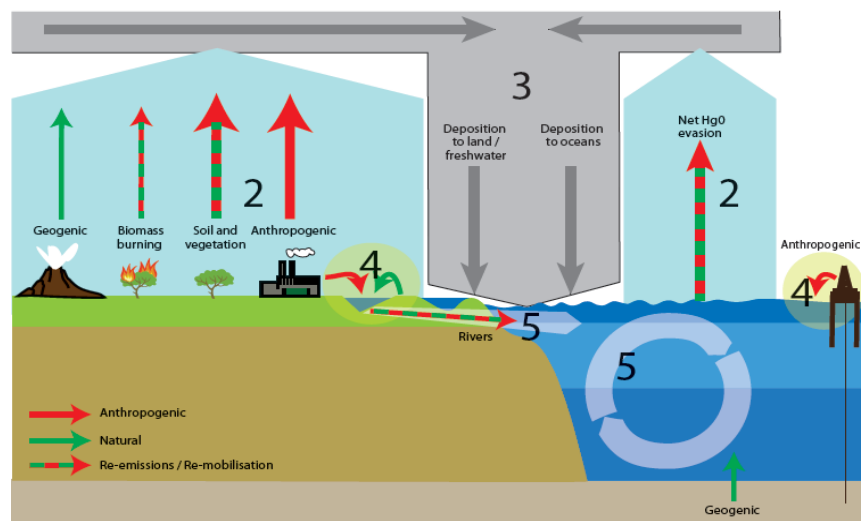
En los procesos oxidativos, el mercurio elemental reacciona con el oxígeno o con el ozono para la formación de Hg^{2+} , el cual es más soluble en agua que el Hg^0 , favoreciendo la deposición húmeda y deposición seca. El periodo de permanencia en la atmósfera del Hg^{2+} y del Hg_p (mercurio particulado) es solo de semanas. No se tiene conocimiento de la especiación exacta a Hg^{2+} que ocurre en la atmósfera, aunque se considera predominante la formación de HgCl_2 . Los procesos se intensifican por la incidencia fotoquímica, presentando picos en horas del mediodía y disminuyendo considerablemente en la noche (Jaffe, et al., 2005).

De otro lado se ha observado un fenómeno de oxidación interesante, conocido como “evento de agotamiento de mercurio atmosférico” (conocido en inglés con siglas AMDE); allí ocurre una oxidación importante del mercurio elemental en un periodo corto de

tiempo, el cual vuelve rápidamente a reducirse y revolatilizarse. Sin embargo, la preocupación se enfatiza en los efectos sobre los ecosistemas que están expuestos, porque el fenómeno ocurre en la interfase con la atmósfera. El fenómeno se produce generalmente en periodo de primavera, bajo altas concentraciones de bromo (Steffen, et al., 2002).

Otras formas de sustancias mercuriales en la atmósfera; como el mercurio particulado (Hg_P), bromuro de mercurio y cloruro de mercurio, son básicamente consecuencia de emisiones antropogénicas que alteran el ciclo natural. Se atribuye la presencia de estos compuestos al uso de carbón, plantas generadoras de energía, minería, etc.

Figura 1.3.1- 1. Componentes que integran el ciclo global del mercurio.



Fuente. (UNEP/AMAP, 2013).

1.3.2 Mercurio en cuerpos de agua dulce

El mercurio puede ingresar a los sistemas de agua dulce de diferentes formas, ya sea por los mecanismos de deposición atmosférica (deposición húmeda y seca), vertimientos, filtración, escorrentía, entre otros. Este elemento en la columna de agua se le puede encontrar de forma disuelta y particulada, como mercurio inorgánico (Hg^{2+}) o metilmercurio (MeHg) y en una proporción mínima como Hg^0 .

La mayoría del mercurio en la columna de agua (Hg^{2+} y MeHg), puede estar unido a la materia orgánica y también al carbono orgánico disuelto, como los ácidos húmicos, fúlvicos, carbohidratos, ácidos carboxílicos, etc. En algunos casos, los estudios se refieren al mercurio disuelto en agua formando complejos con carbono orgánico disuelto (COD). Se considera que cerca del 25% al 60% de los compuestos orgánicos de mercurio están unidos a partículas en la columna de agua. El mercurio elemental Hg^0 se produce en cuerpos de agua por la reducción del ácido húmico o la demetilación del metilmercurio con la mediación de la luz solar. Una cantidad de Hg^0 puede permanecer disuelta como gas en el agua, mientras otra puede volatilizarse (Rice, et al., 1997).

Una vez el mercurio ingresa al agua, puede reaccionar con la materia orgánica para formar metilmercurio y dimetilmercurio, alcanzando la cadena trófica. Lo que se convierte en peligro potencial para la salud de las personas, que consumen con frecuencia pescado.

La metilación puede desarrollarse por mecanismos biológicos en ambientes aerobios o anaerobios, con una probabilidad de ocurrencia superior en ausencia de oxígeno. Se conoce para la mayoría de los casos la actividad eficiente y predominante de las bacterias sulforeductoras (cerca del 95 %) en la producción de metilmercurio en condiciones de temperaturas elevadas y pH bajo. Aunque también se conoce la acción de otros microorganismos como, las bacterias metanogénicas y géneros como: *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli*, *Eubacterium limostum*, *Klebsiella pneumoniae*, *Methanococcus maripaludis*, *Mycobacterium pblei* y *Pseudomonas fluorescens*.

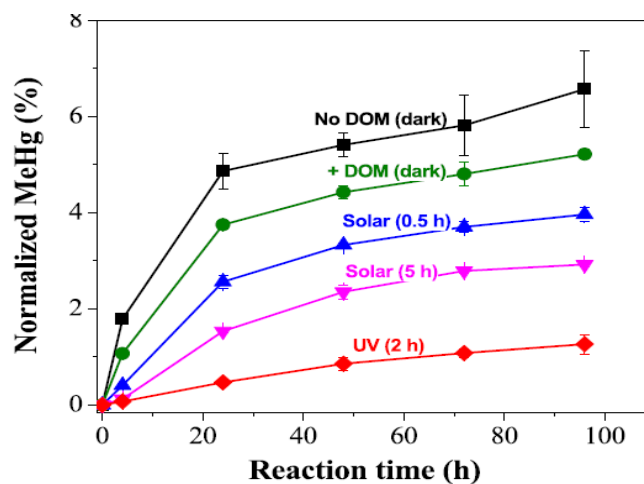
La biodisponibilidad de este metal, para la formación de metilmercurio depende fundamentalmente de factores como, complejos de mercurio en fase disuelta, concentración de sulfatos, concentración de sulfuros, cantidad y tipo de microorganismos. Se estima que cerca de un 40 % del mercurio contenido en peces se bioacumula en forma de metilmercurio quedando disponible hasta llegar al hombre por medio de la cadena trófica (Mancera y Alvarez, 2006).

Investigaciones realizadas para la comprensión del equilibrio químico en la metilación y demetilación del mercurio, indican la relevancia en la predicción del equilibrio

termodinámico de los complejos acuosos de Hg y los sulfuros que son la forma predominante en fase disuelta (Hsu Kim, et al., 2013). En sedimentos se encontraron relaciones positivas con los niveles de materia orgánica y la actividad de metilación del mercurio. Mientras se observó una relación inversa con la concentración de sulfatos. Aunque se descubrió una estimulación a la metilación de Hg^{2+} con un nivel de sulfatos de 200 mM (Pak y Bartha, 1998). El pH óptimo para la metilación y acción de las bacterias sulfato reductoras, indican en algunos estudios un rango adecuado entre 4.0 y 6.0 unidades. Con estudios que se complementan y difieren un poco, como los desarrollados por Ramlal et al y Steffan et al, en los que se determinó como el efecto de la acidificación de sedimentos ($\text{pH} < 5.0$) interrumpió la síntesis de metilmercurio.

La biodisponibilidad del metilmercurio, también se puede afectar por la foto radiación de complejos de materia orgánica/mercurio, conduciendo a la formación de sulfuro de mercurio (HgS). Situación que explica la reducción en la disponibilidad para la metilación, después de la deposición atmosférica. Lo que se convierte en un fenómeno interesante (figura 1.3.1-2), como método para eliminación de mercurio en los ambientes acuáticos (Luo, et al., 2017).

Figura 1.3.1- 2. Producción de metilmercurio para diferentes condiciones de luz.



Fuente. (Luo, et al., 2017).

Aparte de los mecanismos de metilación biótica, existen los procesos químicos o abióticos para la metilación del mercurio, como la transmetilación por otras especies organometálicas como el arsénico, estaño y plomo. En ambientes acuáticos con elevadas concentraciones de estos metales, puede llegar a predominar esta forma de metilación.

Una de las formas conocidas de mercurio orgánico y que es preciso mencionar por su toxicidad en el agua, es el dimetilmercurio. Esta sustancia si bien puede encontrarse en ambientes de aguas dulces, es frecuente de ambientes oceánicos y en costas tropicales, así como en inmediaciones de algunos vertederos (Universidad Politécnica de Cataluña, S.F).

Otro de los procesos en la transformación del mercurio en agua es la demetilación o mecanismo en el cual las formas orgánicas de este elemento pasan a formas inorgánicas, siendo un proceso importante para comprender el potencial de acumulación del metilmercurio, bajo diferentes escenarios ambientales.

Al igual que la metilación, todos estos mecanismos se dan por la degradación de microorganismos, en la parte inferior de la zona fótica de los ambientes acuáticos, con microorganismos que tienen la capacidad de metilar y demetilar el mercurio. Los microbiólogos han descrito dos rutas para la degradación del metilmercurio que son:

- Demetilación reductiva: Mediada por el sistema mer-operon con la formación de mercurio elemental (Hg^0) y metano (CH_4).
- Demetilación oxidativa: Formación de mercurio inorgánico (Hg^{2+}), dióxido de carbono (CO_2) y pequeñas cantidades de metano (CH_4) como un subproducto cometabólico de metabolismo metilotrófico.

1.3.3. Mercurio en el suelo

El mercurio que se encuentra en el suelo, es el resultado en su gran mayoría de los aportes o interacción de la superficie terrestre con la atmósfera, mediante los mecanismos de transporte como la evaporación, deposición húmeda y deposición seca. Aunque también

se pueden encontrar algunos aportes por infiltración de aguas subterráneas y emisiones terrestres por la incineración de biomasa e incendios forestales.

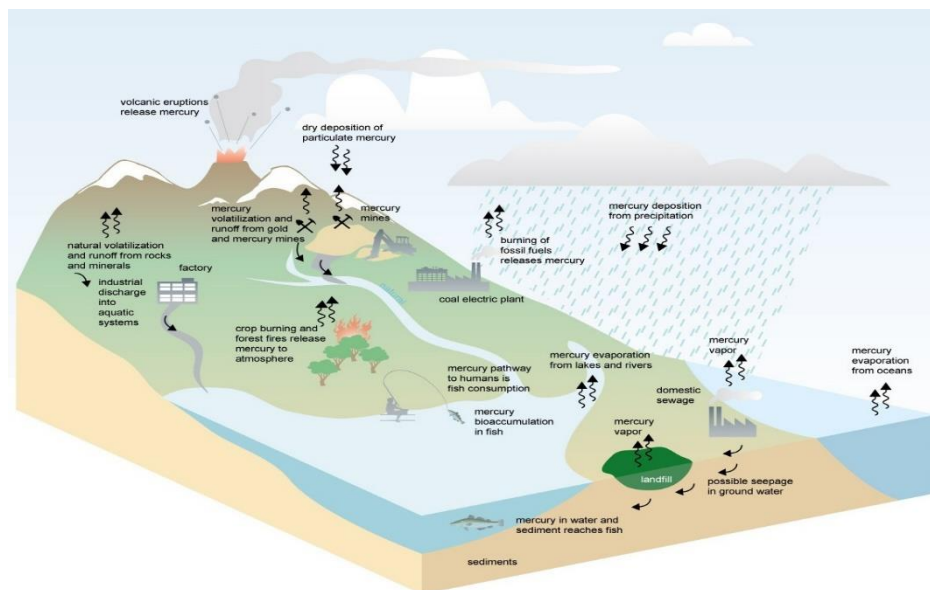
La disponibilidad de este elemento en el suelo, depende de diversos factores y condiciones ambientales que inciden sobre el intercambio de materia con el aire, al igual que la incidencia de variables morfológicas como la cobertura vegetal, relieve, superficie del suelo, superficie del espejo de agua y superficie de la nieve.

El mercurio depositado en el suelo tiene diversas reacciones químicas y biológicas para la producción de diferentes compuestos inorgánicos como HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{OH})_2$, en condiciones favorables de pH, temperatura y contenido húmico. Los compuestos formados en el suelo son bastantes solubles en el agua, con una tendencia a la formación de complejos con la materia orgánica, lo que limita en gran medida la movilidad del mercurio en el suelo y facilita la elución en la escorrentía. Se considera que el aporte de mercurio atmosférico, excede la cantidad lixiviada del suelo y la cantidad en la escorrentía. La afinidad de las especies de mercurio por el suelo, hace que este sea un gran reservorio para las emisiones antropogénicas de este elemento (Rice, et al., 1997).

2. TRANSPORTE Y TRANSFORMACIÓN DE MERCURIO EN AGUA, AIRE Y SEDIMENTOS

El mercurio es una sustancia con características físicas y químicas particulares al compararse con otros metales pesados. Se le encuentra de diferentes formas y tiene buena movilidad en el ambiente con la continua transferencia entre agua, atmósfera y sedimentos. Los principales mecanismos de transporte del mercurio se producen por flujos advectivos, dispersión en el agua, difusión, evaporación, asentamiento de partículas, resuspensión de partículas, entierro de material y deposiciones atmosféricas como se ilustra claramente en la figura 2.1-1.

Figura 2.1- 1. Transporte de mercurio en agua sedimento y atmósfera.



Fuente. (EPA, 1997).

2.1. Transporte de mercurio en agua

La transferencia y transporte de mercurio marca una diferencia de acuerdo a la dinámica de la fuente hídrica que puede ser en cuerpos de agua lenticos y loticos. Si bien en un cuerpo de agua lotico la dinámica hidrológica y procesos de calidad del agua puede suceder de forma rápida al compararse con cuerpos de agua lenticos. Muchos procesos ocurren de forma similar. Aunque pueden existir procesos más predominantes que otros, los principales mecanismos de transporte para contaminantes tóxicos en agua son los procesos advectivos, evaporación, difusión, asentamiento, re suspensión y entierro. Estos mecanismos se expresan en un balance de materia que considera las entradas y salidas del sistema según se ilustra en la figura 2-1.

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = \overbrace{\sum_{i=1}^n (Q_n C_n)_{Entrada} - \sum_{i=1}^n (Q_n C_n)_{Salida}}^{Advección} - \overbrace{K_1 V_1 C_1}^{Asentamiento} - \overbrace{V_v A F_{d1} C_1}^{Evaporación} - \overbrace{V_r A C_2}^{Resuspensión} + \overbrace{V_d A (F_{d2} C_2 - F_{d1} C_1)}^{Difusión} \quad (3)$$

$Q_{Entrada}$: Caudal de entrada de afluentes

Q_{Salida} : Caudal de salida de afluentes

V_v : Velocidad de evaporación (m/año)

V_r : Velocidad de re suspensión (m/año)

V_d : Velocidad de difusión (m/año)

F_d : Fracción disuelta.

Cada término hace parte de un mecanismo de transporte que depende de la forma del contaminante, ya sea en fase disuelta o en fase particulada. Es importante resaltar que los contaminantes tóxicos están íntimamente conectados con la forma como se dividen o se asocian con la materia solida dentro y la parte inferior del cuerpo de agua. Esta distinción tiene un impacto en el transporte y en el destino en el sentido que ciertos mecanismos afectan de manera diferente a las dos formas (Chapra, 1997).

De acuerdo a la relación entre la cantidad de sustancia en fase disuelta y fase sólida se estima por un equilibrio de fases para los procesos de adsorción y absorción. En estos

procesos para estimar las concentraciones en cada una de las fases es fundamental el cálculo de la fracción sorbida y del coeficiente de partición. Los parámetros se estiman con el uso de modelos matemáticos que representan la concentración del contaminante en la fase sólida y en fase disuelta. Los modelos más conocidos para representar estos fenómenos son las isothermas de absorción de Freundlich, Langmuir y BET. La fracción sorbida se estima con la división de la concentración de la sustancia tóxica en fase particulada con la concentración total.

$$F_p = \frac{c_p}{c} = \frac{K_d m}{1 + K_d m} \quad (4)$$

F_p : Concentración del contaminante en fase disuelta

c_p : Concentración del contaminante en fase particulada

c : Concentración total del contaminante ($c = c_d + c_p$)

K_d : Coeficiente de partición

m : Concentración de solidos suspendidos

El coeficiente de partición se calcula con la linealización de la isoterma. Aunque puede aproximarse con el uso de la ecuación.

$$K_d = 6.17 \times 10^{-7} f_{oc} K_{ow} \quad (5)$$

Como se había mencionado en párrafos anteriores, el estado de la sustancia toxica define el transporte. Siendo predominantes en fase disuelta para el caso del mercurio los procesos de volatilización y difusión hacia los sedimentos. El mercurio disuelto en el agua asciende a la atmosfera a través de un flujo difusivo, en el que en gran proporción migra una cantidad importante de mercurio elemental. El proceso que se representa con el uso de la teoría de la doble capa para la interfase agua -aire.

$$J = V_v \left(\frac{p_g}{H_e} - c_l \right) \quad (6)$$

Donde cada término se relaciona de la siguiente forma:

J : Flujo másico ($\text{mol m}^{-2} \text{año}^{-1}$)

V_v : Velocidad neta de transferencia entre aire-agua en la interfase (m/año)

H_e : Constante de Henry ($\text{atm}\cdot\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)

p_g : Presión parcial del gas en el aire sobre el agua (atm)

c_l : Concentración del gas en el agua (mol m^{-3}).

La transferencia de masa depende de propiedades específicas del mercurio, como lo es la constante de Henry y los coeficientes de película para gas y líquido. En la cantidad de mercurio evaporada es necesario tener en cuenta el área del cuerpo de agua, porque la cantidad de masa que pasa a la atmosfera se mide por unidad de área. La velocidad neta de transferencia:

$$v_v = K_l \frac{H_e}{H_e + RT_a (K_l / K_g)} \quad (7)$$

V_v : Velocidad neta de transferencia entre aire-agua en la interfase (m/año)

H_e : Constante de Henry ($\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$)

R : Constante universal de los gases [$8.206 \times 10^{-5} \text{atm m}^3 (\text{K mol}^{-1})$]

T_a : Temperatura absoluta (K)

K_l y K_g : Coeficientes de transferencia de masa para las películas líquidas y gaseosas.

Los coeficientes de película dependen directamente de los coeficientes de difusión del mercurio en fase líquida y en fase gaseosa. Su cálculo se diferencia para cuerpos de agua lentos y rápidos.

Otro proceso difusivo de mercurio en el agua, es el que se produce en la interacción de la columna de agua y los intersticios del lecho de sedimentos. La difusión se produce entre la columna de agua y la capa de sedimentos por la diferencia de concentraciones, como fuerza o potencial que facilita la transferencia de masa desde un punto de mayor a menor concentración. La difusión puede producirse por el movimiento molecular aleatorio o movimiento Browniano o por movimiento a gran escala o difusión turbulenta. El proceso

se representa mediante la Ley de Fick. Adicional a ello se genera un transporte de mercurio hacia los sedimentos por el asentamiento de material particulado que alcanza la suficiente fuerza para precipitarse a los fondos. La velocidad de asentamiento de estos solidos puede estimarse con la Ley de Stokes. Aunque tiene restricciones porque se aplica para flujo laminar y no es el mecanismo más indicado para usar en ríos con fuertes corrientes. Existen otras relaciones empíricas para aproximar la velocidad de asentamiento como la que se utiliza para el Lago Erie en Norte América.

$$v_s(g\ m^{-2}\ dia^{-1}) = 1.04 - (0.07 \times Profundidad\ promedio(m)) \quad (8)$$

También se estima la velocidad de resuspensión por algunas relaciones empíricas como son las ecuaciones de Ijima y Tang en 1996 y Evans en 1994. Este proceso importante en el balance de materia del mercurio, tiene un aporte importante y ocurre cuando en los fondos se excede el cizallamiento crítico. Depende de características como el tipo de material y diámetro de las partículas.

El transporte de mercurio desde la columna de agua hacia los sedimentos, es un proceso que ocurre por el asentamiento de partículas que alcanza el fondo por la acción de la gravedad. El criterio de división vertical, tiene dependencia de la estratificación de temperatura del lago. Se considera que durante los meses de verano el lago se divide en dos capas. Mientras en otras estaciones, como el invierno la condición cambia y el cuerpo de agua se encuentra perfectamente mezclado (isotérmico). No se considera este efecto de estratificación en lagos con profundidades inferiores a 5.0 metros (Thomann, 1972).

2.2. Transporte del mercurio en aire

En el aire el mercurio puede equilibrarse por cantidades en fase gaseosa, acuosa y sólida. El equilibrio líquido-gas se representa por la Ley de Henry que describe la solubilidad de un gas en un líquido, encontrado concentraciones mínimas de Hg^0 que oscilan entre 1.3 a 5.3×10^{-14} M. El equilibrio líquido-sólido se mide por la solubilidad de los productos sólidos del mercurio en agua, para los cuales también se encuentran cantidades muy pequeñas. En el equilibrio gas-sólido se estima la cantidad de mercurio retenido por el

material particulado y su representación matemática, al igual que en agua se estima con el uso de isotermas de adsorción, aunque son procesos que requieren estudiarse con mayor rigurosidad por la ausencia de información sobre la naturaleza química de las partículas en el aire.

Una vez emitido el mercurio al aire, su deposición a la superficie terrestre ocurre mediante dos mecanismos que son las deposiciones húmedas y secas. La deposición húmeda hace referencia a la transferencia de especies de mercurio de partículas suspendidas y gases disueltos, cuando se produce precipitación. Mientras que en la deposición seca ocurren los mismos fenómenos en ausencia de lluvia (Rice y Ambrose, 1997).

2.2.1. Deposición húmeda

La deposición húmeda es el mecanismo de transporte que permite mayor remoción de mercurio de la atmósfera, ya sea por precipitación o por eventos de caída de nieve. El flujo de mercurio en fase húmeda, es una relación directa con la concentración de mercurio oxidado (Hg^{2+}) en la fase acuosa y la precipitación. El mercurio oxidado se solubiliza fácilmente en el agua y queda atrapado en las gotas, que precipitan y regresan a la superficie terrestre (Lin y Pongprueska, 2006).

$$F_W = P \times [Hg^{2+}]_{ac_total} \quad (9)$$

F_W : Flux de deposición húmeda (ng/m^2h)

P : Intensidad de la precipitación (m/h)

$[Hg^{2+}]_{ac_total}$: Es la concentración de mercurio (Hg^{2+}), se define en la siguiente ecuación:

$$[Hg^{2+}]_{ac_total} = (1 + K_{ads}[APM]_{ac}) \times [Hg^{2+}]_{ac} \quad (10)$$

$[Hg^{2+}]_{ac_total}$: La concentración de mercurio Hg^{2+} en las fases disueltas y de absorción.

K_{ads} : Constante de absorción.

$[APM]_{ac}$: Concentración acuosa de partículas atmosféricas.

$[Hg_D^{2+}]_{ac}$: Es la concentración de mercurio Hg^{2+} disuelto.

Las relaciones entre los flux de deposición húmeda de mercurio y varios factores ambientales fueron analizadas en estudios realizados en la China. Encontrando una fuerte relación con factores como la cantidad de precipitación, radiación solar, concentración de cloruros y concentración de nitratos. Así como se evaluó la cantidad de las especies de mercurio con mayor deposición, teniendo como resultado deposiciones superiores para mercurio total, mercurio inorgánico, mercurio en fase disuelta, mercurio particulado, entre otros (Chen, et al., 2018).

