

TESIS DOCTORAL

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN Y DEL RIESGO
ECOLÓGICO POTENCIAL DE METALES Y As EN
SEDIMENTOS Y SUELOS DE LA RESERVA BIOLÓGICA DE
LIMONCOCHA, AMAZONIA ECUATORIANA

PhD THESIS

CONTAMINATION AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF
As AND METALS IN SEDIMENTS AND SOILS OF THE
LIMONCOCHA BIOLOGICAL RESERVE ECUADORIAN
AMAZON

AUTORA

KATTY V. CORAL CARRILLO

DIRECTORES

GEMA RUIZ GUTIÉRREZ

JAVIER R. VIGURI FUENTE

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Escuela de **Doctorado** de la Universidad de Cantabria

Santander 2023

AGRADECIMIENTOS

Mi más profunda gratitud a mi director Dr. Javier Viguri Fuente, por su apoyo incondicional, concepción y desarrollo de la presente investigación. Pero sobre todo por su inmejorable don de gentes. Muchas, muchas gracias.

A mi directora Dra. Gemma Ruiz por su invaluable ayuda en el presente trabajo, sin ella nada hubiera sido posible.

Al profesor José Gómez Arozamena, “Pepe”, del grupo de Radiaciones Ionizantes de la Universidad de Cantabria, por su desinteresada e inestimable ayuda con los análisis de radionucleidos y la interpretación de datos geocronológicos.

A Jendry Moya, encargado de la Estación Científica UISEK en Limoncocha y su familia. Mi agradecimiento profundo por la ayuda brindada.

A la Universidad de Cantabria, por ser mi referente en investigación desde hace 30 años que tuve la suerte de estudiar en sus aulas.

*Para Andy, con la esperanza que mi ejemplo sirva de aliciente para que siempre persiga
sus sueños.*

“No te des por vencido ni aún vencido” Alma fuerte

RESUMEN EJECUTIVO

En esta Tesis Doctoral se presenta la evaluación de la contaminación y del riesgo ecológico potencial de metales y As en sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha (RBL) en la Amazonia Ecuatoriana. Se trata de una zona de especial interés ecológico catalogada como sitio Ramsar N°956, generadora de elementos asociados a la construcción de la identidad comunitaria vinculados con la cultura Kichwa, pero sometida a una creciente presión antropogénica.

La aplicación sistemática de índices de contaminación en sedimentos y suelos no ha sido estudiada previamente en la RBL, ni existen datos científicamente contrastados de perfiles sedimentarios geocronológicos en la laguna de Limoncocha. La generación de nuevo conocimiento científico en este campo puede servir para garantizar el uso sostenible a largo plazo de los recursos naturales terrestres y de agua dulce, tal como establece el ODS 15 de Naciones Unidas.

Esta Tesis Doctoral se estructura en seis capítulos. En el *capítulo uno*, se describe la importancia de las matrices ambientales sedimento y suelo, especialmente en humedales de alto valor ecológico, y los criterios de evaluación del grado de contaminación y del riesgo ecológico por metales. El *capítulo dos*, describe la zona objeto de estudio y la metodología experimental utilizada. El *capítulo tres*, de análisis y discusión de resultados, está organizado en ocho subapartados; los cuatro primeros abordan las propiedades fisicoquímicas y el contenido en metales, la determinación de un fondo geoquímico, la determinación de la línea base local y finalmente, la elección de un elemento conservativo de referencia. Otros tres subapartados abordan la aplicación de los índices de contaminación a sedimentos y suelos y su análisis comparativo mediante herramientas PCA/HCA y SOMs. Un último subapartado aborda el análisis y datación de un testigo de sedimento. El *capítulo cuatro* resume las conclusiones del trabajo. El *capítulo cinco* recoge las principales contribuciones de la tesis doctoral, los posibles trabajos futuros a abordar y las publicaciones y comunicaciones a congresos científicos asociadas a la tesis. Finalmente, el *capítulo seis* recoge la Bibliografía utilizada a lo largo del texto.

El presente trabajo establece por primera vez una base geoquímica local y valores de indicadores de contaminación y de potencial riesgo ecológico para suelos y sedimentos en la Reserva Biológica de Limoncocha. Constituye por tanto la base para un programa de evaluación y seguimiento de la calidad de los sedimentos y suelos en el área de estudio, proporcionando información oportuna y de referencia a las partes interesadas para la protección de los humedales, en el contexto de una planificación socioambiental más amplia. Dicho conocimiento puede contribuir al desarrollo sostenible de la Reserva Biológica de Limoncocha.

EXECUTIVE SUMMARY

This Doctoral Thesis quantifies the degree of contamination and evaluates the ecological risk of metals and As in sediments and soils of the Limoncocha Biological Reserve (LBR) in the Ecuadorian Amazon. The studied area is of special ecological interest, a Ramsar site N° 956, and generates elements associated with the community identity construction linked to the Kichwa culture, but is subject to increasing anthropic pressure.

The systematic application of pollution indices in sediments and soils has not been previously studied in the LBR, nor are there scientifically proven data on geochronological sedimentary profiles in the Limoncocha lagoon. The generation of scientific knowledge in this field can ensure the long-term sustainable use of terrestrial and freshwater natural resources, according to the United Nations SDG 15.

This Doctoral Thesis is structured in six chapters. In *chapter one*, the importance of the sediment and soil environmental matrices is described, particularly in wetlands of high ecological value; the evaluation criteria of contamination degree and ecological risk by metals are showed as environmental indices. *Chapter two* describes the area under study and the experimental methodology used. *Chapter three*, analysis and discussion of results, is organized into eight subsections; the first four address the physicochemical properties and metal content, the selection of a geochemical background, the determination of the local baseline, and finally, the choice of a conservative reference element. Three additional subsections address the application of pollution indices to sediments and soils and their comparative analysis by PCA/HCA and SOMs tools. Last subsection deals with the analysis and dating of a sediment core. *Chapter four* summarizes the conclusions of the work. *Chapter five* highlights the main contributions of the doctoral thesis, the possible future work to be addressed and the diffusion of knowledge through publications and communications to scientific congresses. Finally, *chapter six* contains the Bibliography used throughout the text.

This work establishes a local geochemical baseline as well as values of pollution indices and potential ecological risk for the first time in the LBR. It therefore constitutes the basis for evaluation and monitoring programs for the sediments and soils quality monitoring in the area. The work provides timely and reference information to stakeholders for the protection of wetlands, in the context of broader socio-environmental planning. The new knowledge gained can promote a sustainable development of the Limoncocha Biological Reserve.

RESUMEN GENERAL

Los compartimentos ambientales **sedimentos y suelos** son matrices naturales heterogéneas en términos de las características físicas, químicas y biológicas de los materiales que los componen. Estas matrices pueden actuar como sumideros, portadores y en ocasiones, como importante fuente secundaria de contaminantes en el medio ambiente. Suelos y sedimentos son indicadores para el **monitoreo de contaminantes**, pudiendo reflejar la calidad actual de todo el ecosistema y requiriendo por tanto una protección adecuada por su alto valor ecológico y socioeconómico.

Las características de toxicidad, persistencia y bioacumulación, hace que los **metales pesados traza** sean objeto de especial atención por su presencia en zonas de elevado valor ecológico. Los **humedales** desempeñan un papel vital en los procesos ecológicos, proporcionando importantes servicios ecosistémicos. Estos ecosistemas, vulnerables al cambio climático y a los impactos antropogénicos, actúan como importantes sumideros de metales y proporcionan una interfase entre masas de agua, sedimentos, suelos y biota. La protección de los humedales es crucial para garantizar el uso sostenible a largo plazo de los recursos naturales terrestres y de agua dulce, tal como lo establece el **Objetivo 15 de Desarrollo Sostenible** de las Naciones Unidas. La Convención de Ramsar fue uno de los primeros acuerdos internacionales de conservación en promover el uso y la gestión racional de los humedales a nivel mundial; parte de su actuación se basa en dotarse de informes periódicos de indicadores clave para orientar la gestión y hacer un seguimiento eficaz de las características ecológicas y los cambios en los ecosistemas.

Diferentes tipos de **índices de contaminación** para metales permiten evaluar la calidad de los sedimentos y suelos a través de determinar el grado de contaminación y de evaluar el riesgo ecológico de la presencia de contaminantes. Muchos de los índices de contaminación se calculan a partir de **valores de base locales y/o fondos geoquímicos de referencia**, así como de un **elemento conservativo**, pudiendo variar los resultados obtenidos en función de los valores de fondo utilizado y del elemento seleccionado. Tanto la aplicación de métodos estadísticos, como el uso directo de concentraciones en muestras de testigos profundos, permiten la elección de una base geoquímica local. Adicionalmente, el uso de **testigos de sedimento** permite determinar la evolución vertical de los elementos traza estudiados y de sus indicadores, calcular las tasas de sedimentación y establecer la datación a través del análisis de radionúclidos.

Ecuador cuenta con 19 sitios Ramsar, siendo la **Reserva Biológica de Limoncocha (RBL)** una de las áreas Amazónicas protegidas, con un sistema hidrológico en la cuenca del río Napo formado por los pequeños ríos Pishira y Playayacu y las lagunas de Limoncocha y Yanacocha. Con una abundante biodiversidad, es fuente de actividades recreativas, agrícolas y de alimentación humana, y generadora de elementos asociados a la

identidad comunitaria vinculada con la cultura Kichwa. La reserva en general y la laguna en particular, están sometidas a una **creciente presión antropogénica** por la producción hidrocarburífera, la agricultura, las actividades comerciales e industriales y el turismo, con un aumento importante de asentamientos humanos.

Dada la carencia de información de la situación ecológica de suelos y sedimentos en humedales de especial relevancia en América Latina, particularmente en el sitio Ramsar de la RBL, se plantean **dos objetivos generales** para la presente Tesis Doctoral: a nivel global, proporcionar **nuevo conocimiento científico útil para la protección** de un sitio relevante para la biodiversidad, de manera que sirva para garantizar el uso sostenible a largo plazo de los recursos naturales terrestres y de agua dulce, tal como lo establece el ODS-15; a nivel local, contribuir a **mejorar el conocimiento geoquímico** de la RBL, y proporcionar información más completa sobre el contenido y potenciales efectos de metales y As en sedimentos y suelos.

Siguiendo los objetivos generales propuestos, se plantean una serie de objetivos específicos y sus tareas asociadas:

- **Determinación de propiedades fisicoquímicas de sedimentos y suelos de la RBL**
Se obtienen las **agrupaciones** de sedimentos y suelos en base a los cauces de ríos y al grado de intervención antrópica respectivamente.
- **Determinación de los niveles, agrupaciones y distribuciones estacional y espacial de las concentraciones de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn, en sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha.**
El **Análisis de Componentes Principales** (PCA) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en los **sedimentos** muestra como componente principal la agrupación de V, Ba, Cr, Co, Ni y Zn, y como secundario, el asociado principalmente a Mo, Cd, As y Cu. El **análisis clúster** indica una agrupación que incluye muestras ubicadas en el muelle y en el área central de la laguna, con altas concentraciones de Mo, Cd, As y Cu; una segunda agrupación consiste en la ubicación en la zona norte, de muy difícil acceso, que se caracteriza por una baja concentración de elementos estudiados; la tercera agrupación consta de muestras ubicadas en la cabecera y desembocadura de los ríos, con altas concentraciones de V, Ba, Co, Cr, Ni y Zn particularmente en las cercanías de las instalaciones del centro petrolífero (CPF).
En **suelos**, el primer componente principal está formado por Cr, V, Co y Ni. El segundo agrupa Zn, Cu y Pb. Los suelos muestran **cuatro grupos** estadísticamente significativos con características similares en el contenido de elementos. El clúster 1 consiste en el sitio ubicado fuera del recinto del pozo petrolero Pozo Jivino B, con una baja concentración de los elementos estudiados. El clúster 2 consiste en el sitio ubicado en un área altamente antrópica, con una alta concentración de elementos estudiados. El clúster 3 consiste en el sitio con altas concentraciones de carbono

orgánico y Cd ubicado en el margen noroeste de la laguna. El clúster 4 agrupa los sitios con altas concentraciones de un elevado número de elementos.

No se observan variaciones significativas del contenido de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos y suelos **entre las estaciones seca y húmeda**.

- **Estimar la línea base geoquímica local de los elementos potencialmente tóxicos anteriormente mencionados mediante el uso de métodos estadísticos y métodos basados en la determinación de un elemento conservativo de referencia.** La consecución de este objetivo pasa por la obtención de los objetivos parciales de:
 - i) **Análisis comparativo y selección de fondos geoquímicos globales para sedimentos y suelos:** Se ha seleccionado los valores de la composición promedio de la corteza continental superior propuesta por Rudnick y Gao, 2014, como **fondo geoquímico global** para sedimentos y suelos, dado su carácter globalizador; a estos valores se añaden los **Sediment Quality Guidelines** para sedimentos y los valores propuestos por la **Legislación del Ecuador para suelos**. Estos valores son los considerados para aplicar índices de contaminación.
 - ii) **Análisis y selección de los métodos estadísticos:** La **línea base local** de los elementos potencialmente tóxicos estudiados se ha determinado mediante cuatro métodos, tanto para sedimentos como para suelos, teniendo en cuenta, por un lado, el uso de **tres métodos estadísticos**, como el método de frecuencia acumulada relativa, la técnica iterativa de 2σ y la técnica de 4σ de valores atípicos y por otro, el uso de un **elemento conservativo de referencia**. Un análisis comparativo permite concluir que el método de **frecuencia acumulada relativa**, presenta mejores resultados estadísticos respecto a coeficientes de variación y estimadores no paramétricos.
 - iii) **Determinación del elemento conservativo de referencia para sedimentos y suelos:** Se seleccionó el **Al como elemento de referencia** dado, tanto su menor variabilidad de distribución frente a otros elementos de referencia potenciales, como por la buena correlación lineal entre los factores de contaminación y de enriquecimiento.
- **Determinación del nivel de contaminación y del riesgo ecológico potencial de los elementos estudiados aplicando índices de contaminación simples e integrados.** La consecución de este objetivo pasa por la obtención de los objetivos parciales de:
 - i) **Análisis y selección de indicadores y de los criterios aplicables para cada indicador:** Existe una gran **amplitud de índices** de contaminación y gran **disparidad de criterios** de clasificación en algunos de ellos. Se recomienda la utilización de un **conjunto de índices simples e integrados**, para una mejor clasificación del grado de contaminación y riesgo potencial de la zona de estudio.
 - ii) **Utilización de indicadores basados en diferentes criterios:** se ha utilizado una línea base geoquímica local, valores de referencia geoquímicos globales, un elemento conservativo, valores de respuestas tóxicas, guías de calidad de

sedimento (SQGs) y valores del marco legal Ecuatoriano para usos de suelo. Los resultados de los **índices individuales** $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ demostraron que la presencia de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en el área de la RBL, es muy variada y depende en gran medida de los valores de fondo geoquímico considerados. De la misma manera, los **índices integrados** aplicados (mCd_j , NPI_j , MEQ_j , $mNPI_j$, RI_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$ y TRI_j para sedimentos y mCd_j , NPI_j , MEQ_j , $mNPI_j$, RI_j , $mMPVq$ para suelos) clasifican los puntos de muestreo de sedimentos y suelos en diferentes categorías según el índice y el fondo geoquímico o línea base utilizados.

- **Análisis comparativo y determinación de agrupaciones de concentraciones de metales en sedimentos y suelos mediante uso de herramientas estadísticas tradicionales (Análisis multivariante -PCA/HCA-) y Mapas Autoorganizados (Self-Organizing Maps-SOM).**

Las agrupaciones obtenidas a través del análisis estadístico PCA/HCA para los índices individuales, así como en el análisis de índices integrados mediante la metodología SOM, muestran resultados complementarios. El **Cu y Cd** potencialmente de actividades agrícolas y descargas de aguas residuales domésticas y el **Ni, Co, V y Mo** de actividades de los campos petroleros, clasifican los sedimentos y suelos como “contaminación y enriquecimiento moderados” con los sedimentos localizados en el **muelle**, en el **centro de la laguna** y el punto de muestreo de suelo localizado en la zona del **pozo Antiguo**, intensamente antropizada, como sitios prioritarios.

A pesar de la explotación petrolera, la actividad agrícola, turística y la escasa gestión de los residuos sólidos, los suelos y sedimentos de la RBL, presentan grados de **contaminación** clasificados como **bajos y moderadamente bajos**. Esta situación es el resultado de la intervención de diferentes actores en la zona, desde la entidad de control como es el Ministerio de Ambiente, Agua y Transición Ecológica, como las organizaciones sociales ASOKIL, la académica UISEK y la empresa petrolera EP Petroecuador. Las sinergias y mutua vigilancia han permitido que, tras más de 30 años, la RBL conserve sus características fisicoquímicas y mantenga bajos valores de contaminación por As y metales pesados.

- **Análisis geoquímico cronológico de la distribución vertical de metales y radionucleidos en un testigo de sedimento de la laguna de Limoncocha.** La consecución de este objetivo pasa por la obtención de los objetivos parciales de:
 - i) **Determinación y análisis de la distribución vertical de los elementos traza y elementos mayoritarios, evaluando el grado de contaminación y riesgo ecológico mediante índices de contaminación simples e integrados:** en todos los elementos estudiados, las concentraciones disminuyen entre -10 cm y la superficie. Los valores máximos están entre -10 y -30 cm. La mayoría de los elementos estudiados presenta concentraciones mínimas a -40 cm que se mantienen constantes hasta -50 cm. Los valores mínimos a esta profundidad son mayores que los valores de concentración de sedimentos superficiales, por lo

que las concentraciones de los elementos estudiados en las muestras más profundas **no pueden considerarse como el fondo geoquímico de la laguna**.

Los índices de contaminación individuales en el testigo de sedimento, $C_{f_{i,j}}$, $I_{geo_{i,j}}$ y $E_{f_{i,j}}$, muestran As y Mo, así como Cu, Ba, Cd, Ni y Pb en menor medida, como elementos con concentraciones superiores a los valores de referencia. Esto implica un cierto grado de contaminación y enriquecimiento con respecto a la línea de base, aunque en todos los casos sólo alcanzan los **valores más bajos indicativos de cierta contaminación**. Los cuatro índices integrados aplicados al testigo de sedimento, mCd_j , MEQ_j , RI_j y TRI_j indican “cero o muy bajo grado de contaminación”, “no enriquecimiento de categoría 1”, “bajo riesgo potencial” y “no riesgo tóxico” respectivamente.

ii) **Determinación de los perfiles de actividad de los radionucleidos ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K** : Las concentraciones de actividad de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K están dentro de los rangos proporcionados por organismos internacionales. Los resultados de las concentraciones de $^{210}Pb_{total}$, ^{226}Ra y $^{210}Pb_{exceso}$ muestran ligeras variaciones de ^{226}Ra ($32.2 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$), así como que **no se ha alcanzado el equilibrio secular** a la profundidad estudiada.

iii) **Estimación de la tasa de sedimentación y la cronología de sedimentación midiendo el $^{210}Pb_{exceso}$ en el testigo**: El perfil de $^{210}Pb_{exceso}$ obtenido se puede subdividir en **tres tramos** que pueden deberse a diferentes procesos naturales y/o antropogénicos. **Sección superficial** (0–9 cm) con un aumento de $^{210}Pb_{exceso}$ hasta -9 cm donde un aporte de material de menor densidad podría haberse producido debido a las avenidas subterráneas del cercano río Napo. Una **sección más profunda** (39–50 cm) con perfil de $^{210}Pb_{exceso}$, radionúclidos y elementos estudiados constante, donde se pudo haber producido removilización y resuspensión por inundaciones. La **sección intermedia** (9–39 cm) con una disminución exponencial de $^{210}Pb_{exceso}$ con la profundidad, permite aplicar el modelo CF-CSR para obtener una **tasa de sedimentación promedio de $0.56 \pm 0.03 \text{ cm.año}^{-1}$** . El análisis de la tasa de masa de sedimento acumulada confirma esta relación y permite una estimación para la **datación del testigo de sedimentos**.

