

Niveles de metales en el río Ranchería

Carlos Doria Argumedo

Jaiker Gómez Sierra



UNIVERSIDAD | SHIKII EKIRAJIA
DE LA GUAJIRA | PULEE WAJIRRA

NIVELES DE METALES PESADOS
EN EL RÍO RANCHERÍA

NIVELES DE METALES PESADOS EN EL RÍO RANCHERÍA

Carlos Doria Argumedo
Jaiker Gómez Sierra



UNIVERSIDAD | SHIKII EKIRAJIA
DE LA GUAJIRA | PULEE WAJIIRA

Metales pesados en el río Ranchería

© Carlos Doria Argumedo
Jaiker Gómez Sierra

© Universidad de La Guajira
Primera edición, 2019

ISBN: 978-958-5534-24-7

Carlos Arturo Robles Julio
Rector

Hilda María Choles Almazo
Vicerrectora Académica

Víctor Pinedo Guerra
Vicerrector de Investigación y Extensión

Sulmira Patricia Medina
Directora Centro de Investigaciones

Portada:
Luz Mery Avendaño

Impresión:
Editorial Gente Nueva

Depósito legal
Impreso en Colombia
Printed in Colombia

Contenido

Capítulo I

Metales pesados en ambientes acuáticos

1.1. Biodisponibilidad de metales pesados en ambientes acuáticos	13
1.2. Importancia del análisis de los metales pesados en sistemas acuáticos	16
1.3. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados	17
1.4. Toxicidad y bioacumulación de metales pesados en los sistemas acuáticos	18
1.5. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos	21
1.6. Metales pesados	26
1.7. Técnicas analíticas para la determinación de metales en muestras ambientales y biológicas	32

Capítulo II

Monitoreo del río Ranchería y determinación de metales pesados

2.1 Cuenca del río Ranchería	35
2.2 Sitios de muestreo	36
2.3. Tratamiento de muestras	39
2.4. Análisis de las muestras	41
2.5. Índices de calidad	42

Capítulo III

Calidad fisicoquímica del agua y sedimento del río Ranchería

3.1. Parámetros fisicoquímicos	47
3.2. Nutrientes	56

Capítulo IV

Metales pesados en agua, sedimentos y peces

4.1. Metales pesados en agua y sedimento	65
4.2. Variación espacial de las concentraciones de metales pesados en el sedimento del río Ranchería	68

4.3. Variación temporal de las concentraciones de metales pesados en el sedimento del río Ranchería	80
4.4 Análisis de correlación entre las concentraciones de metales pesados en sedimentos y parámetros fisicoquímicos	82
4.5 Metales pesados en peces	84
4.6 Cálculo de indicadores de contaminación	87
Referencias bibliográficas	93

Lista de tablas

Tabla 1.	Variables físicas y químicas importantes en la biodisponibilidad ecotoxicológica de una sustancia en los ambientes acuáticos	14
Tabla 2.	Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (%g/g).....	22
Tabla 3.	Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados	23
Tabla 4.	Concentración de algunos metales en aguas residuales de industrias no metálicas.....	24
Tabla 5.	Proporciones de metales pesados en algunos pesticidas de mayor uso en la agricultura.....	25
Tabla 6.	Concentración de metales pesados (%g/g) en desechos de animales.....	25
Tabla 7.	Estaciones de monitoreo en el río Ranchería.....	36
Tabla 8.	Métodos y referencias de los análisis físico-químicos en las muestras de agua, sedimento y peces.....	41
Tabla 9.	Condiciones de operación para el análisis de metales.....	42
Tabla 10.	Valores B_n según mediciones de sitio de referencia (E1).....	44
Tabla 11.	Clasificación del Índice de Geoacumulación (I_{geo})	44
Tabla 12.	Valores de los parámetros físicos y químicos del agua del río Ranchería en La Guajira Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3)	49
Tabla 13.	Valores de parámetros físicos y químicos de sedimento del río Ranchería en La Guajira. Promedio \pm desviación estándar (n=3).....	50
Tabla 14.	Valores de nutrientes en el agua del río Ranchería en La Guajira. Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3)	57
Tabla 15.	Valores de nutrientes en sedimento del río Ranchería en La Guajira. Promedio \pm desviación estándar (n= 3).	58
Tabla 16.	Matriz de correlación entre las variables físicas y químicas del agua del río Ranchería.....	62
Tabla 17.	Matriz de correlación entre las variables físicas y químicas del sedimento del río Ranchería	63

Tabla 18. Niveles de metales pesados en el agua del río Ranchería en La Guajira. Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3) .	66
Tabla 19. Niveles de metales pesados en el sedimento del río Ranchería en La Guajira. Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3)	67
Tabla 20. Correlación entre los metales pesados del sedimento del río Ranchería.....	78
Tabla 21. Matriz de correlaciones entre metales pesados y parámetros fisicoquímicos de los sedimentos del río Ranchería	83
Tabla 22. Niveles de metales pesados en la especie <i>ariopsis felis</i> (bagre) del río Ranchería en mg/kg	84
Tabla 23. Niveles de metales pesados en la especie <i>diplodus annularis</i> (mojarra) del río Ranchería en mg/Kg	84
Tabla 24. Contenido de metales pesados (cadmio (Cd), plomo (Pb), zinc (Zn), mercurio (Hg)), registrados en peces dulceacuícolas de Colombia y otras regiones cercanas.....	85
Tabla 25. Factor de enriquecimiento para las especies metálicas obtenidas en sedimento del río Ranchería.....	88
Tabla 26. Índices de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento del río Ranchería	89
Tabla 27. Factores de bioacumulación de metales pesados en peces del río Ranchería	90

Lista de figuras

Figura 1. Cuenca del río Ranchería	35
Figura 2. Ubicación de estaciones de monitoreo sobre la cuenca del río Ranchería	38
Figura 3. Variación de la temperatura (°C) en los diferentes sitios de muestreo del río Ranchería. La Guajira. Colombia	48
Figura 4. Variación estacional de la temperatura (°C) del río Ranchería.	50
Figura 5. Variación de la concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en los sitios de muestreo del río Ranchería. La Guajira. Colombia.	51
Figura 6. Variación estacional de la concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en el río Ranchería. La Guajira. Colombia	51
Figura 7. Variación del pH del agua del río Ranchería en los sitios de muestreo	52
Figura 8. Variación del pH del sedimento del río Ranchería en los distintos sitios de muestreo.	53
Figura 9. Variación estacional de la conductividad eléctrica (µS/cm) en el agua del río Ranchería. La Guajira. Colombia.	53
Figura 10. Variación de la turbidez (UTN) del agua del río Ranchería en los distintos sitios de muestreo.....	54
Figura 11. Variación estacional de la turbidez (UTN) en el agua del río Ranchería. La Guajira. Colombia.	55
Figura 12. Variación de Sólidos Suspendidos Totales (mg/L) del agua del río Ranchería en distintos sitios de muestreo.....	56
Figura 13. Variación de las concentraciones de nutrientes en el agua de las estaciones de monitoreo del río Ranchería	59
Figura 14. Variación de las concentraciones de nutrientes en el sedimento de las estaciones de monitoreo del río Ranchería	60
Figura 15. Gráfico de rotación de variables físicas y químicas del agua del río Ranchería.....	61
Figura 16. Gráfico de rotación de variables físicas y químicas del sedimento del río Ranchería	62

Figura 17. Variación del hierro en el sedimento del río Ranchería	68
Figura 18. Variación del cobre en el sedimento del río Ranchería	69
Figura 19. Distribución del cobre a lo largo de la cuenca del río Ranchería	69
Figura 20. Variación del cadmio en el sedimento del río Ranchería	70
Figura 21. Distribución del cadmio a lo largo de la cuenca del río Ranchería	70
Figura 22. Variación del zinc en el sedimento del río Ranchería	71
Figura 23. Variación del zinc a lo largo de la cuenca del río Ranchería.....	71
Figura 24. Variación del plomo en el sedimento del río Ranchería.....	72
Figura 25. Variación del plomo a lo largo de la cuenca del río Ranchería	72
Figura 26. Variación del níquel en el sedimento del río Ranchería.....	73
Figura 27. Variación del manganeso en el sedimento del río Ranchería	73
Figura 28. Variación del mercurio en el sedimento del río Ranchería.....	74
Figura 29. Variación del mercurio a lo largo de la cuenca del río Ranchería .	74
Figura 30. Variación del cromo en el sedimento del río Ranchería.....	75
Figura 31. Gráfico de rotación de metales pesados del sedimento del río Ranchería	79
Figura 32. Dendograma a través de enlace de Ward y matriz de distancia euclídea para los metales	79
Figura 33. Variación de la concentración de metales pesados en sedimento del río Ranchería durante las épocas climáticas seca y lluviosa.....	81

Prólogo

El río Ranchería ha sido, por mucho tiempo, receptor directo o indirecto de los desechos líquidos y sólidos que el hombre ha generado debido a su actividad relacionada con la agricultura, la cría de animales y la minería. La contaminación de los ríos se produce, bien por la presencia de elementos y compuestos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Dentro de los contaminantes de los ríos, los metales es uno de los mayores problemas ambientales en la actualidad debido a su alto grado de persistencia en el medio y su tendencia a la bioacumulación en la cadena trófica, por lo que son considerados un riesgo importante para los seres vivos. Estos metales, entre los que se destacan el plomo, el cadmio, el mercurio y el cromo, son considerados extremadamente peligrosos para la vida dada su elevada toxicidad incluso a bajas concentraciones.

El presente libro describe la evaluación de las concentraciones de algunos metales en agua superficial, sedimentos superficiales y las especies de pez *ariopsis felis* (bagre) y *diplodus annularis* (mojarra) del río Ranchería en La Guajira, y el impacto contaminante en este ecosistema acuático debido a la introducción de metales pesados, como resultado de las actividades humanas y una línea base, para futuros seguimientos de la contaminación en este importante recurso hídrico.

Capítulo I

Metales pesados en ambientes acuáticos

1.1. Biodisponibilidad de metales pesados en ambientes acuáticos

Las sustancias químicas interactúan con los organismos vivos sólo si se encuentran biodisponibles en el ambiente. La importancia de considerar la biodisponibilidad para evaluar los impactos y los efectos ecotoxicológicos de compuestos de importancia ambiental y en particular de metales pesados, ha sido reconocida por un gran número de especialistas en el tema. El ingreso, acumulación y toxicidad de una molécula en un organismo depende de su biodisponibilidad y solamente son consideradas tóxicas las especies de las sustancias que entran en contacto e interactúan con los sistemas biológicos. La biodisponibilidad es una condición básica para que se presenten efectos ecotoxicológicos y está afectada fundamentalmente por la especiación y por los procesos de transporte y transformación de las sustancias en la fase ambiental.

Mientras que la biodisponibilidad ecotoxicológica es la facilidad de la toma del compuesto desde el ambiente y está estrechamente relacionada con su forma química en la fase ambiental, la biodisponibilidad toxicológica trata sobre los factores que afectan la interacción entre la sustancia y el receptor biológico en el interior de los organismos. Las adaptaciones bioquímicas y fisiológicas de los organismos buscan reducir la fracción toxicológicamente disponible de las sustancias, es decir, la concentración que interactúa con el órgano receptor. De acuerdo con Witters (1998), la biodisponibilidad de las sustancias químicas en los ambientes acuáticos está controlada básicamente por los mecanismos de especiación en la fase acuosa y de acomplejación en la fase sólida, asimismo, son importantes las características fisicoquímicas de las sustancias (solubilidad de lípidos en agua) y las condiciones físicas y químicas del ambiente. En la Tabla 1 se presenta la síntesis de algunas variables físicas y químicas que afectan la biodisponibilidad de las sustancias químicas en el agua.

Para la biodisponibilidad de metales pesados en ambientes limnéticos son importantes el pH, la dureza total, la alcalinidad, la concentración de ligandos orgánicos naturales, la concentración de superficies de adsorción (partículas) y las sustancias con características acomplejantes. Todos estos factores afectan también la especiación química de las sustancias, importante no sólo para su comportamiento en el ambiente, sino también para su biodisponibilidad ecotoxicológica y, con esto, para su bioacumulación y toxicidad.

Tabla 1. Variables físicas y químicas importantes en la biodisponibilidad ecotoxicológica de una sustancia en los ambientes acuáticos

Tipo	Variable
Físicas	Temperatura ambiente Solubilidad de la sustancia en agua y en lípidos Fase a la cual está asociada la sustancia
Químicas	pH Concentración de ligandos orgánicos e inorgánicos Dureza Contenido de materia orgánica

En los ambientes acuáticos los metales se encuentran en forma de iones libres, complejos inorgánicos solubles, complejos orgánicos solubles, y complejos no solubles y adsorbidos al material en suspensión o a los sedimentos. La fracción de cada forma depende de las características de la sustancia y de las condiciones fisicoquímicas del ambiente. La actividad biológica de los metales se relaciona con la concentración de las formas iónicas libres o con sus acuacomplejos, y no con la concentración total.

El pH puede afectar la interacción entre los organismos y los metales por medio de sus efectos sobre la especiación, la actividad biológica y sobre la capacidad de toma de las superficies biológicas. Algunos metales no cambian prácticamente su especie química con la variación del pH del agua entre el rango entre 7,0 y 4,0 unidades y permanecen en más del 99% como iones libres. Otros metales como el aluminio (III), el cobre (II), el manganeso (II) y el plomo (II) cambian su especie drásticamente y a valores de pH decrecientes; los complejos metálicos tienden a disociarse con el aumento de las concentraciones de las formas iónicas libres más tóxicas. Para el plomo la acidificación conduce, en primera instancia, al aumento de la biodisponibilidad y de la toxicidad como consecuencia del incremento de los iones de Pb^{2+} libres.

A bajos valores de pH, el cobre se encuentra como Cu^{2+} y forma un complejo altamente tóxico con el agua $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; no obstante, a valores muy bajos de pH, los protones compiten con los sitios de toma de la membrana y se reduce, con esto, la toxicidad. En forma similar, a un pH superior a 6 se forman hidróxidos de cobre y carbonatos (CuCO_3). Se ha encontrado que bajos valores de pH favorecen la movilidad y la presencia de altas concentraciones de mercurio, así como un proceso de metilación más eficiente en los ecosistemas acuáticos. A un potencial redox (Eh) superior a 7,5 voltios todo el mercurio se encuentra como Hg^{2+} , incluyendo las especies solubles (Hg_2Cl_2 y HgCl_2). El Hg^{2+} tiende a ser más soluble en el agua y es metilado más fácilmente por bacterias que el mercurio elemental (Hg_0). En el rango de pH entre 5 y 9 y con Eh menor de 0,5 voltios dominan las especies reducidas de mercurio elemental y el HgS , relativamente insoluble.

La biodisponibilidad de los compuestos químicos puede ser afectada en forma importante por el microambiente del órgano de toma. La capa de agua en contacto con la superficie de las branquias en los peces puede presentar características fisicoquímicas diferentes al entorno, debido a que el amoníaco (NH_3), el amonio (NH_4^+) y el dióxido de carbono (CO_2), son eliminados por medio de las branquias y afectan el pH del agua que fluye por medio de estas estructuras. Las superficies branquiales de invertebrados y peces tienen carga negativa y alta afinidad por cationes metálicos y protones. Esta condición puede ser importante para la toma de metales altamente dependientes del pH en su especiación.

A valores de pH decrecientes en el agua, se intensifica la competencia de los iones metálicos y de los ligandos de las superficies branquiales y por los sitios de toma. Con el incremento de las concentraciones de los protones libres, los iones metálicos son desplazados de las superficies branquiales. Sin embargo, el efecto de la competencia de los protones sobre los iones metálicos puede ser contrarrestado por el aumento de las concentraciones de los metales en el agua, mientras que la biodisponibilidad del hierro y el aluminio se incrementa a niveles de pH inferiores a 5,5; la toma y toxicidad del cobre y del cadmio se reducen a pH de 5,0.

El potencial redox tiene un efecto directo importante sobre la especiación de metales pesados y sobre los procesos de adsorción de estas sustancias. La reactividad, solubilidad y movilidad de algunas sustancias esen-

ciales para los sistemas biológicos carbono (C), nitrógeno (N), fósforo (P), hierro (Fe) y azufre (S)) son afectadas por las condiciones redox, debido a que las especies oxidadas y reducidas de un mismo compuesto pueden exhibir características completamente diferentes.

En ambientes oxidantes, el hierro y el manganeso se encuentran en formas insolubles y no biodisponibles (Fe^{3+} y Mn^{4+}) y generalmente se precipitan. Por su parte, las especies bivalentes frecuentes en condiciones reductoras (Fe^{+2} y Mn^{+2}) son solubles en agua y biodisponibles para microorganismos. Bajo condiciones reductoras, la capa coloidal se disuelve; el fósforo y la sílice se movilizan con la forma ferrosa y las concentraciones de estos elementos aumentan el hipolimnio. En los ambientes acuáticos donde se registran condiciones anaerobias severas y reductoras (potencial redox < 100mV), el sulfato es reducido a sulfuro y una fracción significativa de este se convierte en la forma ferrosa (FeS) insoluble en el agua.

1.2. Importancia del análisis de los metales pesados en sistemas acuáticos

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia de diferentes materiales y estructuras geológicas en el terreno son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ; mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

Los organismos requieren de una serie de metales para llevar a cabo sus procesos funcionales y metabólicos. Conforme este aspecto, los metales y sus especies iónicas se pueden clasificar de la siguiente forma: iones esenciales, dentro de los que encontramos sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn) y zinc (Zn), e iones tóxicos y sin ninguna actividad biológica asociada, como es el caso de plomo (Pb), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plata (Ag).

La evaluación mundial sobre los metales pesados, los cuales son de interés sanitario y ambiental, muestra que los niveles de éstos han aumentado considerablemente en el medio ambiente desde el inicio de la Era Indus-

trial. Actualmente, se encuentran en todo el planeta en diversas fuentes, matrices y en los alimentos, en niveles perjudiciales para los seres humanos y la vida silvestre. De forma indirecta, las liberaciones antropogénicas contribuyen con el aumento en los niveles de metales en el medio ambiente, por su producción a partir de otras especies químicas.

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en agua y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta presencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos lo incorporan a los tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental y si esta se halla reducida finamente, aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos.

1.3. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados

En la actualidad se estima en más de un millón las diferentes sustancias que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos. Muchas de ellas no son tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema o ser directamente nocivas para el hombre. Los cursos de las aguas han sido, desde tiempo inmemorial, los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio eran capaces de soportar las cargas contaminantes que se vertían a los ríos merced a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó notablemente la cuantía de los vertidos. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad autodepuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo. Estos riesgos se debían principalmente a que la carga orgánica transportada podría servir de vehículo para la aparición de enfermedades infecciosas y, por tanto, para propagación de epidemias.

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni

al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Contrario a muchos contaminantes orgánicos, los metales pesados generalmente no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales, debido a que no son biodegradables. Por el contrario, son muy contaminantes y sufren un ciclo global eco-biológico, donde las aguas naturales son el principal camino. Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo. Asimismo, los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones con sustancias minerales (sulfatos, carbonatos, etc) y, en mayor grado, con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc.; por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de los ríos, lagos y mares.

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociadas a sulfuros, tales como el arsénico (As), el cadmio (Cd), el cobre (Cu), el plomo (Pb) y el zinc (Zn), pueden atribuirse a la minería y son fuente del fuerte impacto en el medio ambiente. En cambio, otros metales no sulfurosos, como el cromo (Cr), el mercurio (Hg) y el níquel (Ni), posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales.

1.4. Toxicidad y bioacumulación de metales pesados en los sistemas acuáticos

Los metales, en cantidades mínimas o traza, pueden ejercer efectos positivos o negativos sobre los seres vivos. Algunos de ellos en determinadas concentraciones, siempre menores de 0,01% de la masa total del organismo, son elementos esenciales para la vida, y, así, el vanadio (V), el cromo (Cr), el molibdeno (Mo), el manganeso (Mn), el hierro (Fe), el cobalto (Co), el níquel (Ni), el cobre (Cu) y el zinc (Zn) lo son para el hombre. No obstante, pequeñas variaciones de sus concentraciones, tanto disminuciones como incrementos, pueden producir efectos nocivos, a veces graves, crónicos, e incluso letales, para los seres vivos. Iguales efectos nocivos pueden ser causados por otros metales trazas no esenciales que, de forma natural o como consecuencia de la actividad humana, se encuentran actualmente en el medio ambiente de forma asequible. El grado de toxicidad potencial

y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que, si bien están muy interrelacionados, se clasifican en abióticos y bióticos.

Factores abióticos:

Estos se dividen en dos subgrupos:

1. Factores inherentes al metal: entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

Según lo anterior los metales se clasifican en tres categorías:

- No críticos: sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), hierro (Fe), litio (Li), rubidio (Rb), estroncio (Sr), silicio (Si), manganeso (Mn) y aluminio (Al). Éste último es tóxico para la biota, tanto terrestre como acuática, cuando se moviliza en pH bajo.
- Tóxicos pero muy insolubles: (titánio) Ti, hafnio (Hf), circonio (Zr), wolframio (W), niobio (Nb), tántalo (Ta), renio (Re), galio (Ga), osmio (Os), rodio (Rh), iridio (Ir), rutenio (Ru) y bario (Ba).
- Muy tóxicos y relativamente disponibles: berilio (Be), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn), cromo (Cr), arsénico (As), selenio (Se), telurio (Te), plomo (Pb), plata (Ag), cadmio (Cd), platino (Pt), oro (Au), mercurio (Hg), talio (Tl), paladio (Pd), antimonio (Sb) y bismuto (Bi).

Otro factor a tener en cuenta es el estado molecular que presenta el metal. Al estar sometidos a diferentes condiciones ambientales, los metales pesados pueden presentar diversas configuraciones moleculares. Sus diferentes especies moleculares, o especies químicas, pueden suponer distintos grados de bioasimilación o toxicidad. También influye sobre la toxicidad del metal el tiempo de residencia en el sistema, que puede llegar a ser de muchos años, si las condiciones del medio acuático así lo permiten.

2. Factores fisicoquímicos ambientales: principalmente el pH, el potencial redox, la presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc.

El pH afecta la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados. Este factor juega, asimismo, un papel importante en la interacción de los metales pesados con parámetros como la dureza del agua (principalmente carbonatos) y con los compuestos orgánicos.

- El potencial redox de un ambiente dado influye sobre los fenómenos de especiación metálica. Los equilibrios redox están controlados por la actividad de electrones libres en el agua, que a su vez vienen definidos por el potencial redox (Eh) (mV). A altos valores de Eh se asocian fenómenos oxidantes; mientras que a valores bajos del mismo lo hacen los reductores. Los sedimentos están sometidos a unas condiciones redox determinadas, que pueden afectar al estado de algunos elementos tales como carbono (C), níquel (Ni), oxígeno (O), hierro (Fe), plata (Ag), arsénico (As), cromo (Cr), mercurio (Hg) y plomo (Pb).
- Los iones inorgánicos presentes en las aguas, tanto aniones como cationes, tiene una gran influencia en la toxicidad de los metales pesados debido a la formación de compuestos insolubles como carbonatos o a la adsorción sobre carbonato cálcico. Esto sucede especialmente cuando se produce la mezcla de aguas de diferentes orígenes, como son los vertidos industriales y domésticos en los cursos fluviales naturales o las aguas superficiales de distintas características físico-químicas.
- La temperatura influye sobre la solubilidad de los metales, al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva tanto a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va depender la respuesta frente al tóxico.
- La materia orgánica, tanto soluble como particulada, altera la distribución de los metales pesados. Se produce, por regla general, una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de los metales en la forma coloidal y en suspensión, así como en los sedimentos. Los exudados orgánicos de ciertos organismos; los quelantes naturales, como succinato, citrato y aspartato; los aminoácidos, con grupos sulfhidrilo (-SH) presentes en el me- dio; los quelantes orgánicos de síntesis (EDTA, NTA), y los ácidos húmicos y fulvicos, son algunas de las sustancias orgánicas capaces de retener metales, aunque sea de forma temporal.

Factores bióticos:

La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante, a su vez, por los siguientes factores:

- El grado de bioasimilación y los mecanismos de defensa que esgrimen los organismos frente a los metales.
- La acción que la propia biota pueda ejercer sobre su especiación química.

La especiación de un metal puede deberse a la acción ejercida por determinados organismos sobre los metales. La actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente. La insolubilización y acumulación de metales pesados puede asociarse con la biodegradación de los ligandos orgánicos que forman los complejos organo-metálicos solubles. El metal puede ser precipitado como hidroxilo y/o absorbido por los microorganismos que, en función de su tamaño y composición de sus paredes celulares, actúan como activas orgánicas.

1.5. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos

Los metales tienen las siguientes tres vías de entrada principales en el medio acuático:

- La vía atmosférica: se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de función de metales).
- La vía terrestre: producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodo como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc) y otras causas naturales.
- La vía directa: la entrada de metales como consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos.

1.5.1. Origen natural de los metales

El contenido de metálicos en un suelo libre de interferencias humanas depende, en primer grado, de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo. La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ella son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (agua, sedimento y biota). En la Tabla 2 se indican algunas concentraciones de metales pesados en rocas graníticas, esquistos, arcillas, areniscas y carbonatos.

Tabla 2. Concentraciones de metales pesados en varios tipos de rocas (%g/g).