2.2.2. Deposición seca

La deposición seca de contaminantes, es un mecanismo de transporte de especies gaseosas y particuladas desde la atmósfera hasta la superficie terrestre en ausencia de precipitación. Depende de diversos factores como son, la turbulencia atmosférica, las propiedades de las sustancias químicas y naturaleza de la superficie (Seinfeld & Pandis, 2006). Según Seinfeld en el libro de contaminación del aire y cambio climático, este proceso por lo general se representa en tres pasos que son:

- Paso 1-Transporte aerodinámico: Es el mecanismo que se produce por el transporte turbulento que permite llevar los materiales desde la atmósfera hasta la superficie. Depende de la estabilidad atmosférica y la rugosidad de la superficie, con fuerte influencia de agentes meteorológicos como velocidad del viento, temperatura y radiación.
- Paso 2-Transporte molecular o Browniano: Para este tipo de transporte se asume la formación de una capa de flujo cuasi laminar adyacente a la superficie (suma de diferentes capas viscosas), la cual actúa como una resistencia para la transferencia de masa, que depende de las propiedades moleculares de la sustancia y las

características de la superficie. La profundidad de la capa es variable, como respuesta a las fuerzas de cizallamiento turbulento adyacentes a los elementos de la superficie.

- Paso 3-Captación en la superficie: La asimilación de una sustancia en la superficie se divide en tres categorías que son agua, suelo y vegetación. Con fórmulas o modelos matemáticos que describen la deposición en cada una de las categorías. Con mayores dificultades en el asentamiento de partículas y captura de gases en las superficies vegetativas, lo que depende básicamente de algunos parámetros como, absorción del tejido vegetal, cera de algunas hojas, tejido vascular y parenquimático de las hojas, deposición en el suelo y reacción con superficies mojadas.

En el caso del mercurio la deposición seca tiene una fuerte dependencia estacional, mejorando el flux durante los meses del verano. El flux se puede calcular para varias especies de mercurio, como el producto de la velocidad de deposición y la concentración gaseosa de la especie de mercurio a una altura de referencia que puede ser 10 metros o inferior (Che-Jen, et al., 2006).

$$F_d = V_d \times C_g \quad (11)$$

Donde:

F_d : Flux de deposición seca vertical (ng/m²h)

V_d : Velocidad de deposición (m/s)

C_g : Concentración local de la especie depositada a una altura de referencia que puede ser 10 m o menos (ng/m³).

La velocidad de deposición es tal vez el término o la variable más difícil de calcular, ya que depende de diferentes factores. El uso de diferentes modelos, en la mayoría de las situaciones, hacen una analogía a un sistema de resistencias (ecuación 12), considerando elementos de superficie como, el uso del suelo, morfología de las plantas, difusividad molecular de las especies y radiación solar. Sin embargo, el tratamiento riguroso de la velocidad de deposición de todas las especies de mercurio en la atmósfera (Hg⁰, Hg²⁺ y

Hg_p), es posible con un amplio y detallado conocimiento de las propiedades físicas y termodinámicas de mercurio (Che-Jen, et al., 2006).

$$V_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1} + V_g \quad (12)$$

V_d : Velocidad de deposición (m/s)

R_a : Resistencia aerodinámica para un transporte turbulento (s/m)

R_b : Resistencia *cuasi laminar*, estimada para difusividades del mercurio (s/m)

R_c : Resistencia producto entre el dosel arbóreo y la superficie (s/m). Se encuentran involucrados una serie de parámetros pertinentes a la vegetación.

V_g : Velocidad de sedimentación en el caso de material particulado para partículas

$P_{Hg} > 2.5 \mu\text{m}$ (m/s).

Se conoce por algunos valores obtenidos de modelaciones, que la deposición seca del mercurio elemental es mucho menor que la del mercurio inorgánico y mercurio particulado. En este sentido, para efectos prácticos de algunos estudios no se incluye el aporte de la deposición seca por mercurio Elemental Gaseoso (GEM). Además de aproximar las deposiciones estacionales para investigaciones en las que no es posible hacer mediciones, con datos de 0.12 cm/s para verano y 0.06 cm/s para invierno. Algunos de los valores usados para estimar la deposición seca según el documento EPA son los que se incluyen en la tabla 2.2.2-1.

Tabla 2.2.2- 1. Algunos parámetros importantes para el mecanismo de deposición seca.

Parámetro	Valor
Difusividad molecular	0.1628
Factor de solubilidad	10 ⁹
Reactividad del contaminante	800
Resistencia mesófila	0.00
Coefficiente de la Ley de Henry	2.7e ⁻⁷

Fuente. (EPA, 1997).

2.2.3. Reacciones de oxidación y reducción de mercurio en aire

Los procesos de oxidación y de reducción del mercurio en el aire ocurren básicamente por la acción fotoquímica y por la interacción con otros compuestos. En el caso de los procesos oxidativos estos se dan por la interacción del mercurio elemental con compuestos como el ozono, radicales hidroxilos y cloruros; algunos de ellos productos de procesos fotoquímicos de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV). La oxidación del mercurio se favorece en el día, con mayores picos de producción en horas del mediodía. De otro lado también se observan algunos procesos de reducción aunque en menor proporción en los cuales el mercurio oxidado regresa a su estado elemental con una ganancia electrónica ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$). Los mecanismos de este tipo en la atmósfera se generan por la interacción con compuestos con una riqueza de electrones que son donadores a la deficiencia electrónica del mercurio: Los principales compuestos reductores son; SO_2 , radical libre HO_2 y algunos halógenos como el yoduro que logran reaccionar bajo ciertas condiciones de luminosidad. En la tabla 2.2.3-1 se relacionan los principales mecanismos de reacción para la oxidación y reducción del mercurio en la atmósfera en fase acuosa y fase gaseosa.

Tabla 2.2.3- 1. Reacciones de oxidación y de reducción en fase acuosa y gaseosa del mercurio.

Reacciones de oxidación en fase acuosa	$Hg_{(ac)}^0 + O_{3(ac)} \xrightarrow{H^+} Hg_{(ac)}^{2+} + OH_{(ac)}^- + O_{2(ac)}$
	$Hg_{(ac)}^0 + HO_{(ac)} \rightarrow Hg_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$
	$Hg_{(ac)}^+ + HO_{(ac)} \rightarrow Hg_{(ac)}^{2+} + OH_{(ac)}^-$
	$HOCl_{(ac)} + Hg_{(ac)}^0 \rightarrow Hg_{(ac)}^{2+} + Cl_{(ac)}^- + OH_{(ac)}^-$
Reacciones de oxidación en fase gaseosa	$Hg_{(g)}^0 + O_{3(g)} \rightarrow HgO_{(g,s)} + O_{2(g)}$
	$Hg_{(g)}^0 + H_2O_{2(g)} \rightarrow Hg(OH)_{2(g,s)}$
	$Hg_{(g)}^0 + NO_{3(g)} \rightarrow HgO_{(g,s)} + NO_{2(g)}$
	$Hg_{(gc)}^0 + H_2O_{2(g)} \rightarrow Hg(OH)_{2(g,s)}$
Reacciones de reducción en fase acuosa	$HgSO_{3(ac)} \rightarrow Hg_{(ac)}^0 + \text{Productos}$
	$Hg(OH)_{2(ac)} \xrightarrow{h\nu} Hg_{(ac)}^0 + \text{Productos}$
	$HO_{2(ac)} + Hg_{(ac)}^{2+} \rightarrow Hg_{(ac)}^+ + O_{2(ac)} + H_{(ac)}^+$
	$HO_{2(ac)} + Hg_{(ac)}^+ \rightarrow Hg_{(ac)}^0 + O_{2(ac)} + H_{(ac)}^+$

Fuente. (Che-Jen, et al., 2006).

3. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA MODELACIÓN DE MERCURIO EN AGUA, AIRE Y SEDIMENTOS

3.1. Modelación de mercurio en agua

La modelación de contaminantes tóxicos en cuerpos de agua, es una herramienta que durante años se ha implementado como estrategia para aproximar al nivel de contaminación y exposición de estas sustancias en zonas con impactos adversos por las acciones del hombre que causan daños irreversibles al medio ambiente, básicamente aquellas que se enfocan en extracción de materiales de la tierra. En la mayoría de estudios de caso a nivel internacional sobre modelación de mercurio en cuerpos de agua lenticos los procesos de transporte para las diferentes especies se representan con la aplicación de teorías conocidas. Los modelos matemáticos aproximan los fenómenos físicos y químicos, con ecuaciones para explicar los diferentes fenómenos de transporte y especiación de esta sustancia, mediante el cálculo de coeficientes globales y locales de transferencia de masa en diferentes matrices y de acuerdo a condiciones específicas para el cuerpo de agua.

En el caso del mercurio, se conocen a nivel mundial estudios que aproximan la dinámica del mercurio en el ambiente, con el uso de modelos conceptuales. Con los que se representa su transporte y transformación en agua, atmósfera, sedimentos, suelos y biota. Algunos estudios relevantes a nivel mundial se han realizado en los principales lagos de Norte América y Canadá.

El Estudio de Xiami Zhang 2014 para el Lago Michigan muestra la distribución de las diferentes especies de mercurio (Hg_T , Hg^0 , Hg^{2+} , $MeHg$) con la aplicación del modelo LM2-Mercury. El desarrollo del modelo se construye con un balance de materia para cada una de las especies de mercurio. Los flujos para las entradas y salidas del sistema acuático se representan por advección, evaporación, asentamiento y resuspensión. Los resultados obtenidos para este estudio permiten concluir que las principales fuentes de mercurio en la columna son: absorción de mercurio reactivo gaseoso, deposición

húmeda, resuspensión, absorción de Hg^0 , cargas desde los tributarios, deposición seca y difusión en sedimentos/columna de agua y los flujos del Río Huron. Se considera que cerca del 85 % de Hg_T que ingresa a la columna de agua, proviene de la deposición atmosférica. El modelo tiene un módulo de equilibrio químico que permite simular transformaciones químicas para el mercurio, como la reducción y metilación neta en la columna de agua y sedimentos. Al igual que la absorción de mercurio reactivo en fase gaseosa. La metilación de Hg^{2+} *in situ* es cercana al 17 % en la columna de agua. También se concluye que una cantidad importante de metilmercurio ingresa al lago desde la cuenca (tributarios). La calibración del modelo se realizó con datos medidos en la columna de agua para un periodo de dos años 1994-1995 y en sedimentos para un periodo de tres años 1994-1996. Los parámetros se especificaron inicialmente con valores de mediciones en campo y valores de otros estudios. La calibración del modelo se realizó en dos fases. Primero para ajuste de sólidos suspendidos totales, carbono orgánico disuelto y para todos los componentes de mercurio.

Otros estudios de modelación en lagos de Norteamérica, como los Lagos Dickie, Harp y Ontario, se hicieron con la aplicación del modelo HERMES. Este modelo que simplifica la simulación para fuentes hídricas, especialmente para cuerpos de agua lenticos presenta grandes ventajas, por los requerimientos mínimos de información. En el modelo se simula la dinámica en el ambiente de tres especies de mercurio ($MeHg$, Hg^0 y Hg_r). Se aplica el método multiplicador con el uso de coeficientes de fugacidad para modelar especies químicas con relaciones de concentración constantes. El modelo tiene unas correlaciones empíricas para calcular relaciones de metilmercurio, mercurio total en la columna de agua y sedimentos. Asimismo, para los parámetros de sólidos suspendidos, velocidad de asentamiento y velocidad de resuspensión. Para todas las simulaciones con aplicación de HERMES y análisis de sensibilidad en el Lago Michigan y el Lago Ontario, se encontró que las variables con mayor afectación sobre los resultados finales son las cargas de mercurio en los flujos de entrada, deposiciones atmosféricas y resuspensión de sedimentos.

Otro estudio de modelación de mercurio importante realizado por Donato Melaku 2015, en el Lago Marano en el Mediterráneo. Se realizó con el modelo EPA WASP 7.0. Este modelo puede reproducir de forma espacial y temporal las concentraciones de tres especies de mercurio en agua (Hg^{2+} , Hg^0 y MeHg), intersticios y sedimentos. El cuerpo de agua puede discretizarse desde 1 dimensión hasta 3 dimensiones, lo que permite su aplicación en ríos y en lagos. En el estudio la división del cuerpo de agua se hizo con el modelo hidrodinámico SHYFEM, el cual permite hacer un buen seguimiento a la morfología y batimetría del sistema con el uso del método Galerkin. Los datos de entrada para representar los procesos biogeoquímicos por agentes externos, requieren del conocimiento de algunos datos meteorológicos. Las entradas de mercurio de los Ríos Stella y Natissa se calcularon con mediciones de Hg_T en series de tiempo. La concentración de mercurio disuelto se estimó con la relación de que Hg_D es el 60 % de Hg_T . También se estimó que la cantidad de metilmercurio en el Rio es del 5.0 %. Las constantes de transformación y coeficientes de transporte fueron obtenidas de la literatura, de acuerdo a los valores proporcionados por Covelli et al (2008a, 2008b) y Hines et al, (2012). Los datos obtenidos se compararon con datos de Hg_D en la columna de agua de Marano Lagoon y de MeHg en los sedimentos. El modelo permite verificar la existencia de las tres especies de mercurio en la columna de agua y en los sedimentos para cada una de las 21 divisiones. Es un modelo con grandes ventajas porque permite reproducir la dinámica del mercurio como una función de las variables ambientales. Un caso que emplea sistemas de información geográfica para evaluar la dinámica de mercurio en el cuerpo de agua, es el estudio de Thomas Suchanek (2008) en Clear Lake California. Los datos que se usaron en el balance de masa, se reunieron mediante una serie de estudios para estimar el movimiento y transporte de cargas hacia al cuerpo de agua. Otros datos se obtuvieron por interpolación o extrapolación con el software ARC/INFO's el cual esta acoplado a un modelo de elevación digital. La cantidad de mercurio evaporada se calculó con el uso del modelo de elementos finitos RMA4q. El cálculo del tiempo para la sedimentación natural, se hizo con un algoritmo usado por Reitble et al (1991).

Otros estudios importantes de mercurio en diferentes cuerpos de agua, se relacionan en la tabla 3.1-1.

Tabla 3.1- 1. Estudios de modelación de mercurio en aguas continentales.

Estudio	Modelo
<p>Rio Idrijca Yugoslavia Dusan Zagar et al (2005)</p> <p>El estudio se hace por la proximidad de la fuente hídrica a una de las minas de mercurio más importantes del mundo. La hidrología de la zona de estudio se considera compleja por la cantidad de tributarios aguas arriba y el relieve kárstico. La calibración y validación del modelo se realizó con dos puntos de muestreo, ubicados en los extremos norte y sur.</p>	<p>Merimod: El modelo distribuido es una combinación de varios modelos EPA como RIVMOD, WASP5 y MERC4. El método numérico de Newton Raphson es usado para resolver las ecuaciones de diferencias finitas. Los procesos de transformación se representan por ecuaciones cinéticas de primer grado que son funciones del pH y de la temperatura. Modelo 1-D.</p>
<p>Cuenca de planicie costera C.D. Knightes et al (2013)</p> <p>La zona se caracteriza por una serie de humedales y canales. El tiempo simulado comprende un periodo de 2001 a 2009. El ajuste y calibración de parámetros se realizó con algunos datos observados y valores de literatura. Se aplicó el modelo LOADEST para estimar los límites de confianza para las concentraciones de metilmercurio y mercurio total.</p>	<p>VELMA: Modelo eco hidrológico distribuido. El módulo de mercurio simula el transporte y transformación de las especies de Hg^{2+} y MeHg. Transformación de las especies por los procesos de metilación, des metilación, reducción, sorción en suelos y materia orgánica.</p>
<p>Rio Haihe en la ciudad de Tianji cerca de una zona altamente industrializada.</p> <p>Modelación de mercurio mediante un balance de materia entradas de mercurio desde tributarios, aguas residuales, intercambio de materia en la interfase agua/aire y en la interfase sedimentos/columna de agua.</p>	<p>QWASI: El modelo simula la dinámica de tres especies de mercurio (Hg^{2+}, Hg^0, MeHg) en agua, sedimentos y atmósfera. Su fundamento teórico se basa en el principio químico de la fugacidad. Se aplica a sustancias con elevada presión de vapor. El modelo considera un sistema horizontal perfectamente mezclado.</p>
<p>Desarrollo y aplicación de un modelo de mercurio para evaluar riesgos de exposición de la vida silvestre en agua superficial con sedimentos contaminados Christopher D. Knightes (2007)</p> <p>Modelo que permite la simulación del ciclo del mercurio en estado estable. Su estructura conceptual está diseñada específicamente para la evaluación del riesgo.</p>	<p>SERAFM: El modelo incluye la simulación de los procesos de deposición atmosférica a nivel de cuenca y en el cuerpo de agua. Se hace una evaluación de la transformación de los procesos fotolíticos de oxidación, reducción, oxidación bioquímica y abiótica. Sorción y acomplejamiento de diferentes especies de mercurio. Suspensión, re suspensión de sólidos, entre otros. Las especies de mercurio modeladas son Hg^0, Hg^{2+} y MeHg.</p>

Fuente. Elaboración propia.

3.2. Modelación de mercurio en aire

La modelación de los procesos de transporte y transformación de mercurio en aire es una técnica que permite evaluar la contaminación desde las fuentes de emisión, así como la distribución espacial y temporal del mercurio que puede alcanzar grandes distancias. La mayoría de modelos que representan la dinámica de mercurio en la atmósfera, lo hacen mediante el conocimiento de procesos como lo son; división de mercurio en fase gaseosa y fase acuosa, deposición seca, deposición húmeda e intercambio con las interfaces del agua, suelo y vegetación.

En la actualidad se conocen algunas técnicas de modelación desarrolladas para la exploración de los procesos de mercurio en el aire. Estos modelos incluyen técnicas que abarcan simples balances de materia para describir el intercambio de especies de mercurio entre compartimentos, hasta modelos de dispersión complejos que se clasifican en: modelos de pequeña escala y modelos de amplia escala.

Los modelos de pequeña escala conocidos como modelos de escala local se usan para predecir las concentraciones y deposición de flujos cerca de la fuente de emisión en un periodo de tiempo y espacio muy reducido. Requieren de un buen conocimiento de los procesos atmosféricos, con fundamento teórico con la difusión Gaussiana, que supone la distribución normal de las concentraciones de los contaminantes y un tiempo de viaje muy corto. En algunas versiones de modelos Gaussianos, las ecuaciones se resuelven numéricamente para dos dimensiones en la dirección transversal del viento, garantizando una buena resolución de la pluma desde fuentes lejanas (European Commission DG Environment, 2001).

Los modelos de amplia escala tienen algoritmos con mecanismos de los procesos físicos y químicos que ocurren en la atmósfera en fase acuosa, gaseosa y particulada. Existe una clasificación en modelos Eulerianos y Langragnianos, con mayor detalle de las propiedades físicas y químicas de los procesos. La principal diferencia es el marco referencia que usan para realizar sus cálculos matemáticos (European Commission DG

Environment, 2001). Mientras el modelo euleriano usa un sistema coordinado fijo a la superficie de la tierra, con parcelas de aire transportadas por el viento mediante un observador estacionario, el modelo langragniano emplea un sistema de coordenadas en movimiento junto con el flujo de aire manteniendo a un observador en contacto con la misma parcela de aire a medida que evoluciona la atmósfera (Quintero, 2006). Asimismo, los requerimientos computacionales son menores para los modelos lagragnianos con solución de sistemas de ecuaciones diferenciales, sin procesos interactivos no lineales.

Seguido a lo anterior, en los últimos años han surgido otros modelos con técnicas estadísticas multivariadas. Estos modelos conocidos como receptores, pueden combinarse con un análisis de trayectoria inversa (modelo langragniano) con el fin de evaluar el aporte de fuentes antropogénicas. La técnica requiere de observación continua con una resolución temporal alta de las concentraciones de los elementos traza objeto de estudio.

Todos estos modelos si bien son útiles para aproximar la transformación y transporte del mercurio en la atmósfera, presentan un grado de incertidumbre por la ausencia de información, básicamente en los datos cinéticos de las reacciones. La incertidumbre en la oxidación y reducción gaseosa, surge por dos causas principales que son: incertidumbre asociada con las constantes cinéticas e incertidumbre en los productos de la oxidación. El uso de diferentes constantes cinéticas reportadas por todos los autores, permite tener varios escenarios, para los cuales en algunos casos predomina la oxidación por ozono y en otros la oxidación por radicales hidroxilos. Algunos investigadores consideran que los mecanismos de oxidación se están sobredimensionando en el laboratorio y es necesario estudiar extensivamente los productos de la oxidación de mercurio. Los cálculos de la deposición seca, también pueden tener errores al despreciar la velocidad de deposición de Hg^0 y suponer como mercurio reactivo $HgCl_2$ frente Hg^0 tiene un fuerte impacto para calcular las velocidades de deposición seca, por la diferencia en las constantes de Henry (Che-Jen, et al, 2006). Sin embargo, existe un número importante de estudios a nivel

internacional, con la aplicación de diversos modelos para conocer el impacto y el dominio de las emisiones desde fuentes antropogénicas a nivel local, regional y global.

Uno de los modelos empleados para describir la dinámica de mercurio en la atmósfera es el WRF-CHEM. Este modelo desarrollado por la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration-U. S Department of Commerce*) simula los procesos de emisión, transporte, mezcla y transformación química de trazas de gases y aerosoles simultáneamente. El modelo tiene un alcance a escala regional (NCAR-UCAR, S.F) e incluye el módulo RADM2 para la representación parametrizada de la fase gaseosa y la fase acuosa de las especies de mercurio en la atmósfera (GEM, GOM, PBM y Hg^{2+} (ac)). Solo incluye la oxidación química con O_3 , OH y Br y se articula con los modelos ECHMERIT y MOZART-4 para ingresar las condiciones límite de las especies químicas. La simulación de los fenómenos físicos y división vertical se hace de acuerdo a metodologías preestablecidas que consideran seis clases de hidrometeoros y la parametrización de la capa límite planetaria. La resolución horizontal tiene un alcance de 24 X 24 km y 30 niveles verticales desde el nivel del suelo (Bieser, et al., 2016). Investigaciones en las que se hace uso del modelo WRF/CHEM se aplica a estudios en el Mediterráneo y Europa. Para estos casos se calculan los flujos de deposición húmeda y deposición seca.

Los resultados obtenidos con el modelo WRF/CHEM muestran la relevancia de la modelación de la concentración de ozono en la atmósfera. Primero porque el O_3 es un oxidante de Hg^0 y segundo porque la fotólisis del O_3 lleva a la producción de radicales OH, que también oxidan el Hg^0 . El modelo tiende a sobreestimar algunas concentraciones de mercurio. De los resultados de estos estudios también se puede concluir que la mayor afectación sobre los resultados finales se genera por la modificación de los valores de la precipitación y las concentraciones de mercurio iniciales (Gencarelli, et al., 2013). Según estudio realizado por Gencarelli et al, (2015) es posible mediante una serie de correlaciones establecer la influencia de las deposiciones con la variación climática.

Para la evaluación de fuentes de emisión atmosférica en la ecorregión de Norteamérica (Estados Unidos, Sur este de Canadá y Centro América) se realizó modelación con el modelo regional CMAQ y el modelo global MOZART para calcular los flujos de deposición húmeda y deposición seca de mercurio, también evaluar la incidencia de emisiones antropogénicas desde China en los grandes lagos. El modelo regional CMAQ con un modelo meteorológico de mesoescala, tiene un procesador para emisiones (SMOKE) y un módulo de transporte químico. Las simulaciones se hacen con base en las metodologías de fundamento químico; enlace carbono, química del cloro y química de aerosoles. La fase gaseosa del modelo incluye reacciones de oxidación de mercurio elemental a mercurio reactivo o mercurio particulado con oxidantes fotoquímicos. Los resultados obtenidos permitieron observar que los mayores niveles de mercurio en los flujos de deposición ocurrieron en el otoño y verano. Las deposiciones por material particulado ligado al mercurio fueron cercanas al 10 % de la deposición total. Mediante análisis de sensibilidad se evaluó el porcentaje de contribución a la deposición total para grandes lagos, desde fuentes antropogénicas como la China. Para ello se determinó que el aporte fue entre 0.05 a 9.0 %. Para este estudio muestran una sobre predicción de los flujos de deposición seca. Este inconveniente puede asociarse con la incertidumbre en las mediciones de precipitación, constantes cinéticas y patrones localizados de transporte (Grant, et al., 2014).