El presente trabajo establece **por primera vez** una **base geoquímica local** y valores de **indicadores de contaminación** y de **potencial riesgo ecológico**. En este sentido, el presente trabajo constituye la base para un programa de **evaluación y seguimiento de la calidad** de los sedimentos y suelos en el área de estudio. La metodología y la información mostradas proporcionan conocimiento de referencia a las partes interesadas para la protección de los humedales, en el contexto de una planificación socioambiental más amplia. Dicho conocimiento puede contribuir al **desarrollo sostenible** de la Reserva Biológica de Limoncocha.

OVERVIEW

Sediment and soil environmental compartments are heterogeneous natural matrices in terms of the physical, chemical and biological characteristics of the integrative materials. These matrices can act as sinks, carriers and sometimes as an important secondary source of pollutants in the environment. Soils and sediments are indicators for the **monitoring of pollutants**, reflecting the current quality of the entire ecosystem requiring adequate protection due to their high ecological and socioeconomic value.

The characteristics of toxicity, persistence and bioaccumulation, makes the **trace heavy metals** object of special attention due to their presence in areas of high ecological value. **Wetlands** play a vital role in ecological processes, providing important ecosystem services. These ecosystems, vulnerable to climate change and anthropogenic impacts, act as important metal sinks and provide an interface between water masses, sediments, soils and biota. The protection of wetlands is crucial to ensure the long-term sustainable use of natural terrestrial and freshwater resources, as set out in the United Nations **Sustainable Development Goal 15**. The Ramsar Convention was one of the first international conservation agreements to promote the use and sound management of wetlands worldwide; part of its action is based on regular reporting of key indicators to guide management and effectively monitor ecological character and ecosystem changes.

Different types of **pollution indices** for metals make it possible to assess the quality of sediments and soils by determining the degree of contamination and assessing the ecological risk of the presence of contaminants. Many of the pollution indices are calculated from **local baseline values** and/or **geochemical reference values**, as well as a **conservative element**. The results obtained can vary depending on the background values used and the selected element. Both the application of statistical methods, and the direct use of concentrations in deep core samples, allow the choice of a local geochemical base. Additionally, **sediment cores** study allows to determine the trace elements vertical evolution and their indicators, calculate sedimentation rates and establish dating through radionuclide analysis.

Ecuador has 19 Ramsar sites, being the **Limoncocha Biological Reserve** (LBR) one of the protected Amazonian areas, with a hydrological system in the Napo River basin, formed by the small Pishira and Playayacu rivers and the Limoncocha and Yanacocha lagoons. With an abundant biodiversity, it is a source of recreational, agricultural and human food activities, and generator of elements associated with the community identity linked to the Kichwa culture. The reserve in general and the lagoon in particular, are subject to **increasing anthropogenic pressure** due to hydrocarbon production, agriculture, commercial and industrial activities and tourism, with increasingly human settlements.

Given the lack of information on the ecological situation of soils and sediments in wetlands of special relevance in Latin America, particularly in the Ramsar site of the LBR, **two overall objectives** are raised for this Doctoral Thesis: at a global level, provide **new scientific knowledge** useful for the protection of a relevant site to biodiversity, in a way that serves to ensure the long-term sustainable use of terrestrial and freshwater natural resources, as set out by UN Sustainable Development Goal 15; at local level, contribute to **improving the geochemical knowledge of LBR**, and provide more complete information on the content and potential effects of metals and As on sediments and soils.

Following the general objectives proposed, a series of specific objectives and their associated tasks have been raised, which have allowed the achievement of the results of this Doctoral Thesis:

- **Determination of physicochemical properties of sediments and soils of the LBR**
Sediments and soils *groups* are obtained based on common characteristics in tributaries and anthropic intervention degree respectively.
- **Determination of the levels, groups and seasonal and spatial distributions of the As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V and Zn concentrations in sediments and soils of the Limoncocha Biological Reserve.**

The **Principal Components Analysis** (PCA) of potentially toxic elements concentrations in **sediments** shows a main component grouping V, Ba, Cr, Co, Ni and Zn, and a secondary component associated mainly with Mo, Cd, As and Cu. The **cluster analysis** indicates a group that includes samples located in the dock and in the central area of the lagoon, with high concentrations of Mo, Cd, As and Cu; a second group consists of the location in the northern zone, which is very difficult to access, characterized by a low concentration of elements studied; the third group consists of samples located at the headwaters and mouths of the rivers, with high concentrations of V, Ba, Co, Cr, Ni and Zn, particularly in the vicinity of the oil centre facilities (CPF) buffer area.

In **soils**, the first component consists of Cr, V, Co and Ni. The second one groups Zn, Cu and Pb. Soils show **four statistically significant groups** with similar characteristics in element content. Cluster 1 consists of the site located outside the enclosure of the Jivino B oil well, with low concentration of the studied elements. Cluster 2 consists of the site located in a highly anthropic area, with high concentration of studied elements. Cluster 3 consists of the site with high concentrations of organic carbon and Cd located on the northwest bank of the lagoon. Cluster 4 groups sites with high concentrations of a high number of elements.

Data analysis shows **no significant variations** between the **dry and wet seasons** related to the potentially toxic elements content in sediments and soils.

- **Estimation of the local geochemical baseline for the abovementioned potentially toxic elements using statistical methods and methods based on the determination of a conservative reference element.** The achievement of this objective involves obtaining the next partial objectives:
 - i) **Comparative analysis and selection of global geochemical reference values for sediments and soils:** Values of the average composition of the upper continental crust proposed by Rudnick and Gao, 2014, have been selected as a **global geochemical background** for sediments and soils given its more globalizing character; **Sediment Quality Guidelines** from sediments and **Ecuadorian legal framework for soils** values have been used in the same way. These values are considered to calculate sediment and soil pollution indices.
 - ii) **Analysis and selection of statistical methods:** The **local baseline** of the potentially toxic elements studied has been determined by four methods for both sediments and soils, considering, on the one hand, the use of **three statistical methods** such as the relative cumulative frequency method, the iterative technique of 2σ and the 4σ technique of outliers and, on the other hand, the **use of a conservative reference element**. A comparative analysis allows to conclude that the **relative cumulative frequency** method provides better statistical results in terms of coefficients of variation and non-parametric estimators.
 - iii) **Establishment of the conservative reference element for sediments and soils:** **Al** was selected **as a reference element**, given both its lower variability of distribution compared to other potential reference elements, and the good linear correlation between the contamination factor and the enrichment factor ($Cf_{i,j}$ vs. $Ef_{i,j}$).
- **Determination of the pollution level and the potential ecological risk of the studied elements applying simple and integrated pollution indices.** The achievement of this objective involves obtaining the next partial objectives:
 - i) **Analysis and selection of indicators and criteria for each indicator:** There is a **wide range** of pollution indices and a **disparity of classification criteria** in some of them. It is recommended to use **a combined set of simple and integrated indices**, for a better classification of the contamination degree and potential risk of the studied area.
 - ii) **Use of indicators based on different criteria:** a local geochemical baseline, global geochemical reference values, a conservative element, toxic response values, sediment quality guides (SQGs) and values of the Ecuadorian legal framework for land uses, have been considered. **Individual indices** $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$, $Ef_{i,j}$ show variable results depending largely on the geochemical background values considered. Similarly, the **applied integrated indices** (mCd_j , NPI_j , MEQ_j , $mNPI_j$, RI_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$, TRI_j to sediments and mCd_j , NPI_j , MEQ_j , $mNPI_j$, RI_j , $mMPVq$ to soils) classify

sediment and soils into different categories according to the index and geochemical background or baseline used.

➤ **Comparative analysis and determination of metal concentrations clusters in sediments and soils using traditional statistical tools (Multivariate Analysis-PCA/HCA) and Self-Organizing Maps (SOM).**

The groupings obtained through the PCA/HCA statistical analysis for the individual indices, as well as in the analysis of integrated indices using the SOM methodology, show complementary results. **Cu and Cd** potentially from agricultural activities and domestic wastewater discharges and **Ni, Co, V and Mo** from oil field activities, classify sediments and soils as "moderate contamination and enrichment" with sediments located at the **lagoon dock**, and at the **centre of the lagoon** and the soil site located in the **Antiguo well area**, intensely anthropized, as priority sites.

Despite the oil exploitation, the agricultural activity, tourism and the limited management of solid waste, soils and sediments of the LBR remaining **low and moderately low polluted**. This state is the result of the intervention of different actors in the area, such as the Ministry of Environment, Water and Ecological Transition as control entity, together social organizations as ASOKIL, the University UISEK and the oil company EP Petroecuador. The synergies and mutual monitoring have allowed that after more than 30 years, the LBR retains its physicochemical characteristics and maintains low As and heavy metals levels of contamination.

➤ **Chronological geochemical analysis of the vertical distribution of metals and radionuclides in a sediment core of the Limoncocha lagoon.** The achievement of this objective involves obtaining the next partial objectives:

i) **Determination and analysis of the vertical distribution of trace and major elements, assessing the degree of pollution and ecological risk through simple and integrated pollution indices:** concentrations of all studied elements decrease between -10 cm and the surface and the maximum values are between -10 and -30 cm. Most of the elements studied have minimum concentrations at -40 cm remaining constant up to -50 cm. The minimum values at this depth are greater than the concentration values of surface sediments, so the concentrations of the studied elements in the deepest samples **cannot be considered as the geochemical background** of the lagoon.

The individual contamination indices in the sediment core, $Cf_{i,j}$, $I_{geo_{i,j}}$ and $Ef_{i,j}$, show As and Mo, as well as Cu, Ba, Cd, Ni and Pb to a lesser extent, as elements with concentrations above the reference values. This entails a certain contamination and enrichment degree regarding to the baseline, although in all cases they only reach the **lowest values indicative of certain contamination**. The four integrated indices applied to sediment, mCd_j , MEQ_j , RI_j and TRI_j identify sediments as "zero or very low pollution", "category 1 non-enrichment", "low potential risk" and "no toxic risk" respectively.

- ii) **Determination of the ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K activity profiles:** The ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations are within the ranges provided by international organizations. Results of $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ^{226}Ra and $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ concentrations show slight variations of ^{226}Ra ($32.2 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$), as well as that the ***secular equilibrium has not been reached*** at the depth studied.
- iii) **Estimation of the sedimentation rate and sedimentation chronology by measuring ^{210}Pb in the core:** The $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ obtained profile can be subdivided into ***three sections*** that may be due to different natural and/or anthropogenic processes. ***Surface section*** (0–9 cm) with an increase of $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ to -9 cm where a contribution of lower density material could have taken place due to the underground floods of the nearby Napo River. A ***deeper section*** (39–50 cm) with a plateau concentration of $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$, radionuclides and studied elements, where reworking and resuspension due to flooding may have occurred. An ***intermediate section*** (9–39 cm) shows an $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ exponential decrease with depth allowing application of CF-CSR model to obtain an ***average sedimentation rate of $0.56 \pm 0.03 \text{ cm.a}^{-1}$*** . Analysis of the accumulated sediment mass rate supports this rate, allowing sediment ***profile dating estimation***.

The present work establishes for the ***first time*** a local ***geochemical baseline*** and values of ***pollution indicators*** and ***potential ecological risk***. In this sense, the present work establishes the basis for a program of ***evaluation and monitoring of the quality of sediments and soils*** in the study area. The methodology and information shown provides reference knowledge to stakeholders for the protection of wetlands, in the context of broader socio-environmental planning. New knowledge created can contribute to the ***sustainable development*** of the Limoncocha Biological Reserve.

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen ejecutivo/Executive summary	v
Resumen general/Overview	vii
Índice	xvii
1. INTRODUCCION	3
1.1. LA MATRIZ AMBIENTAL SEDIMENTO Y SUELO	3
1.1.1. Contaminación por metales	3
1.1.2. Importancia de los humedales	5
1.2. INDICES DE CONTAMINACIÓN Y VALORES DE FONDO GEOQUÍMICO	6
1.3. USO DE TESTIGOS DE SEDIMENTO: ELEMENTOS TRAZA, RADIONÚCLIDOS Y DATACIÓN	9
1.4. CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO NATURAL DE LA RESERVA BIOLÓGICA DE LIMONCOCHA	16
1.5. INTERACCIÓN SOCIEDAD – MEDIO AMBIENTE EN LIMONCOCHA	21
1.6. SEDIMENTOS Y SUELOS DE LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA	25
1.7. PLANTEAMIENTO, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL	31
1.7.1. Planteamiento y Objetivos	31
1.7.2. Estructura de la Tesis Doctoral	33
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
2.1. AREA DE ESTUDIO	39
2.2. TOMA DE MUESTRAS	42
2.2.1. Pretratamiento de muestras	50
2.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	51
2.3.1. pH y Conductividad eléctrica	51
2.3.2. Materia orgánica	51
2.3.3. Tamaño de partícula y textura	52
2.3.4. Densidad aparente, densidad real y porosidad	53
2.3.5. Determinación de Color	54

2.4. ANALISIS DE COMPOSICION QUIMICA	55
2.5. ESTABLECIMIENTO DE LA LINEA BASE GEOQUIMICA	56
2.5.1. Valores de fondo geoquímico	56
2.5.2. Métodos de fondo geoquímicos globales	58
2.5.3. Valores de línea base local	59
2.5.4. Métodos estadísticos	60
2.5.4.1. <i>Técnica iterativa 2σ</i>	61
2.5.4.2. <i>Técnica 4σ-outlier</i>	62
2.5.4.3. <i>Curvas de frecuencia acumulada relativa</i>	62
2.5.4.4. <i>Método de normalización</i>	63
2.6. METODOLOGIA PARA EVALUACION DE LA CONTAMINACION Y DEL	
RIESGO POTENCIAL DE LOS SEDIMENTOS Y SUELOS CONTAMINADOS	64
2.6.1. Índices de contaminación simples	67
2.6.1.1. <i>Factor de contaminación, $Cf_{i,j}$</i>	67
2.6.1.2. <i>Factor de enriquecimiento, $Ef_{i,j}$</i>	69
2.6.1.3. <i>Índice de geoacumulación, $I_{geo_{i,j}}$</i>	74
2.6.2. Índices de contaminación integrados	75
2.6.2.1. <i>Grado de contaminación, Cd_j</i>	75
2.6.2.2. <i>Índice de carga de contaminación, PLI_j</i>	75
2.6.2.3. <i>Grado de contaminación modificado, mCd_j</i>	76
2.6.2.4. <i>Índice de contaminación de Nemerow, NPI_j</i>	77
2.6.3. Índices de contaminación integrados basados en los valores de	
fondo o línea base y de un elemento de referencia	77
2.6.3.1. <i>Índice de carga de contaminación modificado, $mPLI_j$</i>	77
2.6.3.2. <i>Índice de contaminación de Nemerow modificado, $mNPI_j$</i>	78
2.6.3.3. <i>Cociente de enriquecimiento medio, MEQ_j</i>	79
2.6.4. Índices de contaminación que incluyen la respuesta tóxica	79
2.6.4.1. <i>Índice de riesgo potencial ecológico, RI_j</i>	79
2.6.5. Índices de contaminación integrados basados en las directrices de	
calidad de los sedimentos (SQGs)	81
2.6.5.1. <i>Cociente medio basado en el PEL, $mPELq_j$</i>	84
2.6.5.2. <i>Cociente medio basado en ERM, $mERMq_j$</i>	84
2.6.5.3. <i>Índice de riesgo tóxico, TRI_j</i>	85

2.6.6. Índices de contaminación integrados basados en la normativa de Ecuador para suelos.....	85
2.6.6.1. Cociente medio basado en el límite máximo permisible, $mMPVq_j$..	85
2.6.7. Resumen de los Índices y Criterios utilizados.....	87
2.7. ANALISIS ESTADISTICO Y MAPAS AUTOORGANIZADOS (SELF-ORGANIZING MAPS -SOM).....	91
2.8. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DEL TESTIGO DE SEDIMENTO.....	95
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION.....	101
3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS CONTAMINANTES.....	102
3.1.1. Propiedades fisicoquímicas de sedimentos.....	102
3.1.2. Elementos contaminantes: Concentraciones y distribución estacional en sedimentos.....	107
3.1.3. Propiedades fisicoquímicas de suelos.....	109
3.1.4. Elementos contaminantes: Concentraciones y distribución estacional en suelos.....	114
3.1.5. Análisis conjunto de concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios en sedimentos y suelos.....	116
3.2. ANÁLISIS DE FONDO GEOQUÍMICOS GLOBALES PARA SEDIMENTOS Y SUELOS.....	119
3.2.1. Fondos geoquímicos globales fundamentados en la composición de la corteza continental superior.....	120
3.2.2. Fondos geoquímicos globales fundamentados en la composición de la corteza continental promedio.....	122
3.2.3. Fondos geoquímicos globales fundamentados en la composición media de rocas sedimentarias y composición media de los suelos.....	124
3.2.4. Selección de fondo geoquímico global.....	127

3.3. LÍNEA BASE GEOQUÍMICA PARA SEDIMENTOS Y SUELOS:	
DETERMINACION MEDIANTE METODOS ESTADISTICOS Y COMPARACION	
CON VALORES DE FONDO GLOBALES	128
3.3.1. Determinación de la línea base local para sedimentos mediante	
métodos estadísticos y comparación con valores de fondo	
geoquímico globales	128
<i>3.3.1.1. Determinación de la línea base local</i>	128
<i>3.3.1.2. Comparación de la línea base local y fondos geoquímicos globales</i> ..	139
3.3.2. Determinación de la línea base local para suelos mediante métodos	
estadísticos y comparación con valores de fondo geoquímico	
globales y valores de legislación	140
<i>3.3.2.1. Determinación de la línea base local</i>	140
<i>3.3.2.2. Comparación de la línea base local, fondos geoquímicos globales y</i>	
<i>valores de legislación</i>	147
3.3.3. Establecimiento de la línea base local para sedimentos y suelos	148
3.4. DETERMINACIÓN DEL ELEMENTO DE REFERENCIA	148
3.4.1. Variabilidad de la distribución de los elementos de referencia	149
3.4.2. Relación entre los índices $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$	151
3.5. APLICACIÓN DE ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN PARA SEDIMENTOS	153
3.5.1 Aplicación de índices de contaminación para sedimentos basados en	
la línea base local	153
3.5.2. Comparación de índices de contaminación de sedimentos	
obtenidos mediante el uso de línea de base local o un valor de	
fondo geoquímico global	161
3.6. APLICACIÓN DE ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN PARA SUELOS	168
3.6.1 Aplicación de índices de contaminación para suelos basados en la	
línea base local	168
3.6.2. Comparación entre índices de contaminación de suelos obtenidos	
mediante el uso de línea de base local o un valor de fondo	
geoquímico global	175

3.7. ANALISIS COMPARATIVO DE LINEAS BASE LOCALES E INDICADORES DE CONTAMINACION PARAS SEDIMENTOS Y SUELOS	182
3.7.1. Comparación de las líneas base locales de sedimentos y suelo	182
3.7.2 Análisis estadístico comparativo de valores de concentración de contaminantes	185
3.7.3 Análisis SOM	189
3.8. ANALISIS DE UN TESTIGO DE SEDIMENTO DE LA LAGUNA DE LIMONCOCHA	194
3.8.1. Resultados del análisis del testigo de sedimento	194
3.8.2. Perfil de densidad	195
3.8.3. Perfil de concentración de elementos traza	196
3.8.4. Evaluación de la contaminación y del riesgo potencial del testigo de sedimento basado en índices de contaminación	200
3.8.5. Radionúclidos y tasa de sedimentación en el testigo de sedimento	209
4. CONCLUSIONES	221
4.1. CONCLUSIONES GLOBALES	221
4.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS PARA SEDIMENTOS	223
4.3. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS PARA SUELOS	226
5. CONSIDERACIONES FINALES	231
5.2 TRABAJOS FUTUROS	232
5.3 PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS	233
5.3.1 Publicaciones científicas	233
5.3.2. Comunicaciones a congresos internacionales	233
6. BIBLIOGRAFÍA	237
ANEXO	281

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

1.1. LA MATRIZ AMBIENTAL SEDIMENTO Y SUELO

Los compartimentos ambientales sedimentos y suelos son matrices naturales heterogéneas en términos de las características físicas, químicas y biológicas de los materiales que los componen (Evans & Hakanson, 1992). Estas matrices pueden actuar como sumideros, portadores y en ocasiones como importante fuente secundaria de contaminantes en el medio ambiente, ya que algunos contaminantes pueden ser movilizados a la columna de agua, a través de procesos fisicoquímicos y biológicos (Nemati et al., 2011).