Elemento	Rocas graníticas	Esquistos	Arcillas	Areniscas	Carbonatos
Antimonio	0,20	1,50	1,00	0,20	0,20
Arsénico	1,90	13,0	13,0	9,70	8,10
Cadmio	0,13	0,30	0,42	0,02	0,035
Cobre	30,0	45,0	250,0	15,0	4,0
Cromo	22,0	90,0	90,0	35,0	11,0
Mercurio	0,08	0,40	0,02	0,03	0,04
Níquel	15,0	68,0	225,0	2,00	20,0
Plomo	15,0	20,0	80,0	7,00	9,00
Zinc	60,0	95,0	165,0	16,0	20,0

Las diferencias en la composición físico-química de los sedimentos, como el tamaño de las partículas, distribución y mineralogía, afectan a las concentraciones de los metales pesados de origen natural. Una alta concentración de metales en sedimentos puede resultar, en ciertos casos, de su material geológico, sin que haya sufrido una contaminación puntual.

1.5.2. Origen antropogénico de los metales

Se entiende por contaminación metálica de origen antropogénico la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico. Actualmente, es difícil encontrar una actividad industrial o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado (Tabla 3).

Tabla 3. Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados

Origen	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas	*	*			*	*	
Cementos y amiantos			*				
Chapados metálicos			*				
Curtido de pieles		*	*				
Eléctrica y Electrónica	*	*	*			*	*
Farmacéuticas		*	*				*
Fertilizantes	*	*	*	*	*	*	*
Fotografía	*	*	*			*	
Fundiciones	*	*	*		*	*	*
Galvanizados, electrochapados	*	*	*		*	*	*
Minería	*	*	*	*	*	*	*
Motores de vehículos, chapados de aviones	*	*	*				*
Municiones y explosivos		*	*				*
Papeleras y similares		*	*		*	*	*
Pesticidas		*	*	*		*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*	*	*		*	*	*
Plásticos	*		*				*
Químicas, petroquímicas	*	*	*	*	*	*	*
Textiles		*	*				*
Vitrocerámica	*				*	*	

Las principales fuentes de metales pesados en los sistemas acuáticos son las aguas residuales procedentes de las industrias que utilizan los cauces fluviales como vertederos (Tabla 4). Estos vertidos, a menudo, no son sometidos a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado. Un alto grado de industrialización y urbanización son una fuente riesgo de contaminación por metales pesados, especialmente en sedimentos aerobios y ricos en sulfuros que favorecen la retención y acumulación de metales.

Los orígenes agrícolas de metales pesados en aguas continentales son los causados por la lixiviación de los terrenos de cultivo, en los que se ha producido una acumulación de previa de dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos susceptibles de ser utilizados como abono (Tabla 5). Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no solamente al ser lixiviados por la escorrentía.

tía superficial (aguas de riego, lluvias), sino también de forma indirecta al filtrarse desde acuíferos previamente contaminados.

Tabla 4. Concentración de algunos metales en aguas residuales de industrias no metálicas.

Industria	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
Alimentos diversos	6	350	150	110	1110
Bebidas no alcohólicas y condimentos (sabores)	3	2040	180	220	2990
Cerveceras	5	410	60	40	470
Helados	81	2700	50	110	780
Lavanderías	134	1700	1220	100	1750
Liuación de grasas	6	220	210	280	3890
Limpieza de automóviles	18	180	140	190	920
Procesado de carnes	11	150	150	70	460
Procesado de pescados	14	240	230	140	1590
Ropa y curtido de pieles	115	7040	20140	740	1730
Sustancias químicas diversas	27	160	280	100	800
Tahonas	2	150	330	430	280
Tintes y textiles	30	37	820	250	500

Los contaminantes de origen ganadero son los debidos a los desechos de los animales y a los que proceden del lavado de establos y granjas. La concentración de metales en dichos materiales es variable y depende del tipo de ganado del que se trate, de la edad del animal, del tipo de establo e, incluso, del manejo de los desechos. En la Tabla 6 se muestra la composición típica de metales pesados en los desechos de ganado vacuno, porcino y aves de corral.

Las aguas residuales de las ciudades son las portadoras de los metales de origen doméstico. Los vertidos domésticos transportan una amplia gama de metales contenidos en las excreciones humanas, en los restos de alimentos, en las aguas de lavado, etc. Podemos incluir en este ámbito el aporte de metales a través de los combustibles fósiles, que se utilizan en las calefacciones y los automóviles.

Tabla 5. Proporciones de metales pesados en algunos pesticidas de mayor uso en la agricultura

Sustancia	Composición metálica
INSECTICIDAS	
Acetato- arsenito de cobre	2,3% As; 39% Cu
Arsenato de plomo	4,2 -9,1% As; 11-26% Pb
Arsenato de calcio	0,8 – 26% As
Sulfato de zinc	20 – 30% Zn
Cloruro de mercurio	6% Hg
FUNGICIDAS	
Sulfato de cobre-sales de calcio	4- 6% Cu
Sales de cobre	2 – 56% Cu
Metil y fenil de sales de mercurio	0,6 -6 % Hg
Acetato de metil mercúrico	6% Hg
Mancozeb	16% Mn; 2% Zn
Zineb y Ziram	1 -18% Zn

Tabla 6. Concentración de metales pesados (%g/g) en desechos de animales.

Origen de los desechos	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Pb	Zn
Vacuno	<0,08	0,88-2,2	0,24-0,28	21-24	20-30	0,03-0,05	2,1-3,3	86-115
Aves de corral	0,08-0,1	0,57-0,66	0,42-0,58	4 , 4 -31	5-10	0,04-0,06	2,1-90	36-158
Porcino	-	-	-	13	14	-	168	198

En las calefacciones domésticas son importantes las cantidades emitidas de As, Cd, Mo, Se y Zn. Parte de estas emanaciones pasan a formar parte, en última instancia, de los vertidos urbanos. Las emanaciones gaseosas de los automóviles no sólo afectan a las ciudades, sino también a las zonas limítrofes de autopistas y carreteras de gran tráfico. Los metales así originados incluyen al cadmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), siendo el plomo el más abundante en la combustión de la gasolina (el plomo tetraetilo se utiliza como antidetonante) y el zinc, debido al desgaste de los automóviles. Estos metales contenidos en las partículas de los humos de combustión (calefacciones, emanaciones gaseosas de auto-

móviles, etc) y los originados por el desgaste de los neumáticos, ferodos de freno y otros materiales metálicos, pueden llegar a alcanzar los ecosistemas acuáticos, directa (precipitación de partículas, lluvia) e indirectamente, por la lixiviación de los terrenos (calles, carreteras y zonas adyacentes donde previamente se produjo la deposición), debido a la escorrentía de las aguas lluvias y de los riegos de las ciudades.

1.6. **Metales pesados**

Los metales pesados agrupan sustancias como cadmio y mercurio, principales contaminantes dentro de este grupo de sustancias, además de otras como cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn), titanio (Ti), vanadio (V), zinc (Zn) o plata (Ag), que se consideran pesados porque su densidad es mayor a 6 g/cm³. Estos constituyen un riesgo serio para el medio ambiente, ya que son sustancias con una gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación, por lo que los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica. Los metales pesados alcanzan niveles altos de toxicidad y se absorben muy eficientemente a través de las membranas biológicas por su elevada afinidad química con el grupo sulfidrilo de las proteínas.

La presencia en los recursos hídricos de metales pesados y sustancias orgánicas complejas, entre otras, han sido responsables de innumerables situaciones de impacto sobre el ecosistema acuático y la salud pública en general. Metales como cadmio, plomo y zinc, junto al mercurio, están considerados dentro de los mayores agentes tóxicos asociados a la contaminación ambiental e industrial. El cadmio se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio y con formación de óxido de cadmio, compuesto altamente tóxico. La acumulación de cadmio en el riñón e hígado depende de la intensidad, del tiempo de exposición y del estado óptimo de la función de excreción renal. Se ha descrito también que las concentraciones renales de zinc se incrementan al aumentar las del cadmio, y que la capacidad de almacenamiento es limitada a 300 mg/g. Ciertos metales pesados, como cadmio, plomo y cromo, se acumulan en tejidos humanos, especialmente en el del riñón y el del pulmón, alterando sus funciones básicas y provocando efectos tóxicos

como neumonía, disfunción renal y enfisemas. En intoxicaciones crónicas son habituales las osteopatías que parecen estar relacionadas con alteraciones del metabolismo del calcio y algunos tipos de cáncer relacionados con el aparato reproductor masculino.

La contaminación de peces por metales pesados en Colombia fue estudiada, sobre todo, en la cuenca del río Magdalena y sus afluentes, especialmente en la región de la Mojana, en las ciénagas del sur del departamento de Bolívar y en áreas del Magdalena medio, donde se han determinado los niveles de contaminación por mercurio. Respecto al contenido de otros metales pesados en peces, los estudios son mínimos, como el realizado por Ruiz *et al.*, (1996), en el que se evaluó el riesgo de la contaminación por cadmio, cobre, plomo y zinc en la zona cercana al puerto de Honda en el río Magdalena para la población humana que consume las especies *pimelodus clarias* (nicuro) y *prochilodus magdalenae* (bocachico).

La alta contaminación del río Magdalena es producto del desarrollo a lo largo y ancho de toda su cuenca de múltiples actividades industriales, entre las cuales sobresalen la minería aurífera y la petroquímica. La región de la Mojana se ha visto sometida a un proceso de contaminación por mercurio desde tiempos atrás, altamente relacionado con la minería de oro ubicada en las proximidades de sus tres principales afluentes los ríos Cauca, San Jorge y Magdalena. El mayor aporte de contaminantes se da por procesos mineros, particularmente por extracción de oro en la zona nororiental del departamento de Antioquia. Estos procesos requieren del uso de mercurio metálico que es incorporado al ecosistema hídrico por deposición atmosférica, luego de la combustión con amalgama oro-mercurio y por la descarga directa de los desechos de la explotación artesanal de oro. El río Magdalena es utilizado para el abastecimiento de agua de un gran número de ciudades y además, recibe las aguas del río Bogotá, cuyas concentraciones de metales pesados están por encima de los niveles máximos permitidos y de afluentes de un parque industrial diversificado, que comprende industrias de equipos eléctricos, curtidores, metalúrgicas, manufactureras, petroquímicas, entre otras. Adicionalmente, este río tiene problemas por la aplicación excesiva de plaguicidas y fertilizantes que llegan por arrastre hasta sus aguas. Cala (2001), registra la problemática por presencia de mercurio en peces de los ríos Magdalena y Meta, y Cala y Södergren (1995), presentan un resumen sobre la contaminación por metales pesados, enfatizando especialmente los efectos nocivos del mercurio.

Respecto a la normatividad ambiental en Colombia, el Decreto 1594 de 1984 fija los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso para consumo humano, doméstico, recreativo y para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, estableciendo los valores máximos permisibles para los diferentes metales pesados. En cuanto a la contaminación por mercurio, cadmio y plomo, el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), a través de la Norma 1443, regula las características para consumo humano de pescado fresco, refrigerado, congelado y supercongelado, y establece como máximo valor permisible 0,5 mg/Kg de mercurio, 0,1 mg/Kg de cadmio y 0,4 mg/Kg de Plomo. A nivel internacional existen dos entidades que se han encargado de investigar las concentraciones nocivas de metales pesados para el ser humano. Éstas son la Environmental Protection Agency (EPA), que define la dosis o nivel de exposición que no causa efectos adversos en la salud, y la Food and Drug Administration (FDA), que define el nivel de ingestión diaria aceptable.

Las principales características de los metales pesados más abundantes en los sistemas acuáticos se describen a continuación:

➤ Cobre (Cu): el cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre, estimándose en el rango de 24 a 55 mg/kg. Se presenta principalmente como sulfatos, carbonatos, sulfuros de hierro y cobre (calcopirita), cuprita (óxido de cobre), malaquita, arsénico, cloruro, y depósitos del carbonato entre otros. Debido a su uso extendido, el cobre es uno de los contaminantes más comunes del medio ambiente. Se ha demostrado que su mayor fuente es de origen antropogénica. Según Pérez & Hernández (2006), su ductilidad permite transformarlo en cables de cualquier diámetro y puede usarse tanto en líneas de alta tensión (en exteriores como en interiores y en maquinarias eléctricas en general): generadores, motores, aparatos electromagnéticos, sistemas de comunicaciones, entre otros. Las dos aleaciones más importantes son el latón, una aleación con zinc y bronce. Allen et al. (2001) indican que es utilizado en la agricultura como insecticida, como alguicida, en purificación de aguas, como antibacteriano, como conservante de granos, como suplemento alimentario para las aves de corral, entre otros. El cobre puede adsorberse fácilmente sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento. El 90 % del Cu forma complejos en la fracción húmica en disolución en un sistema acuático.

➤ Cadmio (Cd): en el orden de abundancia de los elementos de la corteza terrestre, se encuentra situado en el lugar 64, con una concentración promedio de 0,2 mg/kg, no encontrándose en forma nativa en el medio ambiente. Asimismo, no existen minerales que contengan cadmio en su composición en cantidades suficientes para ser aprovechables comercialmente, obteniéndose siempre como producto secundario de la extracción y purificación de otros elementos. Este metal se encuentra asociado al zinc en forma de sulfuro (CdS), y la solubilidad de sus compuestos en el agua depende fundamentalmente de su acidez. El cadmio se utiliza en la industria para la estabilización de plásticos, la elaboración de baterías y las aleaciones metálicas. Se emplea, junto con Pb, Sn y Bi, en la fabricación de extintores, alarmas de incendios y fusibles eléctricos. Las sales de cadmio se emplean en fotografía, fabricación de fuegos artificiales, cauchos, pinturas fluorescentes, vidrio y porcelana.

En los sedimentos, este metal se adsorbe fuertemente en la materia orgánica y puede ser muy tóxico cuando es ingerido por los organismos bentónicos, ya que no se le conoce ninguna función biológica y puede bioacumularse en ellos. Aunque la susceptibilidad al cadmio puede variar ampliamente entre organismos acuáticos, se sabe que los organismos de agua salada son más resistentes al envenenamiento por cadmio que los de agua dulce. En las células, el cadmio se une a la metalotioneína, proteína que contiene 26 grupos sulfidrilo libres por molécula, debido a la gran proporción de residuos de cisteína. La función principal de esta microproteína es la protección del sistema enzimático celular, aunque se le ha descrito la función de unirse específicamente cadmio y a otros metales pesados. Su síntesis en el hígado, riñón e intestinos es inducida por cadmio y se conoce por estudios experimentales que el complejo cadmio-meta-lotioneína es más tóxico para los túbulos renales que el mismo cadmio.

➤ Cromo (Cr): el cromo no se encuentra en la naturaleza en ~~esta~~ puro. El único mineral de cromo importante es la espinela cromita o piedra de cromo hierro ($FeOCr_2O_3$), y está ampliamente distribuida en la corteza terrestre. La aplicación más importante del cromopuro es el cromado de una gran variedad de equipos, como piezas de automóvil y equipos eléctricos. También es ampliamente utilizado en aleaciones con hierro y níquel para formar acero inoxidable, y con níquel, titanio, niobio, cobalto, cobre y otros metales, para formar aleaciones con

fines específicos. El cromo adsorbido en el ambiente marino se presenta como Cr^{3+} y Cr^{4+} , mientras que en las aguas naturales es esencialmente ion cromato (CrO_4^{2-}). El cromo se encuentra en la corteza terrestre en un 0,0018%. El cromo se usa ampliamente en la industria metalúrgica en las aleaciones ferrosas, dada sus excelentes propiedades anticorrosivas y refractarias, en las industrias productoras de cemento y en la industria textilera como pigmento para telas; además, sirve para hacer ladrillos refractarios, y otros productos químicos.

- Hierro (Fe): el hierro constituye un 4,75% de la corteza terrestre, y es el segundo elemento metálico en abundancia. Los minerales de hierro más importantes son Fe_2O_3 , $\text{FeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el FeO_4 . Se emplea para la elaboración de medicinas, tintas para el revelado de fotografía y en la fabricación de acero para la industria pesada. También es utilizado en la fabricación de láminas metálicas galvanizadas, cabillas, tubos y electroimanes. Viarengo (1985) demostró que cantidades grandes de hierro entran al ambiente marino por vía industrial, corrosión de estructuras acuáticas (barcos, botes, puentes, entre otros) y la precipitación atmosférica. Los iones de hierro más activos en el agua de mar cerca de la superficie son Fe^{2+} a Fe^{3+} . Los ríos y escorrentías continentales son las vías de transporte más importantes del hierro hacia el ambiente marino, donde es un micronutriente esencial para el fitoplancton y puede ser un factor limitante para su crecimiento.
- Níquel (Ni): es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0,008% de la corteza terrestre y 0,01% de las rocas ígneas. Los minerales más importantes son los sulfuros de Fe y Ni, pentlandita y pirrotita y, así como el mineral garnierita. Sus principales usos industriales se dan en la producción de aceros inoxidables, aleaciones, electrochapados de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas (au- tomóviles, utensilios de cocina, etc.), baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos, material electrónico, y otros. El Ni es catalizador en numerosos procesos químicos como hidrogenación de grasas y aceites, intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, entre otros. El níquel es liberado al aire por las plantas

de energía y las incineradoras de basuras. Normalmente, sus formas químicas más frecuentes son Nio y Ni²⁺, aunque los estados de oxidación I, III y IV existen bajo ciertas condiciones. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se adsorben en los sedimentos o en partículas del suelo, donde llegan a inmovilizarse.

- Plomo (Pb): es un elemento frecuente en la litosfera y está presente en los ecosistemas acuáticos. Este metal es altamente tóxico para los humanos, pues no desempeña ninguna función biológica y, por lo tanto, puede alterar el metabolismo de los organismos vivos. En general, puede encontrarse en forma de sulfuro de plomo (PbS), carbonato de plomo PbCO₃ y sulfato de plomo PbSO₄. Los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas son notables sumideros de plomo en los sedimentos. El plomo es un metal muy poco móvil que tiende a adsorberse en el material arcilloso y la materia orgánica, y con el aumento del pH puede precipitar como Pb(OH)₂. En el medio acuático, a un pH comprendido entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ión libre divalente, Pb²⁺, así como carbonato disuelto, PbCO₃. En presencia de sulfatos, también se forma la sal soluble PbSO₄. Con el ion OH- forma complejos estables, principalmente Pb(OH). El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas es la formación de hidróxido y carbonato insoluble.
- Zinc (Zn): es un metal muy abundante en la corteza terrestre, con una proporción del 0,007%. No existe libre en la naturaleza, sino que se encuentra como óxido de zinc, ZnO y como silicatos de zinc y asociado a óxidos de hierro (ZnOSiO₂H₂O), Zn(FeO₂)O₂. El zinc metálico es utilizado en galvanización, aleaciones como latón y el bronce, papel, cristales, porcelanas, cerámica y esmaltes, fabricación y vulcanización del caucho, industria de textiles, pinturas, cerámica, entre otros. La contaminación por este metal ocurre normalmente en los ecosistemas costeros que son afectados desde el litoral por vertidos urbanos e industriales, los cuales originan un incremento de sus concentraciones, tanto en agua como en sedimentos.
- Mercurio (Hg): es un elemento que tiene tendencia a acumularse a través del tiempo, tanto en los sedimentos como en los tejidos de los organismos. Este elemento tiene un comporta-

miento complejo en la adsorción del organismo, puesto que éste depende del ataque bacteriano, fijación en plantas y algas marinas para finalmente ser consumido. De acuerdo con Guillen (1982), la acumulación de mercurio, y más específicamente del metilmercurio, en las cadenas alimentarias de los ecosistemas acuáticos es un proceso que se da en tres pasos. El primer paso es la acumulación por la fauna del bentos que está en contacto más directo con las capas activas de sedimento en las que se forma el metilmercurio. A la acumulación en el bentos le sigue la acumulación en el plancton y en las especies herbívoras. Finalmente se da la acumulación en las especies carnívoras, principalmente piscívoras. Sin embargo, en la cadena alimentaria el proceso fundamental para la acumulación de mercurio, es la filtración por las membranas branquiales, adsorción y acumulación del metilmercurio en organismos acuáticos como peces y moluscos bivalvos. Ramos *et al.* (2000) encontraron que el 40% del mercurio contenido en peces se bioacumula en forma de metilmercurio, quedando disponible.

1.7. Técnicas analíticas para la determinación de metales en muestras ambientales y biológicas

Las técnicas que actualmente se practican para el análisis de metales son la espectroscopia de absorción atómica (EAA), la fluorescencia de rayos X (FRX), la difracción de rayos X (DRX), el análisis de activación de neutrones (NAA), la electroquímica, la espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inducido (ICP-MS), la espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES) y la cromatografía de iones (IC).

La EAA constituye un método para el análisis elemental de soluciones y es de gran utilidad en la determinación de trazas de metales en líquidos. Con esta técnica se obtiene el contenido total del metal en la muestra, independiente del estado molecular en que se encuentre. El método es tan sensible que permite detectar elementos distintos a concentraciones tan bajas como 1 ppm. La fuente de radiación de EAA es un cátodo hueco, siendo necesario uno distinto para cada elemento, y, por ello, el análisis es muy laborioso, siendo necesario determinar los elementos de uno en uno.

La FRX es un método de interés especial en el análisis de metales y no metales de número atómico superior a 12, aunque también puede determi-

nar los elementos del 5 al 11 si se utilizan equipos especiales que posean un sistema óptico bajo vacío, sistema condensador de luz y detectores de sensibilidad elevada. La intensidad de fluorescencia no depende del estado químico de los elementos, por lo que frecuentemente no es necesaria la preparación previa de la muestra. El problema principal de FRX es su límite de sensibilidad, factor determinante en el diseño de todos los componentes del equipo.

La DRX tiene numerosas aplicaciones analíticas. Es una técnica no destructiva y proporciona información acerca de la estructura molecular. Su aplicación más importante es tal vez la determinación del tamaño de planos cristalino. Los modelos obtenidos son característicos de la sustancia cristalina, de tal forma que la DRX es el único método analítico que es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

El NAA se basa en la medida de la radiactividad que ha sido inducida en las muestras por irradiación con neutrones o partículas cargadas, tales como los iones hidrógeno, deuterio o helio. Este método ofrece varias ventajas que incluyen la alta sensibilidad (se puede detectar tan poco como 10^{-5} µg de varios elementos), la preparación mínima de la muestra y la fácil calibración. Es aplicable para la determinación de 69 elementos. Su desventaja es que necesita de un equipo grande de alto costo, y requerimientos especiales para la manipulación y disposición de materiales radiactivos.

La electroquímica es una técnica basada en las propiedades eléctricas de los metales y sus soluciones iónicas. Esto indica que se utiliza en la determinación de concentraciones iónicas de metales, además de pH y reacciones redox. Es un método muy sensible y tiene unos intervalos dinámicos relativamente amplios (normalmente de 10^{-3} a 10^{-8} M), además, muchos de estos procedimientos se pueden llevar a cabo con volúmenes de microlitros, o incluso nanolitros de muestra, y se pueden alcanzar límites de detección del orden de picomoles.

La aplicación de la técnica de ICP-MS permite el análisis cuantitativo de especies moleculares o tipos de especies moleculares en muestras orgánicas, biológicas y, ocasionalmente, inorgánicas, y la determinación de la concentración de elementos en muestras inorgánicas. Para la determinación elemental, el método se basa en gran parte en las fuentes de chispa de radiofrecuencia y de plasma acoplado inductivamente.

La ICP-AES es un método espectroscópico que se basa en el plasma acoplado inductivamente como fuente de atomización que presenta ventajas con respecto a los de llama y electro-térmicos. Entre sus ventajas está la menor interferencia entre elementos, consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas. Se puede obtener buenos espectros para la mayoría de los elementos con unas mismas condiciones de excitación, y registrar simultáneamente los espectros para docenas de elementos. Esta propiedad tiene especial importancia en el análisis multielemental de muestras muy pequeñas. Tal vez, de las mayores ventajas es que se adapta con facilidad a la atomización directa de muestras difíciles como materiales refractarios, minerales, vidrios y aleaciones, sin necesidad de un tratamiento laborioso de la muestra; que ofrece mayor reproductibilidad de las condiciones de atomización, lo que con frecuencia da lugar a precisiones mejores por un factor de diez o más, y que las interferencias químicas y los efectos de matriz son significativamente menores que con otros atomizadores como la llama, el arco y la chispa.

La CI está relacionada con los métodos modernos y eficaces para la separación y determinación de iones, que se basan en uso de las resinas de intercambio iónico. El método es de gran importancia para el análisis de aniones, debido a que actualmente no existe un método tan rápido y adecuado para este tipo de muestras. La fase móvil utilizada ha de solubilizar la muestra, tener una fuerza de disolvente que conduzca a tiempos de retención razonables y debe interaccionar con los solutos de tal forma que favorezca la selectividad. Un inconveniente es que hay necesidad de regenerar periódicamente la columna (de ordinario cada ocho o diez horas), a fin de convertir sus rellenos otra vez en la forma ácida o básica.

Capítulo II

Monitoreo del río Ranchería y determinación de metales pesados

2.1 Cuenca del río Ranchería

El río Ranchería nace en la Sierra Nevada de Santa Marta, en el páramo de Chirigua, a una altitud de 3.875 m.s.n.m., y luego de un recorrido aproximado de 248 km desemboca en el mar Caribe en Riohacha (Figura 1). En su recorrido desde la Sierra pasa por nueve de los quince municipios del departamento, que son: Albania, Barrancas, Distracción, Fonseca, Hato-nuevo, Maicao, Manaure, Riohacha y San Juan del Cesar.