Existen otros modelos para representar la dinámica del mercurio en aire, los cuales se reúnen con cada una de sus características en la tabla del Anexo A.

3.3. Investigaciones realizadas para el monitoreo de mercurio en la Región de la Mojana

La Mojana es una región con un valor incalculable, por todos los servicios ecosistémicos que posee. Es una zona que se caracteriza por tener una gran extensión en ciénagas, las cuales amortiguan inundaciones y facilitan la precipitación y acumulación de sedimentos de los ríos Cauca, Magdalena y San Jorge. Su riqueza en fauna permite que la región sea aprovechada con sistemas agropecuarios y piscícolas;

aunque los pobladores se adaptan a una cultura tipo anfibia, sometida a las oscilaciones de las crecientes de los ríos como a sus sequías.

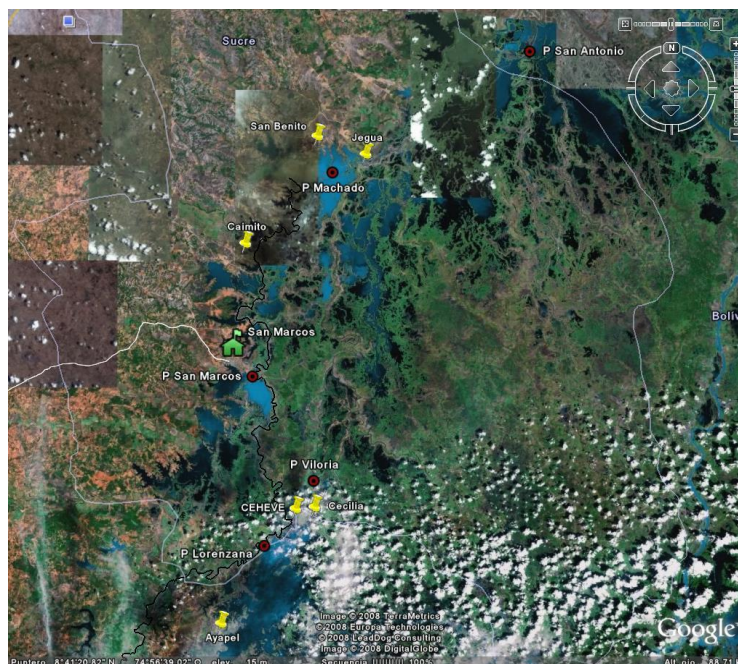
En el sistema ecológico, se destacan diferentes coberturas vegetales, que funcionan como importantes refugios para protección de fauna y suministro de excedentes para el hábitat acuático y oferta de alimentos para pobladores. La cobertura de bosque natural está localizada en un 33.7 % sobre diques y orillares, 25.3 % en terrazas y en 15.5 % sobre brazos deltáticos (Aguilera, 2004). Esta condición genera una gran variedad de especies arbóreas, adaptadas a los ecosistemas.

Sin embargo, a pesar de todo el contexto que exhibe un escenario ideal para la sostenibilidad de los ecosistemas. Es preciso mencionar que en la región existe una problemática ambiental muy fuerte, que está asociada con temas de minería artesanal ilegal y usos de la tierra para actividades agrícolas y de ganadería. Todas estas actividades han perturbado fuertemente el territorio, con impactos sobre la calidad del aire y del agua. Así como la reducción en el número de especies en los sistemas acuáticos.

La situación descrita ha incentivado el desarrollo de una serie de investigaciones para medir los impactos generados por las acciones antrópicas, entre los que se destacan estudios realizados por la Universidad de Antioquia, con mediciones de mercurio y de otros parámetros fisicoquímicos para evaluar la calidad del agua de algunas ciénagas.

Un primer referente de estas investigaciones fue el desarrollado por el grupo GAIA (Grupo de Investigación y Modelación en Gestión Ambiental) de la Universidad de Antioquia denominado “Niveles de Mercurio en Sedimento, Agua y Tejido vivo en los humedales de la Mojana Sucreña (buchón, arroz, peces, cabello)”, estudio en el que se realizaron mediciones de una serie de parámetros fisicoquímicos en cada una de las matrices mencionadas en diferentes puntos de la Mojana, como se indica en la figura 3.3-1, con la ubicación espacial de las estaciones de muestreo.

Figura 3.3- 1. Estaciones de monitoreo en La Mojana Sucreña para la medición de concentraciones de mercurio.



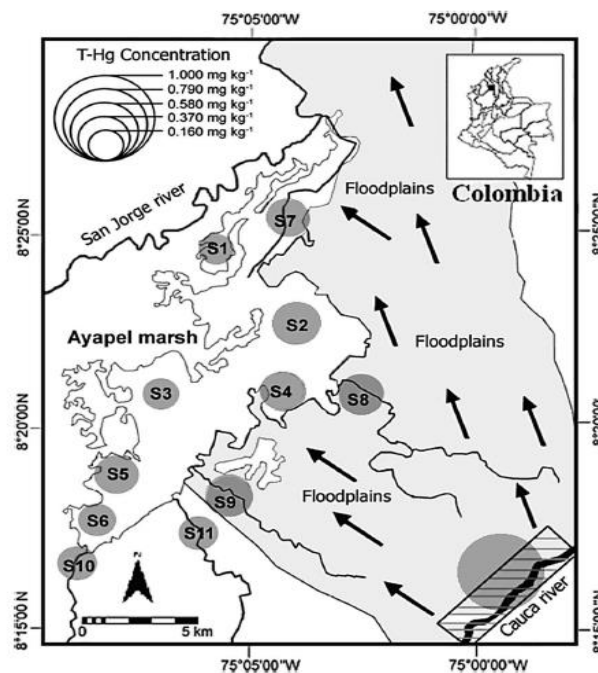
Fuente. (GAIA-CORANTIOQUIA, 2008)

En el estudio la medición de los parámetros de calidad del agua se realizó en diferentes profundidades de la columna de agua, para un periodo de muestreo en el 2008, que comprendió un tiempo de aguas altas estables para las ciénagas en los meses de septiembre a noviembre. Los principales indicadores de calidad fueron, concentración de mercurio, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Disueltos Totales (SDT), Sólidos Suspendedos Totales (SST), Oxígeno disuelto, pH, temperatura y transparencia. Se detectó mercurio en distintas muestras de agua y sedimentos de toda la región, con concentraciones específicas para las muestras de la ciénaga de Ayapel que tuvieron variaciones entre 80 y 400 ng/L. Aunque en algunos casos no fue detectable. Los resultados de las concentraciones de sedimentos presentaron valores mínimos de 10 ng/g y máximos de 220 ng/g.

Otros estudios importantes, fueron los realizados por la Universidad de Córdoba, en los que se hicieron mediciones para revisar la distribución espacial y temporal del

mercurio en la Ciénaga de Ayapel en 11 estaciones de monitoreo (Figura 3.3-2), con muestras recolectadas en septiembre y diciembre de 2006, temporada de aguas altas y marzo de 2007, temporada de aguas bajas. Los resultados del estudio determinaron que los mayores aportes de mercurio en la ciénaga guardan una relación estrecha con la posición geográfica, en general con las estaciones ubicadas en el noreste que tienen mayores niveles de mercurio, probablemente por las inundaciones del Río Cauca. En el mismo estudio se determinó que las concentraciones de HgT en las plantas recolectadas de la zona noreste fueron mayores a las encontradas en la zona sur, tendencia similar a la de los sedimentos (Marrugo, et al., 2010). El promedio de las concentraciones de HgT ($0.833 \pm 0.021 \mu\text{g/g}$), que se midieron en los sedimentos para el sitio del Río Cauca, indicaron valores de HgT 3.4 veces superiores a los de la ciénaga de Ayapel. Las concentraciones de mercurio promedio para los sedimentos en este estudio estuvieron en un rango entre 160-301 ng/g para peso seco y de $243 \pm 6.42 \text{ ng/g}$ para peso húmedo. Los valores de pH no presentaron grandes variaciones y los valores de HgT en los músculos de los peces fue de $298 \pm 148 \text{ ng/g}$.

Figura 3.3- 2. Estaciones de muestreo sedimentos.



Fuente. (Marrugo, et al., 2010).

Ahora bien y como complemento al estudio realizado por Marrugo en 2010. Se encontró un artículo publicado por el mismo autor en el que se efectuó una investigación similar, con la medición de metilmercurio en sedimentos para ciénagas impactadas por la minería del oro, que fueron la ciénaga Grande de Achí y la ciénaga de Ayapel, de allí se logró establecer que estos cuerpos de agua son altamente contaminados, por tener concentraciones de Hg^r que superan los niveles reportados para otros cuerpos de agua del sur del caribe, los cuales tienen concentraciones de 77 ng/g. Para los niveles de metilmercurio que se determinaron para la ciénaga de Ayapel, estos valores se hallaron en concentraciones de 8.0 a 31 ng/g (promedio 18 ng/g). Mientras para la ciénaga Grande de Achí el rango fue de 18-68 ng/g (promedio 40 ng/g). Nuevamente en este estudio la distribución del mercurio en los sedimentos de las dos ciénagas de la Región de La Mojana muestra una gran variación espacial y estacional. También se encontró que el mercurio está fuertemente asociado con la materia orgánica y tiene un papel importante en los flujos de metilación y biodisponibilidad (Marrugo y Henández, 2015).

Para mediciones de mercurio en aire para la Región de la Mojana, se tiene como principal y único referente la caracterización del contenido de contaminantes químicos en las deposiciones atmosféricas en la Cuenca del Río San Jorge. Donde se encontraron valores de deposición seca de 1.15 a 88.82 $\mu\text{g m}^{-2}\text{día}^{-1}$ y de deposición húmeda en un rango de 0.14 a 11.12 ng/mL (Marrugo, et al., 2014). Se determinó que el mercurio divalente tiene un tiempo de residencia corto en la atmósfera, y se remueve más fácil que el mercurio elemental en lugares cercanos a las fuentes de emisión.

En este orden de ideas, y con el propósito de tener un panorama más amplio en el tema de contaminación por mercurio en la Mojana y las interacciones propias de los ecosistemas de esta zona, especialmente la Ciénaga de Ayapel, es preciso mencionar otras publicaciones interesantes como la relación de niveles y su relación con el zooplancton. Así como los cambios espacio temporales del plancton en la ciénaga durante la época de menor nivel de agua.

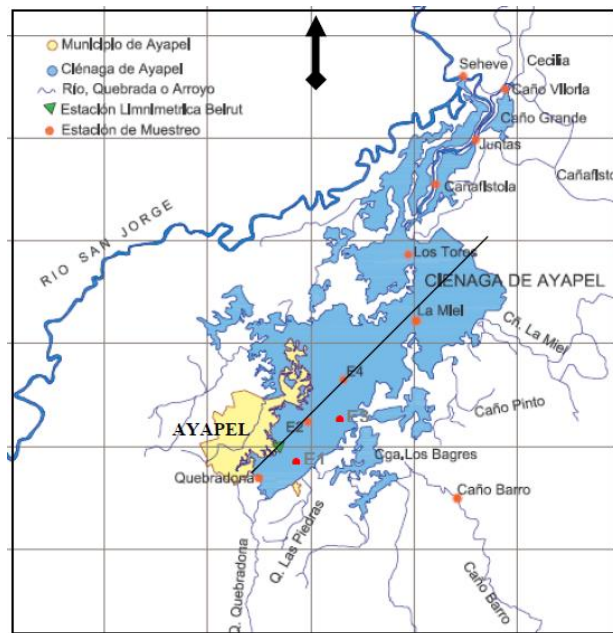
En el primer estudio fue posible identificar la mayor riqueza de zooplancton, con cerca de 71 especies, constituidas en un 70 % por rotíferos, entre las que se destacan algunos nombres como, *B.caudatus* y *B.calyciflorus*. No se encontraron cambios temporales significativos estadísticamente en la densidad del zooplancton. Aunque se observaron las densidades más altas entre abril y junio, durante el aumento de la conectividad de la ciénaga con los caños, lo que generan un conjunto de procesos esenciales en el sistema (río-caños-ciénaga) como la entrada de sustancias disueltas o suspendidas, orgánicas e inorgánicas acompañados por diferentes tipos de biota (Gallo, et al., 2009). En contrapartida el estudio de Jaramillo & Londoño 2012 muestra una variación espacial de las principales especies fitoplanctónicas en la ciénaga de Ayapel, con morfoespecies del fitoplancton que alcanzaron densidades más altas y pertenecen a la familia de las clorofíceas, cianobacterias y bacilariofíceas. Para el mismo trabajo se identificaron diferencias entre las estaciones de monitoreo para las variables de profundidad, transparencia, temperatura del agua, pH, conductividad, amonio, nitrato, fosfato y oxígeno disuelto (Jaramillo, 2012).

4. CASO DE ESTUDIO. MODELACIÓN DE MERCURIO EN LA CIÉNAGA DE AYAPEL

4.1. Descripción del lugar de estudio

La Ciénaga de Ayapel hace parte del macrosistema de humedales de la Depresión Momposina, en jurisdicción del Municipio de Ayapel, departamento de Córdoba (Figura 4.1-1). Se localiza en el extremo suroccidental de la Depresión Momposina y colinda hacia el noroeste, con la subregión de La Mojana. Su ubicación a 20 m.s.n.m se encuentra en la zona media inferior del Río San Jorge, con área promedio de 17400 km². La Ciénaga se articula con varios humedales menores y zonas de pantano, conectados por una red de caños. Los principales caños que conectan a la ciénaga son Grande, Barro, San Matías, La Miel, La Culebra y Muñoz. Se conecta en inmediaciones de Seheve con el Río San Jorge.

Figura 4.1- 1. Mapa de la Ciénaga de Ayapel.



Fuente. (CVS y Universidad de Antioquia, 2007).

En temporada de invierno, el Río Cauca puede ingresar a la Ciénaga de Ayapel en el sector de Margento al occidente de Caucasia, cuando superara los diques. El derrame en el sector occidental es más seguro y frecuente, donde el Río Cauca inunda la depresión por los rompederos de Astilleros y San Jacinto, por medio de los caños Muñoz y San Matías.

El territorio se ubica en una zona de bosque húmedo tropical, con temperaturas mínimas de 26°C y máximas de 28.7°C. El régimen de precipitaciones anual es monomodal, con un promedio de 2200 a 2500 mm, según estaciones ubicadas en la zona, la precipitación mensual multianual en todas las estaciones, el periodo seco inicia a mediados de diciembre y se prolonga hasta mediados de abril, cuando se inician las lluvias que alcanzan los mayores valores entre junio y noviembre. El drenaje es dendrítico con longitudes variables, siendo la mayor la Quebrada Quebradona.

4.1.1. Hidrología

La hidrología de las ciénagas y llanuras de inundación plantea retos y dificultades respecto a los sistemas de cuencas de montaña, con redes ramificadas a los lagos y embalses. Sus fronteras son difíciles de precisar e incluso, imperceptibles para los documentos cartográficos y topográficos convencionales (CVS y Universidad de Antioquia, 2007).

Según el documento Plan de Manejo Ambiental de Humedales de la Universidad de Antioquia y la CVS, el sistema cenagoso de Ayapel tiene amplia variación espacial y temporal, con una profundidad media de 2.06 metros y zonas más profundas que alcanzan 8.0 metros en periodo de aguas altas, cerca de la cabecera municipal y en caños principales. La zona de estudio con orientación Norte-oriental, Sur-oeste, se enmarca en un terreno de bajas pendientes, con la presencia de un sistema de colinas bajas del sur. El espejo de agua con exclusión de los cuerpos que no establecen continuidad oscila entre 20 y 150 km², con una longitud aproximada de 17 km. El sistema es relativamente somero. Aunque la mayor parte de la ciénaga presenta profundidades del orden de 3.0 metros, llegando hasta 1.0 metro de profundidad en periodo seco.

Es importante resaltar que durante el estiaje, el trabajo del viento sobre la ciénaga genera una zona de mezcla que alcanza a afectar íntegramente la columna de agua, que se favorece por la amplia longitud para el trabajo efectivo del viento.

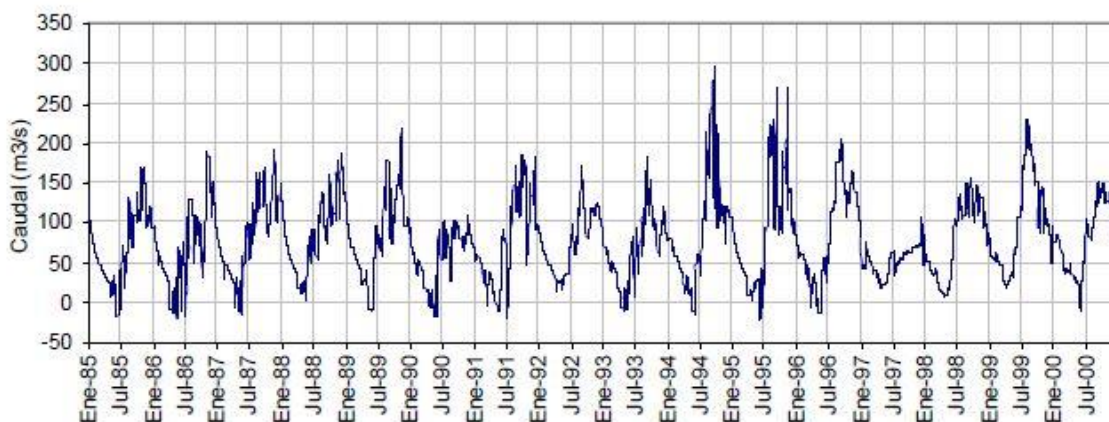
La precipitación en la zona tiene un régimen unimodal, con un ciclo que tiene picos de lluvia en los meses de julio y agosto. En la región también se observa una tendencia decreciente en los valores de precipitación desde el costado sur-oriental, pasando por el río Cauca hasta la ciénaga, con valores que disminuyen desde los 4600mm/año, hasta llegar a la ciénaga con valores aproximados a los 2600 mm/año (Serna, 2016) . Las subcuencas con aportes de lluvia son: ciénaga de Ayapel, Barro, Escobillas, Muñoz y Quebradona.

Por consiguiente, la disponibilidad de agua en la ciénaga, se define por elementos característicos del balance hídrico (precipitación, escorrentía, aguas subterráneas, evaporación), con variaciones en su tasa de cambio, amplitud e intensidad en un hidropериodo, que contempla tres fases o momentos, que son: llenado, aguas altas y vaciado. El llenado se produce entre los meses de abril y julio con las primeras lluvias hasta alcanzar alrededor de los 4.0 Mm³/día (millones de metros cúbicos), con niveles máximos entre los meses de agosto y septiembre. Las aguas altas estables por lo general se originan entre los meses de septiembre y noviembre, con volúmenes almacenados aproximados a los 400 Mm³ y un área inundada de 125 km². Los niveles de equilibrio de agua que se registran en la mira de la estación Beirut son de 5.50 y 5.80 m. El descenso de las lluvias y la reducción en los niveles del Río San Jorge, inducen al vaciado de la ciénaga porque se disminuyen los aportes de agua y se elimina el exceso (CVS y Universidad de Antioquia, 2007). El agua almacenada con material suspendido y disuelto se evacua a través del caño Grande.

○ **Caños afluentes a la Ciénaga de Ayapel**

La conexión de la ciénaga con diferentes caños y el Río San Jorge, hace de este cuerpo de agua, un sistema complejo, con variaciones estacionales. Se ha observado que el 40 % del tiempo, el sistema tiene más entradas que salidas, de acuerdo a lo descrito por Zapata (2005) en su tesis de modelación hidrológica en la ciénaga de Ayapel. La situación descrita se produce por la suma de los caudales de las cuencas tributarias y la precipitación, que en la mayoría de los casos es más alta que el caudal de salida hacia el Río San Jorge y la evaporación. De la misma tesis, se tienen valores positivos como se indica en la figura 4.1.1-1, que corresponden a los aportes en dirección ciénaga-río, y los negativos al aporte del río San Jorge hacia la ciénaga, el cual sucede eventualmente en los meses de mayo, junio y julio (Zapata, 2005). El aporte de flujo más significativo se produce entre los meses de mayo y noviembre.

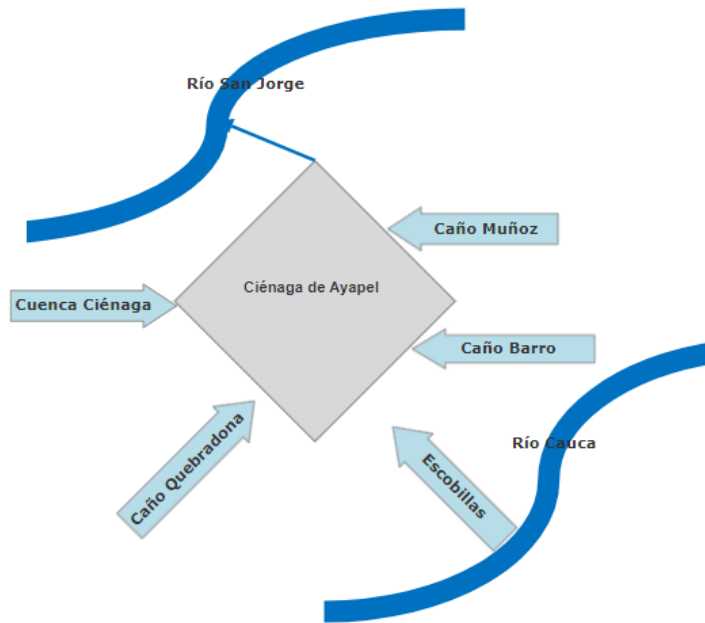
Figura 4.1.1- 1. Serie diaria simulada de caudales de transferencia Río – Ciénaga.



Fuente. (Serna, 2016).

En el sector nordeste de la ciénaga se presenta un arreglo de caños complejos, con difícil interpretación. Se entiende que el caño principal de evacuación de la ciénaga de Ayapel es el caño Grande, donde converge con los flujos del Río San Jorge, en el paraje de Juntas. En el periodo de llenado de la ciénaga en los meses de abril y mayo, el nivel del Río San Jorge es superior al de la Ciénaga y se invierte el flujo (CVS y Universidad de Antioquia, 2007). Conforme a la información del Plan de manejo Ambiental del Complejo de Humedales de Ayapel y estudios más recientes de la Universidad de Antioquia, los principales afluentes a la ciénaga y como se ilustra en la Figura 4.1.1- 3 son:

Figura 4.1.1- 2. Diagrama ciénaga de Ayapel y sus afluentes.



Fuente. Elaboración propia.

- **Caño Quebradona:** En la zona de confluencia de la ciénaga, este caño vierte sobre diques bajos hacia áreas periféricas. Los caudales medidos en el lugar oscilan entre 5 m³/s y 40 m³/s. Es una zona en la que se desarrolló actividad aurífera, con extracción en la actualidad de arena y cascajo.
- **Caño Barro:** Tiene un aporte directo a la Ciénaga por medio de sus tributarios las quebradas Popales, El Combite y los caños Grande, El Mister y Aventinos. Los caudales observados oscilan entre 15 m³/s y 60 m³/s.
- **Caño Muñoz:** Los caudales medidos en época de llenado tienen una variación entre 15 y 60 m³/s. Permite el drenaje de la Ciénaga en el sector suroccidental.
- **Río Cauca:** La Ciénaga puede tener aportes del Río en meses de alta precipitación. Aunque es un fenómeno con ocurrencia entre 15 y 18 años. El transvase se produce cuando los niveles sobrepasan la elevación del sistema colinado ubicado en la margen izquierda del río.