Los suelos son una capa superficial "crítica" utilizada por los humanos para servicios que incluyen la producción de alimentos, la extracción de agua potable y la construcción de infraestructuras pudiendo contener metales tóxicos que pueden transferirse al agua, al aire y a las plantaciones de vegetales que absorban dichos metales transfiriéndolos por ingestión a los seres humanos (Johnson et al., 2022). Los sedimentos se forman por la deposición de partículas orgánicas e inorgánicas que se acumulan en el fondo de las masas de agua, como los lagos y las lagunas. Este compartimiento ambiental juega un papel importante en los ecosistemas acuáticos, influyendo en los ciclos biogeoquímicos y reflejando la calidad actual de todo el ecosistema (de Andrade et al., 2018).

Por tanto, los sedimentos y suelos, que requieren una protección adecuada, son indicadores sensibles para el monitoreo y manejo de contaminantes por su alto valor ecológico y socioeconómico, pudiendo reflejar la calidad actual de todo el ecosistema (Chapman, 2018).

1.1.1. Contaminación por metales

Los metales son una causa importante de preocupación, debido a sus características como la toxicidad, la persistencia, la biodisponibilidad y la bioacumulación (Ali et al., 2019). Pueden transferirse al agua suprayacente y, por lo tanto, ingresar a la cadena alimentaria (Chapman, 2008; Ivanina & Sokolova, 2015). Su presencia en el medio ambiente es el resultado de actividades naturales y antropogénicas y pueden estar

asociados a los sedimentos y suelos. El comportamiento ambiental de elementos potencialmente tóxicos en suelos y sedimentos depende críticamente de varios factores como su contenido, distribución y especiación, el contenido de materia orgánica y arcilla de la matriz sólida, así como las condiciones ambientales cambiantes (por ejemplo, pH, potencial redox, niveles de ligandos orgánicos). Todos ellos afectan a los procesos que pueden tener lugar en el suelo y sedimento como adsorción-desorción, redox, precipitación, solubilización, floculación, quelación, que finalmente influyen sobre su movilidad y efectos potenciales para los organismos (Mazurek et al., 2017).

La distribución de metales dentro del perfil del suelo es diversa y depende de varios procesos que tienen lugar en el suelo, encontrándose el contenido más alto generalmente en la capa superior del mismo (Mazurek et al., 2017). Los sedimentos de grano fino representan un depósito importante de oligoelementos debido a sus grandes capacidades de adsorción, con perfiles de distribución variable de concentraciones de metales en capas, que reflejan su entrada por procesos naturales y por procesos derivados de actividades humanas.

Los sedimentos de cuerpos de agua se utilizan ampliamente para la evaluación de la contaminación por elementos potencialmente tóxicos como metales y metaloides en ecosistemas acuáticos por diferentes razones (Guillama Barroso et al., 2022) como las expuestas en la Figura 1.

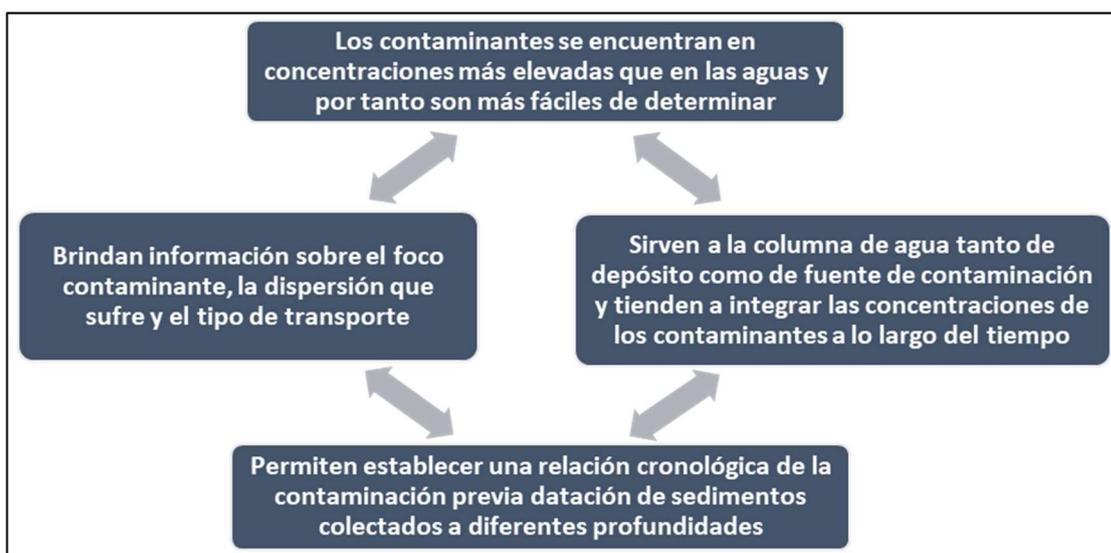


Fig. 1. Razones de la utilización del sedimento para evaluación ambiental

1.1.2. Importancia de los humedales

En particular, los humedales, conocidos como riñones de la tierra, desempeñan un papel vital en el suministro de alimentos, la regulación del clima, el control de inundaciones, la carga y descarga de acuíferos, el mantenimiento de la biodiversidad y la calidad ambiental, proporcionando importantes servicios ecosistémicos (Gambrell, 1994; Hernandez Gonzalez et al., 2019a; Xu et al., 2019). Al mismo tiempo, los ecosistemas de humedales son muy vulnerables al cambio climático y a los impactos antropogénicos. Los humedales actúan como importantes sumideros de metales, permitiendo la acumulación, migración y transformación de metales entre masas de agua, sedimentos, suelos y biota (Engin et al., 2017). En este sentido, las capacidades de control de la contaminación por metales de los humedales han recibido una creciente atención de investigación en los últimos años (Fural et al., 2020; Hernandez Gonzalez et al., 2019a; Kalita et al., 2019). La protección de estos sitios importantes para la biodiversidad es vital para garantizar el uso sostenible a largo plazo de los recursos naturales terrestres y de agua dulce, tal como lo establece el Objetivo 15 de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas (Gardner Royal C & Finlayson Max, 2018).

En este contexto, la Convención de Ramsar (o la Convención sobre los Humedales) fue uno de los primeros acuerdos internacionales de conservación en promover el uso y la gestión racional de los humedales a nivel mundial. Kingsford et al., 2021 destacaron recientemente que los humedales de importancia internacional requieren una mayor atención centrada en una visión y unos objetivos, con informes periódicos de indicadores clave para orientar la gestión y hacer un seguimiento eficaz de las características ecológicas y los cambios en los ecosistemas.

Sin embargo, algunas áreas geográficas con diferentes cuerpos de agua que se encuentran bajo diferentes figuras de Protección como Parques y Reservas pueden verse afectadas directa o indirectamente por fuentes antropogénicas y naturales de contaminación de elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos y en los suelos adyacentes. Particularmente, en América Latina las áreas preservadas no están protegidas ni de la ocurrencia ni de los efectos deletéreos de la contaminación química (Rodríguez-Jorquera et al., 2017). Además, existe una importante carencia de información relativa a la estimación de la contaminación de sedimentos y suelos y su

impacto relativo, lo que se traduce en retos y oportunidades para conservar la biodiversidad y los ecosistemas.

1.2. INDICES DE CONTAMINACIÓN Y VALORES DE FONDO GEOQUÍMICO

Los índices de contaminación se consideran ampliamente como herramientas de aplicación explícita para cuantificar el grado de contaminación total por metales y evaluar el riesgo ecológico de los metales en los sedimentos y suelos, así como en el proceso de regulación de la protección ambiental (Álvarez-Guerra et al., 2007a, 2007b). Los índices de contaminación pueden dividirse en diversos grupos según se tenga en consideración: **i)** el número de metales considerados (índices individuales o integrados); el primer grupo contiene índices que se calculan para cada elemento potencialmente tóxico por separado. Los índices de contaminación integrados describen la contaminación considerando el contenido de más de un elemento o una suma de índices simples (Kowalska et al., 2018); **ii)** el método de cálculo; basados en valores de fondo geoquímicos o *geochemical backgrounds (GB) values*, basados en valores de la literatura diferentes a los dados como GB o basados en contenidos en metales obtenidos de testigos de sedimentos y de suelos; **iii)** los diferentes propósitos de su cálculo, como la determinación de los niveles individuales de contaminación para cada uno de los metales analizados, la escala de la contaminación global, la fuente de metales, el potencial riesgo ecológico, el área con el mayor riesgo potencial de acumulación de contaminantes y la capacidad del horizonte superficial de suelo de acumular metales, entre otros (Kowalska et al., 2018; Zhuang et al., 2019).

Se puede aplicar un elevado número de índices para evaluar la calidad de los sedimentos y suelos en estudio. Sin embargo, los resultados de la evaluación han demostrado ser muy dependientes de los valores de referencia utilizados (Kowalska et al., 2018; Maanan et al., 2015). Por lo tanto, el uso de una estrategia basada en la aplicación de una combinación de índices simples e integrados fundados en criterios diferentes y específicos del lugar, ha sido ampliamente utilizado para obtener una evaluación más precisa de la zona estudiada (Dung et al., 2013; Saddik et al., 2019; Sakan et al., 2015).

Algunos de los índices simples más utilizados son, el factor de contaminación (Cf) (Hakanson, 1980), el índice de geoacumulación (Igeo) (Müller, 1969) y el factor de enriquecimiento (Ef) (Chen et al., 2007).

Entre los índices integrados más ampliamente utilizado está el grado de contaminación (Cd) (Hakanson, 1980) y su versión modificada (mCd) (Abraham & Parker, 2008), el índice de carga de contaminación (PLI) (Thomilson et al., 1980) y el índice de contaminación de Nemerow (NPI) (Nemerow, 1991) cuya formulación se basa en los valores de fondo o línea base. También se utilizan índices que además consideran un elemento de referencia, basados en el índice simple Ef, como el cociente de enriquecimiento medio MEQ (Birch & Olmos, 2008) y el índice de contaminación de Nemerow modificado (mNPI) (Brady et al., 2015). Otro índice ampliamente utilizado es el índice de riesgo ecológico potencial (RI) (Håkanson 1980) que incluyen la respuesta tóxica.

Para los sedimentos también son utilizados índices que se basan en las directrices de calidad de los sedimentos (SQG) como el índice de riesgo tóxico (TRI) (G. Zhang et al., 2016) y los cocientes medios de SQG como el mERMq y el mPELq (Long et al., 1995; Long & MacDonald, 1998). Para los suelos se pueden definir índices basados en los valores legales del Ecuador, similar a los cocientes medios de SQG, que contemplen valores de calidad y límites máximos permisibles.

Muchos valores de los índices de contaminación se calculan a partir de bases locales y/o fondos geoquímicos de referencia y los resultados pueden variar ampliamente en función del fondo utilizado.

El fondo geoquímico se entiende principalmente como un valor natural para un medio determinado no afectado por actividades antropogénicas; la línea de base geoquímica se define como el nivel de elementos potencialmente tóxicos en los suelos que no están bajo la influencia directa de los seres humanos. Por tanto, la línea de base geoquímica sería la suma del fondo geoquímico más una pequeña cantidad debida a la contaminación difusa (Matschullat et al., 2000; Teng et al., 2009).

Los valores de fondo geoquímicos son una medida relativa para distinguir entre las concentraciones de elementos o compuestos naturales y las concentraciones de influencia antropogénica en muestras colectivas reales (Dung et al., 2013; Matschullat et al., 2000). Los valores de fondo geoquímicos corresponden a la concentración de elementos potencialmente tóxicos antes de la industrialización y/o a los niveles que

reflejan procesos naturales no influidos por las actividades humanas (Reimann & Garrett, 2005; Teng et al., 2009; W. Wang et al., 2019). Sin embargo, debido a la variabilidad natural, a la contribución antrópica generalizada causada por el crecimiento de la población, la industrialización o la urbanización, y a los efectos del cambio global, es difícil cuantificar un verdadero valor de fondo geoquímico más allá de las dudas (Karim et al., 2015).

La línea de base local de un elemento proporciona los medios para distinguir entre el origen natural y el origen antropogénico del elemento en un compartimento ambiental (Teng et al., 2009). Las líneas de base locales representan concentraciones materiales superficiales que son específicas para el tiempo y el área (S. Wang et al., 2019).

La diferencia entre la línea base local y el valor de fondo geoquímico para un metal específico en el sedimento es la siguiente: un fondo es la concentración natural del metal, y una línea de base es la concentración determinada en un momento específico y, por lo tanto, incluye las influencias naturales y humanas (Wei & Wen, 2012).

Para determinar el fondo geoquímico y la línea base se han utilizado diferentes métodos que suelen clasificarse en directos (empíricos o geoquímicos), indirectos (estadísticos o teóricos) e integrados (combinación de ambos) (Karim et al., 2015; W. Wang et al., 2019b; Wei & Wen, 2012). Los métodos directos utilizan los valores medios o medianos obtenidos en el estudio de muestras que representan el período preindustrial (muestras de testigos profundos) o recogidas en zonas prístinas a cierta distancia de las fuentes de contaminación antropogénica. Los métodos indirectos utilizan técnicas gráficas y computacionales para eliminar los valores atípicos de la distribución de los resultados de los análisis químicos (Dung et al., 2013; Gałuszka & Migaszewski, 2011). Un número importante de autores establecen líneas de base geoquímicas de elementos en suelos y sedimentos utilizando métodos estadísticos (Karim et al., 2015; Ramos-Miras et al., 2020; W. Wang et al., 2019; Xu et al., 2019; Zhou et al., 2019), utilizando procedimientos de normalización (Xu et al., 2019) y utilizando procedimientos combinados de normalización y estadística (Teng et al., 2009).

Se han propuesto diferentes métodos estadísticos con diferentes enfoques, como la Mediana + 2 MAD (desviación absoluta media), el método de frecuencias acumuladas relativas, el percentil 98, la cota interior de Tukey (TIF), el método de la Media + 2 σ (desviación estándar) y métodos estadísticos iterativos (las técnicas iterativas 2 σ - y 4 σ -

outlier) entre otros (Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2017; Reimann & Garrett, 2005; Sojka et al., 2021b; W. Wang et al., 2019; Zhuang et al., 2018).

La selección de un fondo geoquímico o línea base local apropiado de los contaminantes en sedimentos y suelos puede ser esencial para evaluar el nivel de contaminación y evitar una estimación errónea del estado de contaminación. Un gran número de autores (por ejemplo, Kalita et al., 2019; Palansooriya et al., 2020; Varol, 2020; Zaaboub et al., 2015) seleccionan valores de fondo geoquímicos globales como valores de fondo para sus estudios, tales como la composición media de la corteza superior, la composición de la corteza promedio, la composición de suelos media mundial y las concentraciones de sedimentos antes de la industrialización global. Estos valores representan concentraciones de referencia hipotéticas independientemente de la variabilidad natural y forman parte de los métodos geoquímicos (Matschullat et al., 2000). Para la evaluación de la contaminación de los sedimentos y suelos se han recomendado no solo valores de fondo o línea base local, sino también valores geoquímicos globales (W. Wang et al., 2019; Xu et al., 2019).

Varios autores recomiendan utilizar contenidos de fondo o de referencia locales y regionales, en lugar de datos de fondo globales, para cuantificar la posible contaminación por elementos tóxicos en sedimentos y suelos. Las referencias locales y regionales no solo dependen del lugar y la región, sino que pueden ser más útiles para responder a problemas a estas escalas (Kowalska et al., 2018; Matschullat et al., 2000; Sakan et al., 2015). En el presente estudio se especifican dos fondos geoquímicos diferentes, un fondo geoquímico global que proporciona un carácter universal, y una línea de base local estadística obtenida especialmente mediante el análisis de muestras de suelos y sedimentos.