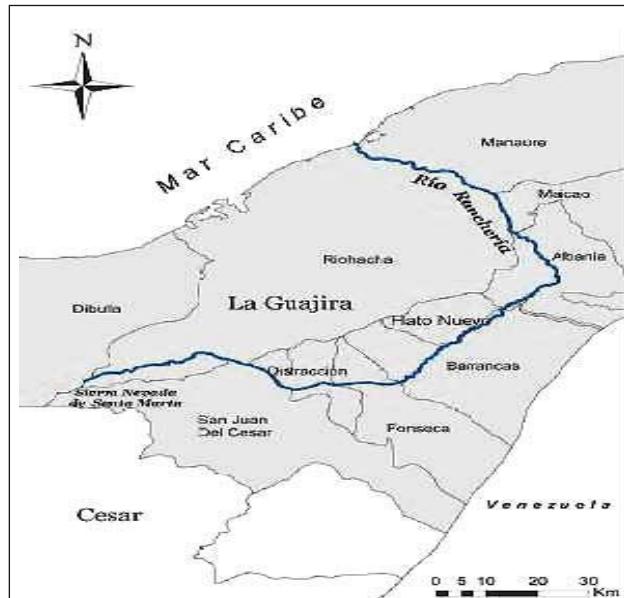


Figura 1. Cuenca del río Ranchería

Sus aguas provienen casi exclusivamente de las escorrentías de la Sierra Nevada de Santa Marta, entre las que se encuentran el río Marocaso, el arroyo Mamón y el arroyo Aguas Blancas. En su cuenca baja, se surte de varios afluentes provenientes de la Serranía del Perijá, entre ellos, los arro-

jos Tabaco, Cerrejón, la Ceiba, la Quebrada y el río Palomino. La cuenca del río se encuentra delimitada de la siguiente manera: al Occidente, por la quebrada Ovejas y el límite oriente de la cuenca del río Tapias; al Oriente, por el brazo Yotomahana y el arroyo Purpurema; al Sur, por el río Cañaverales y el arroyo Guatapurí, y, al Norte, con el Océano Atlántico y la cabecera municipal de Riohacha. La cuenca del Ranchería tiene una población de 633.966 personas, en ella se ubican diferentes comunidades indígenas como los Wiwa, Yulpa, Wayuu, Kogui y Arhuacos, población mestiza de las cabeceras los municipios y también campesinos y afrocolombianos.

La cuenca del río Ranchería no sólo es importante para el departamento en cuanto a su condición de recurso hídrico, sino que en un departamento con alto riesgo de desertificación, como lo es La Guajira, el agua se convierte en un recurso natural escaso de gran valor. Adicionalmente, el Ranchería tiene un valor simbólico y espiritual para las comunidades indígenas que habitan en su cuenca difícil de cuantificar, pero igual de importante para la región.

2.2 Sistios de muestreo

La zonificación del río Ranchería implica que la cuenca se divida en trece tramos sobre el cauce principal (Figura 2). Los tramos corresponden a las zonas claramente identificadas según el Programa de control, seguimiento y monitoreo de la calidad del agua del río Ranchería de La Corporación Autónoma Regional de La Guajira-Corpoguajira, según sus usos y posibilidades con respecto a la demanda de sus aguas por parte de los usuarios más connotados, así como las descargas puntuales generadas en área de influencia directa (Tabla 7).

Tabla 7. Estaciones de monitoreo en el río Ranchería

No	Municipio/ localidad	Longitud (°, ', '')	Latitud (°, ', '')	Criterios de selección y ubicación
1	San Juan del Cesar/ Piñoncito	73° 03' 58,2"	10° 57' 38,7"	Aguas Arriba del Corregimiento de Caracolí sirve como línea base. (Sitio ubicado después del colegio de bachillerato del caserío Piñoncito, en el corregimiento de Caracolí. Existe buen acceso vehicular y las características hidráulicas y de calidad de la sección son favorables para la toma de muestras)

NIVELES DE METALES PESADOS EN EL RÍO RANCHERÍA

2	San Juan del Cesar/ Caracolí	73° 00' 28,9"	10° 54' 28,6"	Aguas abajo de represa. (Sitio ubicado inmediatamente después de una antigua estación hidrológica del IDEAM)
3	Distracción/ Mete susto	72° 58' 36,0"	10° 54' 40,8"	Aguas Arriba de la bocatoma del acueducto regional, sirve para establecer la calidad del agua captada en el acueducto. (Sitio ubicado después del corregimiento Caracolí. Existe acceso con vehículo por la vía de Caracolí a Chorreras, hasta un a distancia aproximada de 50m)
4	Distracción/ Chorrera	72° 57' 30,9"	10° 55' 02,9"	Aguas Arriba de la bocatoma del acueducto distracción, sirve para establecer la calidad del agua captada en el acueducto. (Sitio ubicado después del corregimiento Caracolí. Existe acceso con vehículo por la vía de Chorreras al acueducto, pasando por este hasta antes de una distancia aproximada de 300m.
5	Fonseca/ El Hatico	72° 51' 08,9"	10° 53' 48,6"	Bajo el puente Fonseca – EL Hatico, sirve para establecer la influencia de la población en la calidad del agua. (Sitio ubicado en el corregimiento El Hatico. Este sitio es intervenido por presencia frecuente de bañistas y lavado de vehículos. Existe buen acceso con vehículo por la vía de Fonseca al Hatico)
6	Hato-nuevo/ Cerrejón (Paladines)	72° 42' 42,2"	11° 02' 05,9"	Sector aguas abajo de la descarga del arroyo Paladines recoge las influencias de las operaciones de la mina. Con esta estación se puede evaluar la calidad después del vertimiento de lagunas de retención de Cerrejón y de los patios de almacenamiento de carbón, como también del área de talleres permanentes.
7	Hato-nuevo/ Cerrejón (Bocatoma CDC)	72° 42' 31,4"	11° 01' 57,4"	Aguas arriba de una la bocatoma del complejo carbonífero CERREJÓN, sirve para establecer la calidad de la fuente abastecedora y verificar la calidad del río en un área de influencia minera, zona sur.
8	Albania/ Cerrejón (Tabaco)	72° 35' 10,3	11° 01' 57,4"	Sector aguas abajo de la desembocadura del arroyo Tabaco. Área de influencia minera, zona norte.
9	Albania	72° 35' 18,9	11° 09' 26,9"	Después de efluente PTAR de Albania, sirve para evaluar influencia del vertimiento de aguas residuales domesticas del municipio de Albania

10	Albania/ Cuestecitas	72° 33' 12,6"	11° 10' 49,3"	Bajo puente Campo Herrera. Sitio ubicado frente de estación hidrológica del IDEAM, para el acceso se debe ingresar por la antigua vía Albania - Maicao. Sirve para evaluar influencia del tributario arroyo Bruno y de la población aguas arriba
11	Manaure/ Aremashain	72° 42' 55,7"	10° 28' 51,7"	Sitio ubicado frente a estación hidrológica con tarabita IDEAM diagonal al sistema de tratamiento de aguas residuales de Aremashain. Existe buen acceso en vehículo, el cual se hace aproximadamente a 400m de la vía Aremashain – Betania. Sirve para determinar la influencia de fincas y comunidades indígenas ubicadas aguas arriba.
12	Manaure/ Puente Aujero	72° 51' 21,8"	11° 30' 39,6"	Sitio ubicado bajo el puente ubicado en el Km 7 de la vía Riohacha – Maicao, sirve para evaluar influencia de comunidades indígenas ubicadas aguas arriba.
13	Riohacha/ Puente El Riito	72° 54' 12,0"	11° 33' 15,0"	Brazo oeste, con influencia marina, que desemboca aproximadamente 300 metros después al Mar. Sirve para evaluar la calidad antes de su desembocadura.

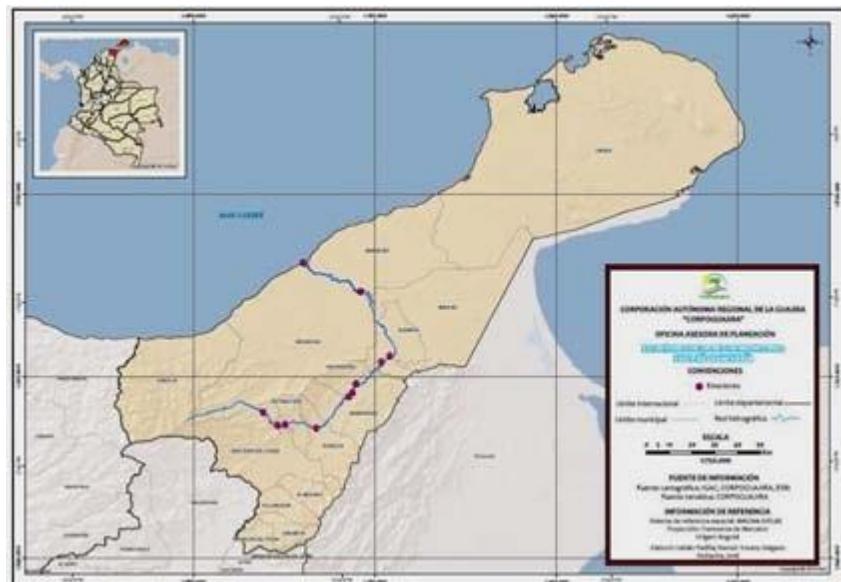


Figura 2. Ubicación de estaciones de monitoreo sobre la cuenca del río Ranchería

2.3. Tratamiento de muestras

Muestras de Agua

Las muestras de aguas son tomadas, para análisis fisicoquímico, en las estaciones de estudio definidas y de acuerdo con los lineamientos establecidos para el muestreo por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia-IDEAM, y se miden *in situ* las variables fisicoquímicas (pH, potencial redox, oxígeno disuelto, conductividad, salinidad y temperatura).

Para las mediciones de metales, 45mL de muestra de agua se someten a una Digestión Asistida por Microondas (MAD) en un Ethos One, Milestone con HNO_3 (EPA3015). Las muestras digestadas son analizadas en un espectrómetro de absorción atómica ICE 3500, Thermo Scientific, usando espectrometría de absorción atómica con llama (FLAAS) para el zinc (Zn), el níquel (Ni), el manganeso (Mn), el cobre (Cu) y el hierro (Fe) y espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) para el cadmio (Cd) y el plomo (Pb). Para el mercurio (Hg) se utiliza la técnica de espectrometría de absorción atómica acoplada a vapor frío (CVAAS) (EPA7470), con digestión previa de la muestra con una mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$, permanganato de potasio y persulfato de potasio.

Muestras de Sedimentos

Se recolectan tres submuestras de sedimentos distribuidas cada una en un punto cardinal, a partir del punto de referencia tomado con un GPS y a un radio de 2m, con el objeto de obtener una única muestra compuesta en cada estación y representativa del ecosistema. Las muestras de sedimentos se toman en los primeros 5 cm de capa superficial utilizando cucharas de plástico para evitar una posible contaminación de la muestra. Las muestras son transportadas al laboratorio en bolsas de polietileno previamente rotuladas y lavadas con agua desionizada, luego secadas y tamizadas por una malla de Nylon con un tamaño de poro de 200 μm .

Para la determinación de las concentraciones totales de los metales en sedimentos, se toma una muestra de 0,3 gramos (peso seco) y se le adicionan 10 mL de una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico en relación de 6:2 durante dos horas o hasta su digestión completa. Las muestras digestadas son analizadas en un espectrómetro de absorción atómica ICE 3500,

Thermo Scientific, usando espectrometría de absorción atómica con llama (FLAAS) para el zinc (Zn), el cobre (Cu) y el hierro (Fe) y espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) para el cadmio (Cd) y el plomo (Pb). Por otro lado, el mercurio (Hg) es analizado por descomposición térmica, amalgamación y espectroscopía de absorción atómica, utilizando un analizador directo de mercurio DMA-80 Milestone. La materia orgánica (%MO) se determina en sedimentos mediante la pérdida de peso por ignición que tiene la muestra. Para ello, se requiere de una mufla, un crisol de porcelana y una balanza de precisión. Se pesa un gramo de sedimento en un crisol de porcelana previamente pesado y luego se coloca en un horno de calcinación a 450°C durante cuatro horas

Peces: ariopsis felis (bagre) y diplodus annularis (mojarra lora).

La recolección de los peces se realiza en forma conjunta con los pescadores de las poblaciones ribereñas del río utilizando redes. Una vez capturados, se identifican los especímenes, se miden y se pesan, luego son colocados en bolsas plásticas y almacenados con hielo para su transporte al laboratorio. Se toman dos individuos por monitoreo para minimizar los errores que introduce las diferencias de tallas, el estado de desarrollo gonadal, estado alimenticio y el sexo, principalmente. Las especies recolectadas son, por preferencia, adultos.

A los peces evaluados se les realiza una disección con el fin de extraer el músculo de la parte dorsal. Las muestras de músculos son liofilizadas y homogenizadas, posteriormente se someten a una Digestión Asistida por Microondas en un Ethos One, Milestone con $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ (EPA3051B modificado). Las muestras digestadas son analizadas en un espectrómetro de absorción atómica ICE 3500, Thermo Scientific, usando espectrometría de absorción atómica con llama (FLAAS) para el zinc (Zn), el cobre (Cu) y el hierro (Fe) y espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) para el cadmio (Cd) y el plomo (Pb). Por otro lado, el mercurio (Hg) fue analizado por descomposición térmica, amalgamación y espectroscopía de absorción atómica, utilizando un analizador directo de mercurio DMA-80 Milestone (EPA 7473).

Los peces capturados corresponden a las especies *ariopsis felis* (bagre) y *diplodus annularis* (mojarra lora). Se toman sólo estas dos especies por ser las únicas observadas durante las jornadas de pesca, y por ser las consumidas por los pescadores de la zona. La conversión de los resultados de la

concentración de metales reportados a mg/Kg de tejido se realiza teniendo en cuenta la siguiente fórmula:

$$Ppm = \frac{\left(\text{Concentración del metal } \frac{mg}{L} \right) \times 0,025L}{g \text{ de tejido deshidratado}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \quad [1]$$

2.4. Análisis de las muestras

- *Muestras de agua:* se determinan los parámetros de temperatura, pH, oxígeno disuelto, conductividad eléctrica, salinidad, turbidez, potencial redox, nitrato, amonio, fosfato y metales cromo (Cr), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), cobre (Cu) y manganeso (Mn).
- *Muestras de sedimento:* se determinan los parámetros de pH, potencial redox, materia orgánica, nitrato, amonio, fosfato por medio de equipo espectrofotómetro UV-VIS HACH DR 5000 y metales cromo (Cr), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), cobre (Cu) y manganeso (Mn)).
- *Peces:* se determinan los metales cromo (Cr), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), hierro (Fe), níquel (Ni), zinc (Zn), cobre (Cu) y manganeso (Mn).

Los análisis se realizan siguiendo las metodologías descritas en la Tabla 8 y las condiciones de operación de los equipos para análisis de metales se indican en la Tabla 9.

Tabla 8. Métodos y referencias de los análisis físico-químicos en las muestras de agua, sedimento y peces.

Parámetro	Método Analítico
Temperatura (°C)	Medición en campo con electrodo
pH (unidades de pH)	Medición electrométrica en campo con electrodo combinado portátil; Standard Methods No 4500-H ⁺
Potencial redox (Mv)	Medición electrométrica con electrodo combinado de pH
Oxígeno disuelto (mg/L)	Medición en campo con electrodo
Conductividad (μS/cm)	Medición electrométrica con electrodo acoplado a sonda de conductividad
Salinidad (g/kg)	Medición electrométrica con electrodo acoplado a sonda de conductividad

Parámetro	Método Analítico
Turbidez (NTU)	Nefelométrico 2130 B
Nitrato (µg/L)	Método de reducción con cadmio y reacción con la sulfanilamina- espectrofotometría a 543 nm
Fosfato (µg/L)	Método de ácido ascórbico – espectrofotometría a 883 nm
Amonio (µg/L)	Método de azul de indofenol- espectrofotometría a 640nm
Materia Orgánica	Ignición de 2,0 g de sedimento en un horno a 450°C para cuatro horas (Coquery and Welbourn, 1995).
Metales (Ni, Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, Mn, Cd, Hg) (mg/L)	CVAAS, GFAAS, FLAAS

Tabla 9. Condiciones de operación para el análisis de metales.

Metal	Curva de Calibración	No de réplicas	Modo de medida	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Correc-ción de fondo	R	LDM	LQM
Cr µg/L	0,5 – 4,0	2	AP-T	357,9	0,5	Zeeman	0,9992	0,5	1,3
Pb µg/L	0,5 – 4,0	2	AP-T	217	0,2	Zeeman	0,9973	0,4	1,1
Cd µg/L	0,1 – 3,0	2	AP-T	228,8	0,2	Zeeman	0,9984	0,1	0,28
Mn µg/L	0,8 – 5,0	2	AP-T	318,5	0,2	Zeeman	0,9991	0,6	1,7
Ni mg/L	0,05 – 4,0	3	C	232	0,1	LD	0,9993	0,05	0,12
Cu mg/L	0,01 – 3,0	3	C	324,8	0,5	LD	0,9996	0,01	0,03
Fe mg/L	0,1 – 3,0	3	C	248,3	0,2	LD	0,9978	0,1	0,26
Zn mg/L	0,02 – 4,0	3	C	213,9	0,2	LD	0,9984	0,01	0,027
Hg µg/L	0,14 -2,0	2	C	253,7	0,5	LD	0,9967	0,14	0,40

AT-P = Altura de Pico-Transito, C = Continuo, LD = Lámpara de Deuterio D2, R = Correlación lineal, LDM = Límite de detección y LQM = límite de cuantificación

2.5. Índices de calidad

Los metales pesados en los ríos pueden presentarse en forma de partículas o disueltos, y la mayoría de ellos tiende a acumularse en los sedimentos, que conservan importante información medioambiental y son reconocidos como transportistas y posibles fuentes de contaminación acuática. Los índices de calidad de sedimento más utilizados son el índice de geoacumulación (I_{geo}), el factor de enriquecimiento (FE) y el factor de bioacumulación (FBA).

Factor de Enriquecimiento (FE)

El factor de enriquecimiento se basa en la estandarización de la concentración de un elemento probado contra un elemento de referencia. Los factores de enriquecimiento de los elementos presentes en el sedimento, con respecto a la concentración existente en la corteza terrestre, se suelen calcular con el fin de identificar las posibles fuentes y la contribución de actividades antrópicas a los niveles de metales en los ecosistemas acuáticos. Si el valor del factor de enriquecimiento es cercano a la unidad, el elemento presenta un origen predominantemente de la corteza terrestre.

Elementos como el aluminio (Al), el silicio (Si), el titanio (Ti), y hierro (Fe) se usan comúnmente como elemento de referencia para el cálculo de los factores de enriquecimiento, debido a que son muy abundantes en la corteza terrestre y no son significativamente afectados por la contaminación. Para estimar dichos factores, se utiliza como referencia el Fe a partir de la fórmula citada por Quevedo *et al.*, (2014):

$$FE = \frac{\frac{[Metal]_m}{[Fe]_m}}{\frac{[Metal]_c}{[Fe]_c}} \quad [2]$$

Donde:

$[Metal]_m$ es la concentración del metal en la muestra.

$[Metal]_c$ la concentración del metal en la corteza continental.

$[Fe]_m$ Concentración del hierro en la muestra.

$[Fe]_c$, la concentración del hierro en la corteza continental.

La concentración en la corteza terrestre continental superior se toma de Taylor (1964), estableciéndose 4 niveles de enriquecimiento con respecto al *background*: 1) elementos empobrecidos ($FE < 1$), 2), elementos débilmente enriquecidos ($1 < FE < 2$), 3), elementos enriquecidos ($2 < FE < 10$) y 4), elementos fuertemente enriquecidos ($FE > 10$). Si el valor del FE es cercano a la unidad, el elemento presenta un origen predominantemente de la corteza terrestre y un $FE > 1$ indica que la concentración de la muestra está por sobre el nivel aceptable.

Índice de geoacumulación (I_{geo})

El índice de geoacumulación permite estudiar la influencia de la contaminación antropogénica en el entorno. El índice de geoacumulación (I_{geo}) se calcula por medio de la ecuación 3, o ecuación de Müller (1979).

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n} \quad [3]$$

Donde:

C_n : es la concentración del metal n en el sedimento.

B_n : es la concentración o valor de fondo del metal (De E1, Tabla 10).

El valor 1,5 corresponde al factor de corrección de efectos litogenicos

En la Tabla 11 se especifica la clasificación del índice. La mayor clase (6) refleja un enriquecimiento de 100 veces de un elemento dado, y 0 refleja la concentración natural (*background*).

Tabla 10. Valores B_n según mediciones de sitio de referencia (E1)

Metal traza	Niveles bases (mg/Kg)
Cobre	6
Zinc	13
Plomo	1,7
Cadmio	0,8
Níquel	2
Cromo	71
Manganeso	91
Mercurio	0,05

Tabla 11. Clasificación del Índice de Geoacumulación (I_{geo})

Clase de Igeo	Valor del Igeo	Grado de contaminación
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 \leq I_{geo} < 1$	No contaminado o contaminado moderadamente
2	$1 \leq I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 \leq I_{geo} < 3$	De moderado a severamente contaminado
4	$3 \leq I_{geo} < 4$	Severamente contaminado
5	$4 \leq I_{geo} < 5$	Severa a extremadamente contaminado
6	$5 \leq I_{geo}$	Extremadamente contaminado

Factor de Bioacumulación (FBA)

Este se define como la concentración de una sustancia en los tejidos de un organismo, dividido por su concentración en un medio ambiental en situaciones en las que está expuesto el organismo y su alimentación; es decir, lo que representa para la exposición sobre la cadena alimentaria, así como la absorción química directa.

El factor de bioacumulación (FBA) se calcula mediante la fórmula propuesta por Mountouris *et al.*, (2002), teniendo en cuenta que la toxicidad de estos metales para los organismos acuáticos depende de la disponibilidad de ellos en el medio y de la capacidad de los organismos para asimilar metales directamente de la ingesta de partículas de sedimento (Amiard *et al.*, 2007)

$$FBA = \frac{C_{biota}}{C_{medio}} \quad [4]$$

Donde C_{biota} corresponde al promedio de cada metal en los organismos analizados en cada sector de estudio y C_{medio} corresponde al promedio de concentración de cada metal en el medio donde vive el organismo.

Capítulo III

Calidad fisicoquímica del agua y sedimento del río Ranchería

3.1. Parámetros fisicoquímicos

Los valores promedio de los parámetros físicos y químicos del agua del río Ranchería, según los distintos sitios de la cuenca, se indican en la Tabla 12 y en la Tabla 13, en donde se presentan los valores promedio de los parámetros químicos del sedimento.

La temperatura superficial del agua del río fluctúa entre 24,0 y 30,9°C en las dos épocas, lluviosa (invierno) y seca (verano), evidenciándose pocas variaciones y sin diferencias significativas ($p = 1,06$, $p > 0,05$) (Figura 3). La diferencia en las épocas climáticas es debido a las características propias de estos ecosistemas con clima subtropical. No obstante, durante el periodo seco se registran los mayores valores medios de temperatura, como es de esperar, dada la mayor presencia de radiación solar (Figura 4). Éstos valores de temperatura son propios de ecosistemas tropicales, como el caso del río Ranchería, y la variación en sus valores entre las estaciones de monitoreo se explica por el gradiente de altitudinal de 0,3°C/100 m, identificado en la cuenca.

Las aguas presentan buenas condiciones de oxigenación en un rango de 3,33 a 8,53 mg/L de oxígeno disuelto (OD). La estación E13 presenta los menores valores (OD = 5,47 mg/L) y los más altos se presentan en la estación E1 (OD = 7,82 mg/L), observándose diferencias significativas ($p = 0,027$, $p < 0,05$).

La estación E13 posee aguas más quietas (menos turbulentas), mayor turbidez y mayor concentración de materia orgánica que provocan la disminución de OD disponible. Caso contrario se presenta en la estación E1, cuyas aguas presentan mayor turbulencia, menor turbidez e insuficiencia de materia orgánica. Todos los sitios presentan valores óptimos de OD para la preservación de la flora y la fauna de los ecosistemas de la zona, ya que estos están por encima del valor recomendado nacional de 4 mg/L.

Los cambios observados en las concentraciones de oxígeno (Figura 5) se pueden explicar sobre la base de posibles procesos físicos de intercambio de la interfase aire-agua, de procesos fotosintéticos que ocurren a nivel de la superficie y en algunos casos de los movimientos turbulentos de las aguas que la enriquecen de gases y producen aumento del oxígeno en la capa superficial.