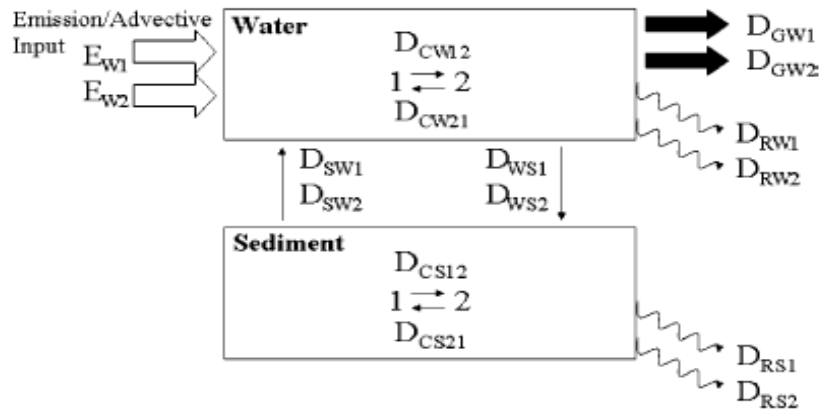
4.2. Simulación del transporte y especiación del mercurio en la Ciénaga de Ayapel con el uso del modelo HERMES

4.2.1. Descripción del modelo HERMES

La aplicación del modelo HERMES para la simulación y conocimiento del transporte y especiación de mercurio en la Ciénaga de Ayapel, se constituye en una herramienta interesante como primer ejercicio de simulación, frente a un escenario de información limitada.

El modelo con aplicación en diferentes lagos del mundo, permite la simulación de algunas especies de mercurio, con requerimientos mínimos en el número de parámetros y variables de entrada. El principio químico del modelo se fundamenta en la tendencia de una sustancia a escapar de una fase o fugacidad, como se describe en Toose (2004). El modelo conceptual se desarrolla con una serie de cálculos o ecuaciones que se formulan en términos de capacidad de fugacidad (Z) y fugacidad del compartimento (f) reemplazando la concentración de la especie, considerando que la capacidad de fugacidad de una sustancia en el medio depende de factores como, la naturaleza de la especie, temperatura, presión y concentración. Un esquema del modelo HERMES se ilustra en la figura 4.2.1-1.

Figura 4.2.1- 1. Esquema modelo HERMES.



Fuente. (Toose y Mackay, 2004).

El desarrollo matemático del modelo se puede aplicar para diferentes contextos ambientales con las concentraciones que se deducen usando la fugacidad como un criterio común de equilibrio. La concentración de la especie se reemplaza por producto de la fugacidad y capacidad de fugacidad de cada especie ($C = fZ$) que hace parte del medio.

$$M = C_1V_1 + C_2V_2 + C_3V_3 + C_4V_4 \quad (13)$$

$$M = Z_1fV_1 + Z_2fV_2 + Z_3fV_3 + Z_4fV_4 \quad (14)$$

Los balances de materia que se prescriben para cada especie en estado estable, considera los procesos de transporte entre la columna de agua, aire y sedimentos, con relaciones que representan los procesos advectivos, difusivos y de reacción que interfieren directamente en las entradas y salidas del sistema. Para cada especie y compartimento se formula un balance de materia, lo que genera un sistema de ecuaciones bastante complejo.

$$E + AI + \sum f_j(D_{Entradas}) = f_1(D_{Pérdidas}) \quad (15)$$

E : Emisión directa al cuerpo de agua (mol/h)

AI : Entradas de flujo advectivo (mol/h)

f_j : Fugacidades externas del compartimento (Pa)

f_1 : Fugacidad del compartimento (Pa)

$D_{Entradas}$: Flujos de entrada al sistema (mol/Pa)

$D_{Pérdidas}$: Flujos de salida del sistema (mol/Pa)

En los balances se incluye el equilibrio de sorción de las sustancias, con la fracción entre la fase sólida y la fase disuelta. Siendo este fenómeno común en la columna de agua se produce por la asociación del mercurio a los sólidos suspendidos y material biótico. Así como la asociación del mercurio al material particulado y aerosoles en el aire. El coeficiente de partición para este equilibrio se calcula como la relación de concentraciones entre la fase dispersa y la fase continua. Las fracciones en cada una de las fases se pueden expresar en función de la fugacidad de cada una de las especies.

$$\varphi_A = V_A Z_A / (V_A Z_A + V_B Z_B) \quad (16)$$

$$\varphi_B = V_B Z_B / (V_A Z_A + V_B Z_B) \quad (17)$$

φ_A : Fracción de la sustancia en fase disuelta

φ_B : Fracción de la sustancia en fase dispersa

V_A : Fracción de volumen de la fase disuelta

V_B : Fracción de volumen de la fase dispersa

Z_A : Capacidad de fugacidad de la fase disuelta

Z_B : Capacidad de fugacidad de la fase dispersa

En la solución del balance de materia, una serie de ecuaciones para cada especie, resulta en un sistema de ecuaciones complejo, que se resuelve con la aplicación de métodos numéricos para hallar los valores de las concentraciones en cada

compartimento. La simulación se realiza en estado estable y asume una relación entre especies constante, tomando como sustancia clave el mercurio elemental.

El mercurio elemental se define como la especie clave en el modelo, porque está presente en todos los compartimentos y no reacciona fácilmente en la formación de otros compuestos. Las relaciones de fugacidad másica, para mercurio residual (THg-MeHg-HgO) y metilmercurio (MeHg) se deducen de la fugacidad del mercurio elemental y la respectiva relación de las concentraciones según la ecuación, donde x representa de acuerdo al cálculo metilmercurio o mercurio residual.

$$F_x/Hg^0 = \left(C_x / C_{Hg^0} \right) * \left(Z_{Hg^0} / Z_x \right) \quad (18)$$

La solución con la aplicación del método multiplicador simplifica bastante el cálculo con el uso de una serie de multiplicadores para encontrar los valores D y de fugacidad. Todos los valores de fugacidad se calculan por la multiplicación de la fugacidad del mercurio elemental en aire, agua o sedimentos.

$$R_x/Hg^0 = f_x D_x / f_{Hg^0} D_{Hg^0} \quad (19)$$

Los flujos de metilmercurio y mercurio residual se calculan como el producto de la fugacidad y la relación de los valores D . Las concentraciones totales de mercurio y los flujos se calculan con la suma de las especies individuales de mercurio.

4.2.2. Construcción del modelo HERMES en Microsoft EXCEL

La simulación de mercurio con la aplicación de HERMES, hace parte de un desarrollo conceptual y metodológico que se ajusta en un libro de trabajo de Microsoft Excel que se divide en siete hojas de cálculo. El modelo que puede ser completo o sencillo, le permite al usuario ingresar todos sus datos de forma manual, así como revisar toda su estructura, lo que facilita la comprensión de los procesos y rutina de cálculo.

El modelo se construye en cinco hojas de cálculo, las cuales incluyen las ecuaciones, parámetros y variables que hacen parte del balance de materia que describe la movilidad y especiación del mercurio en el cuerpo de agua. A medida que se ingresan los datos se desarrolla el procesamiento de la información, con la estimación de las concentraciones y flujos de mercurio, lo cual es posible verificar en la hoja *Model Output*, donde se obtiene la convergencia entre los valores de entrada y de salida.

El modelo también incluye unas hojas complementarias, para efectuar un análisis de sensibilidad o de incertidumbre, logrando identificar las variables de mayor afectación en el ajuste del balance de materia. Si el usuario tiene mediciones en campo, puede estimar los factores de confianza (Cf). En caso contrario será necesario utilizar la información por defecto. Las hojas de cálculo de acuerdo al manual de usuario HERMES son:

- **Lake:** En esta hoja de cálculo el usuario define el modo de trabajo, con la elección de un modelo básico o un modelo completo. La elección depende de la cantidad de información disponible para el lago. En el caso de elegir el modo básico para la simulación de mercurio, es necesario ingresar 12 variables como son:
 - Concentración de mercurio en aire,
 - Precipitación,
 - Temperatura del lago,
 - Área superficial,
 - Profundidad promedio,
 - Volumen de agua,
 - Flujos de agua,
 - Concentración de mercurio en los flujos de agua,
 - Sólidos suspendidos totales,
 - Velocidad de asentamiento y
 - Flujo de resuspensión.

La hoja de cálculo tiene una sección adicional denominada “EXTRA” en la que se verifica el cumplimiento del balance de materia para la columna de agua y los sedimentos, en casos limitados, como el porcentaje de carbono orgánico total inferior al 20 % y una concentración de carbono orgánico disuelto inferior a 20 mg/L. se pueden ingresar valores para estimar mediante unos métodos de cálculo o ecuaciones empíricas los valores de algunas variables que se ingresan al modelo básico.

- o **Environment:** En esta hoja de cálculo se encuentran todas las variables y parámetros que integran el modelo conceptual. Las secciones de la hoja incluyen los valores con las propiedades químicas de las sustancias de mercurio, valores iniciales de mercurio total y coeficientes de transferencia de masa.

La interfaz del usuario que se muestra en el Anexo B, tiene las hojas de cálculo *Lake* y *Environment*. Es preciso mencionar que en la hoja de cálculo *Environment* las celdas de color púrpura se modifican con la elección del modo de trabajo “modelo completo”. Las celdas en amarillo no se modifican porque el modelo toma los valores que ingresa el usuario en el módulo básico (*Lake*).

- o **Model Set-up:** En esta hoja de cálculo están todos los elementos que integran el balance de materia, como los valores Z, flujos (D), multiplicadores R, relaciones de concentración y coeficientes de partición. Allí también las celdas en color púrpura se modifican, si se elige el modelo completo.

- o **Model Output:** En esta sección se pueden visualizar los resultados de la simulación. Al igual que en “*Diagram*”, donde se hace una representación gráfica del balance de materia. En “*Model Output*”, es posible verificar la convergencia del modelo cuando coinciden los valores de entrada y salida en el balance global de materia.

○ **Diagram:** En esta hoja de cálculo mediante un diagrama de cajas de ilustra la transferencia y flujos de las diferentes especies de mercurio en un lago. Las cajas o rectángulos representan los tres compartimentos en estudio (agua, aire y sedimentos). Las flechas o líneas en colores indican flujos específicos de la siguiente forma:

- Línea azul: Flujos descendentes (deposición húmeda, deposición seca, asentamiento de partículas y entierro).
- Línea verde: Flujos advectivos (afluentes y efluentes al lago).
- Línea naranja: Flujos ascendentes (volatilización y resuspensión de partículas).
- Línea roja: Emisiones de fuentes directas (vertimientos domésticos o industriales).

○ **Uncertainty analysis:** Se puede verificar la robustez del modelo, alterando las variables de entrada. La hoja de cálculo se estiman los intervalos de confianza y las variables que mayor afectación tienen sobre el modelo.

El modelo se puede descargar de la página de la Sociedad de Medioambiente, Química y Toxicología (SETAC), para la cual es necesario que el usuario realice un proceso de registro. El enlace para el acceso es el siguiente: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.197/suppinfo>).

4.2.3. Aplicación del modelo HERMES al caso de estudio

Para la aplicación del modelo HERMES al caso de estudio en la Ciénaga de Ayapel, fue necesario la búsqueda de información secundaria, por la ausencia de recursos económicos para desarrollar un trabajo de campo que permitiera conseguir los parámetros hidráulicos y de calidad del agua para alimentar el modelo.

Como parte de la estrategia para obtener los datos mínimos, se acudió a realizar diferentes solicitudes con algunas instituciones que habían realizado caracterizaciones

hidráulicas y químicas en la zona. Sin embargo, muchas de estas peticiones no se respondieron de forma positiva, teniendo que acudir a la consulta bibliográfica de estudios previos que fueron básicamente los elaborados por entidades como, la Universidad de Antioquia, Universidad de Córdoba y Corporación Autónoma Regional de los Valles del Río San Jorge y del Sinú (CVS), en los siguientes documentos:

- Plan de manejo ambiental del complejo de humedales de Ayapel (2007)-Universidad de Antioquia y CVS.
- Niveles de mercurio en sedimento, agua y tejido vivo “buchón, arroz, peces, cabello” en los humedales de la Mojana Sucreña (2008)-Universidad de Antioquia y Corantioquia.
- Modelación del comportamiento hidrosocial de la Ciénaga de Ayapel bajo diferentes escenarios de Cambio Climático (2016)-Universidad de Antioquia (tesis maestría).

La revisión de estos estudios, permitió compilar los requerimientos mínimos de información que se relacionaron en el Anexo C, donde se hizo una descripción de los métodos de medición y las respectivas fuentes de consulta. También fue necesario utilizar algunas ecuaciones, para estimar valores de entrada, como las concentraciones de sólidos suspendidos en la ciénaga y velocidad de deposición.

Las fechas que se eligieron para realizar la simulación y tener un primer acercamiento a la dinámica del mercurio en este cuerpo de agua, pertenecen al paquete de datos más completo, por lo menos para los parámetros hidráulicos de la ciénaga, que corresponde a periodos de aguas altas de los años 2006 y 2011.

Las ecuaciones que se usaron para el cálculo de la velocidad de deposición y sólidos suspendidos de la ciénaga, son las que se citan en el manual del modelo e involucran como variables la profundidad media y profundidad de *secchi* o transparencia.

- Velocidad de deposición (g/m²día)

$$v_d = 1.04 - (0.07 \times h) \quad (20)$$

h : Profundidad media de la ciénaga.

- Sólidos suspendidos de la ciénaga (mg/L)

$$SST = 10 \times \exp^{(-1.123 \times \log(hsecchi) + 0.993)} \quad (21)$$

$hsecchi$: Transparencia de la ciénaga en periodos de aguas altas.

El flujo total que ingresa al cuerpo de agua se calculó mediante balance, al igual que la concentración de mercurio total.

- Cálculo del flujo de entrada de los caños a la Ciénaga de Ayapel

$$F_T = F_Q + F_B + F_M \quad (22)$$

F_T : Flujo Total de ingreso a la Ciénaga de Ayapel.

F_Q : Flujo promedio de ingreso desde el Caño Quebradona a la Ciénaga de Ayapel.

F_B : Flujo promedio de ingreso desde el Caño Barro a la Ciénaga de Ayapel.

F_M : Flujo promedio de ingreso desde el Caño Muñoz a la Ciénaga de Ayapel

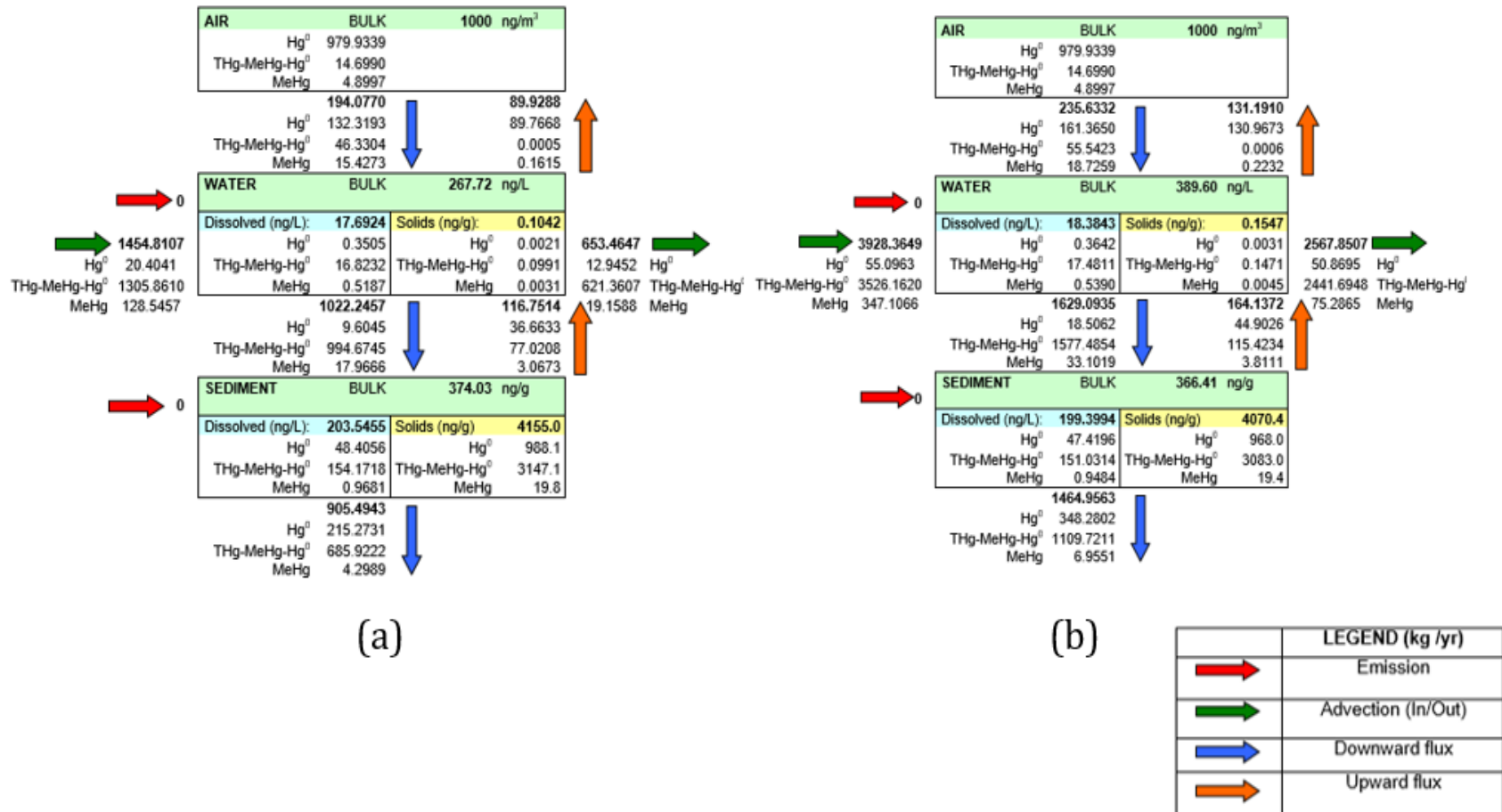
- La concentración de mercurio se estima en proporción a los caudales de entrada, asumiendo un proceso de mezcla antes del ingreso a la ciénaga.

$$C_{mezcla} = \frac{F_Q C_Q + F_B C_B + F_M C_M}{F_T} \quad (23)$$

4.2.4. Resultados obtenidos con el modelo HERMES

Los resultados que se exponen en la figura 4.2.4-1, corresponden a la salida gráfica del modelo HERMES, donde se muestran todos los valores de concentraciones y flujos en un diagrama que ilustra todas las interacciones entre los compartimentos en estudio. Los números y símbolos, que contiene el esquema se relacionan con un atributo específico del balance, con una representación para los flujos que incluye líneas de colores que demuestran la dirección y el tipo de transporte (advectivo, difusivo). Las cantidades o valores en negrilla simbolizan los flujos netos (kg/año) y las cargas (ng/l) en aire, agua y sedimentos.

Figura 4.2.4- 1. Resultados gráficos del modelo HERMES para el balance materia.



Los diagramas que corresponden a las salidas graficas del modelo para los periodos de simulación de los años 2006 y 2011, muestran los procesos de transporte y transformación de mercurio para las condiciones iniciales previamente definidas en la tabla. De los resultados obtenidos para los dos escenarios simulados, en el tema de la transformación, es posible identificar un patrón similar en cuanto al dominio de ciertas especies como lo es el mercurio elemental en el aire (Hg^0) y el mercurio reactivo o divalente (Hg^{2+}) en la columna de agua y sedimentos.

De las figuras a y b, se puede estimar que cerca del 97 % del mercurio presente en la atmósfera, corresponde a mercurio elemental (Hg^0). Mientras en la columna de agua y sedimentos esta especie se encuentra únicamente en proporción del 2 al 3%. De los diagramas, también es interesante hallar, que el Hg^0 se encuentra en concentraciones bastante elevadas, cuando se le compara con otras especies como el metilmercurio, fenómeno que captura la atención; ya que esta sustancia presenta una fuerte tendencia a volatilizarse y escapar de la fase.

Por otro lado, el análisis de los flujos, permitió concluir sobre las principales vías o aportes externos en la carga de mercurio a los compartimentos. Así como identificar los mecanismos de eliminación. Para ambas situaciones se observó que, en la columna de agua, los mayores aportes y remoción de mercurio, ocurrieron por el transporte advectivo, extrayendo cantidades equivalentes a 653 y 2600 kg/año, lo que corresponde al 37 % de las salidas del sistema. Aun cuando, también se tienen pérdidas significativas en algunas situaciones por el asentamiento de partículas (1000-1600 kg/año), que pueden ser superiores al 90 %.

Para los dos escenarios modelados, donde se ingresaron diferentes valores en cuanto a las condiciones morfométricas del sistema y de flujos advectivos, con unas condiciones mucho más críticas para el periodo 2011, se obtuvo un incremento en la concentración de mercurio en el agua, con una tasa de resuspensión superior a la de 2006 y una reducción en la concentración de mercurio en sedimentos. Así mismo y en compensación de la dinámica y equilibrio del sistema, al establecer un comparativo con los resultados del 2006, se elevaron los flujos de deposición atmosférica y

evaporación. Se evidencia como una vía de eliminación significativa es el enterramiento de partículas.

Comparando los resultados del modelo HERMES para la ciénaga de Ayapel, con otros estudios que se realizaron con este mismo modelo en sistemas lenticos de Norte América, como los lagos Ontario y San Francisco Bay, se puede concluir que este ambiente tiene niveles de mercurios muy elevados. Aunque es preciso mencionar que las dinámicas sociales, económicas y de los propios ecosistemas, difieren completamente, además de tener proximidad con zonas de minería informal. En el lago Ontairo por ejemplo se encontraron concentraciones de mercurio total en la columna de agua de 0.99 ng/L y en sedimentos de 57.7 ng/g (Ethier, et al., 2011). Mientras que en la Bahía de San Francisco estos datos fueron de 1.25 ng/L en agua (disuelto) y de 250 ng/g en sedimentos. Si bien, para el caso específico se hicieron algunas suposiciones y se usaron ecuaciones para complementar la información de entrada al modelo, estos resultados no difieren drásticamente de mediciones realizadas en la zona por la Universidad de Córdoba y Universidad de Antioquia (Macleod, et al., 2005).

- **Análisis de sensibilidad con la herramienta *Uncertainty Analysis* del modelo HERMES**

La herramienta del modelo para el análisis de incertidumbre "*Uncertainty Analysis*", permitió conocer el efecto en los datos de salida, cuando se hicieron modificaciones en las condiciones de entrada. El análisis es muy similar a la técnica Monte Carlo, donde la incertidumbre se expresa con valores del 95 % del límite de confianza (Cf) alrededor de un valor medio para cada variable. Para los casos en los que no se tienen suficientes datos medidos en campo, como en este estudio, la recomendación es utilizar los intervalos de confianza que por defecto tiene el modelo.

De acuerdo a lo descrito por Ethier (2008), el ensayo se realizó con la alteración sistemática de los parámetros con un incremento gradual del 1.0 %, mientras los otros parámetros se dejaron constantes con el propósito de revisar los cambios en la salida

del modelo (Ethier, et al., 2008). El aporte o contribución a la varianza de los resultados de cada medida a la entrada, se estimó con la relación de sensibilidad y el factor de confianza (Macleod, et al., 2002).

$$\text{Aporte parámetro} = \frac{(InCf_{Ij})^2 S_{Ij}^2}{\sum_{k=1}^n (InCf_{Ik})^2 S_{Ik}^2} \quad (204)$$

Las figuras 4.2.4-2 y 4.2.4-3 muestran los resultados del análisis de sensibilidad para las concentraciones de mercurio en la columna de agua y sedimentos. Al igual que se incluyen los datos de la prueba de incertidumbre para los parámetros cinéticos. El procedimiento de acuerdo a lo descrito por Ethier (2008), se efectuó con los límites de confianza de la hoja de cálculo.

Para la columna de agua, el estudio del aporte individual de parámetros, se realizó con la adición de otros parámetros, como fueron: fracción de partículas en el agua, fracción de partículas en los sedimentos, densidad de las partículas en el agua, velocidad de deposición de aerosoles, relación de concentraciones entre especies de mercurio y entierro de partículas.