1.3. USO DE TESTIGOS DE SEDIMENTO: ELEMENTOS TRAZA, RADIONÚCLIDOS Y DATACIÓN

Los sedimentos depositados en los lagos proporcionan un registro objetivo de la historia de la sedimentación, y el estudio de elementos traza en los testigos verticales de sedimentos o “*cores*” constituye un método importante para rastrear la historia de la contaminación de la zona objeto de estudio. Numerosos autores han empleado esta

aproximación de estudio incorporando algunos de ellos tanto la evolución de elementos traza a lo largo del testigo, (Aghadashi et al., 2019; Aloupi & Angelidis, 2001; Arcega-Cabrera et al., 2014; Audry et al., 2004; Chai et al., 2019; Chatterjee et al., 2007; Kutlu, 2018; López-Blanco et al., 2017; Mao et al., 2019; Torres et al., 2013; Zaaboub et al., 2015), como el análisis conjunto de elementos a través de índices de contaminación a lo largo del testigo, permitiendo determinar evoluciones históricas de potenciales impactos (Bárcena et al., 2017; Brik et al., 2018; Chai et al., 2019; Davoodi et al., 2017; Fernandes & Poletto, 2019; Fural et al., 2020; Hamzeh et al., 2013; Hernández-Crespo & Martín, 2015; Jayakumar S. & Singh, 2017; J. Li et al., 2022; R. Li et al., 2019; Meng et al., 2019; Orani et al., 2019; Skowronek et al., 1994; Vieira et al., 2019; G. Wang et al., 2018). Existen diversos métodos para determinar los valores de fondo geoquímico de elementos en sedimentos. Los métodos clasificados como directos utilizan valores medios o las medianas de concentraciones medidos en sedimentos recogidos en áreas prístinas a cierta distancia de cualquier foco de contaminación antropogénica (Cáceres Choque et al., 2013) o bien de concentraciones en muestras de testigos profundos. En el primer caso, es necesario que toda el área objeto de estudio tenga características litológicas muy similares para evitar conclusiones erróneas. En el caso del uso de testigos en profundidad de sedimento, numerosos autores han utilizado los bajos valores estables de concentraciones de elementos obtenidos en la parte inferior no contaminada del testigo, como concentraciones de fondo geoquímico (Abraham & Parker, 2008; Adamo et al., 2005; G. Birch & Lee, 2020; Colizza et al., 1996; Dung et al., 2013; Fural et al., 2020; Gałuszka & Migaszewski, 2011; Guzmán et al., 2019; Irabien et al., 2008; Mao et al., 2019; Meng et al., 2019; Newman & Watling, 2019; Orani et al., 2019; Tnoumi et al., 2022; Vieira et al., 2019; W. Wang et al., 2019; Wei & Wen, 2012; X. Wu & Tang, 2022). El uso de testigos de sedimentos permite establecer una “concentración base local - *local baseline concentration*” o “concentración de fondo regional- *regional background concentration*” tomando la media de los valores de menor concentración seleccionados de las capas más profundas, menos afectadas por actividades antrópicas, también conocido como muestras preindustriales, que por lo general tienden a ser relativamente constantes. La profundidad a la que esto tiene lugar puede variar y la selección de las muestras de referencia debe, por lo tanto, ser evaluado testigo a testigo en lugar de ser basado en el promedio de todas las muestras por debajo

de una profundidad fija y teniendo en cuenta el elemento normalizador para el tamaño de partícula (Maanan et al., 2015; Song et al., 2014). El trabajo de Hernandez-Crespo & Martín, 2015, analiza las ventajas y desventajas de los métodos directos, proponiendo el muestreo de testigos de sedimento en diferentes localizaciones, tanto cerca como lejos de las posibles fuentes de entrada de contaminantes.

El uso de testigos de sedimento además de dar el perfil de los elementos estudiados y la determinación del fondo geoquímico, permiten determinar tasas de sedimentación y datación a través del análisis de radionúclidos naturales y artificiales presentes en las diferentes capas de sedimento. El estudio de las variaciones isotópicas con la profundidad permite el registro histórico de las actividades de la zona objeto de estudio. La datación se puede basar en el estudio de elementos radioactivos como ^{210}Pb , $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{239,240}\text{Pu}$ y ^{137}Cs . Desde la década de 1970, se han utilizado extensivamente la medida de las concentraciones de ^{210}Pb para datar depósitos de sedimentos en una gran variedad de medios naturales, entre ellos lagos y humedales, pudiéndose obtener tasas de sedimentación para los últimos 100-150 años, periodo en el que pueden haberse producido las mayores influencias antrópicas en las zonas objeto de estudio (Álvarez-Guerra et al., 2007a; Begy et al., 2018; Bonachea et al., 2010; Chai et al., 2019; Irabien et al., 2008; López-Blanco et al., 2017; Machado et al., 2017; Meybeck et al., 2007; Navas et al., 2011; Pratte et al., 2019; Song et al., 2014; Soto J. et al., 2007).

Con número atómico de 82, el plomo (Pb) es un metal pesado con cuatro isótopos estables naturales: ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb y ^{204}Pb , con abundancias naturales de 23.6%, 22.6%, 52.3% y 1.4%, respectivamente. El ^{210}Pb es un isótopo radioactivo de origen natural con periodo de semidesintegración de 22.23 años, perteneciente a la serie del U-238 (^{226}Ra – ^{222}Rn – ^{218}Po – ^{214}Pb – ^{214}Bi – ^{214}Po – ^{210}Pb). Debido a su periodo de vida media relativamente corta, el ^{210}Pb es el único radioisótopo de Pb que ofrece potencial para su aplicación en investigaciones ambientales. Dentro de esta serie se halla el gas noble Radón, ^{222}Rn , que puede escapar de las rocas y suelos de la corteza terrestre donde se forma por desintegración del ^{226}Ra . Una vez en el aire, el radón decae con un periodo de semidesintegración de 3.82 días dando lugar a sus descendientes. Entre ellos se encuentra el ^{210}Pb que se encuentra libre en la atmósfera y se deposita continuamente sobre la superficie del suelo por vía seca y húmeda, acumulándose en las capas superficiales de suelo y sedimento (Fig. 2).

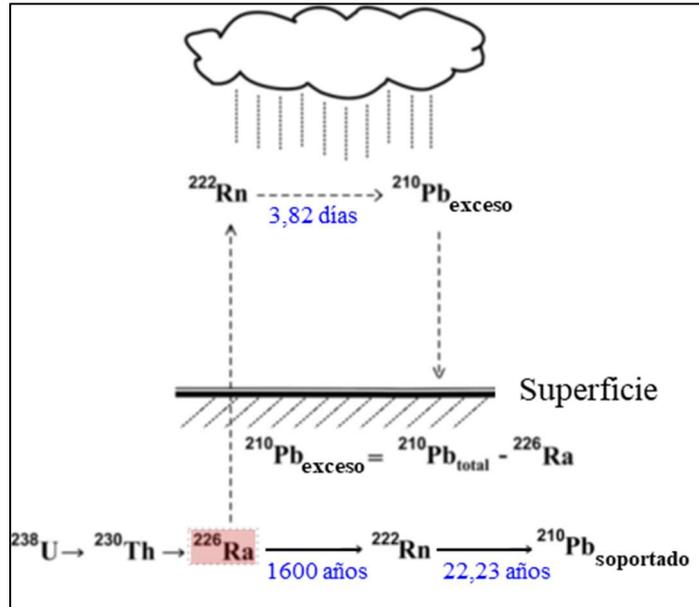


Fig. 2. Origen del ^{210}Pb soportado ($^{210}\text{Pb}_{\text{soportado}}$) y del ^{210}Pb en exceso ($^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$) (Adaptada de Mabit et al., 2014).

El ^{210}Pb se puede encontrar en muestras de sedimentos tanto por su deposición atmosférica como por la desintegración de ^{226}Ra presente en el material sedimentario. Esta última fracción estará en equilibrio radioactivo con el ^{226}Ra y decaerá con la vida media de este (1600 años). A esta fracción se la conoce como ^{210}Pb en equilibrio o soportado ($^{210}\text{Pb}_{\text{soportado}}$), mientras que la fracción depositada se la conoce como ^{210}Pb en exceso ($^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$) o no soportada por el ^{226}Ra . El flujo de ^{210}Pb atmosférico es esencialmente en promedio constante en las zonas templadas, aunque existen variaciones espaciales y estacionales importantes. Teniendo en cuenta la variabilidad estacional y las escalas temporales involucradas en los estudios de datación de sedimentos recientes, todos los modelos se basan en que se supone que los flujos atmosféricos son constantes en periodos temporales de años.

A partir de la medida de concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ en las diferentes capas de un testigo de sedimento, se pueden estimar las tasas de sedimentación y datar las diferentes capas del mismo, aplicando modelos matemáticos de datación, siempre que se cumplan ciertas hipótesis en las que se basan los diferentes modelos.

Para realizar la datación es preciso por tanto conocer las dos fracciones de ^{210}Pb en el material objeto de estudio. La concentración de ^{210}Pb en equilibrio puede conocerse a través de ^{226}Ra y la concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ puede medirse directamente de manera que su diferencia proporciona el $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$, de origen atmosférico, es decir $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}} =$

$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{226}\text{Ra}$. Para medir el ^{226}Ra se espera a que alcance el equilibrio (30 días) con sus descendientes en la cadena de desintegración ^{214}Pb y ^{214}Bi . La concentración de ^{214}Pb es igual a la de ^{226}Ra y ésta igual al ^{210}Pb presente en el sedimento.

Debido al gran número de factores que pueden afectar al proceso de formación y a la posterior evolución del sedimento, son varios los modelos basados en ^{210}Pb utilizados para datación radiométrica de sedimentos. Los modelos más utilizados para transformar datos $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ de un testigo de sedimento en una cronología sedimentaria son: el modelo CF-CSR (Flujo Constante y de Tasa de Sedimentación Constante o *“Constant Flux and Constant Sedimentation Rate”*), el modelo CF-CIC (Flujo Constante y Concentración Inicial Constante o *“Constant Flux and Constant Initial Concentration”*) y el modelo CRS (Tasa de flujo constante o *“Constant Rate of Supply”*) (Appleby & Oldfield F., 1978; López-Blanco et al., 2017; M. Luo et al., 2022; Mabit et al., 2014; Orani et al., 2019).

El modelo CF-CIC asume que el agua de la laguna tiene un reservorio de exceso, es decir, ^{210}Pb no soportado. Según este modelo, la columna de agua contiene abundante ^{210}Pb , independientemente de la tasa de acumulación del sedimento. La eliminación del radioisótopo del sedimento es proporcional a la tasa de sedimentación, que tiene lugar de tal manera que los sedimentos superficiales siempre tienen la misma actividad inicial (de ahí el nombre del modelo). Alternativamente, el modelo de tasa constante de suministro (CRS) asume que el aporte de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ a los sedimentos se ha mantenido constante a través del tiempo. Bajo este escenario, altas tasas de acumulación de sedimentos diluyen la entrada de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$, lo que produce actividades bajas en los depósitos. Por el contrario, tasas de sedimentación más lentas dan como resultado actividades relativamente más altas de ^{210}Pb en el sedimento acumulado.

El uso de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ para la datación de sedimentos con cualquiera de los modelos citados conlleva una serie de suposiciones: **(i)** el sedimento es un sistema cerrado, **(ii)** el transporte de ^{210}Pb por la columna de agua al sedimento es cuantitativo de manera que el $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ se elimina rápidamente de la atmósfera y del agua dulce y es secuestrado en suelos y sedimentos; **(iii)** $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ es inmóvil una vez depositado, no migrando por la columna de sedimentos y no existiendo emigración postdeposicional; y **(iv)** el $^{210}\text{Pb}_{\text{soportado}}$ está en equilibrio secular con ^{226}Ra . Para cualquiera de los modelos se define el ritmo de acumulación de masa, r_i ($\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$), de cualquier lámina de sedimento como:

$$r_i = \Delta m_i S \Delta t_i \quad (1)$$

con la masa depositada, Δm_i , en una superficie, S , durante un intervalo de tiempo, Δt_i , en el instante de formarse. El ritmo de sedimentación de la misma sección, s_i (cm año^{-1}), se define como el ancho de la muestra entre el tiempo requerido para su formación:

$$s_i = \frac{\Delta x_i}{\Delta t_i} \quad (2)$$

El flujo de actividad media, f_i ($\text{Bq cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$), del radionúclido en la lámina de sedimento i es:

$$f_i = r_i \cdot A_{i,0} \quad (3)$$

donde $A_{i,0}$ (Bq kg^{-1}) es la actividad inicial específica del radionúclido en la lámina de sedimento i .

Una realización del modelo CIC es el modelo CF-CSR, ampliamente utilizado en la literatura científica (Appleby & Oldfield F., 1978; Costa et al., 2020; Du et al., 2021; Mabit et al., 2014; Sha et al., 2017; Song et al., 2014; Vieira et al., 2019). El modelo asume que el flujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ en la superficie del sedimento y la tasa de sedimentación son constantes con el tiempo; por lo tanto, la cantidad sedimentada de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ anual y por unidad de área es constante $f_i = r_i \cdot A_{i,0} = \text{Cte}$. Teniendo en cuenta que:

$$C(i) = C(0)^{-\lambda t_i} \quad \rightarrow \quad t_i = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \ln \left[\frac{C(0)}{C(i)}\right] \quad (4)$$

con $C(i)$ actividad del $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ en cada capa: $C(0)$ actividad inicial en cada capa de sedimento del $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$; λ la constante de desintegración del $^{210}\text{Pb} = \ln 2/22.23 \text{ años}^{-1}$; t_i edad de cada capa. Suponiendo que la velocidad de sedimentación es constante, $s = x/t$ [cm/año] donde x es la distancia entre la superficie del testigo y el estrato medido (cm), tomando logaritmos quedaría:

$$\ln C(x) = \ln C(0) - \left[\frac{\lambda}{S} \right] x \quad (5)$$

por lo que la aplicación de este modelo exige un perfil de concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ monotonamente decreciente con la profundidad. Este modelo es de especial aplicación si la tasa de deposición de sedimento se mantiene constante en el tiempo. Bajo esta premisa, el perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ debe ajustarse a una función exponencial decreciente con la profundidad y el logaritmo de las concentraciones a una función lineal. Esta función lineal tendrá una ordenada en el origen igual al logaritmo neperiano de $C(0)$ y una pendiente dependiente de la tasa de sedimentación.

Un flujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ y una tasa de sedimentación constantes implica un $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ constante en la superficie y una distribución vertical descrita como:

$$C(i) = C(0) e^{\frac{-\lambda \cdot w(x)}{R_s}} \quad (6)$$

Donde $w(x)$ es la masa acumulada de sedimentos por encima de la profundidad x en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$: R_s es la tasa de masa acumulada en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$. Las concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ se pueden graficar frente a la masa acumulada y del ajuste exponencial determinar R_s . Con ello, la edad de las capas de sedimento $t(i)$ pueden calcularse como $t(i) = w(x)/R_s$.

1.4. CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO NATURAL DE LA RESERVA BIOLÓGICA DE LIMONCOCHA

La República del Ecuador, ubicada en la costa oeste de Suramérica es el más pequeño de los países de la región Andina, con una superficie de 252,000 km². A pesar de su tamaño, se caracteriza por una riqueza biológica distribuida a lo largo y ancho de sus cuatro regiones: *Costa*, que bordea al océano pacífico, *Sierra*, la zona constituida por la cordillera Andina, *Oriente*, que es una región típica subtropical amazónica y las *Islas Galápagos*, ubicadas a aproximadamente 1,000 km de la Costa. Esta diversidad de climas y regiones, lo han ubicado como uno de los países con más atractivo turístico de la región (Ecuador PUCE, 2019).

El Ecuador es un país que basa su economía en la explotación de petróleo, cuyos mayores yacimientos se encuentran en la selva tropical amazónica, misma que guarda una gran variedad de especies y son el mayor recurso natural de Sudamérica y el mundo. Actualmente el sistema nacional de Áreas protegidas (SNAP), administrado por el Ministerio de Agua y Ambiente del Ecuador, MAAE, es la estructura organizacional administrativa ecuatoriana de áreas naturales protegidas (Fig. 3), que garantizan la protección y conectividad de ecosistemas importantes en tres niveles terrestre, marino y costero marino, de sus recursos culturales y de las principales fuentes hídricas (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015).

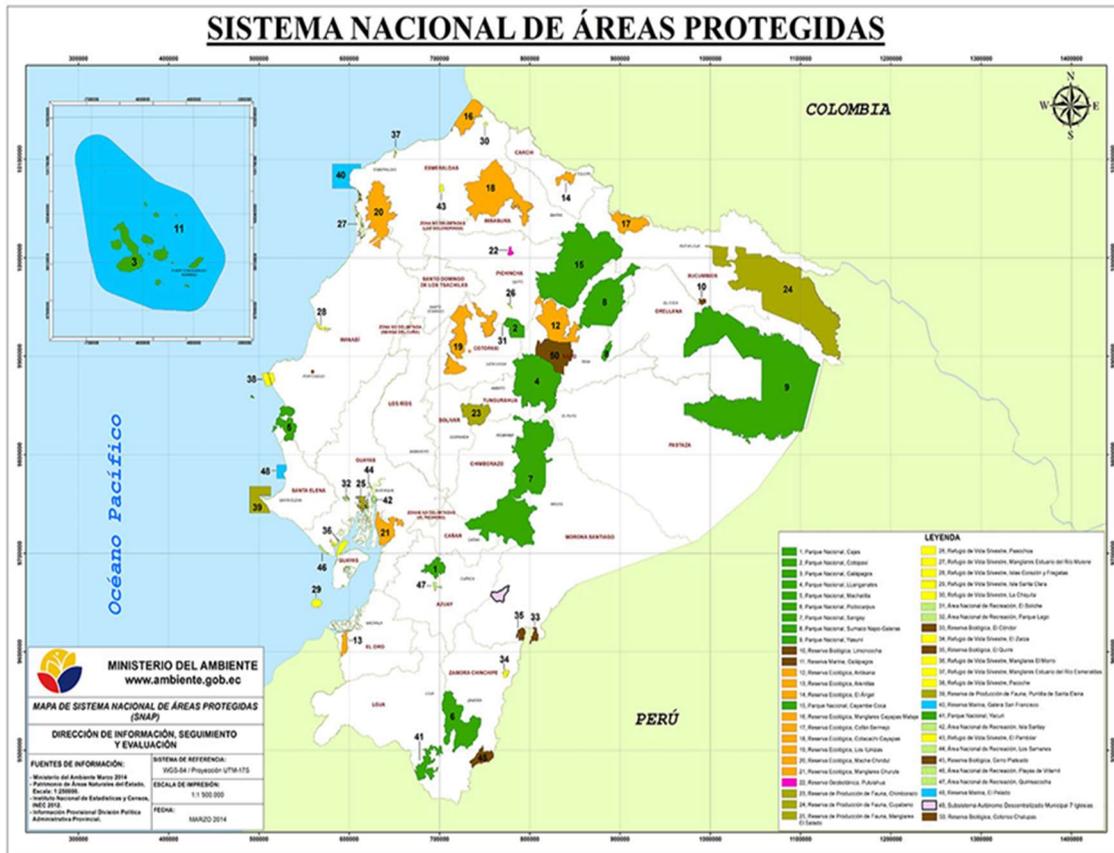


Fig. 3. Mapa del Ecuador donde se muestran las áreas protegidas (MAATE, 2019).

El Ecuador cuenta con 19 sitios Ramsar (es decir, sitios de humedales designados de importancia internacional en el marco de la Convención de Ramsar), con 1.064.483 ha del país inscritas en la lista de humedales de importancia internacional en términos ecológicos, botánicos, zoológicos, limnológicos o hidrológicos.

La Reserva Biológica de Limoncocha (RBL) (Fig. 4), creada el 23 de septiembre de 1985, es una de las 60 áreas protegidas del país pertenecientes al SNAP; su límites y superficie fueron modificados por última vez el 29 de agosto de 1986 en el acuerdo Ministerial N° 359 y publicado en el Registro Oficial N°534 el 1 de octubre del mismo año, contando con una superficie actual es de 4,613.25 ha (López & Cunalata, 2020). La RBL se localiza en la parroquia de Limoncocha ubicada en la zona oriental de la región amazónica ecuatoriana, al sur de la provincia de Sucumbíos. La RBL fue identificada como el sitio Ramsar número 956 desde 1998 (RAMSAR, 2020). La RBL es una de las áreas protegidas más pequeñas del Ecuador con un sistema hidrológico formado por algunos tributarios del río Napo, los pequeños ríos Pishira y Playayacu y las lagunas de Limoncocha y Yanacocha o laguna Negra. Se caracteriza por su abundante biodiversidad que

comprende varios ecosistemas tales como humedales permanentes, bosque tropical nativo, bosques inundados, bosques de tierras secas y hábitats acuáticos.