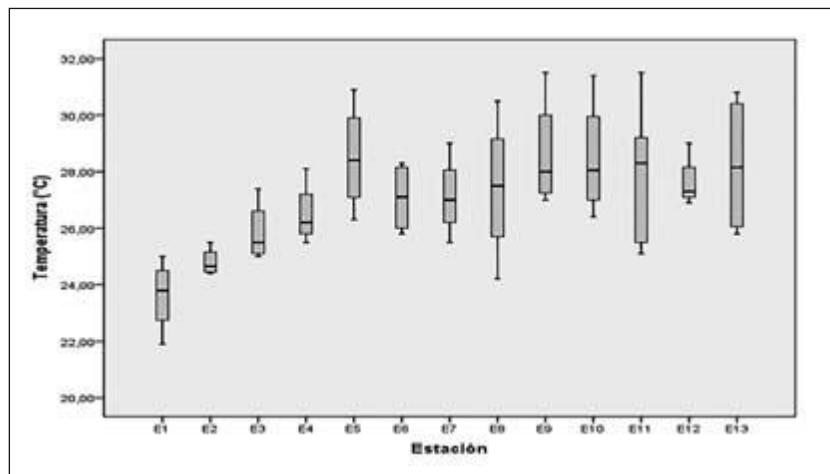


Figura 3. Variación de la temperatura (°C) en los diferentes sitios de muestreo del río Ranchería. La Guajira. Colombia

Tabla 12. Valores de los parámetros físicos y químicos del agua del río Ranchería en La Guajira.
Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3)

Estación	T (°C)	pH	Conductividad (μS/cm)	Turbidez (NTU)	OD (mg/L)	Eh (mV)	SST (mg/L)	Alcalinidad (mg/L)
E1	23,6 + 1,29	7,89 + 0,29	42,62 + 5,95	9,65 + 5,76	7,82 + 0,83	-58,25 + 10,58	8,87 + 8,78	52,36 + 30,68
E2	24,8 + 0,49	7,43 + 0,23	62,82 + 9,12	5,43 + 4,72	7,66 + 0,74	-37,67 + 13,20	5,41 + 5,71	33,91 + 21,25
E3	25,8 + 1,08	7,66 + 0,30	63,40 + 7,53	12,12 + 11,6	6,74 + 1,26	-52,85 + 25,79	12,85 + 4,76	34,09 + 28,06
E4	26,5 + 1,11	7,70 + 0,40	69,17 + 13,69	11,21 + 10,2	6,94 + 1,11	-56,42 + 25,50	12,47 + 3,84	41,96 + 11,49
E5	28,5 + 1,92	7,66 + 0,23	103,0 + 36,54	15,18 + 13,4	6,46 + 1,42	-47,75 + 22,10	22,75 + 7,60	46,38 + 9,36
E6	27,0 + 1,25	8,05 + 0,13	428,57 + 413,7	256,47 + 231,4	6,44 + 1,59	-68,13 + 21,81	155,65 + 58,76	112,84 + 29,86
E7	27,1 + 1,43	8,00 + 0,26	446,17 + 338,3	254,11 + 224,5	6,39 + 1,52	-71,32 + 20,55	47,07 + 8,39	115,48 + 32,91
E8	27,4 + 2,58	8,02 + 0,29	378,92 + 215,2	180,15 + 102,2	6,49 + 1,38	-71,30 + 21,84	105,82 + 102,34	100,35 + 23,98
E9	28,6 + 2,01	8,05 + 0,19	362,65 + 237,9	219,24 + 42,9	6,57 + 1,45	-70,87 + 19,04	189,05 + 181,41	99,73 + 28,40
E10	28,4 + 2,13	8,05 + 0,28	402,55 + 291,9	284,58 + 39,0	6,19 + 1,53	-74,87 + 22,00	123,60 + 120,24	135,51 + 71,51
E11	27,9 + 2,66	8,12 + 0,25	491,58 + 405,4	1427,72 + 199,8	6,10 + 1,40	-79,95 + 20,66	416,08 + 406,88	101,92 + 42,79
E12	27,7 + 1,11	8,09 + 0,59	639,66 + 608,8	58,94 + 38,9	6,51 + 1,46	-77,03 + 43,65	56,56 + 47,83	103,95 + 27,82
E13	28,2 + 2,54	7,95 + 0,23	3822,77 + 6487,8	126,21 + 129,9	5,47 + 2,02	-67,86 + 18,42	116,17 + 68,78	82,42 + 44,30
<i>Promedio</i>	27,0 + 2,18	7,90 + 0,33	560,05 + 188,1	246,40 + 72,2	6,59 + 1,36	-64,23 + 23,07	104,78 + 89,19	81,57 + 45,71

Tabla 13. Valores de parámetros físicos y químicos de sedimento del río Ranchería en La Guajira. Promedio ± desviación estándar (n= 3).

Estación	pH	Eh (mV)	Materia Orgánica (%)
E1	$7,47 \pm 0,73$	$-49,40 \pm 21,50$	$0,13 \pm 0,10$
E2	$7,79 \pm 0,51$	$-57,97 \pm 21,51$	$0,27 \pm 0,05$
E3	$7,20 \pm 1,03$	$-52,57 \pm 23,10$	$0,33 \pm 0,23$
E4	$7,80 \pm 0,85$	$-52,30 \pm 44,32$	$0,54 \pm 0,31$
E5	$7,04 \pm 0,59$	$-32,55 \pm 23,66$	$0,37 \pm 0,30$
E6	$8,22 \pm 0,34$	$-83,20 \pm 24,73$	$0,72 \pm 0,19$
E7	$8,26 \pm 0,57$	$-75,50 \pm 33,87$	$0,80 \pm 0,14$
E8	$8,59 \pm 0,58$	$-103,98 \pm 33,16$	$0,70 \pm 0,55$
E9	$7,69 \pm 1,37$	$-6,72 \pm 5,12$	$0,83 \pm 0,45$
E10	$8,73 \pm 0,34$	$-105,95 \pm 29,97$	$0,78 \pm 0,54$
E11	$8,65 \pm 0,86$	$-108,10 \pm 63,50$	$0,35 \pm 1,06$
E12	$8,35 \pm 0,32$	$-92,90 \pm 18,48$	$0,39 \pm 0,29$
E13	$8,43 \pm 0,33$	$-92,70 \pm 10,33$	$1,33 \pm 1,10$
Promedio	$8,01 \pm 0,83$	$-70,30 \pm 48,66$	$0,60 \pm 0,52$

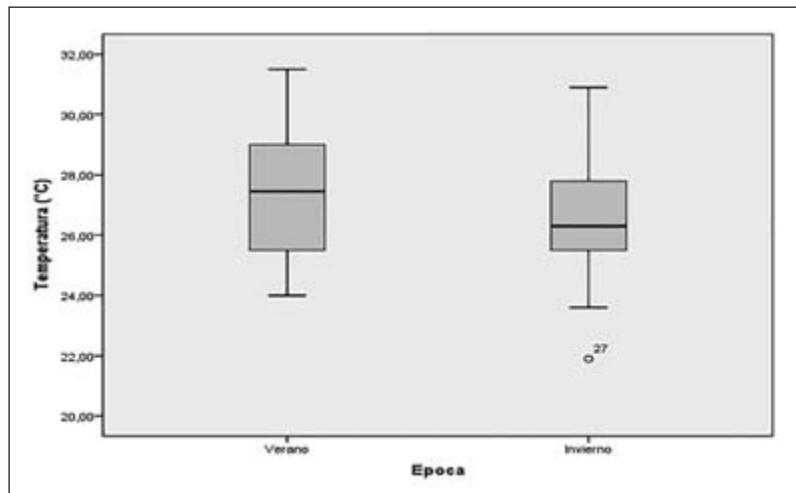


Figura 4. Variación estacional de la temperatura (°C) del río Ranchería. La Guajira. Colombia

Se presentan diferencias significativas ($p = 0,027$, $p < 0,05$) entre los valores registrados en las épocas de sequía y lluvias (Figura 6). Estas variaciones espaciales se atribuyen a la dinámica de las corrientes a lo largo de la cuenca, pues la presencia de aguas turbulentas en la época de lluvias condiciona las elevadas concentraciones de OD en el medio.

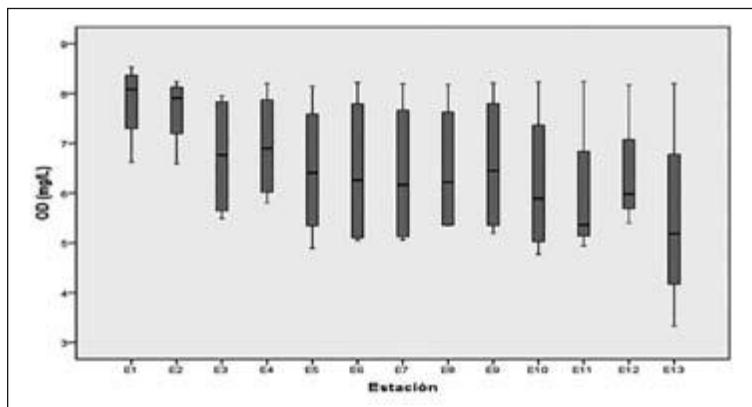


Figura 5. Variación de la concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en los sitios de muestreo del río Ranchería. La Guajira. Colombia.

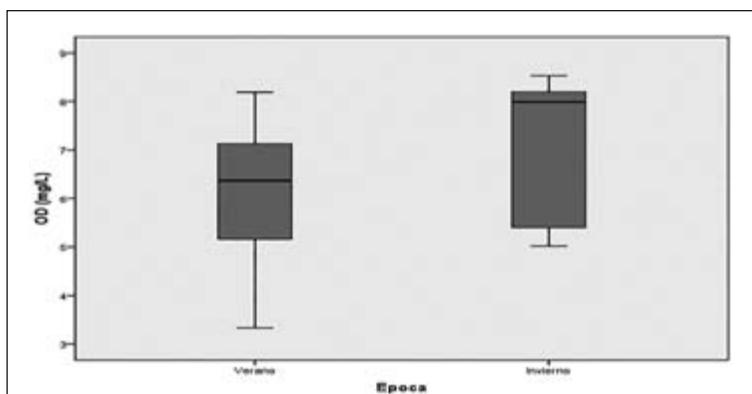


Figura 6. Variación estacional de la concentración de oxígeno disuelto (mg/L) en el río Ranchería. La Guajira. Colombia.

En forma general, se observa que las concentraciones de OD en todas las estaciones de monitoreo se encuentran en niveles propios de aguas superficiales de ecosistemas tropicales que indican un buen estado ecológico de las aguas del río Ranchería.

Con respecto al pH, se observa, tanto en las aguas como el sedimento, que los valores no muestran mayores cambios, presentando un rango muy estrecho posiblemente, debido a la capacidad buffer del sistema carbonato/bicarbonato/ ácido carbónico (Figura 7, Figura 8). El rango de valores en agua para el grupo de estaciones se mantiene entre $7,90 \pm 0,33$, y entre $8,01 \pm 0,83$ para el sedimento.

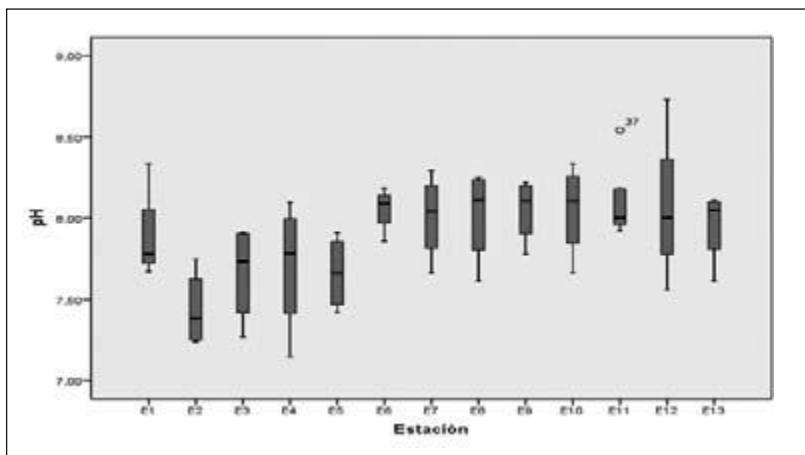


Figura 7. Variación del pH del agua del río Ranchería en los sitios de muestreo

Las mayores variaciones se presentan en las estaciones cercanas a la desembocadura (E10, E11, E12 y E13), debido a su condición de zonas de mezcla que denotan, por una parte, la intrusión salina (E12 y E13) y, por otra, los aportes de aguas fluviales en épocas de lluvia, así como de aguas residuales de la ciudad de Riohacha.

El rango de pH que registran las aguas del río ($7,43 \pm 0,23$ mínimo a $8,12 \pm 0,25$ máximo) es adecuado para la vida acuática en este tipo de aguas, según la legislación nacional (6,50 a 8,50). La presencia de valores atípicos de pH obedecen principalmente a la relación inversa entre esta variable y los cambios de temperatura que ocurren entre períodos climatológicos, evidenciando que el valor más bajo reportado (7,15 en E4) corresponde a uno de los meses de más intensa sequía del año (mayo) y elevadas temperaturas, y que el valor atípico más elevado (8,73 en E12), situado en el rango de basicidad, se reporta durante el período de mayor precipitación húmeda y con disminuciones significativas de la temperatura del agua del año (septiembre).

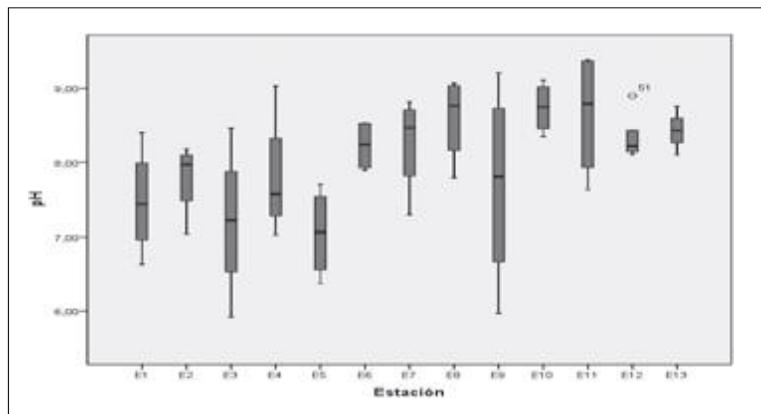


Figura 8. Variación del pH del sedimento del río Ranchería en los distintos sitios de muestreo.

Los valores medios de conductividad eléctrica (CE) no difirieron de forma significativa a lo largo de las estaciones de monitoreo ($p = 0,318$, $p > 0,05$), siendo mayores en las estaciones E12 (CE = $639,66 \mu\text{S}/\text{cm}$) y E13 (CE = $3822,77 \mu\text{S}/\text{cm}$), evidenciándose la influencia del agua del mar respecto a E1 (CE = $42,62 \mu\text{S}/\text{cm}$), que presenta los menores valores. Durante las épocas climáticas los valores de la conductividad no presentan diferencias significativas ($p = 0,318$, $p > 0,05$), pero se observa mayor conductividad del agua en la época lluviosa (CE = $821,14 \mu\text{S}/\text{cm}$) que en la época de sequía (CE = $298,26 \mu\text{S}/\text{cm}$) (Figura 9).

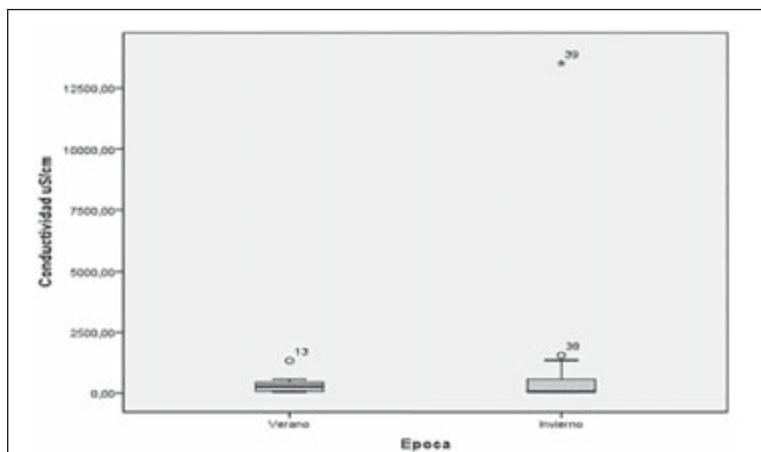


Figura 9. Variación estacional de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) en el agua del río Ranchería. La Guajira. Colombia.

En general, las aguas del río Ranchería poseen valores de conductividad que se encuentran dentro del rango propio para aguas naturales superficiales, entre 20 y 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (20 a 1500 $\mu\text{mhos}/\text{cm}$). Su incremento en la zona baja de la cuenca se debe, en principio, a la mayor presencia de sólidos disueltos; soluciones de compuestos inorgánicos como aniones de cloruros, nitratos y fosfatos, que son relativamente buenos conductores eléctricos; y, sumado a lo anterior, a las características geoquímicas de la cuenca, como ocurre en las zonas tropicales. Normativamente, esta variable no es considerada en el Decreto 1594 de 1984 para ninguno de los usos allí establecidos.

Los valores medios de turbidez (TU) no muestran diferencias significativas a lo largo de las estaciones de monitoreo ($p=0,78, p > 0,05$), siendo, en general, E1 la estación con aguas menos turbias (TU = 9,65 UNT) y E11 con las de mayor turbidez (TU = 1427,72 UNT) (Figura 10). El análisis temporal de los valores medios de esta variable no exhibe diferencias significativas ($p > 0,05$) entre los períodos climatológicos. Sin embargo, durante el periodo de sequía se presentan los mayores valores de turbidez (TU = 483,85 UNT), en comparación con la época de lluvias (TU = 8,95 UNT) (Figura 11).

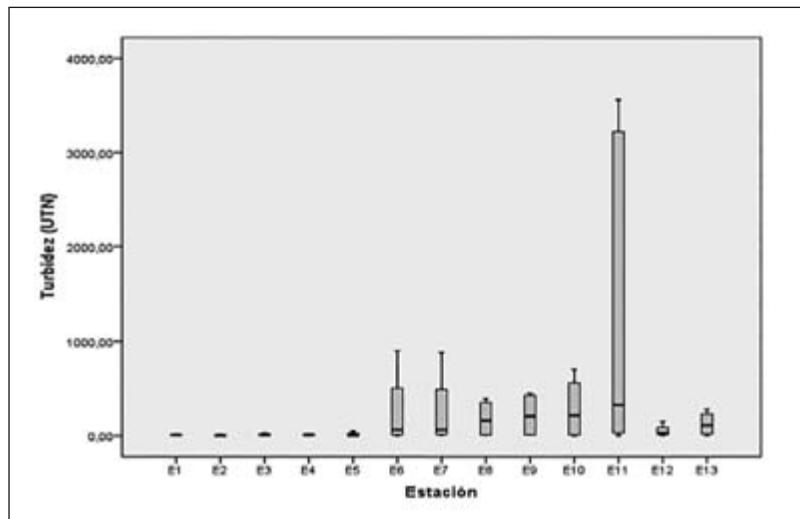


Figura 10. Variación de la turbidez (UTN) del agua del río Ranchería en los distintos sitios de muestreo.

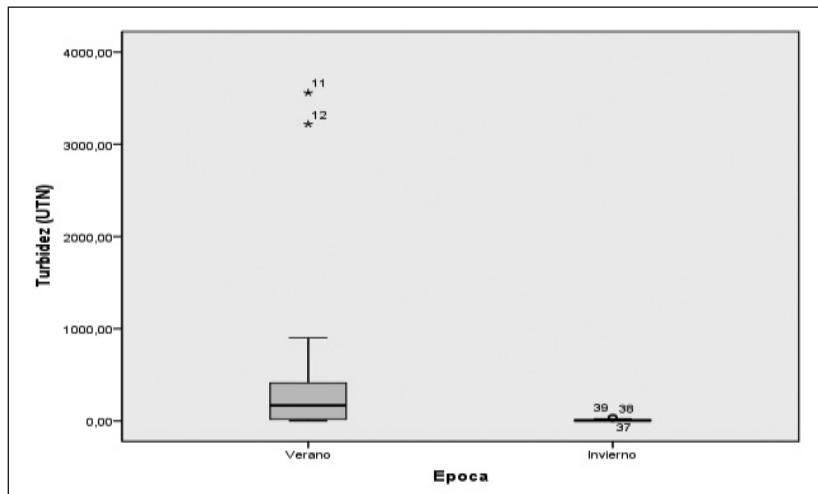


Figura 11. Variación estacional de la turbidez (UTN) en el agua del río Ranchería. La Guajira. Colombia.

En aproximadamente un 50% de la trayectoria del río se observa que el agua presenta valores elevados de turbidez (> 200 UNT), hecho que pone en peligro las relaciones ecológicas del medio, ejemplo de ello lo constituyen las obstrucciones branquiales de los peces a causa del material particulado en suspensión y la obstrucción del paso de la luz solar para una correcta actividad fotosintética, reduciendo, así, la producción primaria del ecosistema. La turbidez también ocasiona depósitos por sedimentación, con lo que se favorece la aparición de condiciones anaeróbicas y dificulta la alimentación de los seres vivos acuáticos.

Un comportamiento similar, a la turbidez del agua, se observa para con los sólidos suspendidos totales (SST), en los que los valores medios muestran diferencias significativas de forma espacial ($p = 0,04$, $p < 0,05$), donde E2 reporta los menores valores medios ($SST = 5,41\text{mg/L}$), y los mayores valores se reportan para la E11 ($SST = 416,08\text{ mg/L}$) (Figura 12). Entre los dos períodos climatológicos los valores medios de SST se muestran diferencias significativas ($p = 0,04$, $p < 0,05$), presentándose valores medios de $177,73\text{ mg/L}$ y $31,84\text{ mg/L}$ para los períodos de sequía y lluvias respectivamente.

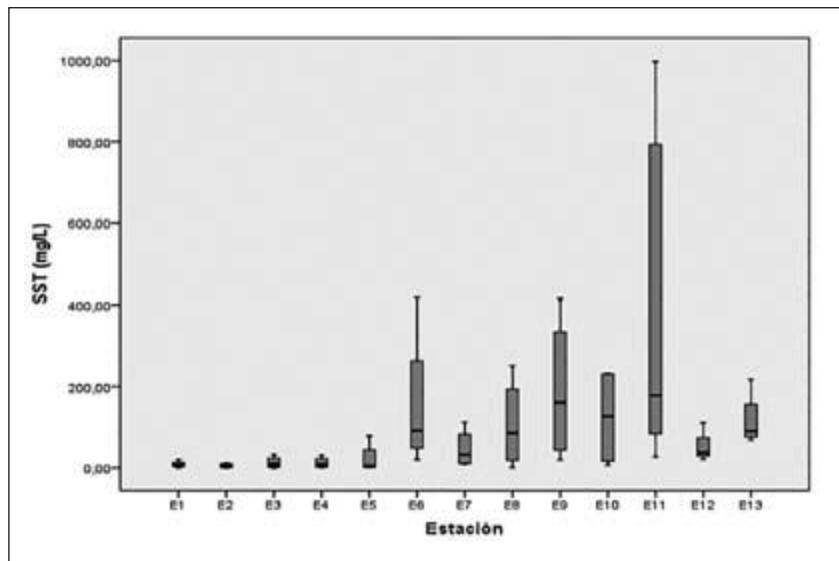


Figura 12. Variación de Sólidos Suspensos Totales (mg/L) del agua del río Ranchería en distintos sitios de muestreo.

3.2. Nutrientes

En la Tabla 14 se indican los valores de las concentraciones de los nutrientes en el agua superficial, y en la Tabla 15, respectivamente, las del sedimento en las estaciones de monitoreo del río Ranchería.

El nitrógeno inorgánico disuelto (NID) corresponde a la sumatoria del nitrógeno en las formas de amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-); éstas variaciones se muestran en la Figura 13, para el caso del agua superficial, y en la Figura 14, para el sedimento. El NID oscila en el agua entre 1,72 y 111,82 $\mu\text{g/L}$ en la época seca, y entre 2,97 y 80,60 $\mu\text{g/L}$ en la época de lluvia. Las concentraciones de los nutrientes tienen un comportamiento similar en todos los iones. Así, las concentraciones de amonio (NH_4^+) no muestran diferencias significativas en sus valores medios a lo largo de las estaciones de monitoreo ($p = 0,142$, $p > 0,05$). En las estaciones E1, E2, E4 y E12 las concentraciones de NH_4^+ son significativamente menor a las demás estaciones de monitoreo, caso contrario se observa en E13, donde se encuentran concentraciones significativamente mayores. Por otro lado, la evaluación temporal de las concentraciones de esta variable muestran un patrón de variabilidad significativa entre los períodos climatológicos

($p=0,016$, $p < 0,05$), obteniéndose concentraciones medias de 7,40 $\mu\text{g/L}$ y 1,69 $\mu\text{g/L}$ durante los periodos de sequía y lluvias, respectivamente.

Tabla 14. Valores de nutrientes en el agua del río Ranchería en La Guajira. Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3).

Estación	NH_4^+ ($\mu\text{g/L}$)	NO_2^- ($\mu\text{g/L}$)	NO_3^- ($\mu\text{g/L}$)	PO_4^{3-} ($\mu\text{g/L}$)	SO_4^{2-} (mg/L)
E1	$0,77 \pm 0,22$	$1,16 \pm 0,70$	$3,84 \pm 2,98$	$12,67 \pm 4,68$	$39,08 \pm 18,98$
E2	$7,86 \pm 4,72$	$1,51 \pm 1,29$	$7,75 \pm 3,80$	$6,15 \pm 4,45$	$23,26 \pm 16,51$
E3	$0,78 \pm 0,02$	$2,86 \pm 1,54$	$8,07 \pm 3,79$	$9,90 \pm 2,20$	$7,09 \pm 4,05$
E4	$0,43 \pm 0,18$	$3,70 \pm 3,03$	$8,10 \pm 3,75$	$8,32 \pm 1,69$	$24,39 \pm 19,00$
E5	$1,50 \pm 0,50$	$1,42 \pm 1,48$	$8,77 \pm 6,64$	$16,25 \pm 2,51$	$141,1 \pm 25,9$
E6	$3,02 \pm 1,83$	$5,53 \pm 2,34$	$27,13 \pm 12,70$	$40,77 \pm 14,34$	$94,94 \pm 65,56$
E7	$2,40 \pm 1,52$	$4,48 \pm 2,90$	$22,70 \pm 9,63$	$44,77 \pm 22,64$	$82,75 \pm 36,14$
E8	$2,12 \pm 0,44$	$3,19 \pm 2,71$	$15,86 \pm 4,43$	$49,47 \pm 23,84$	$107,1 \pm 39,33$
E9	$6,48 \pm 1,16$	$9,64 \pm 3,80$	$17,25 \pm 4,94$	$44,45 \pm 20,80$	$146,2 \pm 57,1$
E10	$5,24 \pm 4,31$	$2,90 \pm 2,17$	$27,14 \pm 18,86$	$42,27 \pm 13,45$	$142,7 \pm 62,4$
E11	$7,12 \pm 6,92$	$3,88 \pm 3,02$	$20,64 \pm 12,25$	$58,26 \pm 18,46$	$280,4 \pm 212,1$
E12	$0,68 \pm 0,17$	$2,40 \pm 2,25$	$10,39 \pm 5,28$	$48,00 \pm 24,71$	$278,0 \pm 93,7$
E13	$19,10 \pm 9,91$	$3,55 \pm 3,04$	$10,18 \pm 4,24$	$54,77 \pm 25,96$	$396,8 \pm 341,1$
Promedio	$4,55 \pm 2,69$	$3,58 \pm 2,44$	$14,65 \pm 12,03$	$33,74 \pm 23,92$	$135,7 \pm 84,4$

En general, todas las estaciones de monitoreo tienen concentraciones medias de NH_4^+ por debajo de los límites permisibles para aguas destinadas al consumo humano (1,0 mg/L), que requieren tratamiento convencional para su potabilización, según el Decreto 1594 de 1984, indicativo de ausencia de contaminación de origen orgánico reciente, que, ayudado por la suficiente oxigenación de las aguas del río, permiten la oxidación de este ion a las formas de nitrito y nitratos (nitrificación), permitiendo que las concentraciones de esta variable se encuentre dentro de los valores propios para aguas naturales no contaminadas (< 1 ppm = 1 mg/L).