Figura 4.2.4- 2. Aporte de variables individuales columna de agua.

Model input variable	Cf	(+1%)	Contribution of individual input variables			
			S	(LN Cf) ² S ²	((LN Cf) ² S ²)/SUM((LN Cf) ² S ²)	
Emission rate to water (kg/yr)	2	2.02	99.65	4771.1	3.31	%
Concentration of Hg in inflow water (ng/L)	2	2.02	99.65	4771.1	3.31	%
Concentration of Hg in air (ng/m ³)	2	2.02	99.65	4771.1	3.31	%
Water inflow rate (m ³ /h)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Fraction of particles in water	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Fraction of particles in sediment	1.6	1.62	99.72	2196.7	1.52	%
Year-round mean temperature (°C)	1.1	1.11	99.81	90.493	0.06	%
Density of water particles (kg/m ³)	1.5	1.52	99.74	1635.4	1.14	%
Density of sediment particles (kg/m ³)	1.5	1.52	99.74	1635.4	1.14	%
Rain rate (m/year)	2	2.02	99.65	4771.1	3.31	%
Aerosol deposition velocity (m/h)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Settling rate of solids (g/m ² day)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Resuspension rate of solids (g/m ² day)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Burial rate of solids (g/m ² day)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Water (dissolved phase) (THg-MeHg-Hg ⁰ : Hg ⁰)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Sediment (solid phase) (THg-MeHg-Hg ⁰ : Hg ⁰)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Water (dissolved phase) (MeHg : Hg ⁰)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
Sediment (solid phase) (MeHg : Hg ⁰)	3	3.03	99.48	11943.7	8.29	%
			SUM=	144079.87	100.00	%

Según los resultados de la Figura 4.2.4-2, y de acuerdo a la contribución individual, fue posible determinar una jerarquía e influencia de las variables de entrada al modelo básico como: flujos de entrada a la ciénaga, asentamiento y resuspensión de partículas (amarillo). Otros parámetros que se encontraron como aporte significativo a los valores de salida del modelo, fueron: velocidad de deposición de aerosoles, relaciones de concentración entre especies de mercurio, fracciones de partículas, y entierro de partículas en el agua (verde). El análisis para sedimentos fue similar, con excepción de la velocidad de deposición de aerosoles, que incide directamente en la transferencia de masa en la interfase agua-aire (Figura 4.2.4-3).

Figura 4.2.4- 3. Aporte de variables individuales sedimentos.

Model input variable	Cf	(+1%)	S	$(LN Cf)^2 S^2$	$((LN Cf)^2 S^2) / SUM[(LN Cf)^2 S^2]$	
Concentration of Hg in inflow water (ng/L)	2	2.2	98.62	4673.19	3.88	%
Concentration of Hg in air (ng/m ³)	2	2.2	98.62	4673.19	3.88	%
Water inflow rate (m ³ /h)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Fraction of particles in water	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Fraction of particles in sediment	1.6	1.76	98.90	2160.66	1.79	%
Fraction of organic carbon in sediment solids	1.5	1.65	98.97	1610.25	1.34	%
Density of water particles (kg/m ³)	1.5	1.65	98.97	1610.25	1.34	%
Density of sediment particles (kg/m ³)	1.5	1.65	98.97	1610.25	1.34	%
Settling rate of solids (g/m ² day)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Resuspension rate of solids (g/m ² day)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Burial rate of solids (g/m ² day)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Water (dissolved phase) (THg-MeHg-Hg ⁰ : Hg ⁰)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Sediment (solid phase) (THg-MeHg-Hg ⁰ : Hg ⁰)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Water (dissolved phase) (MeHg : Hg ⁰)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
Sediment (solid phase) (MeHg : Hg ⁰)	3	3.3	97.94	11576.30	9.60	%
			SUM=	120524.50	100.000	%

Se realizó un ejercicio de análisis de sensibilidad para las constantes cinéticas. Aunque no fue posible tener valores más acertados para los límites de confianza, que permitieran una investigación más profunda.

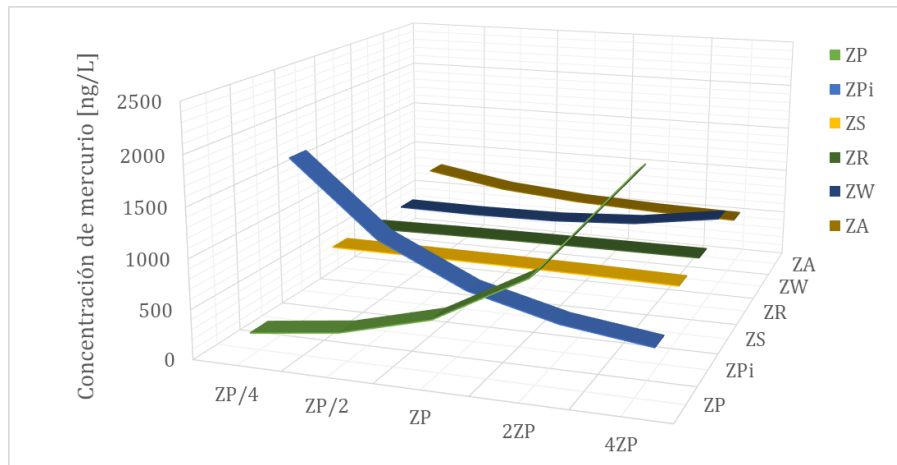
Figura 4.2.4- 4. Aporte de las constantes cinéticas en los resultados.

Model input variable	Cf	Contribution of individual input variables				
		(+1%)	S	$(LN Cf)^2 S^2$	$((LN Cf)^2 S^2) / SUM[(LN Cf)^2 S^2]$	
Air side air-water MTC (m/h)	3.00	3.03	99.48	11943.72	15.63	%
Water side air-water MTC (m/h)	3.00	3.03	99.48	11943.72	15.63	%
Precipitation rate (m/year)	2.00	2.02	99.65	4771.13	6.24	%
Aerosol dry deposition velocity (m/h)	3.00	3.03	99.48	11943.72446	15.63	%
Sediment-water diffusion MTC (m/h)	3.00	3.03	99.48	11943.72446	15.63	%
Settling rate of solids (g/m ² day)	3.00	3.03	99.48	11943.72	15.63	%
Resuspension rate of solids (g/m ² day)	3.00	3.03	99.48	11943.72	15.63	%
Burial rate of solids (g/m ² day)	3.00	3.03	99.48	11943.72	15.63	%
			SUM=	76433.47	100.00	%

La estructura del modelo HERMES, contiene una serie de términos y parámetros que corresponden al balance de materia expresado en función de las fugacidades para las especies de mercurio, según lo previamente descrito en la sección 4.2 de este capítulo. Las ecuaciones que involucran términos de interconversión (D) y capacidades de fugacidad (Z) pueden ser difíciles de estimar por el número de compartimentos y cantidad de especies, siendo preciso tener un enfoque en el que inicialmente se puedan definir las relaciones de concentración de las especies de mercurio para la solución matemática del sistema de ecuaciones, lo cual es posible con el ajuste de los valores de capacidad de fugacidad (Z). Aunque se deben tomar datos arbitrarios como se describe en Toose (2004).

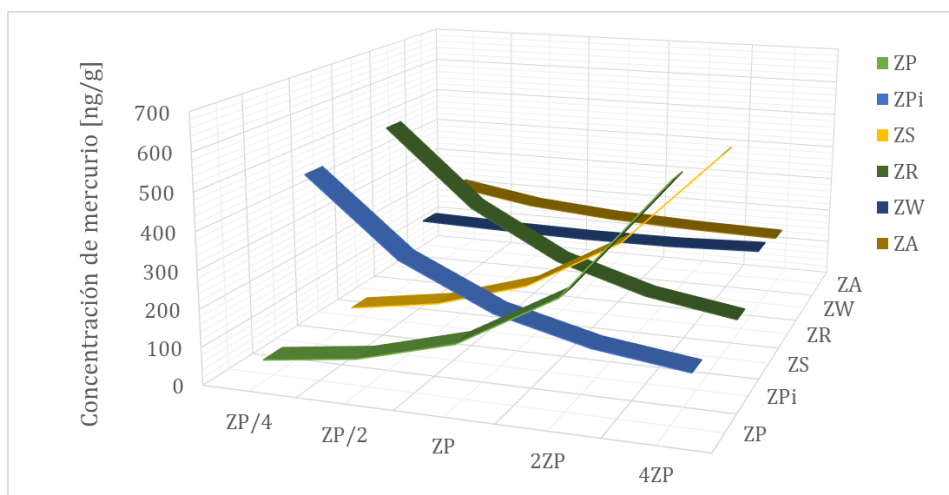
Teniendo en cuenta la importancia de los valores de capacidad de fugacidad (Z), para la solución matemática del balance de materia del modelo, se hicieron modificaciones a los datos que están por defecto en la hoja de cálculo *set-up*. La variación se realizó modificando de forma gradual los valores de Z (capacidades de fugacidad). Los resultados obtenidos se incluyeron en el Anexo D, con representación gráfica en las Figuras 4.2.4-5 y 4.2.4-6.

Figura 4.2.4- 5. Variación de las concentraciones de mercurio en la columna de agua con la modificación de los factores Z en la hoja de cálculo Set-Up.



Fuente. Elaboración propia.

Figura 4.2.4- 6. Variación de las concentraciones de mercurio en sedimentos con la modificación de los factores Z en la hoja de cálculo Set-Up.



Fuente. Elaboración propia.

De estos resultados fue posible observar que los valores de las capacidades de fugacidad, tienen una fuerte influencia en las salidas del modelo, con un conjunto específico de parámetros que genera mayor afectación en la columna de agua y en sedimentos.

Para el caso de la columna de agua se identificaron las capacidades ZP y ZPi como las de mayor ocurrencia en el ajuste de las concentraciones de mercurio. Aunque también se observó que puede inducir a variaciones más pequeñas la modificación de ZW y ZA.

En los sedimentos definitivamente, el ajuste puede ser más complejo co incidencia significativa de diferentes capacidades de fugacidad como lo son: afluente (ZP), fase sólida en la columna de agua (ZPi), flujos de resuspensión (ZR) y sedimentos (ZS).

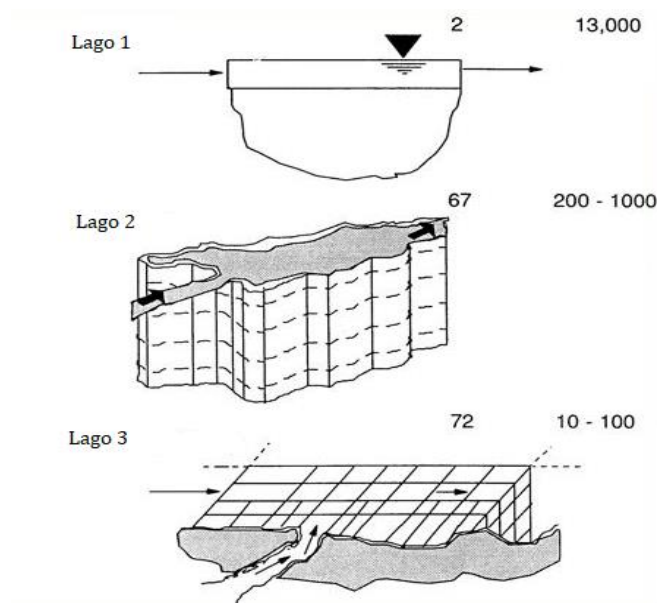
4.3. Simulación del transporte y especiación del mercurio en la Ciénaga de Ayapel con el uso del modelo WASP 7.0

4.3.1. Descripción del modelo WASP 7.0

El modelo de calidad del agua WASP, se articula con diferentes sub-modelos, en los que se incluye un módulo para simular la dinámica y los procesos de mercurio como lo es MERC7. Este módulo calcula las concentraciones de las especies de mercurio (Hg^{2+} , Hg^0 y MeHg) en la columna de agua y en sedimentos, así como en tres diferentes tipos de sólidos (limos, arenas y sólidos bióticos). La representación de la dinámica de las tres especies de mercurio en la columna de agua, agua intersticial y sedimentos puede ser temporal o espacial, con una división del cuerpo de agua hasta en tres dimensiones.

El módulo de mercurio contiene una serie de reacciones para simular las transformaciones químicas de las especies de mercurio, como la oxidación, reducción de mercurio elemental en la columna de agua, metilación de mercurio divalente y demetilación. El modelo representa los procesos de advección, dispersión y difusión. Sigue los principios de los modelos mecánicos con las leyes de conservación de masa, impulso y calor. Así como la aproximación de la modelación en bloques, los cuales no poseen una forma definida y se pueden adaptar a cualquier morfometría, con agrupación de los bloques en sistemas de 1 caja (0 dimensional), 1, 2 o 3 dimensiones, como se ilustra la figura 4.3.1-1 (Cunha, S.F).

Figura 4.3.1- 1.Segmentación de un cuerpo de agua en WASP 7.0.



Fuente. (Ambrose y Wool, 2009).

El WASP 7.0 es un modelo con representación dinámica de procesos de calidad del agua que puede reproducir la evolución temporal y espacial de tres especies de mercurio (Melaku, et al., 2015). La ecuación general que describe los procesos de transporte y transformación de mercurio con las variables de estado en el modelo, bajo la consideración del principio de conservación de la materia en cada segmento es:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d(U_x C)}{dx} - \frac{d(U_y C)}{dy} - \frac{d(U_z C)}{dz} + \frac{d\left(E_x \frac{dC}{dx}\right)}{dx} + \frac{d\left(E_y \frac{dC}{dy}\right)}{dy} + \frac{d\left(E_z \frac{dC}{dz}\right)}{dz} + S_L + S_B + S_{rx} \quad (25)$$

Donde:

C : Concentración del contaminante (ng/L).

U : Término de velocidad-Advección en diferentes direcciones x, y, z (m/s).

E : Término de difusión en diferentes direcciones x, y, z (m²/s).

S_L : Cargas difusivas directas (g/m³día).

S_B : Intercambio con los límites o con los sedimentos (g/m³día).

S_{rx} : Transformación bioquímica o fotoquímica de las especies de mercurio (g/m³día).

Los requerimientos de información del modelo son básicamente, las concentraciones de mercurio para la columna de agua y sedimentos, coeficientes de reacción, flujos de metilación, flujos de-desmetilación y flujos de difusión de los sedimentos (Lin, et al., 2011). El modelo tiene varias ventajas entre las que se puede mencionar según (Cunha Oliveira, et al., S.F):

- Tiene amplia aplicación, para la mayoría de cuerpos de agua, en niveles de complejidad moderados.
- Resuelve una parte importante de los inconvenientes que se presentan en la simulación de calidad del agua para contaminantes convencionales y conservativos.
- Puede acoplarse con diferentes modelos hidrodinámicos como, EFDC, DYNHYD y SWMM.
- Separa los procesos de transporte de los cinéticos y usa técnicas de solución simples y rápidas, como el método de Euler y COSMIC.

Se resaltan como principales desventajas del modelo, de acuerdo a algunas apreciaciones de la EPA del modelo WASP para la simulación de mercurio en corrientes y ecosistemas (Knights, 2010).

- Requiere que la calibración, estimación de parámetros, análisis de incertidumbre y análisis de sensibilidad se realice de forma manual.
- La introducción de nuevos algoritmos y procesos puede ser lenta y limitada de acuerdo a la arquitectura actual del programa.
- Las reacciones y especiación de algunos metales, debe transferirse de otros programas o simuladores.
- Los módulos de eutrofización y tóxicos están separados, lo cual limita la comprensión de la dinámica para algunos contaminantes.
- Los archivos hidrodinámicos externos suelen ser pesados.

4.3.2. Aplicación del modelo WASP 7.0 al caso de estudio

Los detalles para la implementación y manipulación del modelo se pueden consultar en el manual de la EPA: WASP 7 Transporte en Corrientes-Teoría del modelo y Guía del Usuario (Ambrose y Wool, 2009). El modelo se puede descargar de la página de la EPA: <https://www.epa.gov/ceam/water-quality-analysis-simulation-program-wasp>

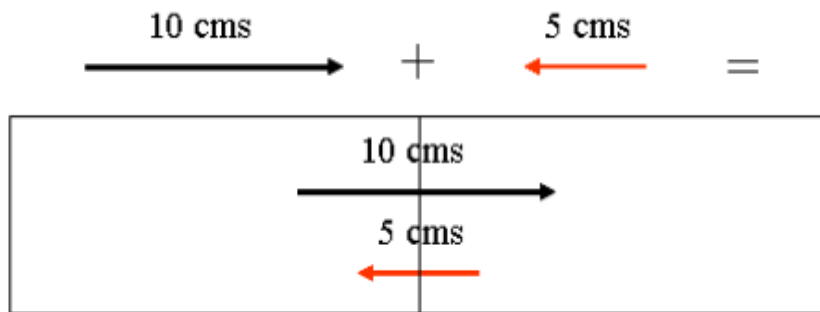
4.3.2.1. División del cuerpo de agua y configuración de los flujos

La ciénaga de Ayapel se dividió en 5 segmentos de acuerdo a la dinámica de su flujo, iniciando aguas arriba, en su conexión con el caño Quebradona y finalizando en caño Grande con la conexión hacia al Río San Jorge. Si bien este es un sistema bastante complejo en su representación hidrológica; para efectos prácticos y como primer ejercicio de modelación de mercurio, fue necesario asumir una sola dirección de la masa de agua para un periodo de aguas altas, aunque en la mayoría de eventos hidrológicos el sistema tiene aportes que corresponden a la dirección ciénaga-río, con mayor estabilidad para periodos de aguas altas, como se describió en la sección 4.1.1.

El arreglo de flujos en el modelo, se hizo conectando los caños al tramo principal (Ciénaga de Ayapel), y generando la salida en el caño Grande, hacia el Río San Jorge. En este sentido se realizó la completitud del sistema, con el cierre del ciclo del mercurio y unión a los sedimentos de cada uno de los tramos de la ciénaga. Para este punto, también es preciso mencionar que se eligió como método de interpolación para el ajuste advectivo, la función lineal como opción por defecto.

De esta forma, el transporte advectivo en el modelo, se configuró con la opción *Flows*, ingresando los caudales de los afluentes y puntualizando en la unión de los caños a cada uno de los tramos de la ciénaga hasta completar la trayectoria. La hidrodinámica del modelo se ajustó con la opción *Gross flow*, siendo la recomendada para cuerpos de agua lénticos. Esta opción permite hacer el movimiento de la masa de agua en ambas direcciones, cuando son especificados por el usuario (Ambrose y Wool, 2009).

Figura 4.3.2.1- 1. Representación de Gross Flow en la hidrodinámica de WASP 7.0.



Fuente. (Ambrose & Wool, 2009)

La información morfométrica de los caños y tramos de la ciénaga, así como cada uno de los caudales que se utilizaron para los dos únicos escenarios de modelación, se relacionan en la tabla 4.3.2.1-1, la cual se elaboró con datos del Plan de Manejo Ambiental del Complejo de Humedales de Ayapel, y las tesis de la Universidad de Antioquia y Universidad Nacional Sede Medellín.

Tabla 4.3.2.1- 1. Información morfométrica para los dos escenarios modelados en la Ciénaga de Ayapel.

Nombre	Profundidad 2006-I (m)	Profundidad 2006-II (m)	Longitud 2006-I (m)	Longitud 2006-II (m)	Ancho 2006-I (m)	Ancho 2006-II (m)
Caño Quebradona	1.90	2.00	10000	10000	13.4	38.0
Tramo 1	1.20	2.70	5420	5420	2910	2910
Sedimento 1	0.05	0.05	5420	5420	2910	2910
Caño Barro	1.90	3.70	50000	50000	36.7	48.4
Tramo 2	1.20	2.70	4780	4780	9870	9870
Sedimento 2	0.05	0.05	4780	4780	9870	9870
Caño Muñoz	1.90	2.20	30000	30000	20.8	20.8
Tramo 3	1.20	2.70	6730	6730	6530	6530
Sedimento 3	0.05	0.05	6730	6730	6530	6530
Tramo 4	1.20	2.70	4970	4970	4970	4970
Sedimento 4	0.05	0.05	4970	4970	3970	3970
Tramo 5	1.20	2.70	4160	4160	1390	1390
Sedimento 5	0.05	0.05	4160	4160	1390	1390

Fuente. Elaboración propia.

Así mismo se realizó la configuración de los sedimentos, para los cuales se asignaron las mismas dimensiones de ancho y longitud de la columna de agua, con una profundidad de 5 cm. Se usaron las concentraciones de mercurio medidas en diferentes puntos de la ciénaga. Los caudales que se emplearon, con mediciones realizadas por investigaciones de los documentos de la Universidad de Antioquia se presentan en la tabla 4.3.2.1-2.

Tabla 4.3.2.1- 2. Datos de caudales medidos en la ciénaga para dos periodos.

Nombre de la fuente	Caudal 2006-I (m³/s)	Caudal 2006-II (m³/s)	Tramo de conexión a la Ciénaga
Caño Barro	23.0	46.7	Tramo 2
Caño Muñoz	13.0	15.8	Tramo 3
Caño Quebradona	12.0	14.9	Tramo 1

Fuente. (CVS y Universidad de Antioquia, 2007).

4.3.2.2. Valores de entrada al modelo WASP 7.0

Los valores que se ingresaron al WASP 7.0, fueron parte de la consulta y recopilación de información secundaria, obtenida de estudios previos realizados en la ciénaga de Ayapel, especialmente por parte los grupos de investigación de la Universidad de Antioquia, Universidad de Córdoba y Corporación Autónoma Regional de los Valles del Sinú y San Jorge (CVS). La información de estos documentos permitió alimentar ciertos requerimientos de la simulación como, precipitación anual promedio, condiciones morfométricas, caudales, cargas orgánicas y concentración de mercurio en sedimentos. Así, como fue necesario utilizar resultados del modelo HERMES para estimar fracciones disueltas. Los datos de parámetros cinéticos se complementaron con la literatura disponible sobre otros cuerpos de agua . Los datos utilizados para la simulación son presentados en la tabla 4.3.2.2-1.

Tabla 4.3.2.2- 1. Información de entrada al modelo WASP 7.0.

Matriz	Nombre	Hg⁰ [ng/L]	Hg²⁺ [ng/L]	MeHg [ng/L]
Sedimentos	Tramo 1	0	200.33	15.67
	Tramo 2	0	240.00	20.67
	Tramo 3	0	160.00	11.00
	Tramo 4	0	301.67	30.67
	Tramo 5	0	138.00	16.00
Columna de agua	Tramos	0	0	0
Aire	Unidades en g/m ³	9.8x10 ⁻⁵	1.47x10 ⁻⁶	4.89x10 ⁻⁷

Fuente. Elaboración propia.

4.3.2. 3. Resultados obtenidos con el modelo WASP 7.0

Como se había descrito en secciones anteriores, la modelación con HERMES se realizó empleando diferentes fuentes de información, con lo que se logró recopilar una serie de datos para representar unos escenarios específicos de modelación y con ello tener como mínimo un primer acercamiento a la modelación de esta sustancia en la ciénaga de Ayapel y las variables de mayor influencia, e incentivar en el uso de estas herramientas como instrumentos para la evaluación y control de la contaminación ante eventos de riesgo.

Si bien uno de los objetivos específicos estuvo enfocado a la simulación con la aplicación de un único modelo, dentro del desarrollo del estudio, se consideró como aporte interesante en la temática la revisión de la dinámica de esta sustancia con el uso de modelos agregados y distribuidos.