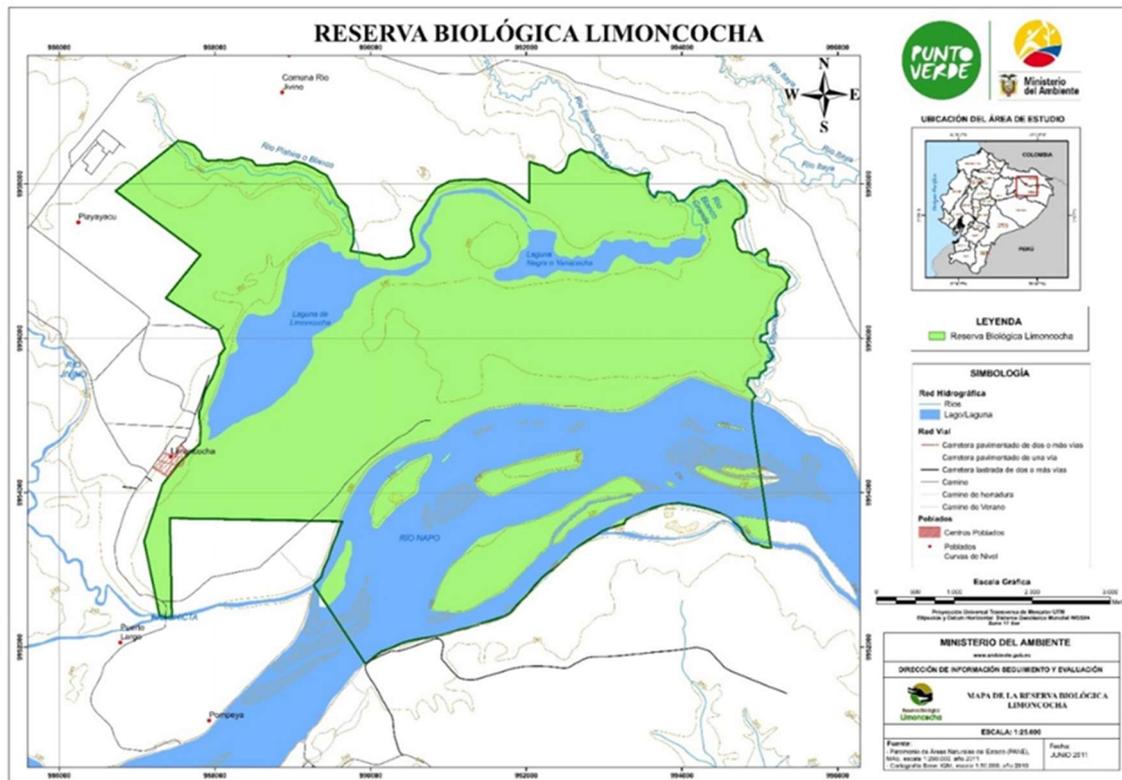


Fig. 4. Mapa de la Reserva Biológica de Limoncocha (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015).

La RBL contiene ocho diferentes formaciones vegetales, con 144 especies de aves, 74 especies de mamíferos, 53 especies de anfibios, 39 especies de reptiles y 93 especies de peces. En 2006, cuatro especies de mamíferos y una especie de aves se incluyeron en los "libros rojos" publicados por la Unión Mundial para la Conservación de Naturaleza en Ecuador (Neira et al., 2006; Neira & Younes, 2011). El caimán negro (*Melanosuchus niger*), el mayor depredador en el Neotrópico, con individuos que superan los cinco metros, es considerada la especie emblemática de la laguna Limoncocha (Neira Francisco & Younes Nicolás, 2013). En 1993 se registraron 470 especies de peces, registro que supera al de cualquier otro sistema hidrográfico de tamaño similar en el mundo. La zona que rodea la laguna de Limoncocha, que es el mayor cuerpo de agua de la zona, es un bosque tropical predominantemente húmedo (RAMSAR, 2020) y es fuente de actividades recreativas, agrícolas y de alimentación humana.

La cuenca del Napo en el área de la laguna de Limoncocha es un ambiente de transición que se caracteriza por el depósito de sedimentos a una tasa de 0.49 mm/año en canales de marea influenciados por rodales altos y estuarios con areniscas tipo arenitas líticas de la cordillera de los Andes con abundante clorita y caolinita (Franzinelli & Potter, 1983; Wittmann et al., 2011).

La RBL es una subregión climática donde el clima se caracteriza por una estación muy lluviosa de septiembre a mayo, con tasas medias de precipitación superiores a 120 mm/mes, y una estación más seca con solo tres meses (junio, julio y agosto) en la que la precipitación mensual las tasas caen a unos 70 mm/mes (Moquet et al., 2011).

Además, los eventos de precipitación pluvial podrían provocar el aumento del nivel del agua del cercano río Napo induciendo eventos de inundación con degradación del paisaje, siendo una fuente secundaria de contaminación de sedimentos y suelos a largo plazo que podría resultar en una serie de alteraciones ambientales (Ciszewski & Grygar, 2016).

En la Figura 5 se muestran fotos del medio natural de la RBL y la laguna de Limoncocha.

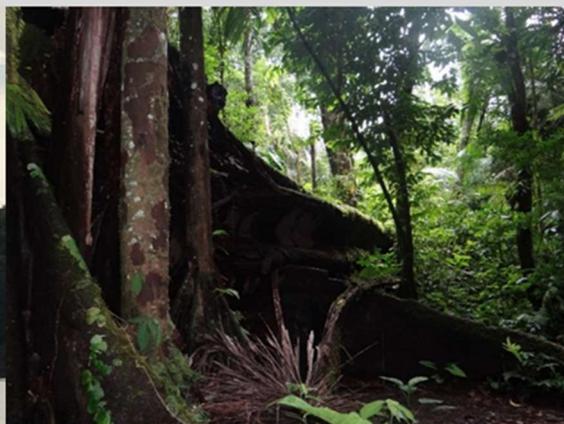


Biodiversidad en la RBL

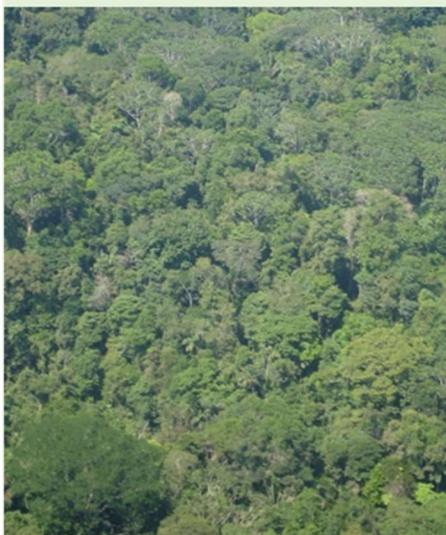


Equilibrio
1er premio Fotografía
Amazonia Viva 2020
Autor: Katty Coral

Laguna de Limoncocha



Bosque húmedo tropical



Vista aérea del bosque primario



Amanecer en la Laguna

Fig. 5. Medio natural de la RBL y la laguna de Limoncocha

1.5. INTERACCIÓN SOCIEDAD – MEDIO AMBIENTE EN LIMONCOCHA

En la Reserva Biológica de Limoncocha y especialmente alrededor de la laguna, existe una intensa interacción entre el ser humano y el medio natural que le rodea. Actividades petrolíferas, agrícolas, de acuicultura y pesca, comerciales, de turismo y recreo, de investigación y docencia, así como las actividades propias de asentamientos de carácter urbano, tienen una influencia importante sobre la Reserva.

La RBL está influenciada por las actividades de perforación y explotación de pozos petroleros, encontrándose ubicada dentro del bloque 15 de producción hidrocarburífera manejada en la actualidad por Petroamazonas EP. Las diversas fases de industrialización hidrocarburífera que se llevan a cabo en estos campos petroleros, como explotación, producción, transporte, almacenamiento e industrialización, han incidido directa e indirectamente sobre los aspectos socio-económicos y culturales de la parroquia, así como de las características fisicoquímicas de aguas, suelos, sedimentos, y calidad del aire de la zona.

Un sistema de producción para la subsistencia es aquel que utilizan algunos asentamientos humanos donde las unidades de producción son pequeñas, y lo que se produce o recolecta está destinado al consumo, siendo el principal mecanismo de intercambio la reciprocidad. Este método es practicado por la comunidad indígena Kichwa que habita alrededor de la RBL (Neira & Younes, 2011). El 81.8% de la población kichwa que vive en la RBL afirma que depende de la biodiversidad como medio de subsistencia (agricultura, cacería y pesca); el 22% de las tierras comunitarias de la Asociación Indígena Limoncocha (AIL) está dedicado a cultivos de subsistencia (Neira et al., 2006). Se estimó una tasa anual de transformación de bosques para la agricultura comercial y de subsistencia en 0.82% para la zona de amortiguamiento de la RBL, estimándose que las familias que habitan en la RBL y su zona de amortiguamiento practican la caza y la pesca de subsistencia, pudiendo transformar los excedentes de la pesca en ingresos económicos (Neira et al., 2006).

La producción agrícola, la actividad ganadera, el desarrollo petrolero y la explotación turística en la zona de Limoncocha, han provocado la creación de un extenso sistema de carreteras, que han facilitado el proceso de colonización y la posterior deforestación por parte de colonos e indígenas buscando desarrollar procesos agropecuarios.

En la comunidad de Limoncocha además de las actividades petroleras, las agrícolas y comerciales se tiene un problema latente como es la sobreproducción de residuos sólidos urbanos afectando tanto al ambiente como a la salud humana; se ha evidenciado que disponen sus residuos en un botadero de basura a cielo abierto ubicado en el cantón Shushufindi, pero al tratarse de un servicio intermitente, los pobladores toman sus propias medidas al disponer de sus residuos en fosas domiciliarias o quemándolas al aire libre (Coral-Carrillo & Oviedo-Costales, 2022).

La laguna de Limoncocha es el principal atractivo turístico de la RBL y se están desarrollando instalaciones para el ecoturismo, así como para la investigación, la educación y la interpretación ambiental que atraen a un número cada vez mayor de visitantes. Por el contrario, la laguna de Yanacocha, de muy difícil acceso, es poco visitada debido a los mitos de las comunidades Kichwa, a cerca de que la zona está encantada u ocupada por una criatura mística (Armas & Lasso, 2011).

Actualmente la zona se encuentra bajo la presión de una población que está en constante crecimiento con el aumento de las actividades humanas como el ecoturismo, la acuicultura, la pesca y la agricultura (particularmente la palma) lo que ha traído consigo una gran presión en este entorno protegido (Valdiviezo-Rivera et al., 2018). La parroquia de Limoncocha donde se enclava la RBL tiene una extensión territorial de 62,100.64 hectáreas y una población al 2015 de 7,690 habitantes (Gobierno Autónomo Descentralizado Rural de Limoncocha, 2015) existiendo una diversidad étnico-cultural muy apreciada, escenario de pueblos con formas ancestrales de vida (Chiriboga et al., 2013) con la presencia de culturas como la Kichwa o la Shuar.

En la Figura 6 se muestran fotos de diferentes actividades antropogénicas en la RBL y la laguna de Limoncocha. En la Figura 7 se recoge un diagrama con los principales eventos históricos de la Reserva Biológica de Limoncocha.



Cultivos de la Zona de Limoncocha



Ingreso al CPF del Bloque 15



Habitantes de Limoncocha en labores de pesca en la laguna



Danza Kichwa-Limoncocha



Turistas recorriendo la Laguna de Limoncocha



Comunidad de Limoncocha

Fig. 6. Diferentes actividades antropogénicas en la RBL y la laguna de Limoncocha

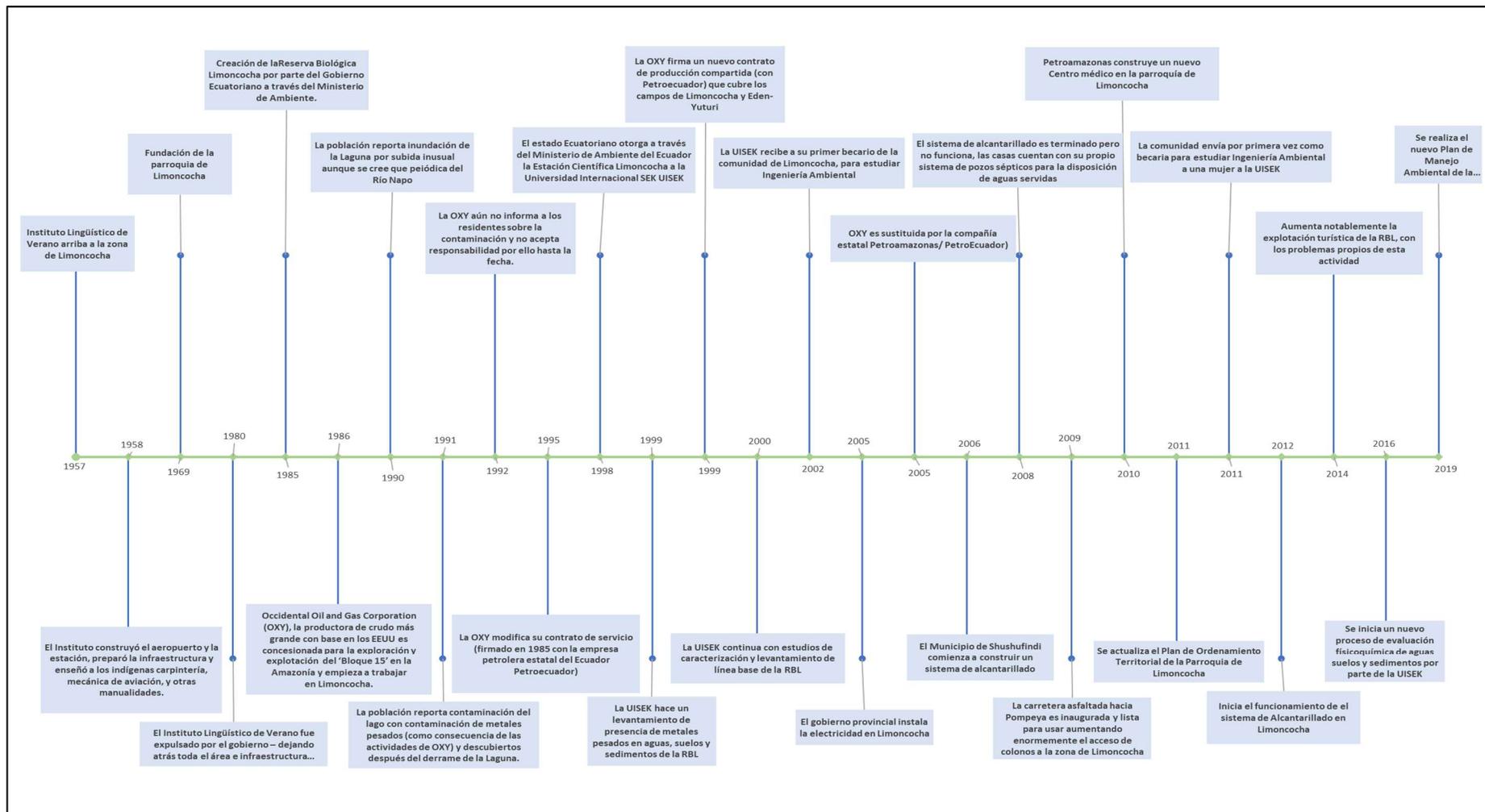


Fig. 7. Historia de la Reserva Biológica de Limoncocha

1.6. SEDIMENTOS Y SUELOS DE LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA

Las lagunas se forman ante la presencia de un suministro de agua y una depresión en la superficie de la tierra, así como por la acción de la inundación de los ríos. La Laguna de Limoncocha fue constituida por el río Napo, a través de lo que consideran como una de las varias maneras en que los ríos pueden formar lagunas, denominándose “lagunas de inundación” (Roldán & Ramírez, 2008). Corresponde al tipo de lagunas que se hallan en depresiones de la planicie amazónica de aguas blancas donde reciben el nombre de lagos de Várzeas. Una de las características de este tipo de lagunas es la gran variación del nivel del agua dependiendo de las precipitaciones.

El balance de agua en la laguna corresponde a los ingresos correspondientes a los ríos que actúan como afluentes, así como de las precipitaciones; en tanto que las salidas corresponden a la pérdida de agua por el flujo hacia un río y/o evaporación de la superficie; además, deben considerarse aportes subterráneos que alimentan el cuerpo de agua. El equilibrio entre el ingreso, salida y la velocidad a la que la evaporación se produce, regulan el nivel de agua en el lago y la química del agua (Escobar Restrepo, & Martínez, 2005).

En condiciones de alta afluencia, el nivel del agua en la laguna puede permanecer constante, nivel que se regula por el punto de derrame de la salida; el agua en estas condiciones permanece renovada. El resultado de la entrada de agua a baja velocidad junto con la alta evaporación en una cuenca cerrada genera la concentración de iones disueltos, que pueden precipitar y formar depósitos. Las lagunas son entonces muy sensibles al clima y el cambio climático (Ordoñez et al., 2013), lo que se evidencia claramente en la laguna de Limoncocha.

La estabilidad y productividad de la vida en una laguna, dependen de una “red compleja de factores” que pasan por la factibilidad de penetración de la luz solar a través de la masa de agua, el origen geológico de la laguna, su morfología y su posición latitudinal, hasta llegar al efecto de las actividades antropogénicas que se ejercen sobre ella (Roldán & Ramírez, 2008).

Los sedimentos son un indicador de la relación entre las variables naturales y antropogénicas (Álvarez-Guerra et al., 2007a), y en el caso de Limoncocha reflejan una serie de episodios naturales correspondientes a inundaciones y sequías de la región

amazónica ecuatoriana, así como de las actividades productivas que se realizan a su alrededor, como la agricultura, la minería de pétreos en pequeña escala, y la actividad petrolera.

Para entender mejor el funcionamiento de una Laguna, es importante establecer su zonificación (Fig. 8). En primer lugar, se encuentra la interfase aire-agua que es el lugar donde ingresan los rayos solares y se produce la solubilidad de los gases en el medio acuático; a continuación, la zona riparia o costera que es donde se ubican los detritos autóctonos y alóctonos, estos últimos se forman de la precipitación de material particulado del aire. La zona litoral es una sección autónoma de la laguna, con gran cantidad de nichos ecológicos, cadenas alimenticias y detritos de todo tipo. La zona limnética se encuentra parcialmente saturada de oxígeno y por ende se produce foto descomposición aerobia de la materia orgánica que termina como sedimento en tanto en la parte profunda como sublitoral de la laguna. Para la zona profunda se tienen detritos provenientes de las zonas costera, litoral y sublitoral de la laguna cuya velocidad de deposición dependerá del movimiento de la laguna, sus afluentes y efluentes (Roldán & Ramírez, 2008).