Tabla 15. Valores de nutrientes en sedimento del río Ranchería en La Guajira. Promedio \pm desviación estándar (n= 3).

Estación	NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	NO_2^- ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	PO_4^{3-} ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	SO_4^{2-} (mg/Kg)
E1	$10,41 \pm 6,66$	$0,70 \pm 0,69$	$1,50 \pm 1,10$	$6,15 \pm 1,87$	$26,06 \pm 9,70$
E2	$4,27 \pm 3,85$	$1,04 \pm 0,32$	$2,56 \pm 2,46$	$11,00 \pm 3,16$	$9,44 \pm 9,09$
E3	$4,19 \pm 2,04$	$1,92 \pm 1,55$	$1,79 \pm 1,64$	$23,15 \pm 20,95$	$39,18 \pm 25,18$
E4	$4,43 \pm 4,05$	$3,13 \pm 1,90$	$1,94 \pm 1,55$	$13,30 \pm 2,31$	$21,43 \pm 18,21$
E5	$6,00 \pm 5,47$	$0,47 \pm 0,21$	$1,33 \pm 1,42$	$14,77 \pm 8,22$	$31,80 \pm 13,60$
E6	$9,28 \pm 7,00$	$7,82 \pm 6,79$	$5,42 \pm 3,65$	$43,90 \pm 24,71$	$120,8 \pm 105,6$
E7	$8,47 \pm 6,00$	$2,78 \pm 2,67$	$2,38 \pm 2,21$	$30,47 \pm 8,07$	$49,16 \pm 23,60$
E8	$11,58 \pm 3,65$	$3,24 \pm 2,19$	$3,02 \pm 2,26$	$30,60 \pm 5,98$	$25,63 \pm 11,55$
E9	$6,77 \pm 6,56$	$2,65 \pm 2,12$	$2,44 \pm 2,09$	$41,20 \pm 12,54$	$34,92 \pm 22,66$
E10	$12,53 \pm 11,76$	$3,67 \pm 2,74$	$2,97 \pm 1,61$	$42,82 \pm 15,93$	$43,35 \pm 20,04$
E11	$9,85 \pm 3,69$	$4,84 \pm 4,74$	$3,14 \pm 2,30$	$35,80 \pm 4,68$	$60,29 \pm 33,51$
E12	$4,57 \pm 2,62$	$3,31 \pm 1,82$	$3,13 \pm 2,13$	$45,96 \pm 18,76$	$128,6 \pm 117,0$
E13	$11,45 \pm 5,91$	$7,40 \pm 4,44$	$6,20 \pm 4,69$	$70,76 \pm 18,50$	$98,64 \pm 78,54$
Promedio	$7,85 \pm 6,78$	$3,23 \pm 3,16$	$2,85 \pm 1,02$	$31,05 \pm 20,44$	$53,61 \pm 48,89$

La mayor presencia de NH_4^+ en sedimento que en el agua (Figura 14) es evidencia del impacto de los centros poblados sobre la calidad del agua del río. Los mayores valores de NH_4^+ en el sedimento se encuentran en las estaciones E8, E10 y E13, donde descargas de aguas residuales domésticas pueden aportar fuentes de nitrógeno al río como cuerpo receptor.

Los nitratos (NO_3^-) muestran un patrón de variabilidad espaciotemporal similar al NH_4^+ , es decir, no se encuentran diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones medias de NO_3^- entre las estaciones de monitoreo ($p = 0,480$, $p > 0,05$), siendo E1 la estación con los valores más bajos de esta variable ($1,16 \mu\text{g}/\text{L}$), y E9 la estación con los mayores valores ($9,64 \mu\text{g}/\text{L}$). En cambio, al igual que el NH_4^+ se encuentran diferencias significativas entre las concentraciones medias de NO_3^- ($p = 0,00$, $p < 0,05$), entre los períodos de sequía ($5,64 \mu\text{g}/\text{L}$) y lluvias ($1,53 \mu\text{g}/\text{L}$).

La existencia de variaciones estacionales de importancia, con aumento de las concentraciones de NO_3^- en la zona baja del área de estudio, pueden ser atribuidos principalmente a los aportes de materia orgánica por los com-

plejos urbanos que existen en las zonas aledañas del río Ranchería y descargas de aguas residuales de forma directa, o con algún tipo de tratamiento previo a través de métodos convencionales, donde el ecosistema, como mecanismo de resiliencia, oxida los compuestos nitrogenados reducidos en forma de NH_4^+ hasta la forma NO_2^- .

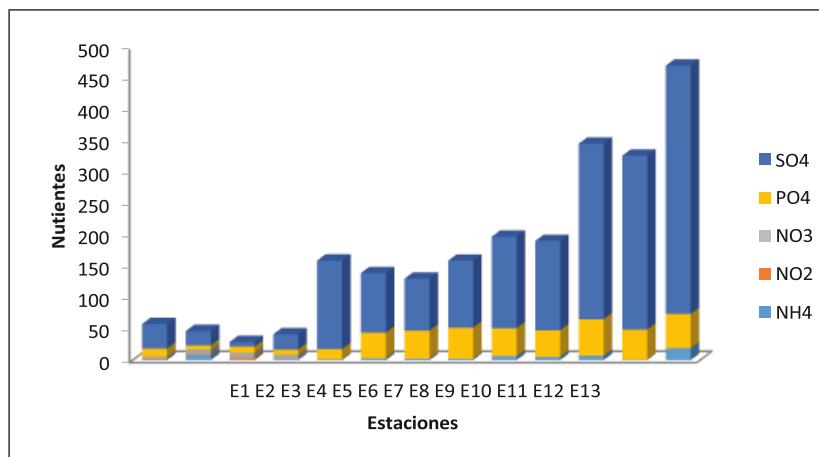


Figura 13. Variación de las concentraciones de nutrientes en el agua de las estaciones de monitoreo del río Ranchería

Normativamente, todas las estaciones de monitoreo cumplen con los valores de referencia para el NO_2^- establecidos por el Decreto 1594 de 1984, en todos los usos donde esta variable tiene criterio dentro de esta normativa.

Los nitratos (NO_3^-) presentan diferencias significativas en su concentración media entre las estaciones de monitoreo ($p = 0,031$, $p < 0,05$) con los menores valores medios en E1 (3,84 $\mu\text{g/L}$), y los mayores, en E6 (27,13 $\mu\text{g/L}$). Las concentraciones de NO_3^- no muestran diferencias significativas en los periodos climatológicos ($p = 0,297$, $p > 0,05$), con valores medios de 16,40 $\mu\text{g/L}$ y 12,89 $\mu\text{g/L}$, durante los periodos de sequía y lluvias, respectivamente. Las evidentemente superiores concentraciones de NO_3^- , respecto a las concentraciones de NO_2^- , a lo largo de las estaciones de monitoreo, indican los procesos de autodepuración del ecosistema ante los aportes de materia orgánica que este puede recibir a lo largo de su recorrido a través de la cuenca; es decir, que imperan los procesos de oxidación (nitrificación), ante los procesos de reducción (desnitrificación). Las principales fuentes de

nutrientes son los vertimientos de aguas servidas. En La Guajira, el servicio público alcantarillado presenta una cobertura media de 38,9%, indicando esto que muchas personas carecen de servicio de alcantarillado y que, por lo tanto, disponen sus aguas residuales, en formas no convenientes hacia el entorno de dichas comunidades.

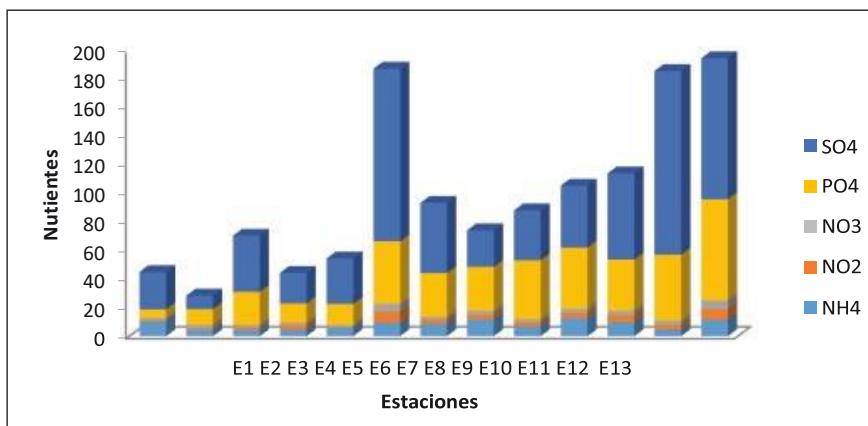


Figura 14. Variación de las concentraciones de nutrientes en el sedimento de las estaciones de monitoreo del río Ranchería

Las concentraciones de NO_3^- se encuentran por debajo de los límites permisibles, establecidos en el Decreto 1594 de 1984, para la destinación del recurso para consumo humano previo tratamiento convencional.

En cuanto al Fósforo Reactivo Soluble (FRS), también conocido como fósforo inorgánico disuelto, o simplemente ortofosfato (PO_4^{3-}), semejante al nitrato (NO_3^-), muestra variabilidad significativa en su concentración media entre las estaciones de monitoreo ($p = 0,00$, $p < 0,05$), con menor valor medio en E2 ($6,15 \mu\text{g/L}$), y mayor valor en E11 ($58,26 \mu\text{g/L}$). Entre los períodos climatológicos no se presentan diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,257$, $p > 0,05$); sin embargo, cabe acotar que durante el periodo de lluvias se registran menores concentraciones medias de PO_4^{3-} ($29,95 \mu\text{g/L}$) que durante el periodo de sequía ($37,53 \mu\text{g/L}$).

Con relación a la asociación de los parámetros en el agua del río, en la Figura 15, que corresponde a los análisis de rotación se indica que en el factor 1 las variables pH, Turbidez, SST, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} , estadísticamente corresponden a variables asociadas y dependientes.

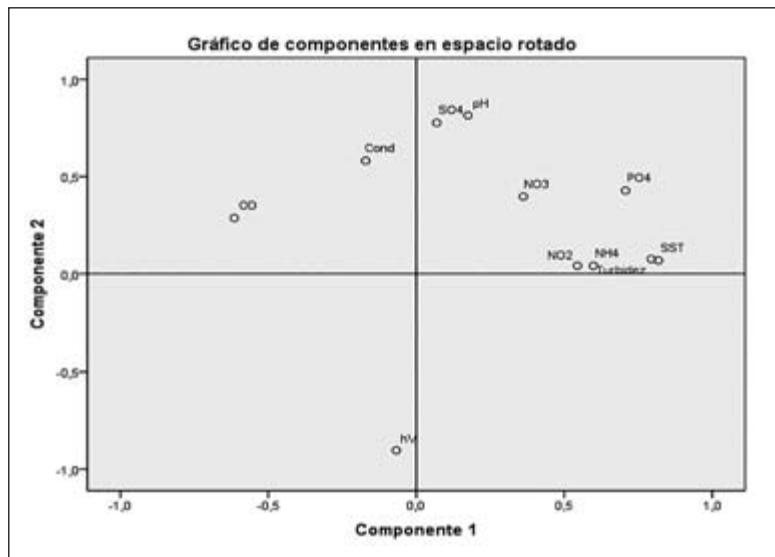


Figura 15. Gráfico de rotación de variables físicas y químicas del agua del río Ranchería

Se presentan las siguientes correlaciones significativas entre el pH y nutrientes: entre el NO_3^- (0,273) con el PO_4^{3-} (0,491) y el SO_4^{2-} (0,466), entre el OD con el NH_4^+ (-0,502) y el PO_4^{3-} (-0,393), entre el NH_4^+ con el NO_3^- (0,361) y el PO_4^{3-} (0,442), y entre el NO_3^- con el NO_2^- (0,277) y el PO_4^{3-} (0,431) (Tabla 16).

De manera general, se observa que, para el proceso de nitrificación en estos ambientes acuáticos, se dispone de concentraciones de oxígeno disuelto mayores de 4 mg/L, lo que garantiza la razón de difusión del oxígeno a las bacterias nitrificantes y se presentan valores de pH óptimo para este proceso, que oscila entre 8 y 9. Los límites de tolerancia mínimo y máximo oscilan entre 7,67 y 8,33. De igual manera, para el caso del sedimento, la asociación de los parámetros, que se representan en la Figura 16, indica que en el factor 1 las variables pH, MO, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} corresponden estadísticamente a variables asociadas y dependientes.

Figura 16. Gráfico de rotación de variables físicas y químicas del sedimento del río Ranchería

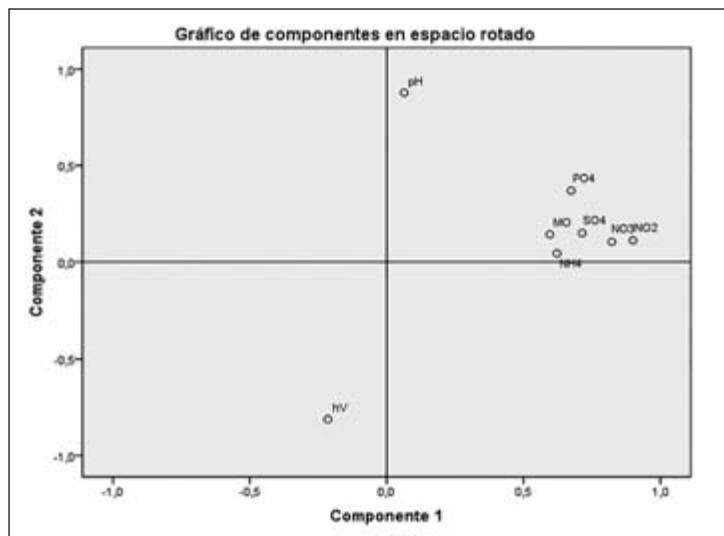


Tabla 16. Matriz de correlación entre las variables físicas y químicas del agua del río Ranchería

	pH	Eh	OD	Cond	SST	Turbidez	NH ₄	NO ₂	NO ₃	PO ₄	SO ₄
pH	1										
Eh	-0,878 ⁺⁺	1									
OD	-0,15	-0,259	1								
Cond	0,208	-0,284*	0,180	1							
SST	0,129	-0,095	-0,308*	0,001	1						
Turbidez	0,101	-0,108	-0,252	-0,033	0,925 ^{**}	1					
NH ₄	0,143	-0,076	-0,5042 ^{**}	-0,012	0,221	0,247	1				
NO ₂	0,098	-0,093	-0,154	0,032	0,321*	0,256	0,361 ^{**}	1			
NO ₃	0,275*	-0,333*	0,130	0,009	0,306*	0,331*	-0,003	0,277*	1		
PO ₄	0,491 ^{**}	-0,436 ^{**}	-0,393 ^{**}	0,029	0,458 ^{**}	0,421 ^{**}	0,442 ^{**}	0,341*	0,431 ^{**}	1	
SO ₄	-0,466 ^{**}	-0,547 ^{**}	0,034	0,628 ^{**}	0,125	0,160	0,205	0,066	0,183	0,320*	1

* La correlación es significativa a nivel 0,05 (bilateral)

**La correlación es significativa a nivel 0,01 (bilateral)

Se presentan correlaciones significativas entre el pH con el Eh (-0,501) y el PO_4^{3-} (0,317), entre la MO y el NH_4^+ (0,494), entre el NO_2^- (0,495) y el PO_4^{3-} (0,460), entre el NH_4^+ con el NO_2^- (0,538) y el NO_3^- (0,419), y entre el NO_2^- con el NO_3^- (0,745)⁴ y el PO_4^{3-} (0,497) (Tabla 17).

Tabla 17. Matriz de correlación entre las variables físicas y químicas del sedimento del río Ranchería

	pH	Eh	NH ₄₊	NO ₂	NO ₃	PO ₃₋	SO ₂₋
pH	1						
Eh	-0,501**	1					
NH ₄₊	0,133	-0,233	1				
NO ₂	0,193	-0,280*	0,538**	1			
NO ₃	0,174	-0,279*	0,419**	0,745**	1		
PO ₃₋	0,317*	-0,337*	0,201	0,570**	0,497**	1	
SO ₂₋	0,169	-0,236	0,163	0,582**	0,640**	0,594**	1

* La correlación es significativa a nivel 0,05 (bilateral)

**La correlación es significativa a nivel 0,01 (bilateral)

Estos valores consolidan lo explicado para las formas del nitrógeno, referente al aporte de materia orgánica que recibe el río en su recorrido a lo largo de la cuenca, que provocan un aumento en las concentraciones de PO_4^{3-} . Normativamente, el Decreto 1594 de 1984 no establece valor de referencia de este parámetro en ninguno de los usos considerados en la misma.

Capítulo IV

Metales pesados en agua, sedimentos y peces

4.1. Metales pesados en agua y sedimento

Los valores promedio de los niveles de metales pesados (mg/L) en el río Ranchería en los distintos sitios de muestreo se indican en la Tabla 18. Como se observa en ésta última, las concentraciones de metales en agua de las estaciones y en las diferentes épocas son bajas. Casi todos los valores menores al límite de detección del método (LDM) y todos los valores están por debajo de los de referencia para efectos agudos, sugeridos en guías internacionales como la NOAA y CONAMA, indicando estos valores que no hay riesgo de contaminación por estos metales en la columna de agua del río Ranchería. Los metales detectados con la mayor concentración en agua fueron hierro (Fe) con un promedio de 8,93 mg/L, cadmio (Cd) con 0,74 mg/L y plomo (Pb) con 12,39 mg/L.

Los metales níquel (Ni) y cobre (Cu) presentaron concentraciones por debajo del límite de detección: 0,25 mg/L para el níquel y 0,10 mg/L para el cobre.

Los valores promedio de los niveles de metales ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en el sedimento de los distintos sitios se indican en la Tabla 19.

Para todos los metales, las concentraciones más elevadas en las muestras en sedimento se presentaron en la época de lluvia, en comparación con las de sequía. Las mayores concentraciones metálicas se presentaron en la última estación (Bajo puente El Riíto). De los metales, sólo el cadmio (Cd) sobrepasa el límite permisible ($LP = 596 \mu\text{g}/\text{kg}$) como seguros para riesgo ecológico para metales en sedimentos establecidos por las Guías de Calidad Ambiental Canadiense (CEQG) compiladas por NOAA en la tabla de referencia rápida para inorgánicos en sedimento.

Tabla 18. Niveles de metales pesados en el agua del río Ranchería en La Guajira.
Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3)

Estación	Hg (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)
E1	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	0,48 \pm 0,32	0,89 \pm 0,18	4,49 \pm 3,77
E2	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	0,54 \pm 0,29	0,53 \pm 0,45	7,07 \pm 6,0
E3	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	0,68 \pm 0,47	0,25 \pm 0,10	9,8 \pm 7,5
E4	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	0,89 \pm 0,69	0,33 \pm 0,06	11,65 \pm 4,6
E5	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	1,33 \pm 1,11	0,36 \pm 0,09	4,54 \pm 4,21
E6	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	6,44 \pm 5,95	0,58 \pm 0,56	17,49 \pm 10,46
E7	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,12 \pm 0,12	0,15 \pm 0,0	6,00 \pm 5,88	0,64 \pm 0,49	15,11 \pm 12,11
E8	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,17 \pm 0,10	0,15 \pm 0,0	10,55 \pm 3,55	0,65 \pm 0,21	8,01 \pm 7,68
E9	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,11 \pm 0,03	0,17 \pm 0,10	0,15 \pm 0,0	9,25 \pm 1,56	1,87 \pm 1,14	7,21 \pm 7,02
E10	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,11 \pm 0,07	0,15 \pm 0,0	6,33 \pm 5,60	0,45 \pm 0,31	5,65 \pm 5,07
E11	0,12 \pm 0,04	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,16 \pm 0,13	0,28 \pm 0,22	1,02 \pm 0,87	27,00 \pm 17,82	0,86 \pm 0,82	4,55 \pm 3,30
E12	0,10 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,17 \pm 0,13	0,26 \pm 0,17	1,61 \pm 1,02	28,69 \pm 24,60	1,68 \pm 1,09	5,17 \pm 4,59
E13	0,11 \pm 0,03	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,10 \pm 0,0	0,07 \pm 0,02	0,15 \pm 0,0	7,40 \pm 3,77	0,62 \pm 0,55	22,34 \pm 21,75
Promedio	0,10 \pm 0,01	0,10 \pm 0,0	0,25 \pm 0,0	0,11 \pm 0,05	0,12 \pm 0,07	0,33 \pm 0,26	8,13 \pm 6,10	0,75 \pm 0,43	9,47 \pm 6,93

Tabla 19. Niveles de metales pesados en el sedimento del río Ranchería en La Guajira.
Concentración promedio \pm desviación estándar (n= 3)

Estación	Hg (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Fe (g/Kg)	Cd (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
E1	5,3 \pm 2,6	6,0 \pm 2,0	4,0 \pm 1,9	12,5 \pm 5,6	91,3 \pm 37,2	0,07 \pm 0,12	10,5 \pm 8,5	0,08 \pm 0,11	1,7 \pm 0,9
E2	6,6 \pm 5,9	14,6 \pm 8,0	11,0 \pm 6,7	26,3 \pm 3,1	540,8 \pm 179,4	0,12 \pm 0,21	22,4 \pm 6,3	0,31 \pm 0,37	3,0 \pm 2,5
E3	12,0 \pm 7,3	10,9 \pm 8,1	7,4 \pm 6,8	33,1 \pm 12,4	670,1 \pm 227,6	0,14 \pm 0,20	22,8 \pm 10,6	0,29 \pm 0,09	5,2 \pm 3,1
E4	11,5 \pm 2,8	10,6 \pm 4,9	11,5 \pm 10,7	27,4 \pm 13,4	651,9 \pm 340,6	0,07 \pm 0,10	13,5 \pm 5,7	0,15 \pm 0,13	3,6 \pm 2,3
E5	18,1 \pm 7,5	15,4 \pm 7,1	8,7 \pm 5,4	33,4 \pm 20,9	299,0 \pm 192,1	0,02 \pm 0,01	16,3 \pm 9,0	0,19 \pm 0,12	5,8 \pm 5,1
E6	37,2 \pm 11,3	22,2 \pm 3,0	10,9 \pm 6,0	73,9 \pm 11,7	389,3 \pm 70,5	0,16 \pm 0,27	25,8 \pm 6,4	0,74 \pm 0,42	8,1 \pm 5,0
E7	33,6 \pm 14,4	22,4 \pm 11,7	22,4 \pm 5,8	76,4 \pm 35,4	301,7 \pm 71,5	0,16 \pm 0,26	21,2 \pm 6,7	0,65 \pm 0,35	9,8 \pm 8,3
E8	20,5 \pm 14,1	18,6 \pm 10,5	15,4 \pm 7,2	76,6 \pm 33,9	261,5 \pm 135,5	0,04 \pm 0,03	18,0 \pm 9,0	0,57 \pm 0,44	6,8 \pm 6,0
E9	21,1 \pm 10,7	21,2 \pm 9,5	19,7 \pm 11,8	49,7 \pm 30,8	351,2 \pm 176,9	0,06 \pm 0,07	21,4 \pm 11,9	0,68 \pm 0,53	7,9 \pm 6,9
E10	16,2 \pm 8,1	18,1 \pm 7,2	15,3 \pm 8,9	56,7 \pm 28,1	356,2 \pm 221,8	0,07 \pm 0,07	21,3 \pm 11,1	0,49 \pm 0,27	6,3 \pm 3,9
E11	10,7 \pm 6,1	15,9 \pm 12,9	14,2 \pm 7,0	54,2 \pm 31,1	393,8 \pm 222,6	0,06 \pm 0,05	22,0 \pm 13,2	0,38 \pm 0,24	9,8 \pm 7,3
E12	6,7 \pm 4,4	14,3 \pm 2,9	8,1 \pm 3,6	52,1 \pm 17,3	382,7 \pm 382,2	0,04 \pm 0,04	12,1 \pm 7,9	0,22 \pm 0,07	7,9 \pm 9,5
E13	41,6 \pm 13,1	34,5 \pm 7,9	26,4 \pm 10,2	29,4 \pm 9,8	580,0 \pm 344,0	0,21 \pm 0,33	34,2 \pm 8,8	1,05 \pm 0,97	15,1 \pm 13,1
Promedio	18,8 \pm 14,5	17,2 \pm 7,4	13,4 \pm 9,2	48,2 \pm 19,5	405,4 \pm 200,2	0,09 \pm 0,14	20,1 \pm 8,9	0,45 \pm 0,31	7,0 \pm 5,7

4.2. Variación espacial de las concentraciones de metales pesados en el sedimento del río Ranchería

La dinámica de metales pesados entre las estaciones está sujeta a variaciones espaciales y temporales, como resultado de los cambios en la magnitud de la escorrentía terrestre, erosión del suelo y fuentes de contaminación metálica.