- **Mercurio total en la columna de agua y en sedimentos**

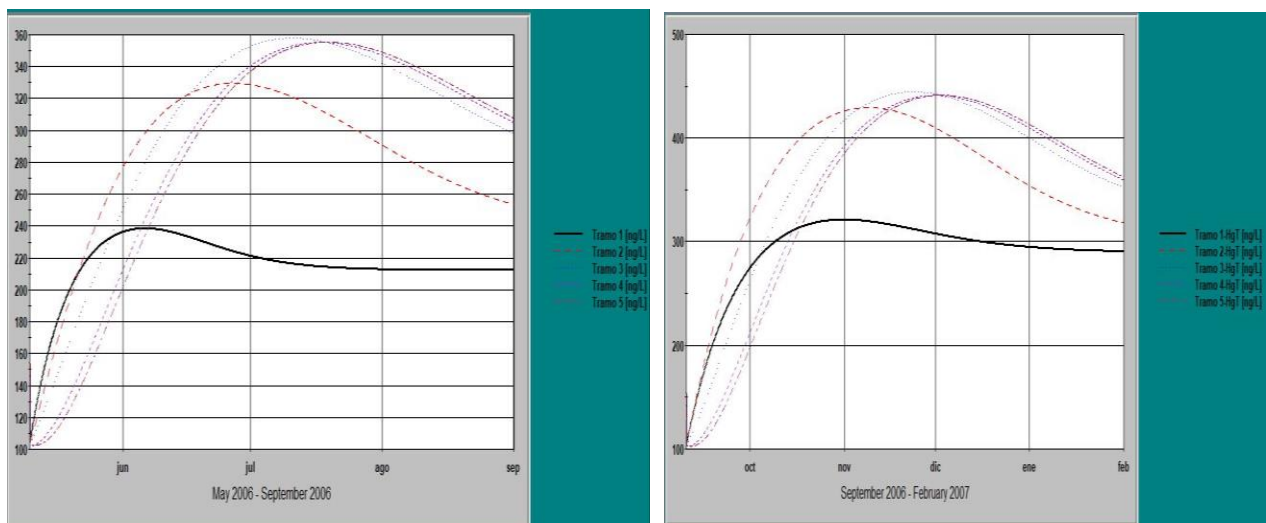
En la simulación de mercurio con el uso de WASP 7.0, se representaron únicamente dos escenarios que corresponden a los momentos de llenado y vaciado de la ciénaga de Ayapel (2006), periodos para los cuales se logró tener el compilado de información

y de variables más completo para alimentar los requerimientos del modelo. Desafortunadamente al igual que para el HERMES no se tiene información actualizada.

Toda la modelación se ejecutó bajo la condición de estabilidad en parámetros de tipo morfométrico, y asimismo en los aportes que se ingresaron desde los afluentes y sedimentos, sin ingresar valores base para la concentración de mercurio en la ciénaga. Esto último se hace, partiendo de la consulta en estudios previos, donde no se detectó mercurio.

Los resultados obtenidos bajo las condiciones previamente descritas se incorporan en los gráficos, donde cada curva representa un tramo de la ciénaga en el recorrido principal.

Figura 4.3.2.3- 1. Concentración de mercurio total en la ciénaga de Ayapel.



Todos los resultados obtenidos con el modelo WASP 7.0 muestran unas curvas con una tendencia similar, que tienen como característica particular, un máximo de concentración y una zona de equilibrio (estable) que se puede identificar en unas curvas más que en otras. Aunque al extender el periodo de simulación es posible determinar claramente esta zona de estabilidad.

Por otro lado, para cada una de estas curvas se identificó un periodo de respuesta diferente, ante la adición o aporte de mercurio. Esta situación se puede explicar, por el orden y configuración de los tramos; ya que la primera descarga de mercurio ocurre en el tramo número 1 (inicio del recorrido principal), con el ingreso del caño Quebradora. El incremento en los niveles de mercurio hacia la salida de la ciénaga (tramo 5), se debe principalmente a la adición de mercurio de los tramos previos y a los aportes desde los caños. Con la configuración simplificada que se realizó para este caso de estudio, en ningún punto se determinó la dilución en las cargas de mercurio por el ingreso de los afluentes, especialmente para caño Barro, que es el afluente con un flujo mayor. No obstante, todos los sedimentos y tributarios tienen una carga de mercurio.

Con respecto, a los resultados de los dos escenarios simulados (llenado y aguas altas), se estableció que cuando el volumen de agua de la ciénaga aumentó, así mismo se incrementaron las concentraciones de mercurio, como ya se había evidenciado con el modelo HERMES, esta situación puede tener relación con la resuspensión de partículas y el transporte advectivo. Del gráfico de la figura 4.3.2.3- 1, se tienen picos de concentración entre 360 a 450 ng/L, para los dos contextos de modelación las concentraciones de equilibrio fueron entre 200-300 ng/L. Otro rasgo relevante en la salida del modelo, fue la concentración en el tiempo inicial, con un valor relativamente alto de mercurio para la columna de agua, donde inicialmente se fijó una concentración de cero. Sin embargo, este resultado puede ser consecuencia de los aportes y transporte difusivo desde la atmósfera y sedimentos.

Figura 4.3.2.3- 2. Concentración de mercurio divalente en la columna de agua (total).

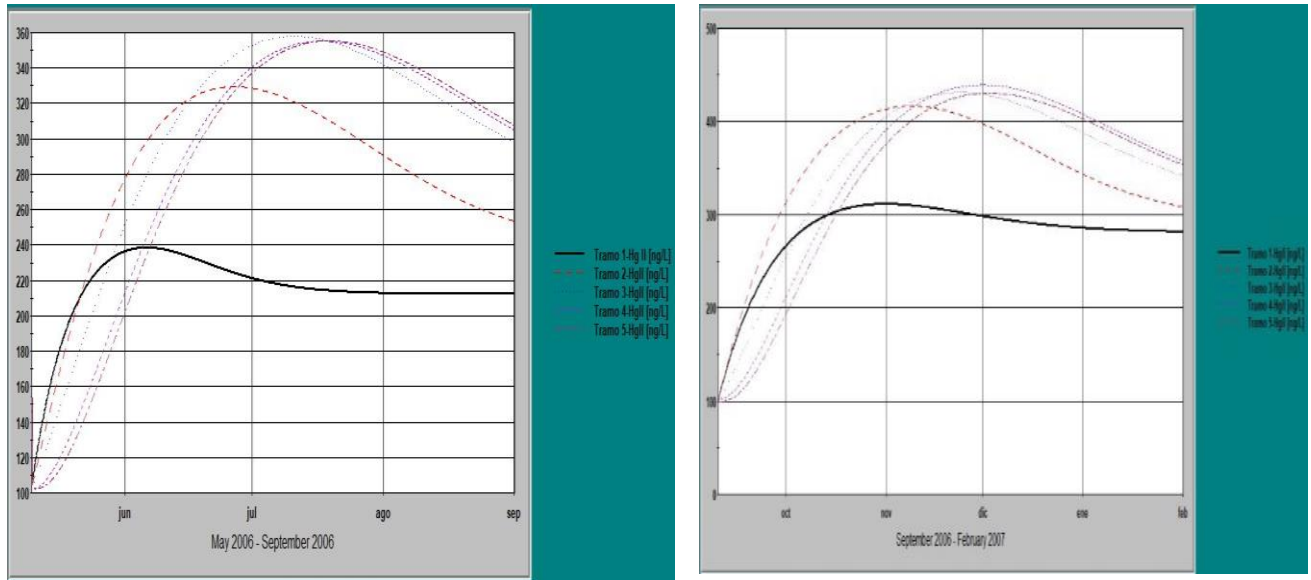
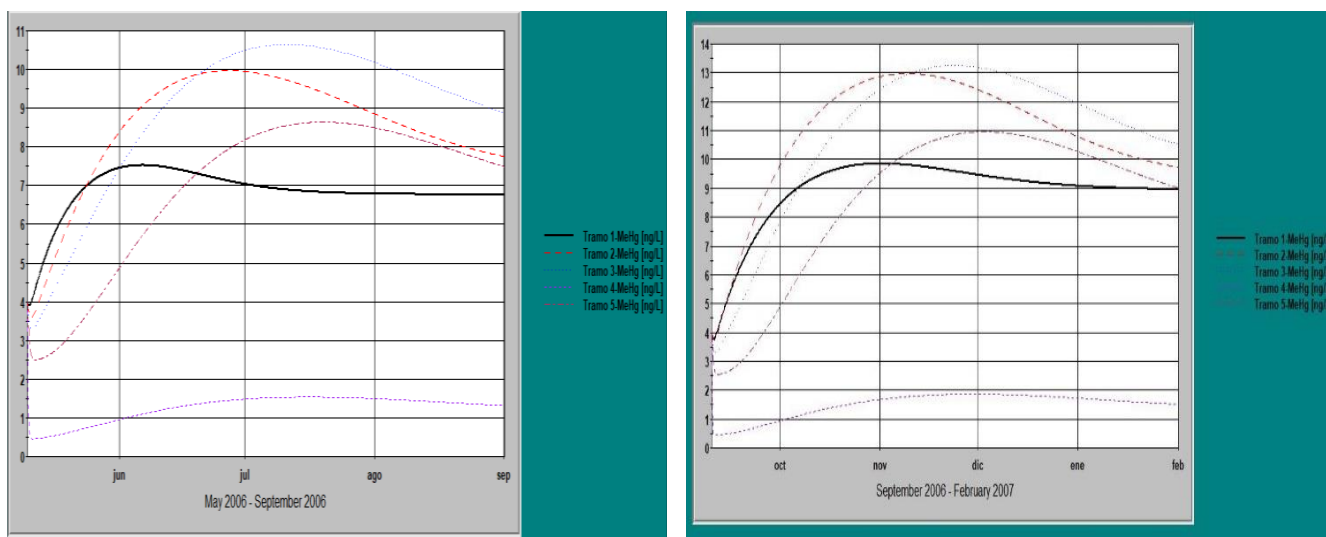


Figura 4.3.2.3- 3. Concentración de metilmercurio en la ciénaga de Ayapel-columna de agua.



De los datos obtenidos (figuras 4.3.2.3-3 y 4.3.2.3-4), se estimó que cerca de un 97 % del mercurio presente en el agua, corresponde a la especie Hg^{2+} , donde se tienen rangos máximos de concentración entre 200 a 360 ng/L. Mientras para el segundo escenario fueron de 300 a 450 ng/L. Las concentraciones de metilmercurio fueron pequeñas y corresponden únicamente al 3.0 % de la concentración total de mercurio.

Otro punto que es relevante en los resultados obtenidos fueron las concentraciones en fase disuelta y en fase particulada. En estos gráficos es interesante, la relación de mercurio en solución y en fase particulada, donde una vez más se puede establecer la afinidad del mercurio por adherirse a los sólidos o materia en suspensión (Figuras 4.3.2.3-3 y 4.3.2.3-4).

- **Resultados de las concentraciones disueltas en la columna de agua**

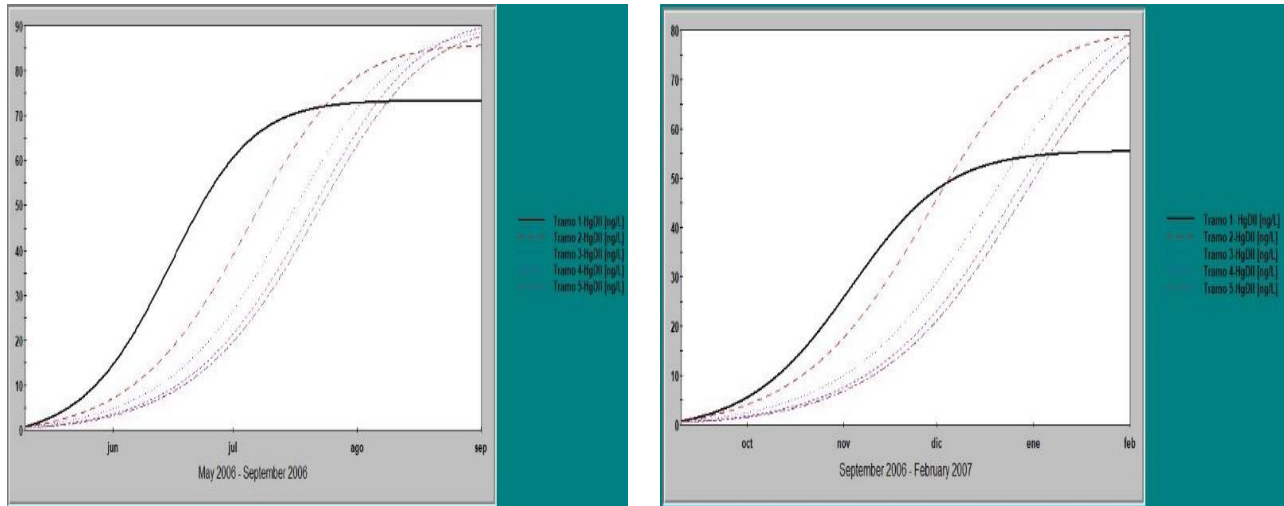
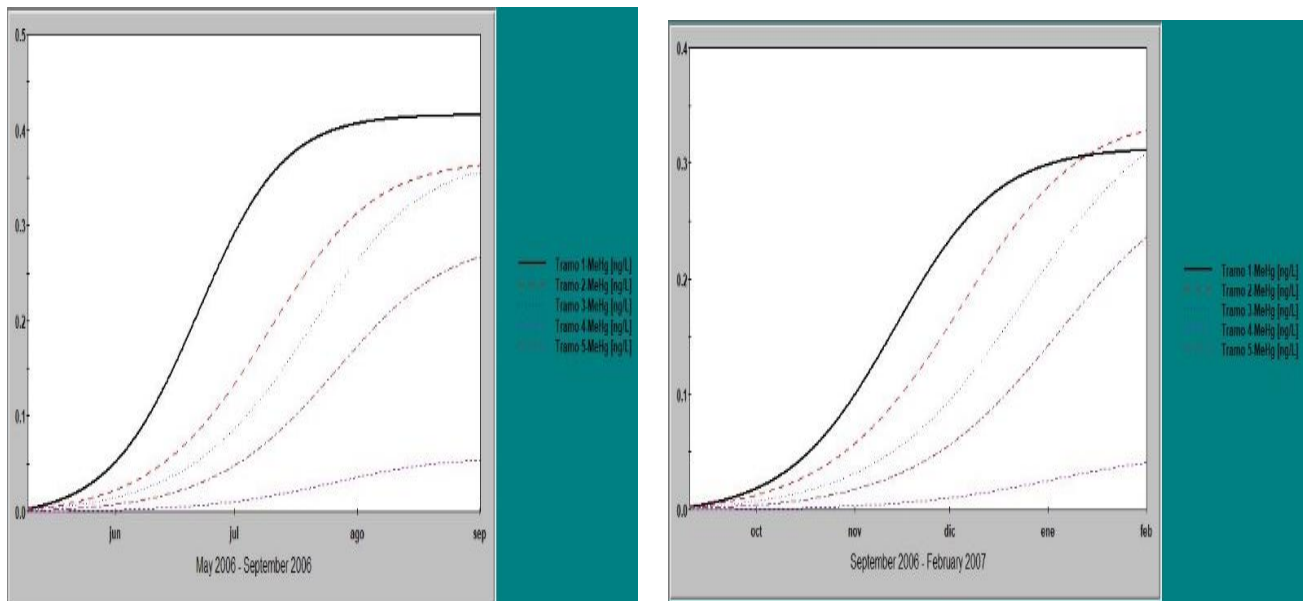
Figura 4.3.2.3- 4. Concentraciones disueltas en la columna de agua para Hg^{2+} .

Figura 4.3.2.3- 5. Concentraciones disueltas en la columna de agua para MeHg.



○ **Resultados de las concentraciones en fase sólida columna de agua**

Figura 4.3.2.3- 6. Concentraciones disueltas en la columna de agua para MeHg.

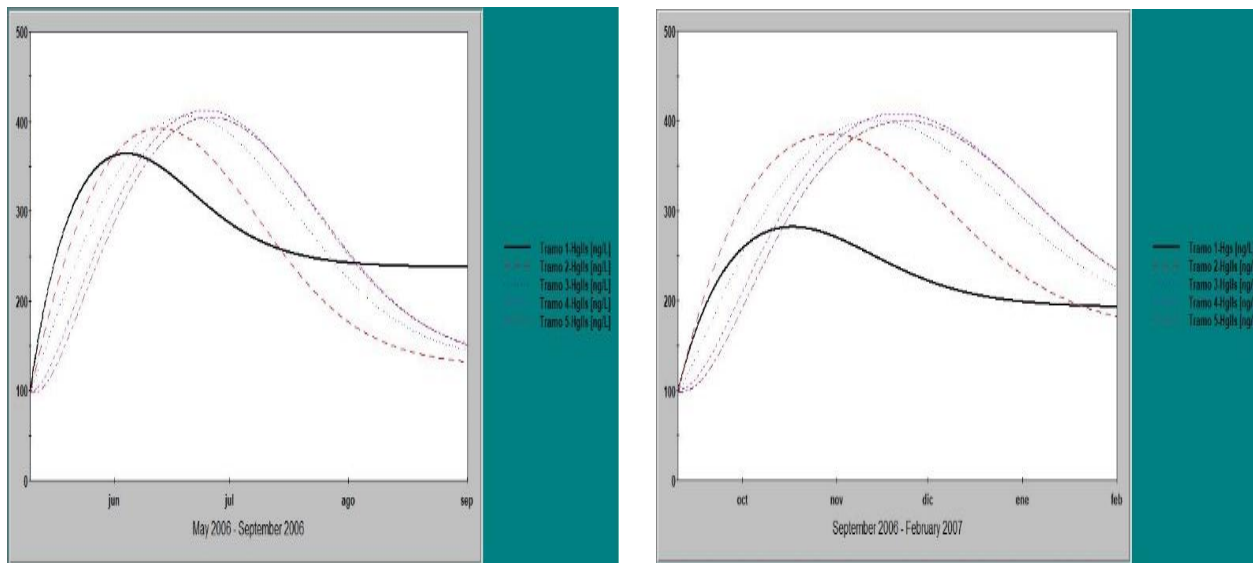
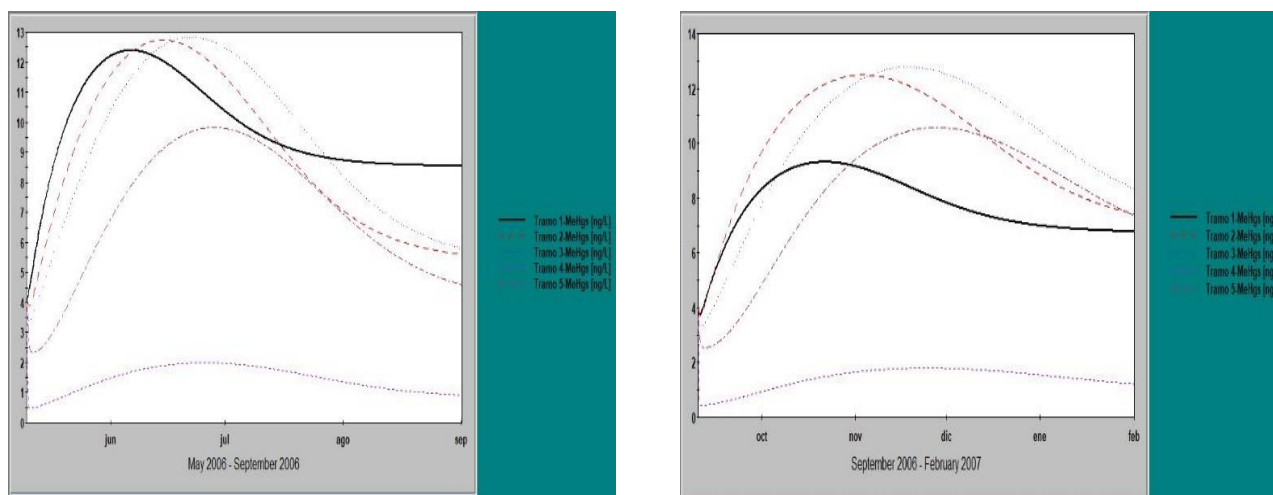


Figura 4.3.2.3- 7. Concentraciones de mercurio en fase sólida para MeHg.



En el Anexo E, se incluyen los resultados del análisis con la afectación de las salidas del modelo (concentraciones mercurio), con la modificación de algunos parámetros morfométricos, coeficientes cinéticos y variables como carbono orgánico disuelto.

4.3.2.4. Comparación de las características y resultados de los dos modelos

- **Características de los modelos usados para la simulación de mercurio**

La aplicación de dos modelos para la simulación de la dinámica de mercurio en la ciénaga de Ayapel, permitió concluir sobre la pertinencia en el uso de estos programas, como alternativa para la gestión, monitoreo y control en este importante cuerpo de agua, declarado en los últimos meses como sitio Ramsar (Convención Relativa a los Humedales de Importancia Internacional).

Si bien, en el estudio no fue posible llegar a un buen nivel de detalle para alcanzar la calibración de parámetros cinéticos e hidráulicos, si se lograron tener datos interesantes para el análisis de la especiación y transferencia de materia en el ciclo del mercurio para cuerpos de agua lénticos. Además de lograr identificar las principales variables que intervienen en las salidas del HERMES y WASP, como parte fundamental de los objetivos específicos formulados.

Por consiguiente, el análisis de los modelos empleados se realizó con la construcción de un cuadro comparativo (Tabla 4.3.2.4-2), con los aspectos más relevantes que se determinaron en este ejercicio de simulación. Así como la comparación de los resultados conseguidos para las concentraciones en la columna de agua y sedimentos.

Tabla 4.3.2.4- 1. Cuadro comparativo de los modelos usados.

Aspecto	HERMES	WASP 7.0
Número de variables de entrada al modelo	El modelo tiene requerimientos mínimos de variables. Además facilita el uso de una serie de ecuaciones para estimar las variables y parámetros que no fueron medidos.	Los requerimientos de entrada al modelo son mayores. Se debe conocer un número importante de variables y parámetros cinéticos.
Tipo de modelo y dimensiones para la simulación	Modelo agregado (0D)	Modelo distribuido (0D, 1D, 2D, 3D)
Acceso al modelo	Es de uso libre	Es de uso libre
Análisis de compartimentos	-Aire -Agua -Sedimentos	-Agua -Sedimentos -El modelo no tiene un cálculo riguroso de los flujos de evaporación. Aunque estima internamente las entradas por deposiciones atmosféricas.
Procesos de transporte simulados	-Evaporación -Deposición húmeda y deposición seca. -Advección -Difusión	-Deposición atmosférica -Advección -Difusión
Procesos de transformación simulados	Oxidación, reducción, metilación.	Oxidación, metilación.
Articulación con otros modelos	No tiene.	Se puede integrar con modelos hidrodinámicos como RIVMOD, DYNHID, HEC-RAS.
Técnicas de solución del conjunto de ecuaciones	-Método multiplicador	-Euler -Runge Kutta -Cosmic
Salidas de modelo	-Concentraciones de mercurio en fase disuelta y en fase particulada (Hg^0 , Hg^{2+} , MeHg) para la columna de agua y sedimentos.	-Concentraciones de mercurio en fase disuelta particulada (Hg^0 , Hg^{2+} , MeHg) en la columna de agua y en sedimentos.

Aspecto	HERMES	WASP 7.0
	-Flujos de entrada y salida de las especies de mercurio entre compartimentos.	-Mercurio absorbido al carbono orgánico disuelto en la columna de agua y sedimentos. -Pérdidas por volatilización.

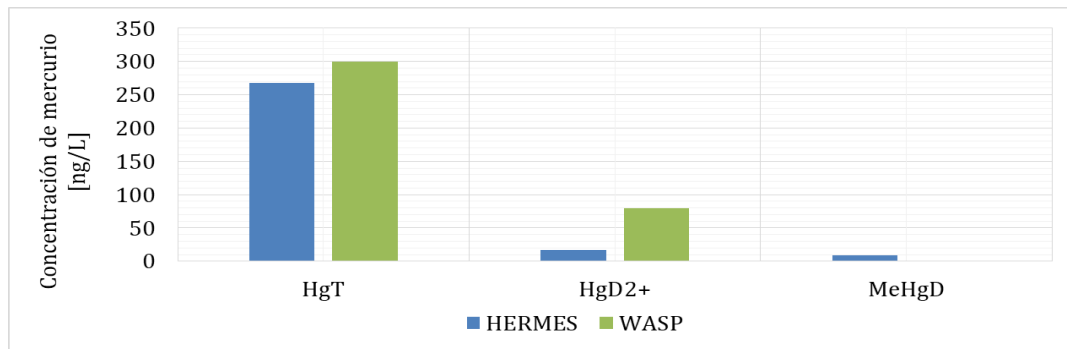
Fuente. Elaboración propia.