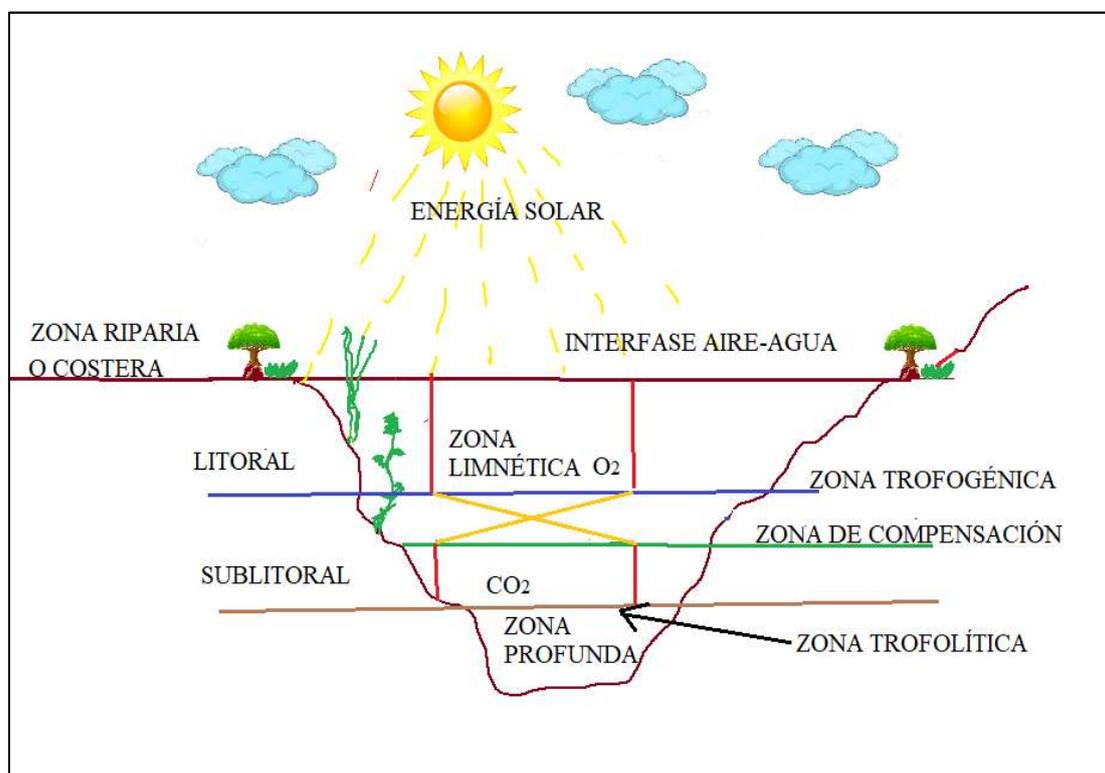


Fig. 8 Zonificación de una Laguna (adaptado de Roldán & Ramirez, 2008).

La laguna de Limoncocha tiene como afluentes a los ríos Pishira y Playayacu, así como llegada y salida de agua a través de la laguna Negra, dependiendo del nivel del río Napo. Así mismo, se cree que existen comunicaciones subterráneas del Napo con la laguna. (Ordoñez et al., 2013). Consecuentemente, los sedimentos de la laguna se consideran detritos autóctonos y detritos alóctonos provenientes de la deposición del material particulado de la zona aledaña a la Laguna. Por supuesto estos detritos son parcialmente solubles o insolubles en el agua de Limoncocha.

Aportando a los detritos alóctonos se tienen los sólidos suspendidos, producto de la descomposición de la materia orgánica en la zona limnética y a los que son arrastrados por el aire como material particulado; en los dos casos, estos serán aportantes de sustancias potencialmente tóxicas.

En lo que hace referencia a los aspectos legislativos aplicables a sedimentos, el desarrollo legislativo ambiental en el Ecuador se inicia en la década de los 70, fomentado de manera tácita por la suscripción o adhesión de convenios internacionales con carácter ambiental. La primera ley emitida fue la Ley de Preservación y Zonas de Parques Nacionales (R.O. 301 del 2 de septiembre de 1972), con un espíritu netamente conservacionista (Narváez, 2004).

Seguidamente en mayo de 1976 se promulgó la Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental (R.O. 097 de 31 de mayo de 1976), orientada a prevenir la contaminación de los recursos agua, suelo y aire, con una escasa implementación debido al desfase en la reglamentación de 15 años (Narváez, 2004). Lamentablemente desde esta primera ley no se contempló a los sedimentos como componente ambiental de control.

Con la posterior aparición del Ministerio de Ambiente en la década de los 90, el control siguió siendo netamente conservacionista, pero aparece ya, en 1999, la Ley de Gestión ambiental que prestó algo más de atención a los factores abióticos en el Ecuador. Uno de los avances fue la aparición en 2003 del Texto Unificado de Legislación Ambiental, cuyo libro VI apuntaba a valores máximos permisibles de los factores ambientales agua, suelo y aire, prescindiendo nuevamente de los sedimentos.

Actualmente se encuentra vigente como norma de Calidad Ambiental el Acuerdo Ministerial 097A, AM097A, que tampoco hace referencia a los sedimentos.

En 2017 se promulga el Código Orgánico del Ambiente, CODA, entrando en vigencia en 2018, siendo la máxima Ley Ambiental en el Ecuador, después de la Constitución de 2008. Para su aplicación se expidió el Reglamento de Aplicación del Código Orgánico del Ambiente RCODA, en ninguno de estos se contempla el análisis de sedimentos como componente ambiental.

Consecuentemente, cuando se estudian sedimentos en el Ecuador, no se contemplan parámetros referenciales, esto dificulta su evaluación y control, tomando en cuenta que el país cuenta con una variedad de lagunas con una inmensa variedad ecológica, que pueden estar siendo afectadas por los detritos alóctonos producto de las actividades antropogénicas que se realizan en sus alrededores.

En lo que respecta a los suelos, los contenidos en metales pesados y metaloides se derivan tanto del material parental del suelo, conocido como fuente litogénica como de fuentes antropogénicas. La composición de metales pesados y metaloides de los suelos agrícolas tiende a estar más estrechamente gobernada por el material parental; sin embargo, las portaciones de otras fuentes, como la deposición de partículas de aerosol transportadas atmosféricamente a larga distancia de la combustión de combustibles fósiles, las aplicaciones de material orgánico y los contaminantes de los fertilizantes también pueden ser importantes (Alloway, 2013).

La Reserva Biológica de Limoncocha, por su ubicación geográfica, presenta riesgo de contaminación de sus componentes ambientales: aire, agua, suelo y sedimentos, debido a la explotación petrolera, la agricultura y otras actividades antropogénicas características de la zona. La presencia de varios campos petroleros productivos, explotaciones pétreas, así como plantaciones agrícolas en la zona, son de vital importancia para la economía ecuatoriana, sin embargo, producen vertidos sólidos, líquidos y gaseosos, con concentración de sustancias tóxicas (Coral-Carrillo et al., 2020). En lo que hace referencia a los aspectos legislativos de suelos, el Acuerdo Ministerial 097A, reformó el libro VI del Texto Unificado de Legislación Ambiental secundaria de la República del Ecuador, fue publicado en el Registro oficial el 4 de noviembre del 2015 y se encuentra vigente hasta la presente fecha. Consta de seis anexos, siendo el segundo el correspondiente al Recurso suelo. Es una norma técnica ambiental dictada bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental se somete a las

disposiciones contenidas en esos instrumentos y es de aplicación obligatoria por parte de toda persona natural o jurídica, pública o privada, que desarrolle actividades que tengan potencial de afectación a la calidad ambiental del suelo en todo el territorio nacional (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015). Esta norma en su anexo 2, indica como objetivos el establecimiento de normas de aplicación general para diferentes usos del suelo, definir criterios de calidad de un suelo, y establecer criterios de remediación para suelos contaminados.

Para el caso de la presente tesis doctoral, con el objeto de evaluar las concentraciones de los elementos objeto de estudio en suelos, se utilizarán los criterios de calidad del suelo (SQT) así como el valor máximo permisible para usos del suelo (MPV) que se reflejan en la Tabla 1. Los umbrales de calidad para efectos de esta norma, son *“valores de fondo aproximados o límites analíticos de detección para un contaminante presente en el suelo. Los valores de fondo se refieren a los niveles ambientales representativos para un contaminante en el suelo. Estos valores pueden ser el resultado de la evolución natural del área, a partir de sus características geológicas, sin influencia de actividades antropogénicas”* (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015)

Tabla 1. Valores de calidad del suelo de Ecuador (mg/kg)

Elementos	Umbral de calidad del suelo de Ecuador, (SQT)	Valor máximo permisible para usos del suelo (MPV)
As	12	12
Ba	200	500
Cd	0.5	2
Co	10	40
Cr	54	65
Cu	25	63
Mo	5	5
Ni	19	50
Pb	19	60
V	76	130
Zn	60	200

Los sedimentos y suelos de la RBL y de la Laguna de Limoncocha son potenciales receptores de elementos tóxicos precedentes de las actividades humanas descritas anteriormente.

Según la Unidad de Protección Ambiental de Petroecuador, 2000, las diversas fases de industrialización hidrocarburífera, contaminan con desechos tóxicos, los recursos agua,

suelo, aire, flora y fauna, elementos necesarios para desarrollar una serie de actividades que generan riqueza y satisfacen necesidades de diversas comunidades. Estos desechos incluyen metales pesados y químicos cancerígenos, depositados en los ríos y suelos alrededor de sus instalaciones y que quedarían allí por décadas. Entre otros metales, el Ni y el V han sido referenciados como indicadores de contaminación por derrames de petróleo (Ogunlaja et al., 2019; Pratte et al., 2019; Sadeghi et al., 2019).

En lo que respecta a la producción agrícola, esta está considerada como una fuente importante no puntual de contaminantes como los metales pesados y no metales, facilitando la acumulación de éstos en el suelo, así como la transferencia del suelo a la planta, y a través de esta al consumidor. Esto, se acentúa en aquellas zonas donde existen cultivos agrícolas intensivos, sin periodos de descanso ni rotación de cultivos. Algunas sustancias tóxicas están directamente relacionadas con fuentes específicas; en el caso de los fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, Zn), para los plaguicidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn), en compost derivados de residuos sólidos convencionales (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) y del estiércol (Cu, As, Zn). Adicionalmente, los fertilizantes fosforados son una fuente de Cd, debido a los contenidos de apatita, que además de fósforo, contiene Cd en concentraciones entre 8 y 500 mg/kg (Mahecha-Pulido et al., 2015). A lo anterior se debe añadir que el riego de las zonas agrícolas con aguas provenientes de sistemas de tratamiento o de fuentes contaminadas aportan sustancias tóxicas al suelo (Coral-Carrillo, 2013).

Además de estas potenciales fuentes de metales, la villa de Limoncocha gestiona las aguas residuales urbanas a través de letrinas y al aire libre, siendo la recolección comunitaria de residuos urbanos muy limitada (Coral-Carrillo & Oviedo-Costales, 2022). Las aguas residuales domésticas de los asentamientos sin infraestructura de alcantarillado y las actividades acuícolas en el área de RBL podrían constituir fuentes de contaminantes de varios metales pesados como Cd y Cu, entre otros.

Estudios previos realizados en la RBL, han demostrado la existencia de metales, no metales y aniones, en las aguas de la laguna. Los primeros de ellos, realizados a finales de los años 90 (Cordova & Coral-Carrillo, 1999; Rivadeneira & Coral, 1998) analizaron metales con métodos colorimétricos, utilizando un espectrofotómetro de luz visible, lo que presentó incertidumbre en los resultados obtenidos. Posteriormente en el periodo comprendido entre 2016-2019, se realizaron varios estudios específicos de metales

pesados y Arsénico, (Dimitri & Coral-Carrillo, 2016; Coral-Carrillo et al., 2020; Valdivieso & Coral-Carrillo, 2018); sin embargo, los resultados aportaban valores de concentraciones puntuales y su evaluación contra la normativa ambiental ecuatoriana de aquellos años; adicionalmente, los valores obtenidos correspondían a diferentes métodos analíticos, por lo que se hacía difícil su comparación. Si se estableció que estos metales se encuentran presentes tanto por características geoquímicas propias de la zona como por la actividad antropogénica, donde se destacan la explotación petrolera y la agricultura, como principales fuentes (Dimitri & Coral-Carrillo, 2016).

1.7. PLANTEAMIENTO, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

1.7.1. Planteamiento y Objetivos

Los sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha (RBL) en la Amazonía Ecuatoriana, pueden estar incorporando elementos potencialmente tóxicos como metales y metaloides debido a la creciente actividad antropogénica en la zona, especialmente alrededor de la laguna de Limoncocha. El establecimiento, análisis y evaluación de las concentraciones de dichos contaminantes y la evaluación del riesgo ambiental de su presencia en sedimentos y suelos, son esenciales para la protección ambiental de la RBL ya que es el medio de subsistencia de la población circundante y se encuentra directamente relacionado con sus hábitos de consumo y consecuentemente con su salud; así mismo redundará en la conservación del ambiente, la preservación de la zona como centro turístico, generando elementos asociados a la construcción de la identidad comunitaria y su vínculo con la cultura Kichwa.

La aplicación sistemática de índices de contaminación para la evaluación de la relevancia de la presencia de metales y su potencial riesgo ambiental en sedimentos y suelos no ha sido estudiado previamente en la RBL. Así mismo, no existen datos científicamente contrastados, de perfiles sedimentarios geocronológicos en la laguna de Limoncocha, ni de su capacidad para actuar como potencial sumidero de múltiples aportes de elementos potencialmente tóxicos.

El presente trabajo de Tesis Doctoral se ha diseñado bajo dos enfoques: Por un lado, a nivel global, proporcionar nuevo conocimiento científico que sea útil para la protección

de un sitio importante para la biodiversidad de manera que sirva para garantizar el uso sostenible a largo plazo de los recursos naturales terrestres y de agua dulce, tal como lo establece el Objetivo 15 de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas; por otro lado, a nivel local, contribuir a mejorar el conocimiento geoquímico de la RBL, particularmente de la laguna de Limoncocha y proporcionar información más completa sobre el contenido y potenciales efectos de metales y As en sedimentos y suelos.

En base a estos antecedentes y de lo mostrado en la sección previa de introducción, la presente tesis doctoral contempla los siguientes objetivos específicos de investigación:

- Determinación de propiedades fisicoquímicas de sedimentos y suelos de la RBL.
- Determinación de los niveles, agrupaciones y distribuciones estacional y espacial de las concentraciones de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn, en sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha.
- Estimar la línea base geoquímica local de los elementos potencialmente tóxicos anteriormente mencionados mediante el uso de métodos estadísticos y métodos basados en la determinación de un elemento conservativo de referencia.

La consecución de este objetivo pasa por la obtención de los objetivos parciales de:

i) Análisis comparativo y selección de fondo geoquímicos globales para sedimentos y suelos; **ii)** Análisis y selección de los métodos estadísticos, y; **iii)** Determinación del elemento conservativo de referencia para sedimentos y suelos.

- Determinación del nivel de contaminación y del riesgo ecológico potencial de los elementos estudiados aplicando índices de contaminación simples e integrados.

La consecución de este objetivo pasa por la obtención de los objetivos parciales de:

i) Análisis y selección de índices y de los criterios aplicables para cada índice; **ii)** utilización de índices de contaminación basados en diferente criterios, como el uso de una línea base geoquímica local, uso de valores de referencia geoquímicos globales, uso de un elemento conservativo, uso de respuestas tóxicas, uso de guías de calidad de sedimento o "*sediment quality guidelines*" y aplicación del marco legal Ecuatoriano para usos de suelo.

- Análisis comparativo y determinación de agrupaciones de concentraciones de metales en sedimentos y suelos mediante uso de herramientas estadísticas tradicionales (Análisis multivariante) y Mapas Autoorganizados (*Self-Organizing Maps-SOM*).

- Análisis geoquímico cronológico de la distribución vertical de metales y radionucleidos en un testigo de sedimento de la laguna de Limoncocha.

La consecución de este objetivo pasa por la obtención de los objetivos parciales de:

i) Determinación y análisis de la distribución vertical de los elementos traza As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn y los elementos mayoritarios Al, Fe, Mn, P y Si, evaluando el grado de contaminación y riesgo ecológico mediante índices de contaminación simples e integrados, **ii)** determinación de los perfiles de actividad de los radionucleidos ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K ; **iii)** estimación de la tasa de sedimentación y la cronología de sedimentación midiendo el $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ en el testigo.

1.7.2. Estructura de la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral se divide en 6 Capítulos, incluyendo Objetivos y Conclusiones, así como las secciones de contribuciones, trabajo futuro y difusión de la investigación realizada.

En el **Capítulo 1 de Introducción**, se describe de forma general y sucinta la importancia de las matrices ambientales de **sedimento y suelo** y su capacidad para ser sumidero de potenciales contaminantes. Estas matrices son objeto de especial atención en los humedales, cuya importancia se destaca igualmente en esta sección. El nivel de contaminación y la determinación de los potenciales riesgos ecológicos de la presencia de contaminantes en estas matrices dependerá de los **valores de referencia** con los que se compare. Por ello esta sección describe los diversos **índices de contaminación** aplicables y las diferentes metodologías para el establecimiento y/o uso de valores de fondo geoquímico. En este mismo sentido, el uso de **testigos de sedimento** sirve para determinar tanto valores de fondo como la geocronología de una zona, aspectos que igualmente se describen en este apartado. Un segundo bloque de la sección de Introducción describe en detalle la **zona objeto de estudio**, tanto desde un enfoque de medio natural como de la interacción de las actividades antropogénicas realizadas en la zona con el medio natural. Finalmente, partiendo de estos antecedentes, se plantean los **objetivos** y se describe la **estructura** de la presente tesis doctoral.

En el **Capítulo 2 de Metodología Experimental**, se parte de la descripción detallada del área objeto de estudio y de la descripción de los puntos de muestreo de sedimentos y suelos. Tras la exposición de los pretratamientos de muestras, se describen los métodos para determinación de las características fisicoquímicas de las matrices objeto de análisis y la determinación de los contenidos de As y metales estudiados. En este capítulo, se realiza un análisis pormenorizado de los métodos para el establecimiento de la línea base geoquímica que sirvan para evaluar las concentraciones de elementos obtenidas; así se analizan los valores de fondo geoquímicos globales, los métodos para determinar la línea base local y los métodos estadísticos. Una vez analizados los diferentes enfoques que se pueden utilizar, se describen en detalle los índices tanto simples como integrados, que se utilizan tanto para determinar la clasificación del grado de contaminación, como para determinar el riesgo potencial de sedimento y suelos contaminados. Este capítulo contempla el trabajo realizado de análisis de los diferentes índices, incluyendo índices basados en el marco legal, así como el análisis de los criterios utilizados en dichos índices. Se describen los métodos estadísticos utilizados, tanto tradicionales de análisis multivariante basados en PCA y HCA, como los Mapas Autoorganizados (SOM) basados en redes neuronales, con objeto de determinar potenciales agrupaciones y sus causas. Finalmente se describe la metodología para el estudio de un testigo de sedimento de la laguna de Limoncocha

El **Capítulo 3 de Análisis de Resultados y Discusión**, se ha dividido en 8 subapartados. El primero de ellos (3.1) analiza las **Propiedades fisicoquímicas y las concentraciones de metales** en sedimentos y suelos, estableciendo la posible distribución estacional de contaminantes. En el apartado 3.2. se muestra un **Análisis y la selección de un fondo geoquímico global** para sedimentos y suelos. El apartado 3.3. establece **las líneas base local** para sedimentos y para suelos, realizando una comparativa adicional con valores de fondo globales y con valores de legislación. El apartado 3.4. aborda el establecimiento del **Elemento conservativo de referencia** que será común para sedimentos y suelos. Una vez determinados los valores con los que se comparan los datos obtenidos experimentalmente, en el apartado 3.5. y 3.6. se aplican **Índices de contaminación para sedimentos y para suelos** respectivamente; en ambos apartados se realiza primero la aplicación de índices de contaminación basados en la línea base local y segundo la comparación de índices de contaminación obtenidos mediante el uso de línea de base

local o un valor de fondo geoquímico global. El apartado 3.7. muestra un **Análisis comparativo** entre las líneas base locales para sedimentos y suelos, un análisis comparativo de los valores de concentración de metales y un análisis SOM de dichos valores como método visualmente óptimo de determinar agrupaciones de estaciones y contaminantes y sus posibles causas. El apartado 3.8. muestra el análisis del **Testigo de sedimento del centro de la laguna** de Limoncocha, estableciendo los perfiles de concentraciones de metales y de radionucleidos, así como la tasa de sedimentación y la geocronología del testigo.