A continuación se muestra el comportamiento de cada metal en el cauce del río.

Variación del hierro (Fe): en la figura 17 se observa la distribución del hierro en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería.

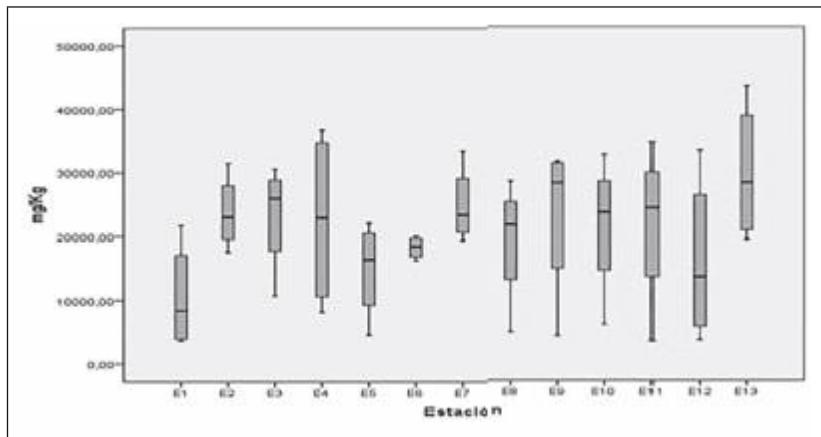


Figura 17. Variación del hierro en el sedimento del río Ranchería

Variación del cobre (Cu): en la figura 18 se observa la distribución del cobre en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería y la figura 19 muestra la tendencia de distribución del cobre a lo largo de la cuenca del río.

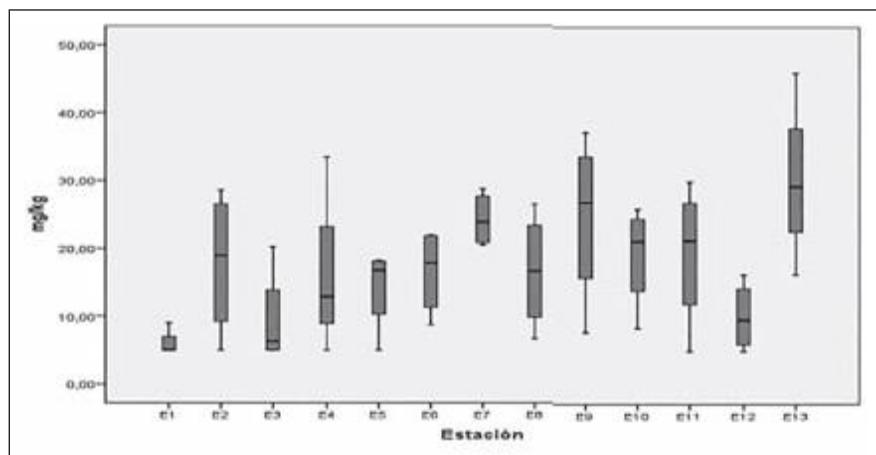


Figura 18. Variación del cobre en el sedimento del río Ranchería

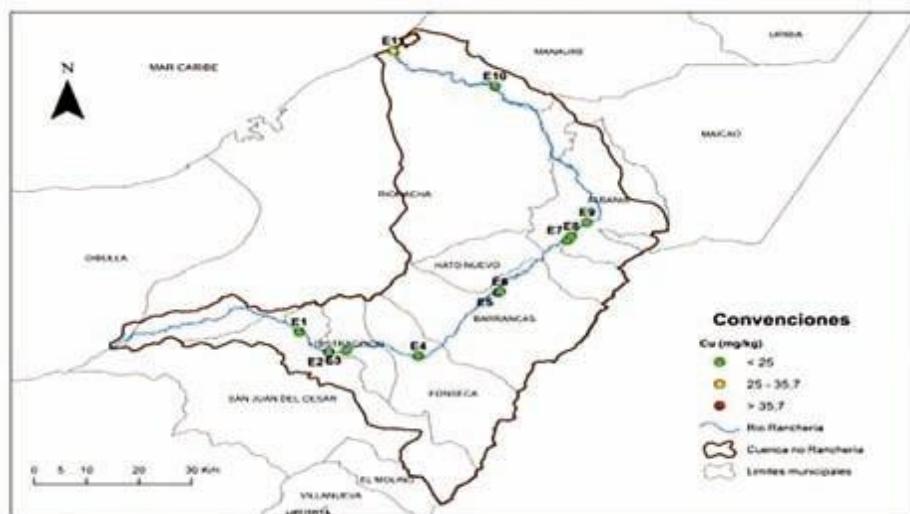


Figura 19. Distribución del cobre a lo largo de la cuenca del río Ranchería.

Variación del cadmio (Cd): en las figura 20 se observa la distribución del cadmio en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería y la figura 21 muestra la tendencia de concentración del metal a lo largo de la cuenca del río.

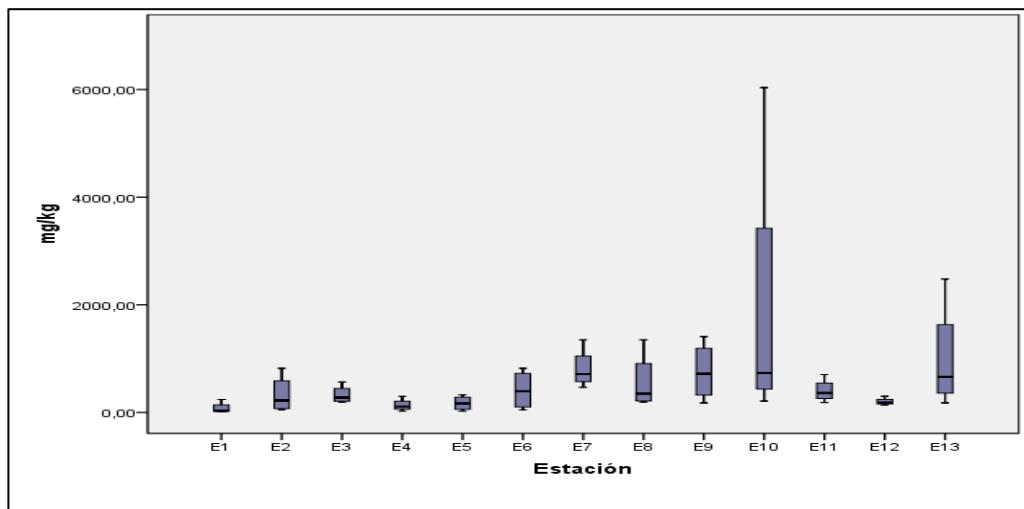


Figura 20. Variación del cadmio en el sedimento del río Ranchería

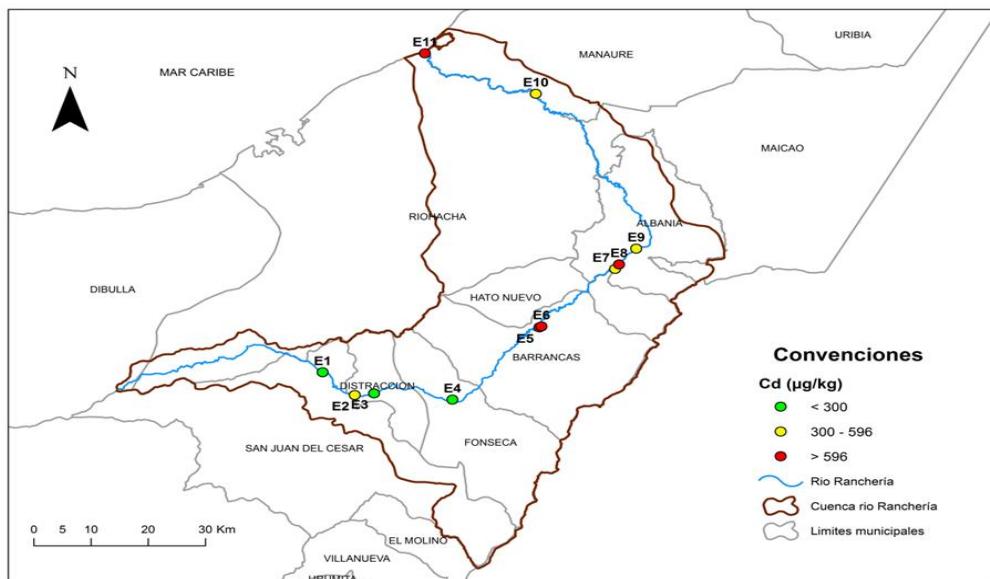


Figura 21. Distribución del cadmio a lo largo de la cuenca del río Ranchería

Variación del zinc (Zn): en la figura 22 se observa la distribución del zinc en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería, y en la figura 23 se muestra la tendencia del elemento a lo largo de la cuenca del río.

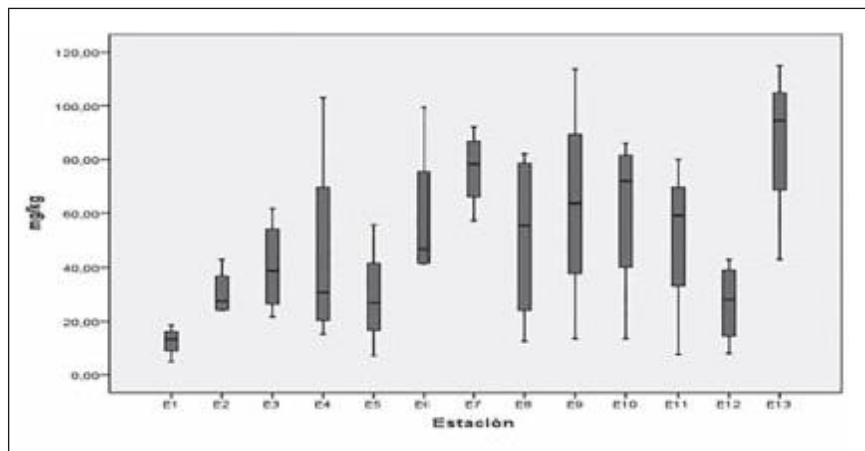


Figura 22. Variación del zinc en el sedimento del río Ranchería

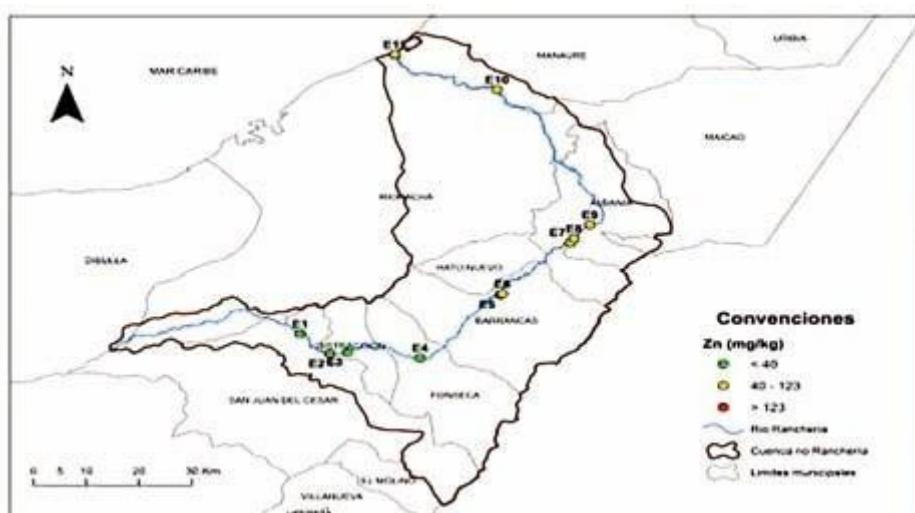


Figura 23. Variación del zinc a lo largo de la cuenca del río Ranchería.

Variación del plomo (Pb): en la figura 24 se observa la distribución del plomo en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería.

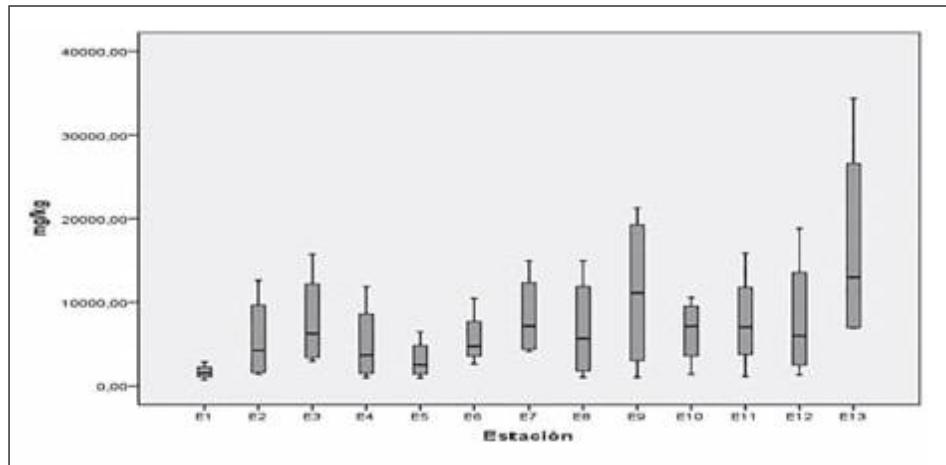


Figura 24. Variación del plomo en el sedimento del río Ranchería

En la figura 25 se muestra la tendencia de distribución del plomo a lo largo del río.

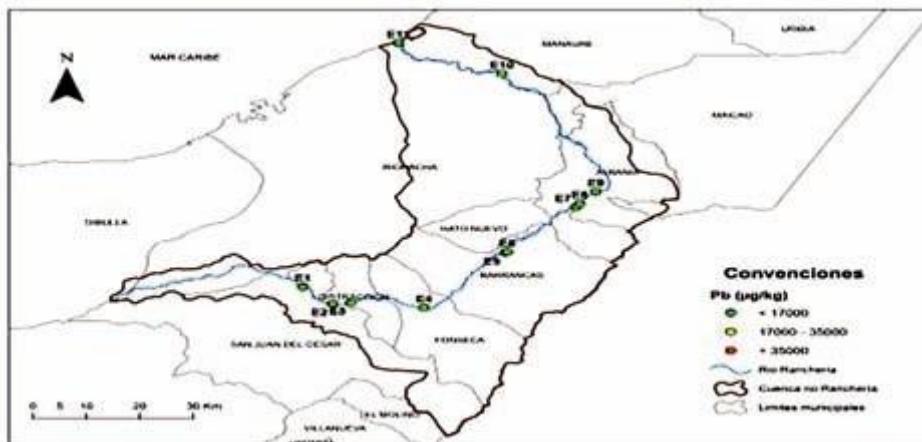


Figura 25. Variación del plomo a lo largo de la cuenca del río Ranchería

Variación del níquel (Ni): en la figura 26 se observa la distribución del níquel en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería.

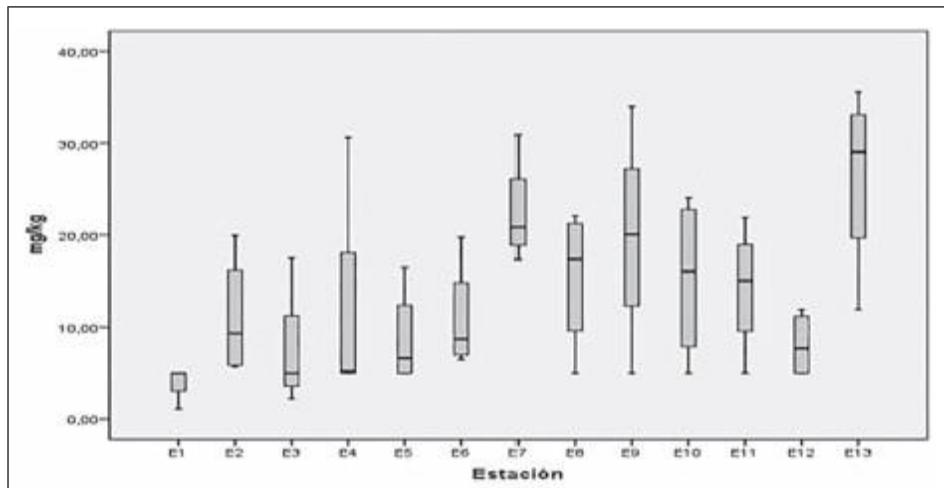


Figura 26. Variación del níquel en el sedimento del río Ranchería

Variación del manganeso (Mn): en la figura 27 se observa la distribución del manganeso en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería.

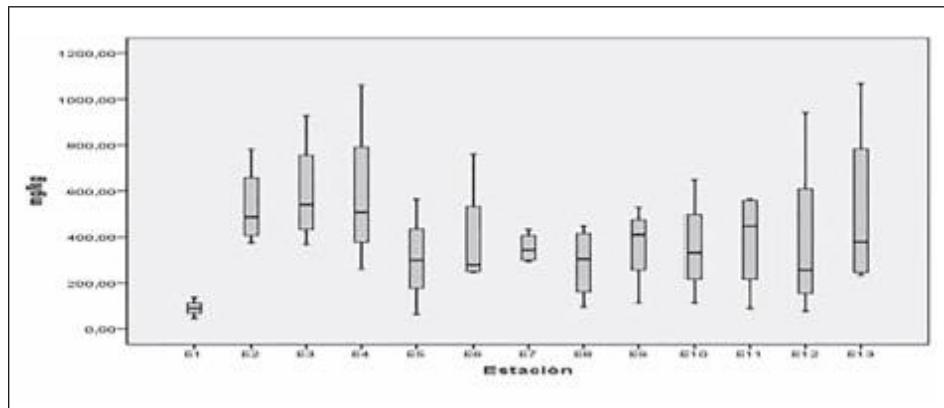


Figura 27. Variación del manganeso en el sedimento del río Ranchería

Variación del mercurio (Hg): en la figura 28 se observa la distribución del mercurio en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería, y la figura 29 muestra la tendencia de distribución del metal a lo largo de la cuenca del río.

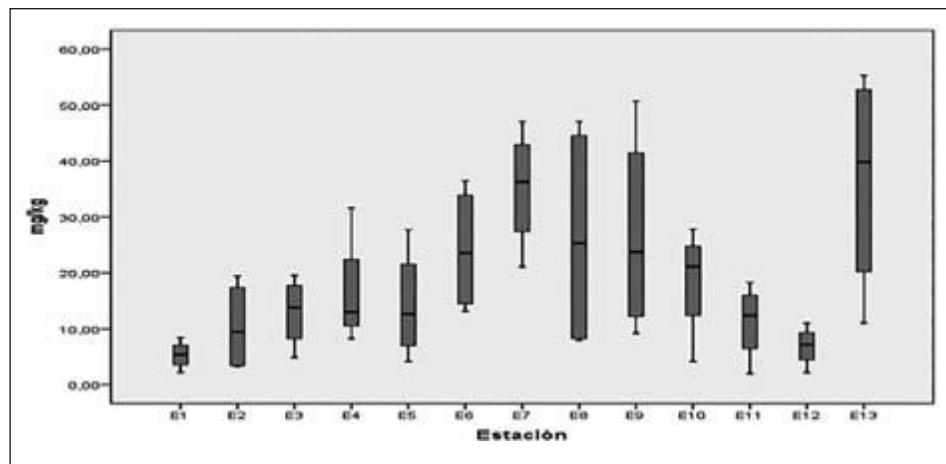


Figura 28. Variación del mercurio en el sedimento del río Ranchería

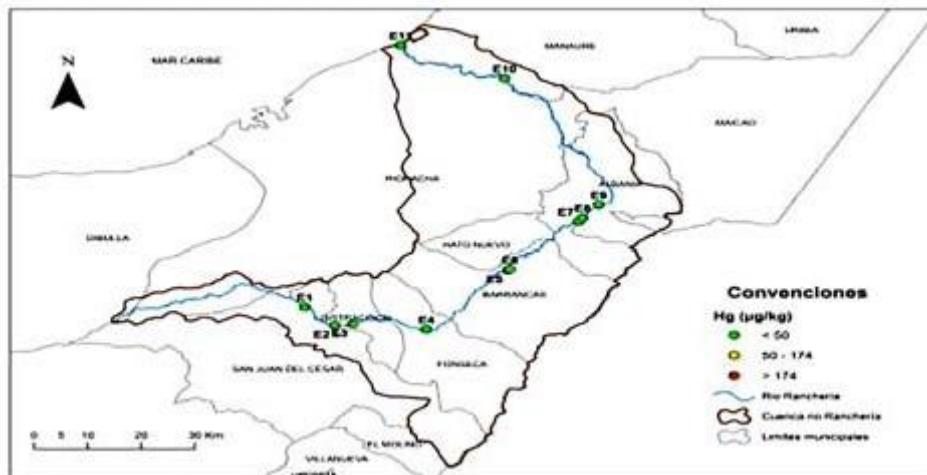


Figura 29. Variación del mercurio a lo largo de la cuenca del río Ranchería

Variación del cromo (Cr): en la figura 30 se observa la distribución del cromo en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo del río Ranchería.

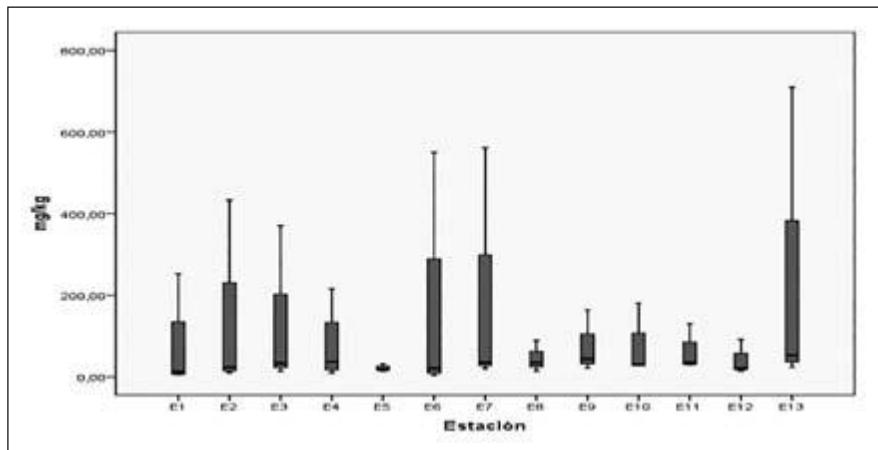


Figura 30. Variación del cromo en el sedimento del río Ranchería

Los metales manganeso (Mn), cromo (Cr), hierro (Fe), cadmio (Cd) y plomo (Pb) se presentan a lo largo de la cuenca del río sin diferencias significativas en su concentración ($p>0,05$; $pMn = 0,272$; $pCr = 0,936$; $pFe = 0,510$; $pCd = 0,237$; $pPb = 0,240$). Caso contrario se presenta para el resto de los metales, cuyas concentraciones se presentan con diferencias significativas ($p<0,05$; $pZn = 0,017$; $pCu = 0,024$; $pNi = 0,011$).

De manera general, las figuras anteriores nos indican que los niveles de los metales van aumentando a medida que transcurre su cauce, presentándose los menores valores de concentración en la E1 (tomada como punto de control) y los mayores valores en la E13. La situación de la E13, que corresponde al Riito, es de esperarse por cuanto esta parte del río se ha convertido en una zona de sedimentación debido a que en la época seca el sistema de irrigación entre el río Ranchería y el mar Caribe se suspende, lo que lo convierte en un gran depósito de todos los residuos arrastrados por el sistema en su recorrido.

Las correlaciones significativas que se presentan entre los distintos metales (Tabla 20) también sugieren que provienen de fuentes comunes, como lo pueden ser las actividades mineras, la utilización de agroquímicos, las actividades pecuarias y el suelo. Teniendo en cuenta que el suelo es una mezcla de sólidos orgánicos e inorgánicos, y que sus reacciones afectan la calidad de las aguas, se tiene en cuenta que las características del suelo de La Guajira influyen notablemente en la composición química del agua y sedimento de los ríos. Los suelos de La Guajira han evolu-

cionado a parir de sedimentos moderadamente finos, bien drenados, de textura franco arenosas, francas, franco arcilloarenosas, franco arcillosas y arcillosas, con baja retención e humedad y pH moderadamente alcalino (7,2-8,2) atribuidos a materiales aluviales ricos en CaCO_3 . Según el informe de Global Environment Facility (2000), se indica que a nivel regional de la Costa Caribe de Colombia, que incluye a La Guajira, los grupos de plaguicidas de mayor uso corresponden a fungicidas (compuestos inorgánicos, ditiocarbamatos, benzimidazoles, triazoles y diazoles; las diazinas y morfolinas, y otros); herbicidas (triazinas, amidas, carbamatos, dinitroanilinas, derivados de la urea, sulfonilúreas, bipirilídos, hormonales del grupo fenoxy y otros), y el porcentaje de utilización según los cultivos de la zona son banano con 7%, café 5%, hortalizas 5%, algodón 4%, maíz 4% y frutales 3%. Al consumo anterior, se suma el propio del contrabando y de la piratería, y el relacionado con los cultivos proscritos, en los que se usan plaguicidas para su protección contra plagas y enfermedades, y también para erradicarlos, al igual que las quemas en las zonas destinadas para dichos cultivos.