○ Resultados obtenidos con los modelos aplicados al caso de estudio

La comparación de los resultados obtenidos con los dos modelos se muestra en las figuras, para los datos alcanzados de las concentraciones de mercurio en la columna de agua y en los sedimentos.

En la primera figura 4.3.2.4-1, se incluyen los valores obtenidos para las concentraciones de mercurio en fase disuelta y en fase particulada de la columna de agua.

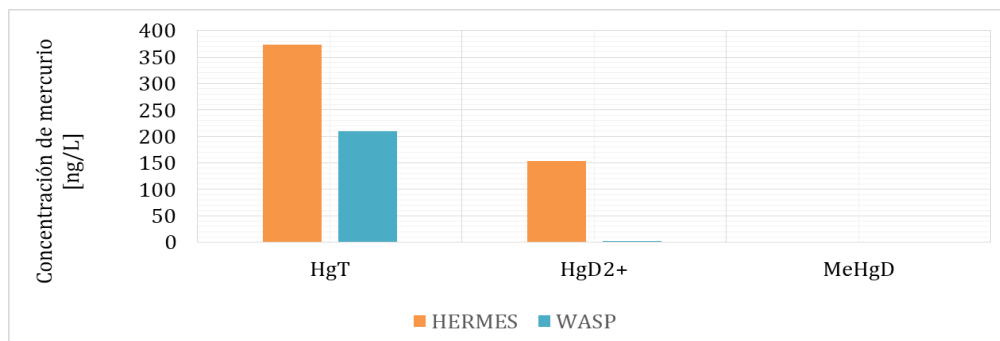
Figura 4.3.2.4- 1. Concentraciones de mercurio obtenidas para la columna de agua en fase disuelta.



Fuente. Elaboración propia.

Allí fue posible determinar una similitud en los datos obtenidos para mercurio total y diferencias más significativas entre las concentraciones de mercurio divalente y metilmercurio, las cuales difieren seguramente por las estimaciones en las relaciones de concentración para el ajuste del método multiplicador.

Figura 4.3.2.4- 2. Concentraciones de mercurio obtenidas para los sedimentos.



Fuente. Elaboración propia.

Para los sedimentos y de acuerdo a la figura 4.3.2.4-2, las concentraciones tienen diferencias significativas, siendo mayores los resultados que se obtienen con el modelo HERMES. Sin embargo, no es posible emitir un juicio en la confiabilidad de los valores de ambos modelos, porque no se tienen puntos de comparación sobre mediciones de mercurio para los escenarios simulados.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La revisión de información sobre la química del mercurio, permitió percibir el riesgo de este elemento para los ecosistemas y la salud de los seres humanos, desde la comprensión de su naturaleza química particular, lo que confiere condiciones especiales para permanecer en el ambiente e impedir su tratamiento y disposición final.
- Como resultado del proceso de revisión y construcción del estado del arte, se concluye que en materia de simulación de contaminantes conservativos en cuerpos de agua lénticos (especialmente el mercurio), el número de estudios es todavía mínimo en nuestro país y en el mundo, comparado con la cantidad de estudios que existen sobre el tema en modelación atmosférica.
- De acuerdo a la información consultada, es preciso afirmar que en la actualidad existen todavía muchas limitaciones en la representación de la dinámica del mercurio en la atmósfera, puesto que existe una fuerte incertidumbre para predecir la formación de algunos productos. Así como estimar con precisión, los parámetros cinéticos de los mecanismos de reacción.
- De acuerdo a los resultados obtenidos con el análisis de sensibilidad del modelo HERMES, se identificaron como variables con mayor incidencia en la transferencia de masa entre agua y sedimentos: la fracción de partículas en agua, flujos de entrada (tributarios), velocidad de asentamiento, resuspensión de partículas, relación de concentraciones de las especies de mercurio en fase disuelta y en fase particulada. Así mismo, se determinaron como parámetros cinéticos relevantes en la simulación, los coeficientes de transferencia de masa (aire/agua-agua/aire), velocidad de deposición de aerosoles, coeficientes de difusión sedimentos/agua y tasa de enterramiento de partículas.
- En complemento a lo obtenido con el modelo HERMES, fue posible determinar con el modelo WASP 7.0, cómo variables de peso en la representación de la dinámica del mercurio: concentraciones de carbono orgánico disuelto, concentraciones de partículas en suspensión (limos y arcillas), cargas de

mercurio en las condiciones de borde o de frontera y flujos advectivos (entradas de los flujos o caños). Del mismo modo, se hicieron modificaciones para algunos parámetros cinéticos, sin conseguir cambios significativos en la salida. Aunque, con la alteración en los flujos de metilación, demetilación y oxidación se invirtieron las concentraciones de mercurio en algunos tramos de la ciénaga.

- Así mismo, en la simulación con WASP 7.0, se estableció que existe una fuerte relación entre los parámetros de forma de los tramos (división de la ciénaga), con los tiempos de respuesta para llegar al punto máximo de contaminación y alcanzar finalmente el equilibrio. En este sentido, la “eliminación” del mercurio de un cuerpo de agua o de otro contaminante de tipo conservativo, se define claramente por el tiempo de retención hidráulico.
- Bajo los escenarios de modelación, los cuales no fueron óptimos y deben hacerse con las condiciones actuales de la ciénaga, se determinó que entre 0.7-3.5 ton/año de mercurio pueden ser emitidas en esta zona de estudio, excediendo únicamente el umbral de 2.50 ton/año en periodos o eventos críticos de lluvia.
- Es necesario para trabajos futuros, realizar el ajuste y calibración de los parámetros que tiene por defecto el modelo HERMES, ya que como se revisó con el análisis de las capacidades de fugacidad (Z), estos valores tienen incidencia en los resultados que se obtienen para las concentraciones de mercurio en la columna de agua y sedimentos. En este caso, son mínimos los datos que se tienen para hacer la evaluación.
- En los escenarios de modelación en los periodos de llenado, aguas altas (2006) y en periodo crítico (2011). No se encontró que los resultados de concentraciones (columna de agua), que excedieran en algún momento lo reglamentado por el Decreto 1594 de 1984, ni siquiera en el punto más restrictivo de la norma, que es la destinación del recurso para consumo humano y uso doméstico que debe ser inferior a 0.02 mg/L (2000 ng/L). Sin embargo, los datos pueden ser un poco preocupantes por el potencial de metilación del

mercurio en la ciénaga, el cual puede perpetrar en el tejido de los peces y acumularse en las personas que tienen como un hábito de consumo el pescado (la norma reglamenta en el artículo 74 del Decreto 1594 de 1984, no deben ser detectable el mercurio orgánico).

- A pesar de las diferencias en fundamentación teórica, estructura y técnicas de solución que tienen los modelos (WASP 7.0 y HERMES), estos emiten resultados similares en el diagnóstico de los niveles de contaminación por mercurio en la ciénaga. En consecuencia, el modelo HERMES que es una herramienta muy sencilla, podría considerarse como un buen instrumento de evaluación, siempre y cuando se realice un ajuste previo y calibración de sus parámetros.
- El modelo WASP 7.0, también se constituye en una buena herramienta para determinar puntos críticos con relación a la contaminación con mercurio a lo largo y ancho de la ciénaga, en un nivel de detalle avanzado. Para tener mayor provecho de este modelo, se recomienda para trabajos posteriores hacer un buen ejercicio de calibración, con mediciones mínimo de mercurio total en la columna de agua y sedimentos de todos los caños y ciénaga, usando las mismas estaciones de monitoreo de la Universidad de Antioquia y la Universidad de Córdoba. Es fundamental complementar todo ese proceso, con la medición de parámetros fisicoquímicos e hidráulicos claves, como son: sólidos suspendidos totales, temperatura del agua, carbono orgánico disuelto, concentración de limos y arcillas, caudales, profundidades, pendientes, entre otros.
- Se recomienda la medición de las concentraciones de mercurio en diferentes momentos que representen la variación del hidropериodo en la ciénaga de Ayapel (llenado, aguas altas y vaciado).
- En Colombia es necesario buscar mecanismos de regulación para las diferentes formas químicas del mercurio; ya que se tiene un vacío legislativo para controlar la presencia de esta sustancia en el ambiente (agua, aire y sedimentos), siendo preocupante el tema de los compuestos organometálicos, como el metilmercurio, por su potencial de bioacumulación.

- La simulación de las deposiciones atmosféricas de mercurio en Colombia, suponen un reto; ya que este proceso demanda un conocimiento profundo y en detalle de los elementos e información que permiten alimentar los modelos como son: concentraciones de mercurio en el aire, coberturas vegetales, áreas y tipos de construcción, fuentes de emisión, caracterización de suelos, condiciones meteorológicas, entre otras.
- Después de realizar este trabajo, se sugieren investigaciones más rigurosas a futuro que puedan brindar resultados más sólidos en el tema de la movilidad del mercurio en agua, como es el conocimiento de la hidrología en la Región de la Mojana para diferentes momentos del hidropereodo, lo cual podría hacerse con el uso de algunos modelos que se articulen con elementos de calidad del agua. Es importante resaltar que la hidrología de las ciénagas, es un soporte primordial para lograr una buena aproximación al transporte y transformación del mercurio en cuerpos de agua lénticos.
- De acuerdo a la revisión bibliográfica, se sugiere incluir el componente biótico en el ciclo del mercurio para mejorar los resultados del balance de materia, así como la revisión de los parámetros y variables con mayor incidencia en los fenómenos de tipo biológico.
- Se sugiere hacer estudios a escala de laboratorio, para verificar las condiciones de especiación propias de la zona, con la modificación de variables como pH, temperatura, carbono orgánico disuelto, entre otras. Sería interesante un análisis microbiológico detallado para identificar microorganismos que puedan estar involucrados en la metilación o de-metilación del mercurio.
- Se recomienda gestionar la inversión de instituciones nacionales e internacionales para el diseño y ejecución de programas de monitoreo semestrales que permitan hacer la medición de concentraciones de mercurio total y metilmercurio en las ciénagas, bajo un buen protocolo de muestreo y con ello reducir los errores del procedimiento efectuado en campo y con ello tener una mejor validación de los modelos. También se sugiere la

implementación de estaciones meteorológicas para recolectar muestras de deposición húmeda y deposición seca.

Anexo A. Modelos para la simulación de mercurio en aire.

Modelo	Estudios	Inventario de fuentes de emisiones/Datos meteorológicos (Escala y resolución)	Breve descripción del modelo
CMAQ	Simulación del mercurio atmosférico usando el modelo CMAQ: Formulación, descripción y análisis de los resultados de la deposición húmeda.	<ul style="list-style-type: none"> ○ AMAP-UNEP/Fuera de línea WRF 3.7/NCEP ○ Regional ○ Resolución horizontal: 108 x 108 km² ○ Resolución vertical: 30 niveles, Parte superior 50 hPa. 	Es un modelo Euleriano EPA que simula el transporte, transformación y deposición de contaminantes. El enfoque es de una atmosfera, con un módulo de mercurio. Se puede hacer una división horizontal y vertical del espacio de estudio. La división vertical permite 21 capas con diferente espesor. Las simulaciones se basan en la metodología del enlace de carbono y una solución numérica SMVGER. Todos los datos meteorológicos se trabajan con un modelo meso escala de la Universidad de Pensilvania.
	Estudio del mercurio atmosférico y su deposición en grandes lagos.		
CAMx	Evaluación de la deposición húmeda de mercurio total y su especiación en el medio ambiente. (Baker K et al, 2012)	<ul style="list-style-type: none"> ○ PIGSET (SMOKE, CONCEPT y EPS3), WINDOW, SEASALT/ENVIRON (WRFCAMx, MM5CAMx, RAMSCAMx). ○ Regional ○ Resolución de 12 a 36 km. 	El modelo incluye numerosos módulos que simulan procesos de emisión, decaimiento, deposición y

Modelo	Estudios	Inventario de fuentes de emisiones/Datos meteorológicos (Escala y resolución)	Breve descripción del modelo
	Cálculo de emisiones directas y transformación de mercurio reactivo en la atmósfera.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Opción 1: Cuadriculas horizontales: 68x68 92x115. Capas verticales: 16 ○ Opción 2: Cuadriculas horizontales: 148x112 y 281x242. Capas verticales: 14. 	transporte de contaminantes en fase gaseosa y fase particulada en la atmósfera. La oxidación del mercurio se representa para todas las fases (gaseosa y acuosa) reducción en fase acuosa. Cálculo de la deposición seca se realiza con el algoritmo de Deposición Acida a Nivel regional.
HYSPLIT	Deposición atmosférica en el centro de Polonia: Fuentes y tendencias estacionales.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Meteorología: Acceso a base de datos de NCAR/NCEP. También uso del software MM5, RAMS, COAMPS y WRF. ○ Regional ○ Resolución temporal y espacial. Resolución horizontal: 360x180 de 1 grado. ○ Resolución horizontal: 360x180 de 1 grado. ○ Vertical: 23-55 capas. 	Es un modelo Lagrangiano que se usa para examinar la fuente receptora.
GEOS-CHEM	Distribución de la contaminación atmosférica por mercurio en China, usando el modelo GEOCHEM.	<ul style="list-style-type: none"> ○ AMAP-UNEP/Fuera de línea GEOS FP. ○ Escala: Global ○ Horizontal: 2.5°x 2° ○ Vertical: 47 niveles, Parte superior 0.01 hPa 	Es un modelo atmosférico en 3 dimensiones. Simula diferentes procesos de reacciones químicas en la atmósfera como la oxidación de GEM y RGM.
RAMS	Validación de un modelo integrado, usando observaciones de deposiciones en el Este de Norteamérica.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Datos meteorológicos del European Center for Medium Range Forecasting. ○ Escala: Regional ○ Resolución horizontal: Hasta 36 km. 	Es un modelo Lagrangiano integrado e incluye varios procesos atmosféricos y de superficie. El modulo incluye 107

Modelo	Estudios	Inventario de fuentes de emisiones/Datos meteorológicos (Escala y resolución)	Breve descripción del modelo
	Algunos estudios en el Mediterráneo.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Resolución vertical: Hasta 30 capas (50 hPa). 	reacciones químicas en diferentes fases. Los estudios se pueden desarrollar bajo diferentes escenarios (verano y primavera). El modelo puede predecir eventos climáticos.
ECHMERIT	Estudios de modelación en Europa y en el Mediterráneo	<ul style="list-style-type: none"> ○ Inventario: AMAP-UNEP/En línea ECHAM 5 ○ Escala: Global. ○ Resolución horizontal: 2.8° x 2.8°. ○ Resolución vertical: 19 niveles, Parte superior 10 hPa. 	Es un modelo global Euleriano con módulos de química atmosférica y meteorología. El modelo tiene su fundamento en el modelo de circulación global ECHAM5. Permite un acople para efectuar interpolación temporal y espacial, con mayor aproximación a la interacción entre los fenómenos químicos y meteorológicos.
MSCE-HM	Dispersión de mercurio en el hemisferio norte.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Inventario: En línea no especifica la fuente de datos. ○ Escala: Regional/Hemisférico. ○ Resolución horizontal: 50 km x 50 km. ○ Resolución vertical: 15 sigma-capas irregulares con un máximo a 100 hPa. 	Modelo Euleriano tridimensional que considera las emisiones de metales pesados de fuentes antropogénicas y naturales, en fase gaseosa, fase acuosa y deposición a la superficie.
GLEMOS		<ul style="list-style-type: none"> ○ Inventario: AMAP-UNEP/Fuera de línea WRF 3.7.2/ECMWF. ○ Escala: Global ○ Resolución horizontal: 1° x 1°. ○ Resolución vertical: 20 niveles, parte superior 10 hPa. 	Es un modelo Euleriano muy similar al antiguo MSCE-HM-Hem. El modelo simula el transporte atmosférico,

Modelo	Estudios	Inventario de fuentes de emisiones/Datos meteorológicos (Escala y resolución)	Breve descripción del modelo
			transformaciones químicas de tres especies /GEM, GOM y PBM). El transporte de las sustancias traza se simula con el uso de información meteorológica.

Fuente. Elaboración propia.

Anexo B. Hojas de cálculo modelo HERMES (Lake).

Lake Name: <input type="text"/> Latitude: <input type="text"/> Longitude: <input type="text"/>																
WATER INFLOW RATE -> NEED TOTAL OF ALL SOURCES, OTHERWISE USE ESTIMATION METHOD MUST HAVE INPUT FOR BASIC (B) MODEL - COMPLETE (A) OR EXTRA (C) ARE OPTIONAL (A) COMPLETE MODEL - FOR USERS WHO WANT TO MAKE USE OF MORE EXTENSIVE DATA SETS (B) BASIC MODEL - MINIMUM AMOUNT OF DATA REQUIRED TO APPLY MODEL TO NEW LAKE (C) EXTRA - DOUBLE-CHECK OF MODEL OUTPUT WITH EXPERIMENTAL EQUATIONS AND MeHg : TOTAL Hg RATIO ESTIMATION METHODS IN ORDER TO USE OUTPUT FOR FOODWEB MODELS																
(A) COMPLETE MODEL (for extensive datasets) 1. SET ALL BASIC DATA REQUIREMENTS TO "none". 2. PROCEED TO ENVIRONMENT (INPUT) WORKSHEET AND FILL IN VALUES HIGHLIGHTED IN PURPLE																
(B) BASIC MODEL (for limited datasets) Input (no estimation methods available): Concentration of Hg in air (ng/m ³): <input type="text"/> Measured Default 1.52 Precipitation rate (m/yr): <input type="text"/> 0.906 Lake temperature (°C): <input type="text"/> 9.42 Surface area (m ²): <input type="text"/> 713800 Mean depth (m): <input type="text"/> 13.3 Input (estimation methods available): Emission to water (anthropogenic) (kg/yr): <input type="text"/> none 0 Emission from underlying sediments (kg/yr): <input type="text"/> none 0 Water volume (m ³): <input type="text"/> 9.50E+06 Water inflow rate (m ³ /h): <input type="text"/> 310 Concentration of total Hg in inflow water (ng/L): <input type="text"/> 4.72 Suspended particulated matter (SPM, mg/L): <input type="text"/> 0.463 Inflow water SPM (mg/L): <input type="text"/> 0.463 Settling rate of solids (g/m ² day): <input type="text"/> 0.304 Resuspension rate (% of settling rate): <input type="text"/> 80	ESTIMATION METHODS (MODEL INPUT VARIABLES) Emission to water (anthropogenic) (kg/yr) = leave at 0 kg/yr unless an industry is dumping Hg directly into lake Emission from underlying sediments (kg/yr) = leave at 0 kg/yr unless Hg is being remobilized in sediments Water volume (m ³) = Surface area (m ²) * 1E6 * Mean depth (m) = <input type="text"/> 0 Residence time (yr) = <input type="text"/> #DIV/0! Water inflow rate (m ³ /h) = Water volume (m ³) / Residence time (h) = <input type="text"/> #DIV/0! Watershed area (km ²) = <input type="text"/> none Concentration of total Hg in inflow water (ng/L) = $e^{(2.02 - 0.063 * \ln(\text{Watershed area (km}^2) * 100))}$ = <input type="text"/> (1) Total phosphorus (ug/L) = <input type="text"/> OR Secchi depth (m) = <input type="text"/> Suspended particulate matter (SPM, mg/L) = $10E(1.56 * \text{Log}(\text{Total phosphorus (ug/L)}) - 1.69)$ = <input type="text"/> #NUM! (2) = $10E(-1.123 * \text{Log}(\text{Secchi depth (m)}) + 0.993)$ = <input type="text"/> #NUM! (3) NOTE: select one method to estimate SPM (not both) - can use this value for BASIC lake and / or inflow water SPM (mg/L) data requirement Settling rate of solids (g/m ² day) = $1.04 - (0.07 * \text{Mean depth(m)})$ (max depth = 13 m) = <input type="text"/> 1.04 (4) Resuspension rate (% of settling rate) = reduced by 70 mg/m ² day per m as depth increases = <input type="text"/> 153.0 (5) NOTE: estimate for small lakes (surface area ~ 1 to 10 km ²) with a mean depth > 8.5m. Default assumes resuspension is 80% of deposition (settling rate).															
(C) EXTRA DOUBLE-CHECK OF MODEL OUTPUT WITH EXPERIMENTAL EQUATIONS NOTE: Compare these sediment and water total Hg estimates with model output ONLY if lake meets criterion.																
Total Hg Sediment solid (ng/g): <input type="text"/> 29.49 (6) Bulk water (ng/L): <input type="text"/> 1.92 (7)	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Measured</th> <th>Criterion</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Sediment %TOC</td> <td><input type="text"/> 3</td> <td>(TOC < 20%)</td> </tr> <tr> <td>Water DOC (mg/L)</td> <td><input type="text"/> 4</td> <td>(DOC < 20mg/L)</td> </tr> </tbody> </table>		Measured	Criterion	Sediment %TOC	<input type="text"/> 3	(TOC < 20%)	Water DOC (mg/L)	<input type="text"/> 4	(DOC < 20mg/L)						
	Measured	Criterion														
Sediment %TOC	<input type="text"/> 3	(TOC < 20%)														
Water DOC (mg/L)	<input type="text"/> 4	(DOC < 20mg/L)														
ADJUST MODEL MeHg : TOTAL Hg RATIOS NOTE: Important to adjust MeHg : total Hg ratio if output will be foodweb model input.	ESTIMATION METHODS (MeHg : TOTAL Hg RATIO) <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Measured</th> <th>Estimate</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Water DOC (mg/L)</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>= <input type="text"/> (8)</td> </tr> <tr> <td>Sediment % TOC</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>= <input type="text"/> (9)</td> </tr> <tr> <td>AND Redox (mV)</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>= <input type="text"/></td> </tr> <tr> <td>Water inflow % Wetland in watershed</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>= <input type="text"/> (10)</td> </tr> </tbody> </table>		Measured	Estimate	Water DOC (mg/L)	<input type="text"/> none	= <input type="text"/> (8)	Sediment % TOC	<input type="text"/> none	= <input type="text"/> (9)	AND Redox (mV)	<input type="text"/> none	= <input type="text"/>	Water inflow % Wetland in watershed	<input type="text"/> none	= <input type="text"/> (10)
	Measured	Estimate														
Water DOC (mg/L)	<input type="text"/> none	= <input type="text"/> (8)														
Sediment % TOC	<input type="text"/> none	= <input type="text"/> (9)														
AND Redox (mV)	<input type="text"/> none	= <input type="text"/>														
Water inflow % Wetland in watershed	<input type="text"/> none	= <input type="text"/> (10)														
Sediment MeHg : total Hg ratios obtained from literature: (11) River = 0.044±0.004 Reservoir = 0.029±0.004 Lake = 0.018±0.003 Water MeHg : total Hg ratios obtained from literature: (12) Rivers = 0.04 - 0.06 Lakes = 0.003 - 0.10 Water inflow (wetlands) = 0.15 - 0.20	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Measured</th> <th>Default</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Water:</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>0.030</td> </tr> <tr> <td>Sediment:</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>0.004</td> </tr> <tr> <td>Air:</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>0.005</td> </tr> <tr> <td>Water inflow:</td> <td><input type="text"/> none</td> <td>0.088</td> </tr> </tbody> </table>		Measured	Default	Water:	<input type="text"/> none	0.030	Sediment:	<input type="text"/> none	0.004	Air:	<input type="text"/> none	0.005	Water inflow:	<input type="text"/> none	0.088
	Measured	Default														
Water:	<input type="text"/> none	0.030														
Sediment:	<input type="text"/> none	0.004														
Air:	<input type="text"/> none	0.005														
Water inflow:	<input type="text"/> none	0.088														

Fuente. Interfaz usuario modelo HERMES.

Anexo B. Hojas de cálculo modelo HERMES (*Environment*).