El **Capítulo 4** resume las **Conclusiones** tanto globales como particulares de cada uno de los capítulos de la Tesis Doctoral.

El **Capítulo 5** de **Consideraciones Finales**, recoge las **principales contribuciones** de la tesis Doctoral, tanto desde el punto de vista científico, como de gestión, dado que puede constituir una herramienta para establecer pautas para los estudios ambientales de lagos y lagunas, así como de humedales y zonas de riqueza biológica relevante. Este capítulo también recoge los posibles **trabajos futuros** que han podido irse detectando a lo largo de la realización de la presente tesis doctoral. Finalmente, se recogen las **publicaciones y comunicaciones a Congresos** asociadas a la Tesis Doctoral

El **Capítulo 6 de Bibliografía**, agrupa en orden alfabético, toda la bibliografía utilizada en la Tesis doctoral.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La presente Tesis Doctoral se basa en el estudio de los suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha y de los sedimentos de la Laguna de Limoncocha situada en dicha reserva. La planificación del muestreo, la toma de muestras de sedimentos y suelos, su preparación, almacenamiento y transporte han sido realizadas directamente por la doctoranda teniendo como base la Estación Científica Limoncocha de la UISEK. Todas las muestras fueron transportadas inicialmente a los laboratorios de la UISEK en Ecuador. Los parámetros fisicoquímicos se determinaron en dichos laboratorios, enviándose muestras alícuotas de sedimentos y suelos para diferentes análisis como, **i)** determinación del contenido de los elementos mayoritarios Al, Fe, Mn and Ti, en *Activation Laboratories Ltd*, en Canadá; **ii)** determinación del resto de elementos potencialmente tóxicos estudiados, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn, en los laboratorios del Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (ICMAN), Cádiz, España y **iii)** determinación de concentraciones de actividad de radionucleidos en los laboratorios del Departamento de Física Médica de la Universidad de Cantabria, España.

2.1. AREA DE ESTUDIO

La Reserva Biológica Limoncocha (RBL), es un sitio Ramsar de 4,613.3 ha ubicada en el lado nororiental de la Amazonía ecuatoriana, en la región suroeste de la provincia de Sucumbíos a una altura de 220 m sobre el nivel del mar (Fig. 9). La reserva se caracteriza por su abundante biodiversidad con varios ecosistemas tales como humedales permanentes, bosques inundados, bosques de tierras secas y hábitats acuáticos. La Reserva Biológica contiene ocho formaciones vegetales diferentes, albergando 144 especies de aves, 74 especies de mamíferos, 53 especies de anfibios, 39 especies de reptiles y 93 especies de peces. En 2006, cuatro especies de mamíferos y una especie de aves se incluyeron en los "libros rojos" publicados por la Unión Mundial para la Conservación de Naturaleza en Ecuador (Neira et al., 2006; Neira & Younes, 2011). El caimán negro (*Melanosuchus niger*), el mayor depredador en el Neotrópico, con

individuos que superan los cinco metros, es considerada la especie emblemática de la laguna Limoncocha (Neira & Younes, 2013). El sistema hidrológico de RBL está formado por los ríos Pishira y Playayacu, que drenan hacia la laguna Limoncocha, y por el cuerpo de agua Yanacochoa; el área es actualmente un “brazo muerto” del río Napo ubicado a 2 km al sur de la laguna (Armas & Lasso, 2011).

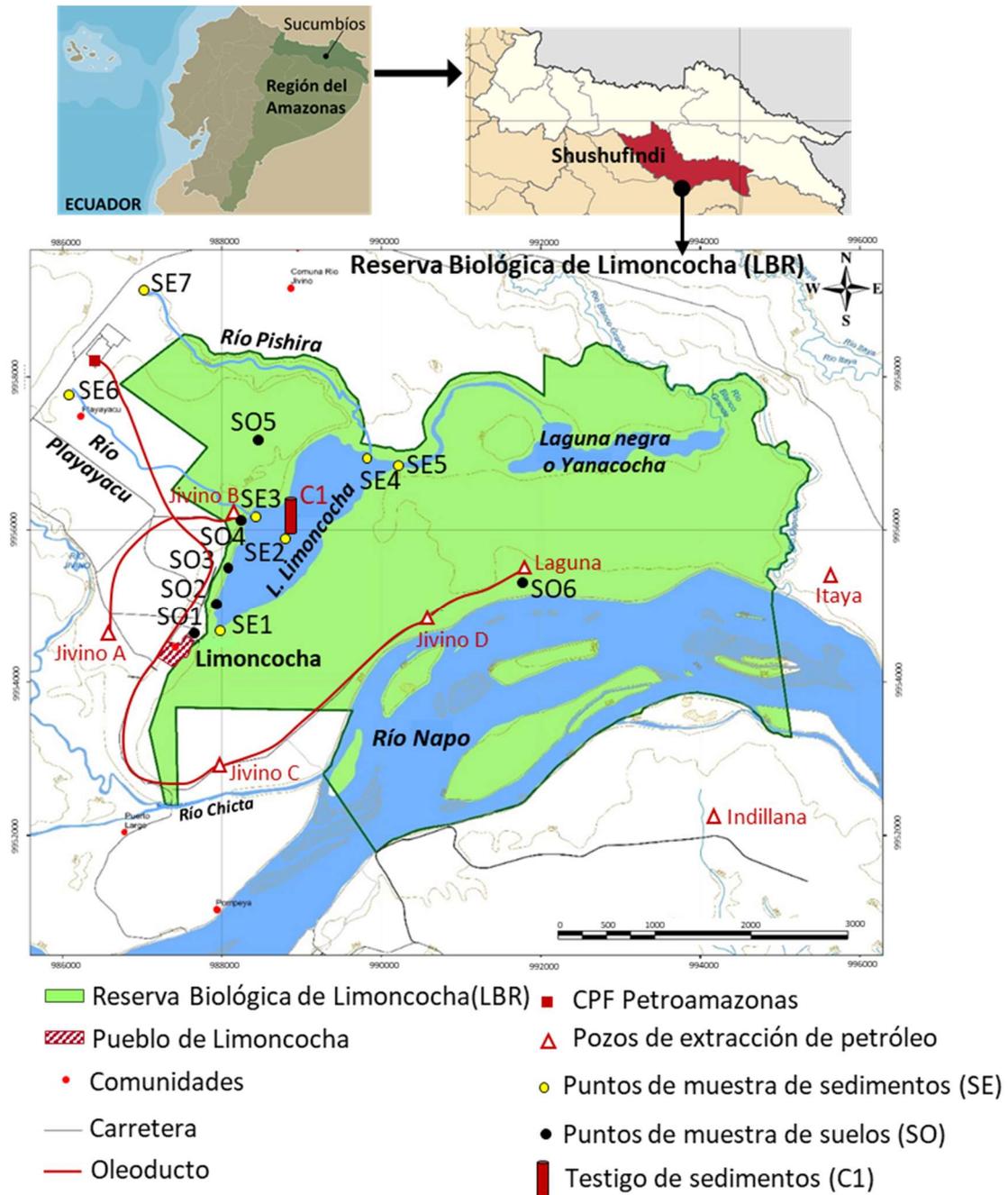


Fig. 9. Área de estudio con la localización de las estaciones de muestreo superficiales de suelos y sedimentos y del testigo de sedimento.

De las ocho etnias ancestrales que conforman los pueblos indígenas de la Amazonía ecuatoriana, la población Kichwa es la predominante en la zona de Limoncocha. Esta comunidad de indígenas Kichwas utilizan los recursos naturales, principalmente de la laguna Limoncocha que es muy rica en poblaciones de peces, y una agricultura de subsistencia, principalmente con banano y cultivos de yuca. El pueblo de Limoncocha, se encuentra en la borde Este de la laguna con 6,817 habitantes en 2019 que depende principalmente de biodiversidad para vivir (Gobierno Autónomo Descentralizado del Cantón Shushufindi, 2011). En este pueblo la eliminación de las aguas residuales urbanas se realiza a través de letrinas y al aire libre siendo la recogida comunitaria de residuos urbanos muy limitada. La Reserva está ubicada dentro del Bloque 15 correspondiente a Petroamazonas, con tres campos de extracción de petróleo y un centro de producción (CPF) ubicado al noroeste de la laguna, entre las desembocaduras de los ríos Playayacu y Pishira y conectados por carretera al interior de la Reserva (Fig. 9).

Alrededor de la laguna de Limoncocha (2.3 km²) conviven varios ecosistemas, destacándose el bosque húmedo tropical nativo en el Sur y el mosaico agrícola en la Ribera Norte, respectivamente. La laguna de Limoncocha es el principal atractivo turístico de la RBL y se están desarrollando instalaciones tanto para el ecoturismo como para la investigación, educación e interpretación ambiental, atrayendo cada vez más número de visitantes. Por el contrario, la laguna de Yanacocha con muy difícil acceso es poco visitada debido a los mitos de las comunidades Kichwas, sobre que el área está embrujada u ocupada por una criatura mística (Armas & Lasso, 2011). La región alrededor de la laguna de Limoncocha ha experimentado un rápido y constante crecimiento de la población, la agricultura (particularmente la palma), la acuicultura y el ecoturismo desde 2010, lo que ha generado grandes presiones en este entorno protegido (Cerde Sindy, 2015).

La cuenca del Napo en el área de la laguna de Limoncocha, es una zona Medio Ambientalmente de Transición, caracterizada por sedimentos depositados a una tasa de 0.49 mm/año, con Arenita Lítica (Arenisca con menos del 75 % de cuarzo y una mayor concentración en fragmentos de feldespatos) de la cordillera de los Andes con abundantes depósitos de clorita y caolinita (Franzinelli & Potter, 1983; Wittmann et al., 2011).

La Reserva Biológica Limoncocha es una subregión climática donde el clima se caracteriza por una temporada muy lluviosa de septiembre a mayo, con precipitaciones medias por encima de 120 mm/mes, y una estación más seca con sólo 3 meses (junio, julio y agosto) en los que las tasas mensuales de precipitación caen a aproximadamente 70 mm/mes (Moquet et al., 2011).

2.2. TOMA DE MUESTRAS

La ubicación de los puntos de muestreo estuvo influenciada por los requisitos de accesibilidad, que se limita a menos del 50% del área de la reserva, la homogeneidad geográfica, la desembocadura y la cabecera de los afluentes de la laguna, así como lugares con diferente grado de influencia antropogénica (actividades urbanas, industriales, agrícolas, pesqueras y turísticas). La estrategia de muestreo propuesta proporciona una amplia cobertura espacial de la Reserva y permite una evaluación general de la calidad de los sedimentos y del suelo en toda la laguna, ríos y suelo. Se recogieron siete muestras de sedimentos y seis muestras de suelo durante la estación seca y lluviosa con una densidad de 3.5 km² (0.3 muestras/km²) en la reserva Limoncocha y una densidad de 0.46 km² (2.2 muestras/km²) en la laguna Limoncocha. La densidad de muestreo (km²/muestra) utilizada en el presente trabajo (tanto en laguna como en la Reserva) se considera correcta, representativa y sólida desde el punto de vista científico. El análisis de la bibliografía previa concerniente a la “Evaluación de la contaminación por contaminantes en suelos y sedimentos y el uso de índices ecológicos para evaluar la contaminación por contaminantes en lagos y humedales”, ilustrada en la Tabla 2, muestra que existe una amplia gama de densidad de muestreo en la literatura científica, que difiere varios órdenes de magnitud.

La comparación de la densidad utilizada en el presente trabajo con 74 valores de densidad de muestreo de 60 artículos científicos, muestra que el valor medio es de 4.1 km²/muestra, superior al utilizado en el presente trabajo. La densidad utilizada para la laguna Limoncocha (0.46 km²/muestra), es el Percentil 18 de la bibliografía estudiada y es inferior a todos los sitios protegidos estudiados. La densidad utilizada en la Reserva de Limoncocha (3.5 km²/muestra) es el percentil 47 de los 71 casos estudiados siendo inferior a un número importante de sitios protegidos estudiados (ver Tabla 2).

Tabla 2. Densidad de muestreo (km²/muestra) en referencias bibliográficas sobre “Evaluación de la contaminación por contaminantes y uso de índices ecológicos para evaluar la contaminación por contaminantes en lagos y humedales”. Las referencias en color verde se refieren a áreas protegidas

Referencia	Área de estudio (humedal o cuerpo de agua)	Figura de protección y Lugar	Área (km ²)	Nº muestras	Densidad de muestreo (km ² /muestra)
Cáceres Choque et al., 2013	Lago Titicaca	Bolivia-Perú	8562	9	951
Wang M et al., 2019	Lago Poyang	China	3583	10	358.3
Nodefarahani et al., 2020	Lago Namak	Irán	1806	8	225.75
Totubaeva et al., 2020	Lago Issyk-Kul. Muestras del lago y del suelo alrededor del lago.	Territorio de la biosfera de Issyk-Kul. República Kirguiza	6280	28	224
Goher et al., 2014	Lago Nasser	Egipto	5237	27	194
Lopez-Herrera et al., 2019	Lago Chapala	México	900	6	150
Wei and Wen, 2012	Lago Taihu Lago Dianchi	China	2250 298	16 22	140.6 13.5
Saeedi and Jamshidi-Zanjani, 2015	Humedal de Anzali	Sitio Ramsar, Irán	193	15	134
Castro et al., 2013	Humedal	Reserva Nacional y Parque Nacional, USA	6110	50	122.2
Zhou et al., 2019	Lago Poyang	China	3583	37	96.84
Yang L. et al., 2015	Lago Nansi	China	1200	16	75
Saleem et al 2015	Lago Mangla	Pakistán	265	5	53
Zhuang et al., 2019	Lago Nansi	China	1266	26	48.69
Capeleto de Andrade et al., 2018	Lago Guaíba	Brasil	496	12	41.3
Cavadas Morais Couto et al., 2019	Humedal cuenca baja del río Ave	Portugal	458	16	28.6
Chassiot et al., 2019	Cuenca del río y lago Saint-Charles	Canadá	620	23	27
Duman et al., 2007	Lago Sapanca	Turquía	251	9	27.9
Barlas et al., 2005	Lago Uluabat	Turquía	140	6	23.3
Nascimento et al., 2019	Bahía Guanabara	Brasil	412	20	20.6
Brick et al., 2018	Laguna de Bizerta-Complejo del lago Ichkeul	Túnez	80-120 150	7 8	11.4-17.1 18.75
Çevik et al., 2009	Presa Seyhan	Turquía	92	5	18.4
Utete et al, 2018	Lago Chivero y Lago Manyame	Zimbabue	26.32 81	5 5	1.26 16.2
Shaheen et al., 2019	Burullus Lake	Egipto	440	32	13.75
Algül and Beyhan, 2020	Lago Bafa	T Turquía	72	6	12

Tabla 2. Continuación.

Referencia	Área de estudio (humedal o cuerpo de agua)	Figura de protección y Lugar	Área (km ²)	Nº muestras	Densidad de muestreo (km ² /muestra)
Kumar and Jayakumar, 2017	Lago Kanwar	Santuario de Vida Silvestre. India	67.11	6	11.18
Ozmen et al., 2004	Lago Hazar	Turquía	80	8	10
Sinegani and Sinegani, 2019	Lago Meyghan	Irán	110	12	9.2
Kurun et al., 2010	Lago Terkos	Turquía	32	4	8
Morillo et al 2008	Marismas del Odiel	Reserva de la Biosfera, España	71.58	12	5.96
Zaaboub et al., 2015	Laguna Bizerte	Túnez	128	23	5.56
Christophoridis et al., 2020	Lagos Volvi, Kerkini y Doirani	Grecia	70	12	5.8
			12	8	1.5
			40	8	5
Lécrivain et al., 2018	Lago Bourget	Francia	42	10	4.2
Kalita et al., 2019.	Humedal Deepor Beel	Sitio Ramsar, India	40	10	4
Maanan et al., 2015	Lago Nador	Moruecos	115	28	4.11
Wang G. et al., 2018	Lago Hongfeng	China	57.2	14	4.08
Este estudio	Humedal Limoncocha. Sedimentos y suelos	Reserva Biológica Limoncocha. Sitio Ramsar, Ecuador	46.13	13	3.5
Yin et al, 2020	Humedal de Caohai. Muestras de lagos y suelos	China	46.5	16	2.91
Hernández-Crespo and Martín, 2015	Laguna de La Albufera	España	24	9	2.7
Uluturhan et al., 2011	Laguna Homa	Turquía	18	8	2.25
Hu et a., 2017	Humedal de la meseta de Caohai	Reserva estatal, China	25	11	2.27
Alvarez-Guerra et al., 2008	Humedal de Santoña	Parque Natural, España	19.02	14	1.36
Ates et al., 2020	Lago Sapanca	Turquía	45	22	2
Joy et al., 2019	Lagunas Kavaratti, Kadmat y Agatti	Archipiélago de Lakshadweep. India	17.5	8	2.2
			13	8	1.6
			8.96	8	1.1
Soliman et al., 2019	Lago Tamsah	Egipto	15	12	1.25
Alves Martins et al., 2015	Laguna Coastal	Ria de Aveiro, Portugal	45	53	0.8
Huang et al 2013,	Laguna del lago de los cisnes	China	5	5	1
Rodríguez-Murillo et al., 2011	Tablas de Daimiel	Humedal Ramsar. España	19.3	20	0.95
Tyła and Kostecki, 2019	Embalse de Dzierżno Duże	Polonia	6	7	0.86
Loska and Wiechula, 2003	Embalse Rybnik	Polonia	5.4	9	0.6

Tabla 2. Continuación.