Las figuras anteriores nos indican que la E1 presenta los niveles de metales más bajos, por ende fueron tomados como los valores de fondo (*background*). Es de resaltar que incluso dichos valores están por debajo de los de referencia como *background* o de aporte de la corteza terrestre recomendados por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), lo cual confirma que este tramo del río es muy limpio y no tiene contaminación por metales pesados en los sedimentos. En las estaciones E2, E3, E4 y E5 se nota una tendencia creciente de los metales pero que no sobrepasan los niveles de fondo o de referencia (*background*) o de aporte de la corteza terrestre recomendados por la NOAA, excepto el cadmio, que en dichas estaciones presenta valor por encima, mostrando un incremento en la E2 con respecto a la E1, y luego un decreto en la E3 y en la E4, pero en este caso en dichas estaciones, aunque sí se sobrepasan los niveles de fondo de cadmio, al igual que los otros metales estudiados, no llegan a los límites máximos recomendados. Las concentraciones de metales en dichas estaciones no representan peligro para la biota acuática por metales pesados. Por ende, no se observan riesgos en el agua captada por los acueductos regional (E3), distracción (E4) y las aguas utilizadas por los bañistas en el sitio puente Fonseca – El Hatico (E5). Solamente los valores de cadmio en las estaciones de muestreo E6 (Abajo descarga arroyo Paladines), E7 (Arriba

Bocatoma CDC), E9 (abajo efluente PTAR Albania) y E13 (Bajo puente “El Riito”), superan los valores límites recomendados por la NOAA para riesgo por efecto aguado en la biota acuática.

La estación de muestreo E6 (abajo descarga arroyo Paladines) se caracteriza por recoger las aguas de escorrentía que alcancen a llegar al arroyo Paladines como afluente del río Ranchería, después que discurren por las áreas de las operaciones mineras de El Cerrejón, zona sur, como son lagunas de retención, patios de almacenamiento de carbón y talleres permanentes. Los datos de la estación de muestreo E7 (Arriba Bocatoma CDC), estación contigua y cercana a la E6, muestra similitud a los datos arrojados en esta, siendo un poco menores, también se ubica en área de influencia minera y a menos de 20 metros aguas abajo de ella la explotación minera aprovecha las aguas del río con una bocatoma flotante, que deriva un caudal importante para servicios de la mina.

Con respecto al cadmio, en el estudio de algunos elementos traza en la cuenca Cesar – Ranchería, Morales & Carmona (2007) indican que las comparaciones entre las concentraciones promedio de los elementos traza de los carbones analizados con los valores promedio mundiales, muestran que en los carbones de la Cuenca Ranchería el cadmio se encuentran en concentraciones por encima de los promedios mundiales y de la corteza terrestre, y su promedio en dieciocho muestras de carbón que fueron tomadas en diferentes tajos es de $362,22 \pm 323,70 \mu\text{g/kg}$. Lo anterior permite inferir que los elevados niveles de cadmio en los sedimentos del río Ranchería, a partir de las estaciones de muestreo E6 y E7, se puede deber al lavado de los carbones de El Cerrejón o al precipitado del material particulado que se genera en dicha mina.

La estación de muestreo E8 (después descarga arroyo Tabaco), si bien no supera el límite máximo recomendado, está realmente muy cerca de éste, por lo que se pronostica que, de no tomarse medidas de control de la contaminación, dicha estación también podrá superar el límite recomendado, máxime que recibe los sedimentos transportados de los tramos anteriores que ya presentan niveles altos y está influenciado por la explotación minera de la zona norte. La estación de muestreo E9, que también sobrepasa los límites recomendados de cadmio, recoge las aguas residuales domésticas del municipio de Albania, las cuales no reciben un adecuado tratamiento, por lo que son una fuente importante de contaminación del río.

Tabla 20. Correlación entre los metales pesados del sedimento del río Ranchería

	Cu	Ni	Zn	Mn	Fe	Cr	Hg	Cd	Pb
Cu	1								
Ni	0,814**	1							
Zn	0,851**	0,906**	1						
Mn	0,324*	0,201	0,300*	1					
Fe	0,659**	0,657**	0,708**	0,528**	1				
Cr	0,059	0,123	0,124	0,202	0,239	1			
Hg	0,765**	0,746**	0,853**	0,213	0,451**	0,198	1		
Cd	0,357*	0,275*	0,385*	0,133	0,198	-0.07	0,379**	1	
Pb	0,668**	0,565**	0,627**	0,379**	0,414**	-0,186	0,626**	0,406**	1

* La correlación es significativa a nivel 0,05 (bilateral)

**La correlación es significativa a nivel 0,01 (bilateral)

Las estaciones E10 y E11 (Bajo Puente Campo Herrera y Paso Aremashain) recogen las influencias de las comunidades indígenas ubicadas en cercanía al río entre Albania y Manaure. Se nota una disminución leve de los niveles de metales pesados, por lo que se deduce que estos deben estar llegando producto del arrastre de sedimentos de las estaciones anteriores, y no de actividades de dichas comunidades u otras fuentes de contaminación, y que, adicionalmente, no se observaron actividades importantes ubicadas en dichos sectores que puedan afectar su calidad.

Los datos de la estación de muestreo E13 (Bajo puente “El Riito”) son los valores más elevados para todos los metales estudiados, y, como ya se mencionó, supera el límite recomendado para el cadmio. Por lo tanto, estas aguas no son aptas para bañistas y afectan la biota acuática por altos niveles de cadmio. Con relación a la asociación de los metales en la Figura 31, que corresponde a los análisis de rotación, se indica que en el factor a los metales zinc (Zn), manganeso (Mn), hierro (Fe) y cobre (Cu) corresponden estadísticamente a iones asociados; similarmente ocurre para los metales mercurio (Hg), níquel (Ni), cromo (Cr) y cadmio (Cd) en el factor 2. Esto podría corresponder a que los metales provienen de las mismas fuentes.

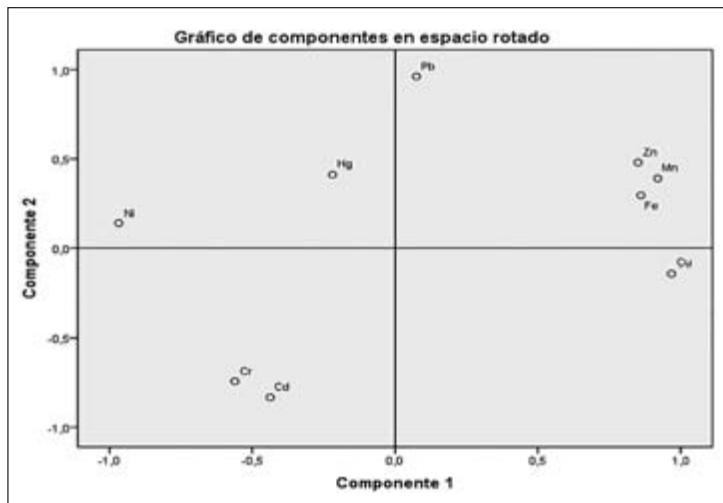


Figura 31. Gráfico de rotación de metales pesados del sedimento del río Ranchería

Asimismo, el análisis de conglomerado jerárquico realizado para agrupar los metales, expresado en la Figura 32, indica que los metales cobre (Cu), níquel (Ni), mercurio (Hg), zinc (Zn), cromo (Cr), manganeso (Mn) y cadmio (Cd) en las distintas estaciones presentan una asociación que puede estar relacionada con el origen de los mismos.

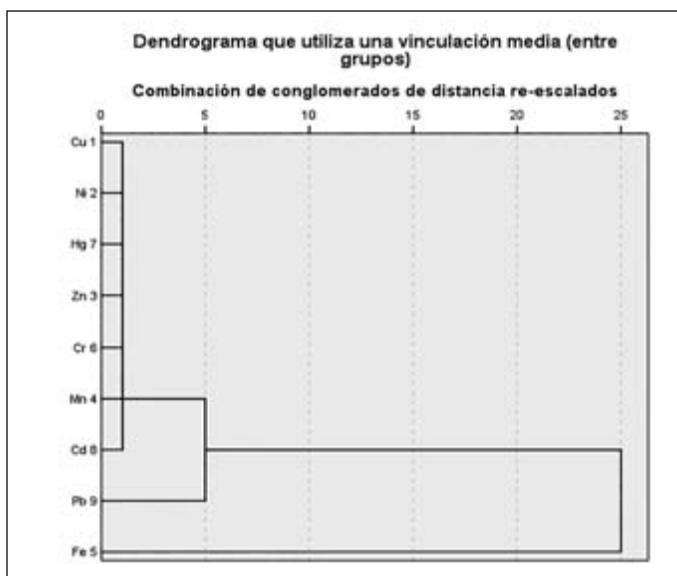
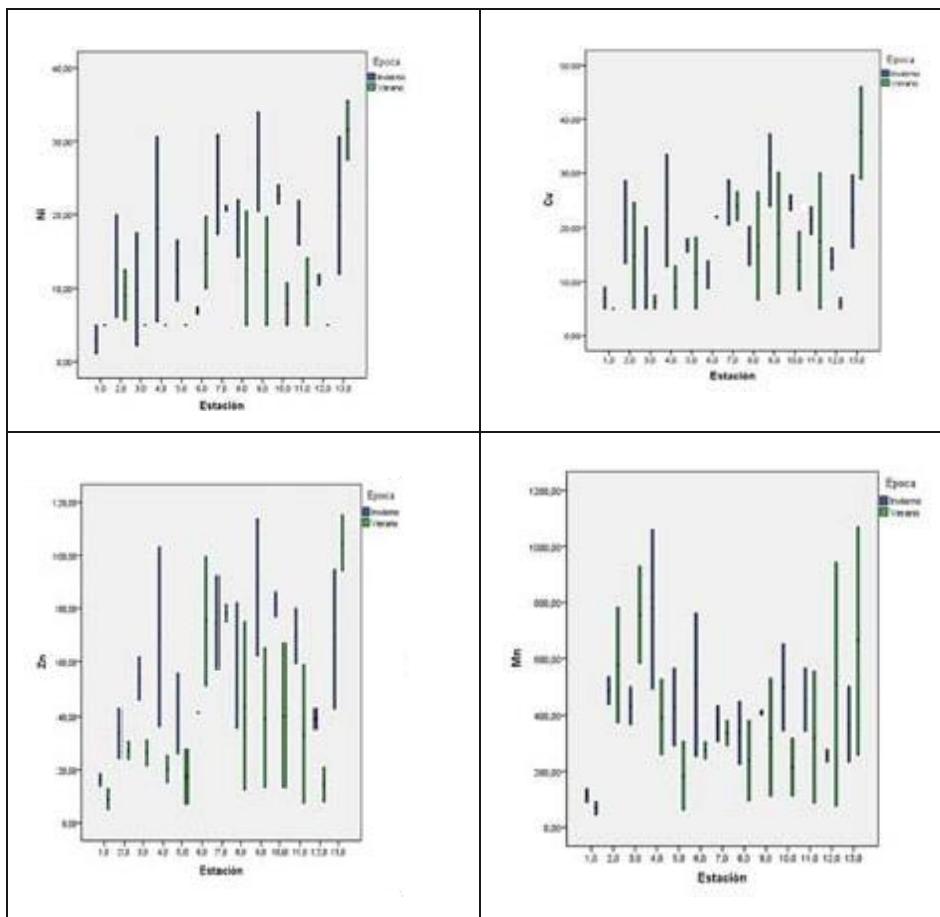


Figura 32. Dendrograma a través de enlace de Ward y matriz de distancia euclídea para los metales

4.3. Variación temporal de las concentraciones de metales pesados en el sedimento del río Ranchería

Las concentraciones de hierro (Fe), cromo (Cr) y plomo (Pb) son estadísticamente diferentes ($p<0.05$) en los periodos secos y de lluvias para la todas las estaciones, contrario al resto de metales, cuyas concentraciones no presentan diferencia alguna ($p>0.05$). A partir de la Figura 33 se puede observar que no en todas las estaciones las concentraciones de los metales son mayores en la época de lluvia que en la de sequía, pues en algunos casos el comportamiento es inverso.



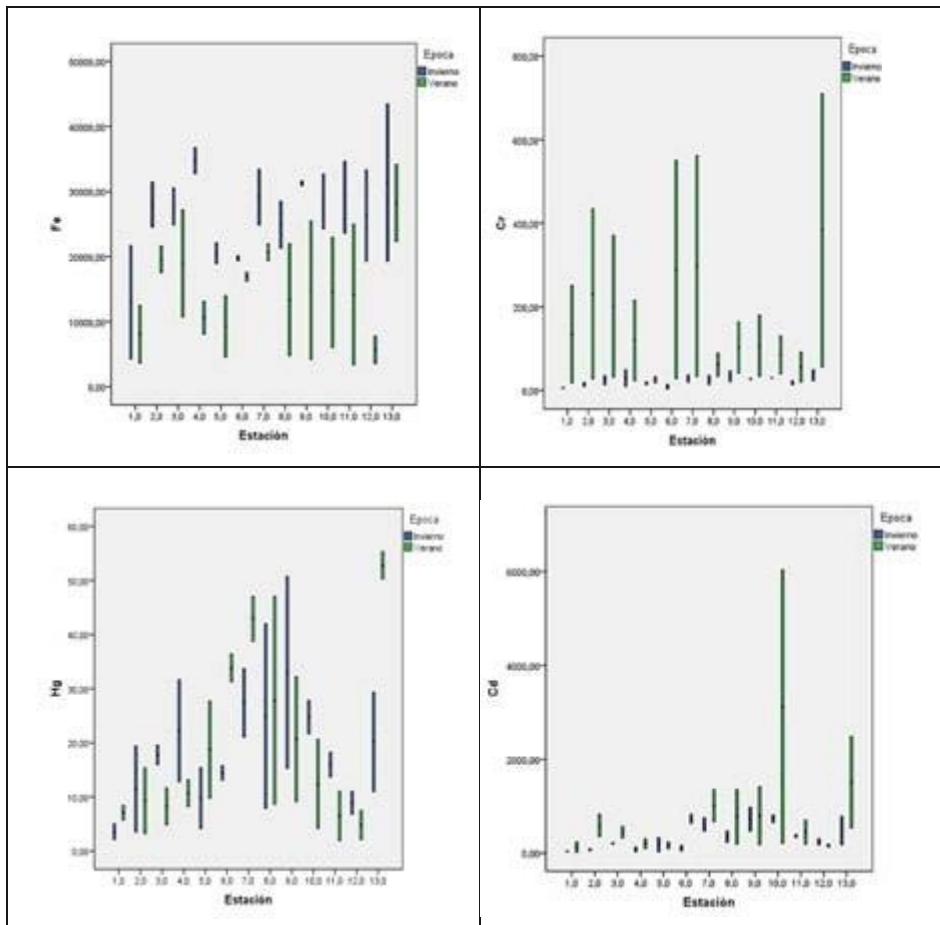


Figura 33. Variación de la concentración de metales pesados en el sedimento del río Ranchería durante las épocas climáticas seca y lluviosa

La situación en la que las concentraciones de los metales son mayores en la época de lluvias que en la de sequía se explica bajo el hecho de que, en esta época, hay presencia de precipitaciones y aumento de las escorrentías que transportan los materiales de los suelos hacia la cuenca baja de los tributarios del río, que al final son descargados al mar. En los casos en que las concentraciones de metales en los sedimentos son más altas durante los períodos secos en comparación con los períodos de lluvia, como es el caso del hierro (Fe) y el zinc (Zn), que pudo deberse a la liberación de estos metales hacia la columna de agua, es conocido que los sedimentos no solo actúan como secuestradores de metales sino a veces como portadores de ellos, lo cual puede haber ocurrido en este caso.

4.4 Análisis de correlación entre las concentraciones de metales pesados en sedimentos y parámetros fisicoquímicos

Las correlaciones entre el contenido de metales en los sedimentos y los parámetros fisicoquímicos evaluados se encuentran en la Tabla 21. Los valores en negrita resaltan las correlaciones estadísticamente significativas. El análisis de correlación de Pearson muestra una relación positiva significativa entre níquel (Ni), mercurio (Hg), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), cadmio (Cd), hierro (Fe) y la materia orgánica (MO) en sedimentos.

Las correlaciones significativas desde el punto de vista estadístico entre los distintos sugiere fuentes de orígenes similares. Los metales pesados como el zinc (Zn), el cobre (Cu) y el hierro (Fe) hacen parte esencial de organismos marinos, por lo cual se encuentran en altas concentraciones en los sedimentos. El mercurio (Hg), el níquel (Ni), el cadmio (Cd) y el plomo (Pb) son de origen antrópico y son introducidos por actividades tales como la minería, la agricultura, la descarga de aguas residuales, entre otras. La materia orgánica (MO) también juega un papel importante en la captura de metales, ya que esta incorpora los metales a su estructura mediante fenómenos de atracción y generación de compuestos organometálicos, limitando la biodisponibilidad de los mismos, arrastrándolos y depositándolos en los sedimentos. En general, el cobre (Cu), el zinc (Zn) y el plomo (Pb) entran al río vía efluentes domésticos e industriales, las descargas de los ríos y mediante emanaciones a la atmósfera, para posteriormente ser depositados y acumulados en el sedimento mediante procesos biogeoquímico.

Los sedimentos disminuyen la movilidad y favorecen la acumulación de algunos compuestos orgánicos persistentes y metales pesados en el fondo de los sistemas acuáticos. Los sedimentos constituyen un reservorio y fuente importante de materiales orgánicos e inorgánicos, que pueden ser intercambiados con la columna de agua en la interfase agua-sedimentos, dependiendo de las condiciones redox y del pH del agua. A altos valores de pH las sustancias orgánicas pueden ser ionizadas y los aniones formar rápidamente complejos más hidrosolubles que las formas no ionizadas.

Tabla 21. Matriz de correlaciones entre metales pesados y parámetros fisicoquímicos de los sedimentos del río Ranchería

	Cr	Pb	Cd	Ni	Zn	Fe	Cu	Hg	pH	MO	Eh
Cr	1										
Pb	-0,186	1									
Cd	-0,007	0,406**	1								
Ni	0,123	0,565**	0,275*	1							
Zn	0,124	0,379**	0,385*	0,906**	1						
Fe	0,239	0,414**	0,198	0,657**	0,708**	1					
Cu	0,059	0,668**	0,357*	0,814**	0,851**	0,659**	1				
Hg	0,198	0,626**	0,379*	0,746**	0,853**	0,451**	0,765**	1			
pH	0,088	0,046	0,053	0,155	0,083	-0,035	0,017	0,002	1		
MO	-0,162	0,585**	0,378**	0,383**	0,455***	0,325**	0,527**	0,362**	0,131	1	
Eh	-0,082	-0,085	-0,068	-0,153	-0,148	-0,132	-0,113	-0,051	-0,501**	-0,248	1

* La correlación es significativa a nivel 0,05 (bilateral)

**La correlación es significativa a nivel 0,01 (bilateral)

La presencia de la materia orgánica reduce el contenido de ion cúprico en la fase soluble por medio de la formación de complejos organometálicos y favorece la reducción de la biodisponibilidad y toxicidad de este ion. Las sustancias húmicas, que se forman durante la descomposición de la vegetación en los depósitos de sedimentos, son resistentes a la degradación y constituyen agentes acomplejantes muy importantes en los ecosistemas acuáticos. Los quelantes, que son un caso especial de acomplejación, contienen grupos funcionales ubicados de tal forma que construyen un sistema cíclico con el ion metálico, con el cual conforman un enlace covalente simple o covalente coordinado.

Los ligandos son frecuentemente ácidos orgánicos débiles y polifuncionales con un par de electrones no compartidos, usualmente en un átomo de oxígeno (O), nitrógeno (N) o de azufre (S). Las condiciones reductoras que se presentan en todo el lecho del río permiten la movilización de los metales precipitados junto a los oxihidroxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn), siendo los últimos los primeros en movilizarse debido a su tendencia a reducirse a potenciales entre los 250-300. Las especies metálicas bivalentes (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) en condiciones reductoras son solubles en agua y biodisponibles para los microorganismos.

4.5 Metales pesados en peces

En la Tabla 22 se muestran los niveles de metales presentes en los tejidos de los peces de la especie *ariopsis felis* (bagre), y en la Tabla 23 se muestran los niveles de metales presentes en los tejidos de los peces de la especie *diplodus annularis* (mojarra).

Tabla 22. Niveles de metales pesados en la especie *ariopsis felis* (bagre) del río Ranchería en mg/kg

Metal	Concentración (mg/Kg)	Concentración Máxima Nacional ^a	Concentración Máxima Internacional ^b
Pb	0,0207	0,5	0,2
Cd	< 0,012	0,1	0,05
Cu	< 4,167	NE	NE
Zn	4,860	NE	NE
Hg	0,265	0,4	0,5

^aICONTEC 1443 (2009), ^bRCE 466 (2001), NE= No establece

Tabla 23. Niveles de metales pesados en la especie *diplodus annularis* (mojarra) del río Ranchería en mg/Kg

Metal	Concentración (mg/Kg)	Concentración Máxima Nacional ^a	Concentración Máxima Internacional ^b
Pb	0,0196	0,5	0,2
Cd	< 0,005	0,1	0,05
Cu	< 2,5	NE	NE
Zn	3,655	NE	NE
Hg	0,350	0,4	0,5

^aICONTEC 1443 (2009), ^bRCE 466 (2001), NE= No establece

La concentración de plomo (Pb) fluctúa entre 0,012 y 0,02 mg/Kg con un promedio de 0,0207 mg/Kg en la especie *ariopsis felis* (bagre) y 0,0195 mg/Kg en la especie *diplodus annularis* (mojarra), presentando una desviación estándar de 0,0108 y 0,0165 µg/Kg, respectivamente. La concentración promedio de plomo en este estudio es muy inferior (10 veces) a la encontrada por Vásquez *et al.* (2008) en la especie *ariopsis felis* (bagre), a la

especie *hoplias malabaricus* (tilapia), reportada por Álvarez, *et al.* (2012), y en la especie *prochilodus magdalena* (bocachico), según Ruia et al (1996) (Tabla 24).

El contenido de cadmio (Cd) en los tejidos se encuentra por debajo del límite de detección. Al comparar la concentración de cadmio presente en las especies con otras especies de peces, se encuentra que son es muy inferiores a la reportada por Ruíz *et al.*, (1996) en la especies *prochilodus magdalena* (bocachico) y *pimelodus claras* (barbul), al igual que la registrada por Márquez *et al.* (2008) en la especie *mugil curema* (lisa blanca) y *centropomus undecimalis* (róbalo).

Tabla 24. Contenido de metales pesados (cadmio (Cd), plomo (Pb), zinc (Zn), mercurio (Hg)), registrados en peces dulceacuícolas de Colombia y otras regiones cercanas.

Peces	Metales (mg/Kg)
<i>Ariopsis felis</i> (bagre)	Pb: 20,66 mg/Kg Cd: <1,5 mg/Kg Cu: <2,5 mg/Kg Zn: 1,63 mg/Kg Hg: 265,29 mg/Kg
<i>Diplodus annularis</i> (mojarra)	Pb: 19,50mg/Kg Cd: <1,5 mg/Kg Cu: <2,5 mg/Kg Zn: 3,65 mg/Kg Hg: 350,45 mg/Kg
<i>Ariopsis felis</i> (bagre)	Pb: 0,20 mg/Kg Cd: 0,091 mg/Kg Ni: 0,11 mg/Kg Hg: 0,060 mg/Kg
<i>Prochilodus magdalena</i> (bocachico)	Hg: 0,020 mg/Kg
<i>Prochilodus magdalena</i> (bocachico)	Pb: 4,76 mg/Kg Cd: 0,256 mg/Kg Zn: 25,49 mg/Kg

Peces	Metales (mg/Kg)
<i>Pimelodus clarias</i> (barbul)	Cd: 0,104 mg/Kg
	Zn: 17,38 mg/Kg
	Pb: No detectado
<i>Hoplias malabaricus</i> (tilapia)	Pb: 27,0 mg/Kg
	Cd: 3,2 mg/Kg
	Ni: 78,0 mg/Kg
	Zn: 595,0 mg/Kg
	Hg: 0,12mg/Kg
<i>Hoplias malabaricus</i> (tilapia)	Hg: 0,12mg/Kg
<i>Mugil curema</i> (lisa blanca)	Cd: 0,04 mg/Kg
	Zn: 20,39 mg/Kg
	Pb: 0,28 mg/Kg
	Ni: No detectado
<i>Centropomus undecimalis</i> (róbalo).	Cd: 0,072 mg/Kg
	Zn: 8,71 mg/Kg
	Ni: 1,94 mg/Kg
	Pb: No detectado
<i>Cathorops spixi</i> (chivo mapale)	Cd: 0,09 mg/Kg
	Ni: 0,14 mg/Kg
	Zn: 22,51 mg/Kg
	Pb: 0,22 mg/Kg
<i>Mugil gaimardianus</i> (lisa común)	Cd: 0,072 mg/Kg
	Ni: 0,27 mg/Kg
	Zn: 17,29 mg/Kg
	Pb: 0,12 mg/Kg

El zinc (Zn) es un metal que es requerido por el organismo; sin embargo, un aumento en las concentraciones lo hace tóxico para los organismos acuáticos. Este es el metal que presenta la mayor concentración en todos los organismos de las especies *ariopsis felis* (bagre) (Zn = 1,63 mg/kg) y *dipodus annularis* (mojarra) (Zn = 3,65 mg/kg). Es un elemento nutritivo para

los organismos; sin embargo, altas concentraciones en los peces influyen negativamente en el sistema de reproducción, causando problemas en las branquias, generando estrés, abrasión de la piel, hemorragia en las aletas y degeneración de la actividad hepática (Duran *et al.*, 2000). En especies de *mugil cephalus* se han reportado bioacumulación de zinc (Plaskett & Potter, 1979). Márquez *et al.*, (2008) reportó en su estudio una concentración promedio de zinc de 8,71 mg/Kg, que representan casi cuatro veces mayor que la de este estudio, en varias especies de peces, poniendo de manifiesto un potencial peligro para las especies que habitan dentro de la laguna de Unare (Venezuela).