Chemical Properties of Mercury Species		NOTE: Only alter purple cells (where needed) when applying to new lake.		
		NOTE: Yellow cells change in response to 'BASIC MODEL' on 'Lake' worksheet.		
Temperature of lake (°C)	9.42	0		
Temperature of lake (K)	273			
	Elemental Hg ⁰	Residual THg-MeHg-Hg ⁰	Organic MeHg	
Molecular weight (g/mol)	200.59	271.5	215.73	
Log Kow	0.623	-0.301	2.255	(12)
Melting point (°C)	-38.87	277	167	
Water solubility (mg/L)	0.02338	66194.7	10547	(13)
Water solubility (mol/m ³)	1.17E-04	2.44E+02	4.89E+01	
Kow	4.20E+00	5.00E-01	1.80E+02	
Melting point (K)	2.34E+02	5.50E+02	4.40E+02	
Vapour pressure (Pa)	0.02477	7.73E-03	1.51E+00	(14)
Subcooled liquid vapor pressure (Pa)	2.48E-02	7.59E+00	9.64E+01	
Fugacity ratio	1.00E+00	1.02E-03	1.57E-02	
Henry's Law constant (Pa m ³ /mol)	2.13E+02	3.17E-05	3.10E-02	
Overall MTC (water side)	1.81E-02	2.80E-08	2.73E-05	
Chemical Inputs of Mercury (total)		Unit conversion		
Emission to water (kg/yr)	0	0	0	mol/h
Emission from underlying sediments (kg/yr)	0	0	0	mol/h
Inflow water concentration (ng/L)	4.72	0	0	mol/m ³
Inflow water rate (m ³ /h)	310	0	0	
Concentration of chemical in air (ng/m ³)	1.52	0	0	mol/m ³
Outflow water rate (m ³ /h)	0			
Particle Inflow rate (m ³ /h)	0.00E+00			
Particle Outflow rate (m ³ /h)	0.00E+00			
Lake Physical Properties		Unit conversion		For larger windy lake replace volatilization M
Water surface area (m ²)	713800	0		Volatilization (air side) 2 9
Water volume (m ³)	9.50E+06	0		Volatilization (water side) 0.02 0.09
Mean water depth (m)	13.32	0		Sediment-water diffusion 0.0002
Sediment active layer depth (m)	0.05			
Precipitation rate (m/yr)	0.906	0	0	Scavenging ratio (air per rain) 200000
Settling rate of solids (g/m ² day)	0.304	0	0.0000000	m ³ /h
Resuspension rate of solids (g/m ² day)	0.243	0.000	0.0000000	m ³ /h
Burial rate of solids (g/m ² day) *	0.061	0.000	0.0000000	m ³ /h
Total suspended solids in water (mg/L)	50	0		Sediment surface area (m ²) 0
Total suspended solids in inflow water (mg/L)	0.463	0		Sediment active volume (m ³) 0
Concentration of particles in air (ug/m ³)	40			Volume of sediment pore water (m ³) 0
Aerosol dry deposition velocity (m/h)	10.8			Volume of sediment solids (m ³) 0
Volume fraction particles in surface sediment	0.09			
Density of water particles (kg/m ³)	2400			Volume fraction
Density of sediment particles (kg/m ³)	2400			Water particles 0
Density of air particles (kg/m ³)	1500			Inflow water particles 0
Fraction OC in water column particles	0.47 ⁽¹⁵⁾			Atmosphere particles 2.67E-11
Fraction OC in sediment solids (SS)	0.32			
Fraction OC in resuspended SS	0.32			Aerosol deposition rates (m³/h)
Fraction OC in inflow suspended SS	0.47			Wet particle 0
				Dry particle 0
				Total aerosol 0

* Burial rate (g/m² day) = Settling rate of solids (g/m² day) - Resuspension rate (g/m² day)

Fuente. Interfaz usuario modelo HERMES.

Anexo C. Variables de entrada al modelo HERMES.

Variable de entrada al modelo HERMES	Unidades	2006	2011	Método de medición	Fuente de información
Concentración de mercurio en aire	[ng/m ³]	1x10 ³	1x10 ³	Se toma valor el valor de referencia, máximo límite permisible para mercurio del Artículo 5 en la Resolución 610 de 2010	(Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010).
Precipitación promedio en la zona	[m/año]	2.26	2.26	No se especifica método de medición.	(CVS & Universidad de Antioquia, 2007)
Temperatura de la columna de agua	[°C]	29.0	29.0	Medición de temperatura para diferentes profundidades de la columna de agua. Promedio de las estaciones de la ciénaga de Ayapel. No se evidenció estratificación térmica.	(GAIA-CORANTIOQUIA, 2008)
Área Superficial	[km ²]	164	200	Datos de la estación Beirut del IDEAM para un periodo comprendido entre 1985 y 2013.	(Serna López, 2016)
Profundidad promedio	[m]	2.7	4.0		
Volumen de agua	[Mm ³]	545	695		
Flujo de entrada a la ciénaga	[m ³ /h]	2.78x10 ⁵	7.52x10 ⁵	Campañas de aforo en septiembre de 2006.	(CVS y Universidad de Antioquia, 2007)

Variable de entrada al modelo HERMES	Unidades	2006	2011	Método de medición	Fuente de información
				Datos de caudales observados en caños (valores atípicos para el año 2011).	(Serna López, 2016)
Concentración de mercurio en los caños afluentes a la ciénaga	[ng/L]	596	596	Medición de mercurio total en la columna de agua con espectrofotometría de absorción atómica por vapor frío. Balance másico para las entradas como punto de mezcla.	(GAIA-Universidad de Antioquia, 2008)
Sólidos suspendidos en el flujo de entrada (total)	[mg/L]	70	70	Ecuación.	(Ethier, et al., 2010)
Sólidos suspendidos en la Ciénaga	[mg/L]	54.0	83.0	Se realiza un cálculo a partir de la ecuación que involucra la transparencia (medición con la profundidad de Secchi).	(Ethier, et al., 2010)
Velocidad de deposición de sólidos	[g/m ² día]	3.67	4.97	Ecuación.	(Ethier, et al., 2010)
Porcentaje del flujo de resuspensión	[%]	80	80	Para lagos poco profundos se recomienda un valor del 80 %.	(Aproximado)
Profundidad de Secchi (Transparencia del agua)	m	0.24	0.10	Ecuación.	(Jaramillo Londoño, 2012)

Fuente. Elaboración propia.

Anexo D. Resultados análisis de sensibilidad modelo HERMES con modificación de los valores Z.

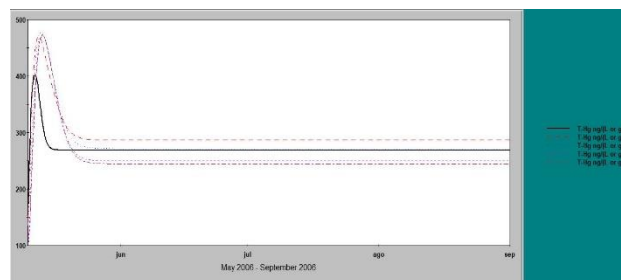
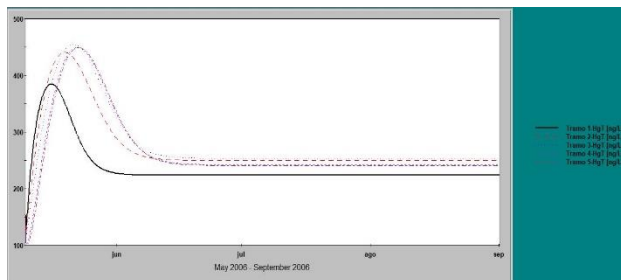
Grado de modificación del Factor Z	Mercurio total en la columna de agua [ng/L]	Mercurio total en sedimentos [ng/g]
ZW/4	576.66	170.24
ZW/2	570.79	164.39
ZW	580.05	159.85
2ZW	623.46	158.82
4ZW	734.90	162.76
ZA/4	760.51	209.58
ZA/2	640.21	176.43
ZA	580.05	159.85
2ZA	549.98	151.56
4ZA	534.94	147.42
ZP/4	176.69	43.43
ZP/2	292.95	77.36
ZP	580.05	159.85
2ZP	1040.07	294.05
4ZP	2087.01	599.18
ZPi/4	1766.45	486.8
ZPi/2	978.69	269.71
Zpi	580.05	159.85
2ZPi	294.01	81.03
4ZPi	166.34	45.84
ZS/4	168.03	11.84
ZS/2	167.45	23.42
ZS	580.05	159.85
2ZS	164.25	87.95
4ZS	160.53	162.66
ZR/4	161.25	148.35
ZR/2	164.39	84.99
ZR	580.05	159.85
2ZR	167.43	23.86

Grado de modificación del Factor Z	Mercurio total en la columna de agua [ng/L]	Mercurio total en sedimentos [ng/g]
4ZR	168.01	12.18

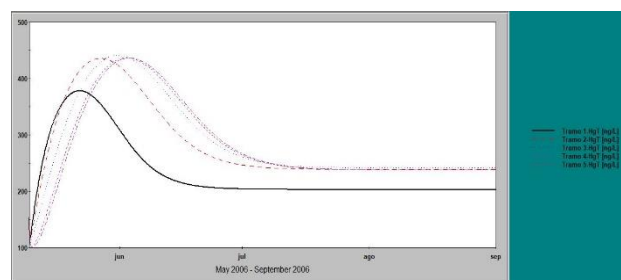
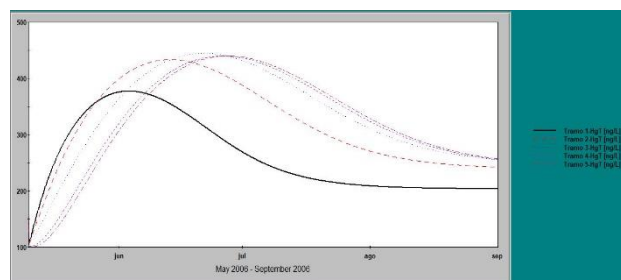
Fuente. Elaboración propia.

Anexo E. Otros resultados obtenidos con el WASP 7.0.

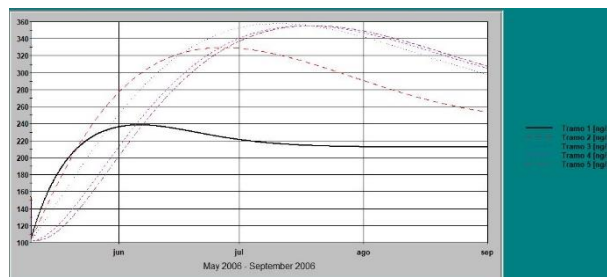
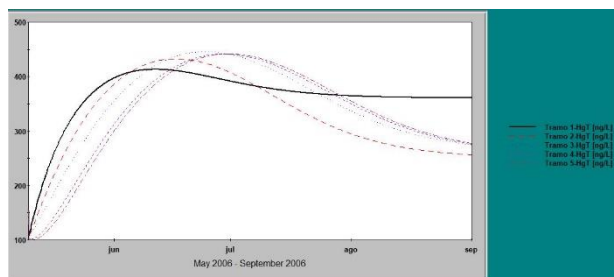
E- 1. Alteración en las concentraciones de salida de mercurio total con modificaciones en el tamaño de los tramos de la ciénaga de Ayapel.



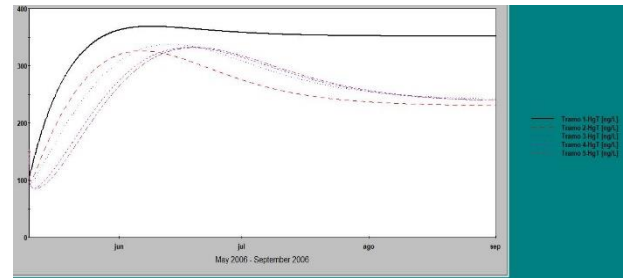
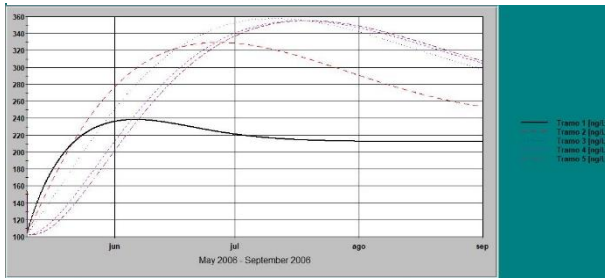
E- 2. Alteración en las concentraciones de salida de mercurio total con modificaciones en la profundidad de los tramos de la ciénaga de Ayapel.



E- 3. Alteración en las concentraciones de salida de mercurio total con modificaciones en la concentración de carbono orgánico disuelto para los tramos de la ciénaga de Ayapel.



E- 4. Alteración en las concentraciones de salida de mercurio total con modificaciones en el coeficiente de oxidación de los tramos de la ciénaga de Ayapel.



Bibliografía

- Aguilera Diaz, M. (2004). *La Mojana: riqueza natural y potencial económico*. Cartagena de Indias: Banco de la República.
- Ambrose Jr, R., y Wool, T. (8 de Junio de 2018). *WASP8 Stream Transport – Model Theory and User’s Guide*. Obtenido de US EPA WASP: <http://epawasp.twool.com/resources/Stream-Transport-User-Guide.pdf>
- Ambrose, R. B., y Wool, T. A. (2009). *WASP7 Stream Transport – Model Theory and User’s Guide*. Athens, GA: EPA.
- Bieser, J., Slemr, F., Ambrose, J., et al. (2016). Multi-model study of mercury dispersion in the atmosphere: vertical and interhemispheric distribution of mercury species. *Atmospheric chemistry and physics*, 6925-6955.
- Castillo Rodríguez, F., Roldán Ruiz, M. D., et al. (2005). *Biotecnología ambiental*. Madrid: Tebar.
- Che-Jen, L., Pruek, P., et al. (2006). Scientific uncertainties in atmospheric mercury models I: Model science evaluation. *Atmospheric Environment*, 2911-2928.
- Chen, L., Li, Y., Liu, C., et al. (2018). Wet deposition of mercury in Qingdao, a coastal urban city in China: Concentrations, fluxes, and influencing factors. *Atmospheric Environment*, 204-213.
- Cunha Oliveira , F. C. (S.F). *Unidad 4: Aplicación de Modelos Hidrodinámicos, de Calidad del Agua y Ecológicos*. Obtenido de Capacitacao: https://capacitacao.ead.unesp.br/dspace/bitstream/ana/71/8/Unidade_4.pdf
- Cunha Oliveira, F., Henn , C., et al. (S.F). *Aplicación de Modelos Hidrodinámicos, de Calidad del Agua y Ecológicos*. Itaiu Binacional-Agencia Nacional de Aguas-ANA.
- CVS, & Universidad de Antioquia. (2007). *Plan de Manejo Ambiental del Complejo de Humedales de Ayapel*. Medellín.
- Diaz Arriaga, F. (2014). Mercurio en la minería del oro: impacto en las fuentes hídricas destinadas para consumo humano. *Revista de salud pública*, 947-957.

-
- DNP. (2012). *Estudios, análisis y recomendaciones para el ordenamiento ambiental y desarrollo territorial de la Mojana*. Bogotá.
- EPA. (1997). *Mercury study report to congress*. Cincinnati.
- Ethier, A., Atkinson, J., et al. (2011). Estimating mercury concentrations and fluxes in the water column and sediment of Lake Ontario with HERMES model. *Environmental Pollution*, 335-342.
- Ethier, A., Atkinson, J., et al. (2011). Estimating mercury concentrations and fluxes in the water column and sediment of Lake Ontario with HERMES model. *Environmental Pollution*, 335-342.
- Ethier, A., Lean, D., et al. (2010). Predicting Mercury Concentrations and Fluxes in the Water Column and Sediments of Lakes with a Limited Dataset. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1457-1465.
- Ethier, A., Mackay, D., Toose-Reid, et al. (2008). The development and application of a mass balance model for mercury (total, elemental and methyl) using data from a remote lake (Big Dam West, Nova Scotia, Canada) and the multi-species multiplier method. *Applied Geochemistry*, 467-481.
- European Commission DG Environment. (2001). *Ambient Air Pollution by Mercury*. Belgium: European Communities.
- GAIA-CORANTIOQUIA. (2008). *Niveles de Mercurio en Sedimento, Agua y Tejido Vivo "Buchón, Arroz, Pecs, Cabello" En los Humedales de la Mojana Sucreña*. 2008: Universidad de Antioquia.
- GAIA-Universidad de Antioquia. (2008). *Informe de Resultados*. Medellín.
- Gallo Sánchez, L., Aguirre Ramírez, N., Palacio Baena, J. A., et al. (2009). Zooplankton (Rotifera y Microcrustacea) y su Relación con los Cambios del Nivel del Agua en la Ciénaga de Ayapel, Córdoba, Colombia. *Caldasía, volumen 31*, 1-12.
- Gencarelli, C. N., De Simone, F., Hedgecock, L. M., et al. (2013). Development and application of a regional-scale atmospheric mercury model based on WRF/Chem. *Environment Science Pollutant Research*, 1-15.

-
- González, E., Marrugo, J., Martínez, V. (2015). *El problema de la contaminación por mercurio*. Bogotá: RedNano.
- Gracia, L., Marrugo, J., Alvis, E. (2009). Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba-Colombia. *Salud pública*, 28:118-124.
- Grant, S. L., Kim, M., Lin, P., et al. (2014). A simulation study of atmospheric mercury and its deposition in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, 164-172.
- Hintelmann, H., Harris, R., et al. (2002). Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environmental Science & Technology*, 36:5034-40.
- Hsu Kim, H., Kucharzyk, K. H., Zhang, T., et al. (2013). Mechanisms Regulating Mercury Bioavailability for Methylating Microorganisms in the Aquatic Environment: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 1-16.
- IDEAM. (2014). *Estudio Nacional del Agua*. Bogotá D.C.
- IDEAM. (2014). *Estudio Nacional del Agua*. IDEAM.
- Jaffe, D., Prestbo, E., et al. (2005). Export of atmospheric mercury from Asia. *Atmospheric Environmental*, 39:3029-38.
- Jaramillo Londoño, J. C. (2012). Cambios espacio-temporales del plancton en la Ciénaga de Ayapel (Córdoba-Colombia) durante la época de menor nivel del agua. *Limnología Universidad Nacional de Colombia*, 213-226.
- Knightes, C. (2010). *Modeling Hg in streams using the WASP modeling framework*. Troy, NY: EPA.
- Lin, C.-J., y Pehkonen, S. (1999). The chemistry of atmospheric mercury. *Atmospheric Environmental*, 33:2067-79.
- Lin, C.-J., y Pongprueska, P. (2006). Scientific uncertainties in atmospheric mercury models I: Model science evaluation. *Atmospheric environment*, 2911-2928.
- Lin, Y., Larsen, T., Vogt, R., et al. (2011). Modelling transport and transformation of mercury fractions in heavily contaminated mountain streams by coupling a GIS-based hydrological model with a mercury chemistry model. *Science of the total Environment*, 4596-4605.

-
- Lindberg, S., Meyers, T., et al. (1992). Atmosphere-Surface Exchange of Mercury in a Forest'. *Journal of Geophysical Research*, 2519-2528.
- Luo, H.-W., Yin, X., et al. (2017). Photochemical reactions between mercury (Hg) and dissolved organic matter decrease Hg bioavailability and methylation. *Environmental Pollution*, 1359-1365.
- Macleod, M., Fraser, A., Mackay, D. (2002). Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation model. *Environmental Toxicology*, 700-709.
- Macleod, M., Mckone, T., Mackay, D. (2005). Mass Balance for Mercury in the San Francisco Bay Area. *Science Technology*, 6721-6729.
- Mancera, N y Alvarez, R. (2006). Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta biológica Colombiana*, 20:3-23.
- Marrugo Negrete, J. L. (2011). *Evaluación de la contaminación por metales pesados en la Ciénaga la Soledad y Bahía de Cispatá, cuenca del bajo Sinú, departamento de Córdoba*. Montería.
- Marrugo Negrete, J., Benítez, L. N., Olivero Verbel, J., et al. (2010). Spatial and seasonal mercury distribution in the Ayapel Marsh, Mojana region Colombia. *Environmental Health Research*, 451-459.
- Marrugo Negrete, J., Urango Cardenas, I. D., Burgos, S. M., et al. (2014). Atmospheric deposition of heavy metals in the mining area of the San Jorge river basin, Colombia. *Air Quality, Athmosphere & Health*.
- Marrugo-Negrete, J., Henández, J. P. (2015). Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. *Chemosphere*, 44-51.
- Melaku Canu, D., Rosati, G., Solidoro, C., et al. (2015). A comprehensive assessment of the mercury budget in the Marano-Grado Lagoon (Adriatic Sea) using a combined observational modeling approach. *Marine Chemistry*, 742-752.
- Mercury Watch. (07 de Marzo de 2016). *Mercury Hg watch*. Obtenido de <http://www.mercurywatch.org/Default.aspx?PaneName=DATABASE>

-
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2010). *Resolución Número 610*. Bogotá.
- NCAR-UCAR. (S.F). *National Center for Atmospheric Research*. Obtenido de <https://www2.acom.ucar.edu/wrf-chem>
- New Jersey Department of Environmental Protection and Energy Division of Science and Research. (1994). *Preliminary Assessment of Total Mercury Concentrations in Fishes from Rivers, Lakes and Reservoirs of New Jersey*. New Jersey.
- Noelle, S. (2009). *Global Biogeochemical cycling of mercury: A review*. Cambridge-Massachussets.
- Nordberg, G., Fowler, B., et al. (2007). *Handbook on the toxicology of metals*. California: Elsevier.
- PAK, K. R., y BARTHA, R. (1998). Mercury Methylation and Demethylation in Anoxic Lake Sediments and by Strictly Anaerobic Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 1013-1017.
- Quintero Nuñez, M. (2006). *Contaminación y Medio Ambiente en Baja California*. México: Porrúa.
- Ramlal, P., et al. (1985). The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in sediments. *Aquatic Science*, 685-692.
- Rice, G., y Ambrose, R. (1997). *Mercury Study Report to Congress*. Cincinnati, OH: EPA.
- Rice, G., Bullock, O. R., Ambrose, R. B., et al. (1997). *Mercury Study Report to Congress Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment*. Cincinnati: EPA.
- Seinfeld, J. H., y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics-From Air Pollution to Climate Change*. New Jersey: John Wiley.
- Serna López, J. P. (2016). *Modelación del Comportamiento Hidrosocial de la Ciénaga de Ayapel (Córdoba) bajo diferentes escenarios de Cambio Climático*. Medellín: Tesis de maestría Universidad de Antioquia.
- Shanique, L. G., Myoungwoo, K., et al. (2014). A simulation study of atmospheric mercury and its deposition in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, 164-172.

-
- Steffan, E. B., et al. (1988). Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Appl. Environ. Microbiol.*, 685-692.
- Steffen, A., Schroeder, W., et al. (2002). Atmospheric mercury concentrations measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian during alert 2000. *Atmospheric environment*, 36:2653-61.
- Stephen, S., Spencer, S. (1981). *Química ambiental, contaminación del aire y del agua*. Barcelona: Blume.
- Thomann, R. V. (1972). *Systems Analysis and Water Quality Management*. New York: 1972.
- Toose, L. K., y Mackay, D. (2004). Adaptation of Fugacity Models To Treat Speciating Chemicals with Constant Species Concentration Ratios. *Environmental Science Technology*, 4619-4626.
- Torbjörn, F., y Arne, J. (1972). Some aspects of the quantitative ecology of mercury. *Water Research Pergamon*, 9:1193-1202.
- UNEP/AMAP. (2013). *Technical Background Report for the Global Mercury Assessment*. Châtelaine.
- Universidad Politécnica de Cataluña. (S.F). *Estudio sobre la capacidad de resuspensión de las corrientes de densidad. Aplicación al caso del embalse de Flix. Parte 4. Mercurio. Elemento y Procesos Asociados*. Obtenido de Upcommons: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/5953/07.pdf?sequence=8&isAllowed=y>
- Zapata, J. F. (2005). *Dinámica Hidrológica en la Ciénaga de Ayapel-Modelación del balance Hídrico y Simulación Hidrodinámica*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.