Al comparar estos resultados en peces del río Ranchería respecto a la norma técnica Colombiana en cuanto a la contaminación por mercurio (Hg), cadmio (Cd) y plomo (Pb), en donde el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), a través de la Norma 1443, reguló las características para consumo humano de pescado fresco, refrigerado, congelado y supercongelado y fijó como máximo valor permisible 0,5 mg/Kg de Hg, 0,1 mg/Kg de Cd y 0,4 mg/Kg de Pb, encontramos en este estudio que los peces recolectados están cumpliendo con los niveles permisibles. Según estudios llevados a cabo por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EE.UU, las concentraciones de plomo (Pb) y zinc (Zn) que pueden ser toleradas por la mayoría de organismos bentónicos son 31 y 120 mg/Kg, respectivamente.

Al comparar estos límites de tolerancia para el río Ranchería, se puede determinar que las especies *ariopsis felis* y *diplodus annularis* a las que se les midió el contenido de metales, presentó concentraciones de níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), dentro del límite de tolerancia.

4.6 Cálculo de indicadores de contaminación

Factor de enriquecimiento: En la Tabla 25 se muestra el factor de enriquecimiento para los metales traza. Se observa que los valores de FE para todos los metales son menores a 1 correspondiendo al nivel de “elementos empobrecidos”, lo que indica que la concentración de estos metales en los sedimentos es enriquecida por fuentes de origen de la corteza terrestre, es decir, de la composición de los suelos; sin embargo, no se puede descartar la contribución antropogénica.

Tabla 25. Factor de enriquecimiento para las especies metálicas obtenidas en sedimento del río Ranchería

Sitio	Cu	Ni	Zn	Mn	Cr	Hg	Cd	Pb
E2	1,14	2,54	0,99	2,79	0,82	0,58	1,83	0,83
E3	0,93	0,84	1,34	3,51	0,73	1,10	1,39	1,43
E4	2,14	2,07	1,60	7,07	0,93	1,98	2,41	1,87
E5	1,66	2,07	1,72	2,11	0,20	2,18	1,51	2,24
E6	1,50	3,84	2,40	1,74	0,94	2,84	3,76	1,98
E7	1,85	4,05	3,03	1,64	1,10	3,12	3,99	2,93
E8	1,82	4,26	2,32	1,68	0,37	2,25	4,18	2,38
E9	1,74	3,66	2,22	1,89	0,44	1,95	4,15	2,34
E10	1,49	3,06	2,13	1,93	0,48	1,50	3,01	1,88
E11	1,27	3,12	1,99	2,07	0,38	0,96	2,24	2,81
E12	2,07	2,78	2,04	3,66	0,46	1,09	2,41	4,14
E13	1,77	4,45	2,50	1,96	0,91	2,40	4,03	2,78
Promedio	1,62	3,06	2,00	2,67	0,65	1,83	2,91	2,30
Desviación Estándar	0,35	1,02	0,53	1,48	0,28	0,76	1,03	0,80
Clasificación	DE	EE	DE	EE	DE	DE	EE	EE

DE = Débilmente Enriquecido y EE = Elemento Enriquecido

Los sedimentos del río Ranchería de La Guajira presentan unos FE para las concentraciones de metales pesados inferiores que los determinados por Álvarez *et al.* (2012) para la cuenca del Lago de Valencia (Venezuela), indicando que los sedimentos presentan un enriquecimiento antropogénico de cadmio (Cd), zinc (Zn) y cobre (Cu) (FE >1), atribuidos a la utilización de alimentos utilizados en las actividades pecuarias, enriquecidos con estos elementos y que llegan al embalse Suata por medio de escorrentías. Lafuente (2011), en su estudio sobre la cuenca del río Elqui (Chile), determinó un alto FE para el Cobre (>1), indicando la existencia de una alta contaminación de los sedimentos de la cuenca por este metal, y, en general, con respecto a todos los metales analizados, a lo largo de toda la cuenca, los niveles de contaminación en los sedimentos fluctúan entre “media” a “severa”, donde las subcuenca más “contaminadas” corresponde a la subcuenca del río Turbio. El estudio de Weisse C (2015) sobre el río Llaucano indica que se presentan niveles que van de “moderado” a “extremadamente alto enriquecimiento” por manganeso (Mn), antimonio (Sb), plomo (Pb), mer-

curio (Hg), plata (Ag), cadmio (Cd), zinc (Zn), níquel (Ni), arsénico (As), hierro (Fe), selenio (Se) y cobre (Cu).

En los resultados de este estudio se puede apreciar que el aumento principal del enriquecimiento de metales pesados se presenta a partir de la E6 (Aguas abajo descarga arroyo Paladines).

Índice de Geoacumulación (Igeo). En la Tabla 26 se presentan los valores del índice de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento del río Ranchería.

El sedimento del río Ranchería presenta un índice de geoacumulación que alcanza los grados de “no contaminado” a “moderadamente contaminado”. Sobre de esta clasificación, es posible indicar que los metales pesados no presentan riesgo para los organismos acuáticos presentes en este ecosistema.

Tabla 26. Índices de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento del río Ranchería de La Guajira.

Sitio	Cu	Ni	Zn	Mn	Cr	Hg	Cd	Pb
E2	0,70	1,85	0,48	1,98	0,21	-0,28	1,38	0,24
E3	0,37	0,23	0,90	2,29	0,03	0,62	0,95	0,99
E4	0,52	0,48	0,10	2,25	-0,68	0,42	0,70	0,33
E5	0,78	1,10	0,82	1,13	-2,31	1,17	0,64	1,21
E6	1,30	2,65	1,97	1,51	0,61	2,22	2,62	1,70
E7	1,32	2,44	2,02	1,14	0,57	2,07	2,42	1,97
E8	1,05	2,28	1,40	0,93	-1,27	1,35	2,25	1,43
E9	1,23	2,31	1,59	1,36	-0,73	1,40	2,49	1,66
E10	1,01	2,04	1,52	1,38	-0,63	1,01	2,02	1,34
E11	0,82	2,12	1,47	1,52	-0,91	0,41	1,64	1,97
E12	0,66	1,09	0,64	1,48	-1,50	-0,27	0,88	1,66
E13	1,94	3,27	2,43	2,08	0,98	2,38	3,12	2,59
Promedio	0,98	1,82	1,28	1,59	-0,47	1,04	1,76	1,42
Desviación Estándar	0,41	0,87	0,67	0,44	0,93	0,86	0,81	0,64
Clasificación	CM	MC	MC	MC	NC	MC	MC	MC

NC = No Contaminado, CM = Contaminado Moderadamente y MC = Moderadamente Contaminado.

Situación similar se determinó para los sedimentos de la Bahía de Cienfuegos (Cuba), por parte de García-Chamero *et al.*, (2016), en los que los índices de geacumulación para los metales pesados fueron evaluados como “no contaminados” o “moderadamente contaminados”, al presentar valores menores a 1. Calderón & Valdés (2012) determinan también sedimentos no contaminados por cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn) en la bahía San Jorge Antofagasta (Chile) debido a índices de geoacumulación menores que 1. Valdés & Castillo (2014) indican contaminación de los sedimentos del sistema de bahías Caldera (Chile) por cobre (Cu) y plomo (Pb) con base en los índices de geoacumulación obtenidos con valores entre 1 y 2. Mello (2012) determina la contaminación por cromo (Cr) de la cuenca del arroyo Carrasco (Uruguay) al obtener índices de geoacumulación mayores que 1, atribuyendo esta situación a la presencia de curtientes cerca de la zona.

La estación con los mayores valores del Igeo es la estación 13 (Bajo puente “El Riito”) con un Igeo de 3,27 para níquel (Ni) y de 3,12 para cadmio (Cd). De igual forma, Mello (2013) aplicó el Igeo en los sedimentos de la cuenca del Arroyo Carrasco (Uruguay), clasificándolos desde la Clase 1: $0 < \text{Igeo} \leq 1$, de “no contaminado” a “moderadamente contaminado” hasta la Clase 4: $3 < \text{Igeo} < 4$, fuertemente contaminado. Dichos resultados concuerdan con los obtenidos en el área de estudio del río Ranchería, teniendo en cuenta que en ambas regiones hay influencia de actividades mineras y vertimientos de residuos domiciliarios a los cuerpos de agua.

Factor de Bioacumulación. Los factores de bioacumulación presentes en las especies *ariopsis felis* (bagre) y *diplodus annularis* (mojarra) se presentan en la Tabla 27.

Tabla 27. Factores de bioacumulación de metales pesados en Peces del río Ranchería

Metal	FBA <i>Ariopsis felis</i> (Bagre)	FBA <i>Diplodus annularis</i> (Mojarra)
Pb	0,001	0,001
Zn	0,017	0,038
Hg	0,660	0,875

El factor de bioacumulación < 1 , en todos los casos, sugiere que no ocurre un traspaso significativo de los metales presentes en los sedimentos hacia los niveles tróficos superiores. Este factor permite inferir que no

ocurre un proceso de bioacumulación activa en los tejidos de los organismos estudiados. Una situación similar a este estudio indica Castro & Valdés (2012) en su estudio sobre las especies *molusca* y *echinodermata* en labahía de San Jorge (Chile), cuyos factores de bioacumulación para el cobre (Cu), zinc (Zn) y plomo (Pb) tuvieron valores menores a 1, permitiendo inferir que no hay evidencias de bioacumulación en los organismos. Por su parte, García-Chamorro *et al.*, (2016), por medio de su estudio en la bahía Cien Fuegos (Cuba), logra determinar que la especie *perna viridicie* (molusca-bivalvia) es un organismo categorizado como bajo bioconcentrador de mercurio (Hg), sin embargo, puede ser utilizado como centinela de la calidad de las aguas, pues bioconcentra, aproximadamente, cien veces los niveles de mercurio presentes en el agua de mar.

Referencias bibliográficas

- Acosta, V., Ladeiros, C., Senior, W & Martínez, G (2002). "Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela". *Interciencia*, (27)12, pp. 686-690.
- Adriano, D. (1986). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. New York: Springer-Verlag.
- Allen, A., Nemitzb, E., Shia, J., Harrison, M., Greenwood, J. (2001). *Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom*. United Kingdom: School of Earth Sciences and Geography, Kingston University, Kingston upon Thames.
- Amiard, J., Geffard, A., Amiard-Triquet, C & Crouzet, C. (2007). "Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates". *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (72), pp. 511-521.
- Andrés, S., Ribeyre, F., Tourencia, J., Boudou, A. (2000). "Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (lot River, France)". *Science Total Environment* (248), pp. 11-25.
- APHA-AWWA- WPCF (American Public Health Association Water Works Association and Water Pollution Control Federation). (2012). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 22. Ed. New York.
- Ávila, P., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A. & Farinha, J. (2008). "Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the Panasqueira Mine (Portugal): Implications for the Surrounding Environment". *Mine Water Environ* (27), pp. 210-224.
- Báez, A., García R., Belmont R. (2001). *Trace heavy elements in rain water collected in México city*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Baró, J. & Alemany, R. (2000). *Estadística II*. Ed. Barcelona: Fundació per a la Universitat Oberta de Catalunya.
- Barros, O. (2016). Evaluación de los niveles y distribución espacial de metales pesados en zonas de playas turísticas de La Guajira. (Tesis de Maestría). Sistema de Universidades Estatales del Caribe-SUE Caribe. Riohacha.

- Bartik, M & Piskac, A. (1981). *Veterinary Toxicology*. Amsterdam: Elsevier.
- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J. (2003). "Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration". *The Science of the Total Environment* (301)1-3, pp. 239-250.
- Camargo, J. & Alonso, A. (2006). "Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment". *Environment International* 32, pp. 831-849.
- Cifuentes, J., Torres, P., Frias, M. (2003). *El océano y sus recursos III. Las ciencias del mar. 3^a edición*. México D.F: Fondo de Cultura Económica.
- Cobelo, A., Priego, R. & Nieto, O. (2003). "Especiación química del plomo disuelto en ambientes contaminados. Caso de estudio: la Ría de Pontevedra (NO España)". *Ciencias Marinas*, 29(4), pp. 377-388.
- Corpoguajira- Corporación Autónoma Regional de La Guajira. (2009). Plan de Gestión Ambiental Regional, PGAR, 2009 – 2019. Riohacha, La Guajira.
126 – 127 p.
- Corpoguajira- Corporación Autónoma Regional de La Guajira. (2012). Atlas Ambiental del Departamento de La Guajira.
- Fermín, I. (2002). Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare. Trabajo de postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Fergusson, J. (1990). *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. New Zealand: Pergamon Press.
- From, P & Stokes, R. (1962). "Assimilation and metabolism of chomium by trout". *Journal Water Pollution Control Federal* 34, pp. 1151-1155.
- Frumkin, H & Gerberding, J. (2008). Toxicological profile. U.S. department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov>.
- Garay, J et al. (2004). *Programa Nacional de Investigación, Evaluación, Prevención, Reducción y Control de Fuentes Terrestres y Marinas de Contaminación del Mar-PNICM*. Santa Marta: Invemar.
- Garay, J., Martin, B., Ramírez, A., Vélez, W. Troncoso, H. Lozano, J. Acosta, B. Cada-
vid, A. Lancheros, O. Medina, M. Rondón. (2001). *Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico Colombiano. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costera de Colombia –REDCAM. Informe técnico final*. Santa Marta: Invemar.
- García, L. (1998). Distribución de compuestos organoclorados en peces del Mediterráneo Noroccidental. Metabolismo oxidativo y mecanismos de defensa. Tesis de doctorado. Ciencias del Mar. Facultad de Biología. Universidad de Barcelona. España.

- Garbagnati, M., González, P. Anton, R. & Mallena, M. (2005). "Características Físico-Químicas, Capacidad Buffery Establecimiento de la Linea Base del Río Grande, San Luis, Argentina". *Rev. Asoc. Argen. Ecol.* 15, pp. 59-71.
- García, V., I. González, R. Orozco, S. Carrasco. (2014). Metales pesados en organismos marinos de la Zona Costera entre Punta San Juan y San Nicolás Marcana, Perú. IV Congreso de Ciencias de Mar de Perú. Lima.
- Gray, N. (1996). *Calidad del Agua Potable, problemas y soluciones*. Zaragoza: Acribia.
- Guevara, S. (2003). Distribución y comportamiento de metales pesados en las aguas del Río Elqui y sus tributarios. (Tesis de pregrado). Ingeniería Civil Ambiental. Universidad de La Serena, Chile
- Guillen, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Cr, Pb, Zn, Cd, Ni, fe, Co, As, Hg y carbonato orgánico en los sedimentos del Río Tuy. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
- Güler, G., Thyne G., McCray J., Turner, A. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10: 455–474.
- ICONTEC- Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC. (2009). NTC 1443. Productos de la pesca y acuicultura. Pescado entero, medallones y trozos, refrigerados o congelados. ICONTEC.
- IDEAM- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (2001). El Medio Ambiente en Colombia. 2a edición. Bogotá. 533 p.
- IGAC- Instituto Geográfico Agustín Codazzi .(2006). Métodos Analíticos del laboratorio de Suelos. Bogotá.
- Johnson, R. (1996). *Elementary statistics*. Belmont. Duxbury Press.
- Ke, C & Wang, W. (1992). Trace ingestion and assimilation by the green mussel *Perna viridis* in a phytoplankton and sediment mixture. *Mar Biol*, 140: 327-335.
- Lepeltier, C. (1969). A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*. 14: 538-550.
- Lévy, J & Varela, J. (2003). *Análisis Multivariante para Ciencias Sociales*. Prentice Hall.
- Mancera, N & Álvarez, R. (2006). Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta Biológica Colombiana*, 11(1): 3-23.
- Manjarrez, G., Castro, I., Utria, L. (2008). Bioacumulación de cadmio en ostras de la bahía de Cartagena. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. 7 (13):11-20.
- Márquez, J. (2003). Algunos aspectos de la condición ambiental, la calidad del agua y sedimentos del Golfo de Santa Fe. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

- Marrugo, J. & Negrete, R. (2011). Evaluación de la contaminación por metales pesados en la Ciénaga La Soledad y Bahía de Cispatá, cuenca del Bajo Sinú, departamento de Córdoba. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Química. Universidad de Córdoba. Montería.
- Martín-Guzmán, P. (1991). Curso básico de estadística económica. Editorial AC, Madrid.
- McDonald, D., Reader, J., Dalziel, T. (1989). The combined effects of pH and trace metals on fish ionoregulation. Cambridge University Press. Cambridge. Inglaterra.
- Minsalud-Ministerio de Salud. (1984). Decreto No 1594 del 26 de junio. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título 1 de la Ley 9 de 1979m así como el Capítulo II del Título IV –Parte III-Libro II y el Título III de la Parte III –Libro I –del Decreto –Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.
- Moore, J. & Ramamoorthy, S. (1984). Heavy metals in natural waters. Springer-Verlag, New York.
- Mountouris, A., Voutsas, E & D Tassios, (2002). Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. Marine Pollution Bulletin 44: 1136-1141.
- Müller, G. (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veranderungen seit 1971. Umschau. 79: 778-783.
- Navarro, J., Aguilar, I., López, J. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. Ecosistemas, 16(2): 10-25.
- NOAA- National Oceanic and Atmospheric Administration. (1999). Sediment quality guidelines developed for the National Status and Trends Program. [ccma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf]. Revisado: Junio 2016.
- Nogami, E., Kimura, C., Rodrigues, C., Malagutti, A., Lenzi, E., Nozaki, J. (2000). Effects of dietary cadmium and its bioconcentration in tilapia *Oreochromis niloticus*. Ecotoxicology and Environment Safety, 45 (3): 291-295.
- Nordberg, G. (1998). Metales: propiedades químicas y toxicidad. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo., Cap. 63: 2-51.
- Otero, A. (2013). Río Ranchería: entre la economía, la biodiversidad y la cultura. Centro de Estudios Económicos Regionales – CEER. Banco de la República. Cartagena.
- Palacio, J. (2007). Ecotoxicología Acuática. Primera Edición. Universidad de Antioquia. Medellín.
- Panebianco, M. (2011). Análisis de los niveles de metales pesados (Pb, Cu, Cr, Zn, Ni y Cd) y aspectos reproductivos del delfín franciscana (*Pontoporia blainvilliei*). Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires. Argentina.

- Peña – Icart, M., M. Villanueva, C. Mendiguchia, C. Moreno, A. Pomares. (2012). Estudio de Contaminación por metales pesados en sedimentos del Río San Pedro en la Bahía de Cádiz, España y de la Bahía de Cienfuegos, Cuba. VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica. La Habana. Cuba.
- Peña Sánchez de Rivera, D. (1987). Estadística. Modelos y Métodos. Volumen 2. Alianza Editorial. Madrid.
- Perales, J., Garrido, C., Ramírez, M. (2012), Definición y desarrollo de controles de investigación para determinar la magnitud de la contaminación accidental y de los impactos producidos por episodios contaminantes en el litoral andaluz. Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Cádiz. Informe final, Puerto Real.
- Pérez, L & Hernández, L. (2006). Determinación de metales pesados en partículas respirables e identificación de fuentes de emisión, a partir de un muestreo atmosférico en la localidad de Puente Aranda en la ciudad de Bogotá. (Tesis de pregrado). Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de La Salle. Bogotá.
- PNUMA- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (1995). Programa de acción mundial para la protección del medio marino frente a las actividades realizadas en tierra. Conferencia intergubernamental para la adopción de un programa de acción mundial. Washington.
- PNUMA- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (1999). XII Reunión del Foro de Ministros de Medio Ambiente de América Latina y el Caribe. Bridgetown, Barbados.
- Rainbow, P.(1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 183-192.
- Ramírez, O. (2011). Evaluación de la contaminación por metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos en especímenes de Lenguado Senegalés (*Solea senegalensis*). Aplicación de Biomarcadores. (Tesis Doctoral). Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Universidad de Cádiz.
- Roldán, G. (1988). Guía para el estudio de los macroinvertebrados acuáticos del departamento de Antioquia. Fondo Colombiano de investigaciones científicas y Proyectos Especiales “Francisco José de Caldas” COLCIENCIAS. Universidad de Antioquia.
- Roldán, G & Ramírez, J. (2008). Fundamentos de Limnología Neotropical 2 edición. Editorial Universidad de Antioquia, Ciencia y Tecnología. Colombia. 421 p.
- Rosado, J. & Castro, F. (2011). Comportamiento de las variables fisicoquímicas en los diferentes recursos hídricos del departamento de La Guajira. Editorial Gente Nueva.
- Reid, S., D. MacDonlad. (1991). Metal binding activity of the gilis of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Canadian Journal of Fish Acuatic Sciences*. 48.

- Robinson, J. 1974). Principios de Análisis Instrumental. Marcel Dekker Ed. España.
- Romero J. (2005). Calidad del Agua. Nuevas Ediciones LTDA (ed). Bogotá.
- Romero, J. (2009). Calidad del Agua. Tercera edición. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. Bogotá. 484 p.
- Rubio, B., Gago, L., Vilas, F., Nombela, M., Garcia-Gil, S., Alejo, I., Pazos, O. (1996) Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas* 12: 137-152.
- Russo, R. (1985). Ammonia, nitrite and nitrate. En: *Fundamentals of aquatic toxicology*: (editores Rand, G.M. y Petrocelli, S.R.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington DC. 455-471 p.
- Ruiz, F., Fandiño, C., Romero, G., Guevara, M. (1996). Contaminación de peces por metales pesados en el río Magdalena. *Licania arbórea*, 1(1):18-22.
- Sadiq, M. (1992). *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Series Advisors Environmental Science and Pollution Control Series. Marcel Dekker, N. Inc., New York.
- Sawyer, C., Mccarty, N., Perry, L & Parkin, G. (2003). *Chemistry for environmental engineering and science*; 5th edition; McGraw - hill, U.S.A. 752.p.
- Senior, W., Castañeda, J & Martínez, G. (1999). Estudio oceanográfico y calidad de agua y sedimentos del nororiente de Venezuela: caso del sistema lagunar Una-re-Píritu. Departamento de Oceanografía. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente. Cumaná (Informe Técnico).
- Shaule, B & Patterson, C. (1983). Perturbation of the natural Pb depth profile in the Sargasso Sea by industrial Pb. In Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K. W., Burton, J. D., and Golberg, E. D. (eds), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York, 487-503.
- Sierra, O. & Ramírez, J. (2000). Variación espacio - temporal de Biopelículas en la represa la Fé, El Retiro, Antioquia (Colombia). *Actualidades Biológicas*. 22(73): 153-168.
- Silva, N & Guerra, D. (2008). Distribución de la temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y nutrientes en el canal Pulluce-Chacabuco. Chile (cruce CIMAR o fiordos). *Revista Ciencia y Tecnología del Mar*, 31 (2): 29-43.
- Skoog, D., Leary, J. (1994). Análisis Instrumental. Cuarta Edición. Ed McGraw-Hill. España.
- SSPD - Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios. (2006). Informe Anual de Servicios Públicos de Colombia. Informe de Vigilancia.
- Steer, R., Arias-Isaza, F., Ramos, A., Sierra-Correa, A., Alonso, D., Ocampo, P. (1997). Documento base para la elaboración de la “Política Nacional de Ordenamiento Integrado de las Zonas Costeras Colombianas”. Documento de Consultoría para

- el Ministerio del Medio Ambiente. Serie Publicaciones Especiales No 6. Santa Marta.
- Stehly, G & Hayton, W. (1990). Effect of pH on the accumulation kinetics of pentachlorophenol in goldfish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 19 (3): 464-470.
- Takasusuki, J., Araujo, M., Fernandes, M. (2004). Effect of water pH on copper toxicity in the neotropical fish, *Prochilodus scrofa* (Prochilodondiac). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 72(5): 1075-1082.
- Taylor, S. (1964). Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust, a New Table. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 28, 1273-1285.
- Taylor, P. (1993). The state of marine environment: A critique of the work and role of the Joint Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAM). *Mar. Poll. Bull.*, 26(3): 120-127.
- Thyne, G., Güler, C., Poeter, E. (2004). Sequential analysis of hydrochemical data for watershed characterization. *Ground Water*, 42(5): 711-723.
- Turekian, K & Wedepohl, K (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72: 175-192.
- Usha, A & Ramamurthi, R. (1989). Histopathological alterations in the liver of freshwater teleost tilapia *mossambica* in response to cadmium toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* .17.
- Vargas, L. (2003). Laboratorio de Análisis Ambiental. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. División de Postgrado. Maracaibo, Venezuela. 108 p.
- Vélez, L., Polanía, J. (2007). Estructura y dinámica del manglar del delta del río Ranchería, Caribe colombiano. *Revista de biología tropical*, Marzo 2007.
- Viarengo, A. (1985). Biochemical effects of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 16 (4): 155-158.
- Vivas –Aguas, J., Tosic, M., Sánchez, J., Narváez, S., Cadavid, B., Bautista, P., Bentancourt, J., Parra, L., Echeverry, L. y Espinosa, L. (2010). Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico Colombiano. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costera de Colombia –REDCAM. Informe técnico 2010, INVEMAR. Santa Marta.
- Wannaz, D., Carreras, H., Pérez, C., Pignata, M. (2006). Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Science of Total Environment*, 361: 267-278.
- Wells, M. & Mayer, L. (1991). Variations in the chemical lability of iron in estuarine coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton. *Marine Chemistry*, 32: 195-210
- Witters, H. (1998). Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41(1): 90-95



ISBN 978-958-5534-55-1



9 789585 534551