Referencia	Área de estudio (humedal o cuerpo de agua)	Figura de protección y Lugar	Área (km ²)	Nº muestras	Densidad de muestreo (km ² /muestra)
Engin et al., 2017	Delta de Kizilirmak, Humedal	Sitio Ramsar, Turquía	4	8	0.5
Este estudio	Laguna de Limoncocha	Reserva Biológica Limoncocha. Sitio Ramsar, Ecuador	2.3	5	0.46
Acevedo-Figueroa et al., 2006	Laguna de San José y Joyuda	Puerto Rico	5.5 1.4	11 4	0.5 0.35
Alvarez-Guerra et al., 2008	Bahía de Santander Humedal de Suances	España	24.4	17	1.4
Barcena et al., 2017	Humedal de Suances		3.89	14	0.3
Ma et al., 2021	Lago Dragon	China	8.4	22	0.38
Fural et al., 2020	Lago İkizcetepeler Dam	Turquía	7.92	32	0.25
Wang W et al, 2019	Área de cuarenta y nueve humedales lacustres	China	16.7	91	0.18
Li B. et al, 2020	Lago Jianhu	China	6.3	38	0.16
Birch and Lee, 2020	Laguna Narrabeen	Australia	2.2 2.2	21 31	0.1 0.07
Lone et al., 2018.	Lago Anchar	India	2.25	24	0.09
Wang N et al., 2019	Lago Harbor	China	0.17	6	0.028
Salata et al., 2019	8 depósitos de agua	Poland			0.0006-0.02

Los siete puntos de muestreo de sedimentos (SE1 – SE7) y los seis puntos de muestreo de suelo (SO1 – SO6) se muestran en la Tabla 3. Las estaciones de muestreo SE1, SE3, SE4 y SE5 están ubicadas a orillas de la laguna Limoncocha, siendo SE3 y SE4 coincidentes con la desembocadura de los ríos Playayacu y Pishira respectivamente. SE2 está ubicada en el centro de la laguna, y SE6, SE7 están ubicadas en la cabecera de los ríos Playayacu y Pishira respectivamente, y cercanas a la CPF. Adicionalmente se ha utilizado una estación de muestreo en el río Napo (SE-Napo).

Las estaciones de muestreo de suelos SO4 y SO6 están ubicadas cerca de los pozos de petróleo, SO1, SO2 y SO3 cerca de la zona urbanizada y SO5 en el bosque. Se utilizó posicionamiento global portátil (GPS) para localizar los puntos de muestreo de sedimentos y suelos cuya descripción detallada se muestra en la Tabla 3. Las Figuras 10 y 11 muestran fotografías de los puntos de muestreo de sedimentos y suelos respectivamente.

Tabla 3. Localización de los puntos de muestreo de sedimentos y suelos en la Reserva Biológica de Limoncocha.

Ubicación de los puntos de muestreo de sedimentos (SE)		
Sitios	Coordenadas GPS	Descripción
SE1	0°24'24.4"S 76°37'10.4"W	Muelle: Junto al muelle de embarque de la laguna, utilizado por la comunidad para embarcaciones pesqueras o turísticas
SE2	0°23'58.5"S 76°36'45.4"W	Zona central de la laguna: Zona con la mayor columna de agua (3,5 m) desde la superficie hasta el fondo
SE3	0°23'39.2"S 76°36'52.7"W	Desembocadura del río Playayacu: Afluente de la laguna. Atraviesa lateralmente parte de la zona de amortiguamiento del CPF
SE4	0°23'15.5"S 76°36'10.7"W	Desembocadura del río Pishira: Afluente de la laguna. Las pequeñas comunidades indígenas ubicadas en sus márgenes vierten aguas residuales a este río
SE5	0°23'19.1"S 76°36'03.8"W	Caño: Zona norte de la Laguna, a la entrada de agua de la laguna de Yanacocha. Zona de difícil acceso a pie o en canoa
SE6	0°22'58.8"S 76°38'19.8"W	Río Playayacu: Cabecera del río Playayacu
SE7	0°22'05.9"S 76°37'33.3"W	Río Pishira: Cabecera del río Pishira
Ubicación de los puntos de muestreo de suelos (SO)		
Sitios	Coordenadas GPS	Descripción
SO1	0°24'29.6"S 76°37'16.2"W	Pozo antiguo: cercano a un pozo cerrado de extracción de petróleo.
SO2	0°24'25.5"S 76°37'14.6"W	Estación SEK: junto a la estación científica de la Universidad Internacional SEK
SO3	0°24'14.9"S 76°37'14.2"W	Instituto: cerca al instituto bilingüe "Martha Roldós", en la zona donde los alumnos realizan las prácticas agrícolas
SO4	0°23'41.3"S 76°37'02.1"W	Pozo Jivino B: fuera del recinto del pozo petrolero "Jivino B"
SO5	0°23'00.1"S 76°36'42.5"W	Sendero del Caimán: bosque primario y secundario, donde se realizan recorridos naturalistas, pero se prohíbe cualquier otra actividad antrópica.
SO6	0°24'23.4"S 76°35'33.8"W	Pozo Laguna: fuera del recinto del pozo petrolero "Laguna"

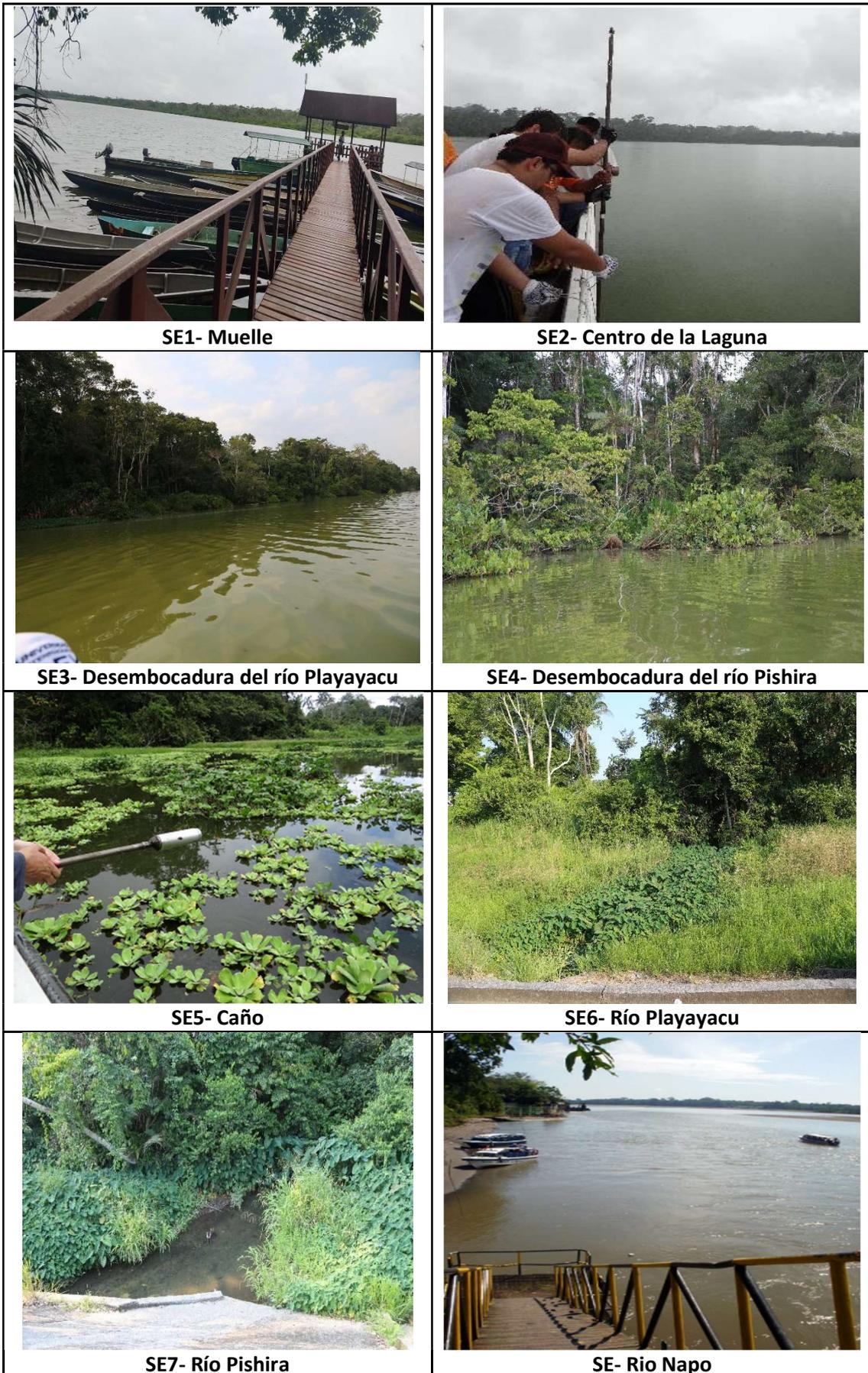


Fig. 10. Fotografías de los puntos de muestreo de sedimentos

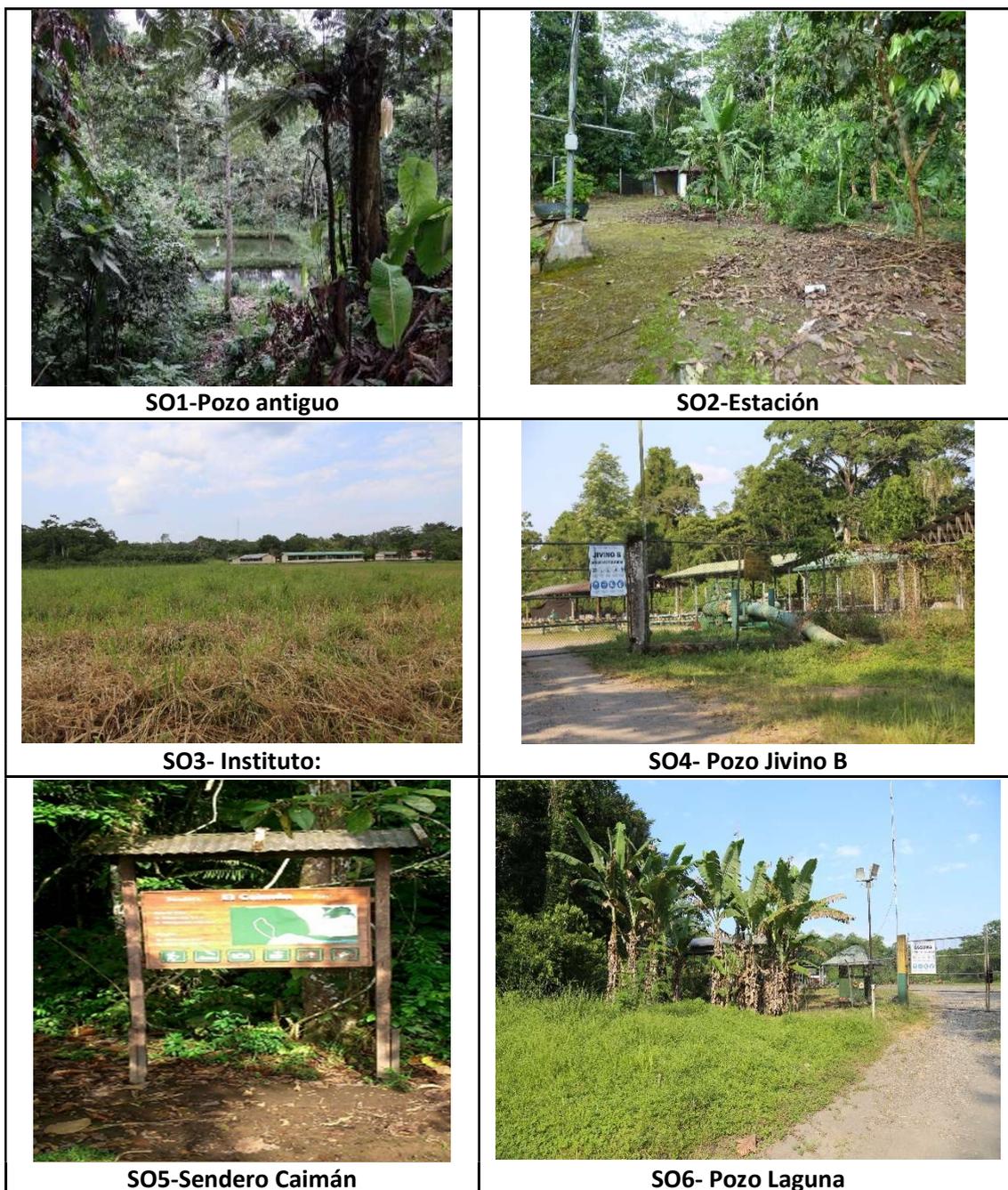


Fig. 11. Fotografías de los puntos de muestreo de suelos

Se tomaron dos réplicas de muestras superficiales (5 cm de profundidad) de suelo y sedimento de cada estación de muestreo seleccionada en forma de muestras compuestas mezcladas dentro de un cuadrado de 1 m² utilizando una espátula de plástico. Se tomaron dos muestras adicionales de la estación de muestreo SO1, en lados opuestos alrededor del pozo cerrado de extracción de petróleo debido a su elevada actividad antrópica en sus alrededores Figura 12.

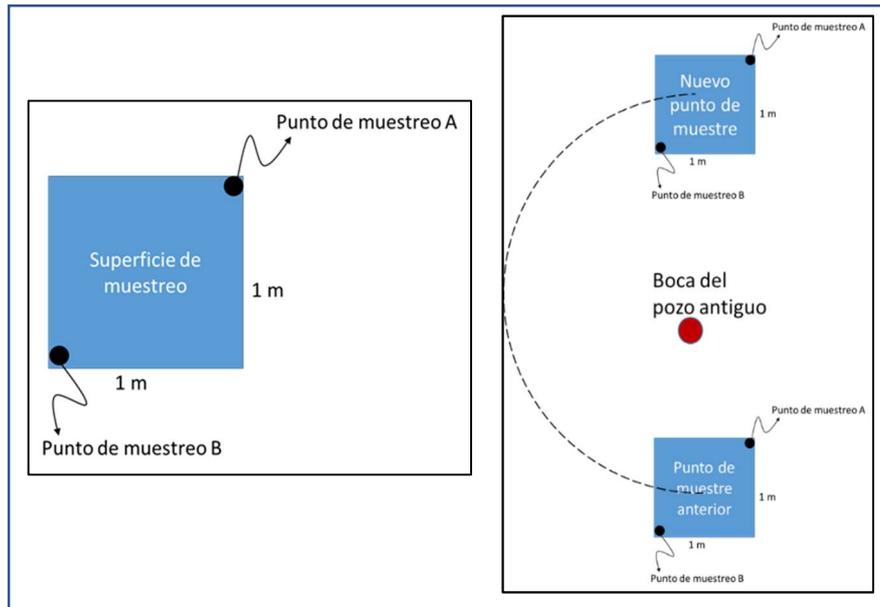


Fig. 12. Toma de muestras de sedimentos y suelos superficiales

Para el monitoreo de suelos en los diversos puntos de la RBL, se acogió lo recomendado por la Normativa ambiental ecuatoriana en el Anexo 2, del acuerdo ministerial 097A, que aconseja tomar muestras simples para ciertos parámetros, utilizando valores superficiales a una profundidad de 0 a -30 cm, en tanto que para la composición textural recomienda realizar un muestreo a profundidad con horizontes de -20, -40 y -60 cm (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015). En este caso, al tratarse del primer sondeo, se han tomado mayoritariamente, muestras a -20 cm de profundidad.

El muestreo se llevó a cabo durante las dos estaciones climáticas de la región, durante la temporada de lluvias (diciembre de 2018) y durante la temporada seca (julio de 2019) con objeto de investigar las posibles variaciones estacionales en la concentración y distribución de elementos estudiados. El total de muestras disponibles fueron 28 sedimentos superficiales y 26 suelos superficiales.

Adicionalmente a las muestras superficiales, se tomó un testigo de sedimento (0-50 cm) extraído en el área central (3.5 m de profundidad) de la laguna Limoncocha (0° 23' 58.5" S; 76° 36' 45.4" W) en septiembre de 2018 utilizando un tubo de PVC de 50 cm de largo y 45 cm de diámetro. El testigo se muestreó por medio de un taladro de percusión con varias extensiones de acero. Después de introducir el tubo central en el sedimento, se extrajo manualmente. Al regresar al laboratorio, el testigo de sedimento se abrió, describió y fotografió antes de cortarlo en secciones de 1 cm para su análisis. El apartado 2.8. de la presente Tesis Doctoral recoge los detalles de este muestreo.

Las muestras tanto superficiales como del testigo de sedimento se preservaron en bolsas de polietileno previamente lavadas con HNO_3 1:1 y enjuagadas con agua destilada, selladas, mantenidas en hielo antes de ser transportadas al laboratorio y almacenadas a 4°C hasta su posterior pretratamiento y análisis.

2.2.1. Pretratamiento de muestras

Previo a la caracterización fisicoquímica y a la determinación de contenidos, las muestras de suelos y sedimentos se sometieron a secado, determinado la humedad de las muestras, y a trituración, eliminación de gruesos y tamizado, para obtención tanto de la distribución de tamaños de partícula como de muestras de tamaño por debajo de 63 micras que serán utilizadas para análisis.

Previo a su traslado a laboratorio, las muestras fueron drenadas de excesos de agua. Posteriormente, el proceso de secado se realizó en estufa a 35°C hasta conseguir que la pérdida de masa de la muestra no sea mayor de un 5% en 24 horas (Fig. 13). Las muestras de suelo y sedimento, luego de secadas formaron terrones gruesos, que se sometieron a una trituración suave con mortero, previa eliminación de cantos, trozos de madera, u otra sustancia sólida que pudiera perjudicar la trituración. La muestra seca fue triturada hasta reducir su tamaño de partícula a menos de 63 micras. Las muestras así tratadas, se dividieron en dos porciones claramente almacenadas en tubos de plástico y selladas en bolsas de plástico debidamente etiquetadas; una porción de muestras se sometió a una caracterización fisicoquímica en los laboratorios de la UISEK, y la segunda porción de muestras se enviaron a la Universidad de Cantabria en Santander para análisis de contenidos (Fig. 13).



Fig. 13. Preparación de las muestras para su análisis posterior

2.3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

A continuación, se describen los métodos utilizados para la caracterización fisicoquímica de suelos y sedimentos. Algunos de estos parámetros son utilizados posteriormente en los cálculos necesarios para determinar los pretratamientos óptimos y para la determinación de parámetros químicos o de datación de sedimentos entre otros, y para la discusión del potencial efecto negativo de los elementos objeto de estudio a través del uso de indicadores.

2.3.1. pH y Conductividad eléctrica

La determinación de pH y conductividad en sedimentos se llevó a cabo siguiendo el método normalizado (ISO 10381-4 :2003, 2003) para sedimentos y EPA-9045D (EPA, 2004) para suelos. El equipo utilizado es un pHmetro PH BASIC 20 de Crison con los electrodos de pH y conductividad adecuados.

2.3.2. Materia orgánica

Se estimó el contenido en materia orgánica (MO) de sedimentos y suelos a través de la determinación del Carbono Orgánico (Corg) mediante el método de oxidación en

húmedo con ácido crómico, Walkley-Black. Dicho método consiste en oxidar la materia orgánica en una mezcla de dicromato de potasio y ácido sulfúrico, para después hallar el dicromato residual mediante una titulación con una solución de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr) (FAO, 2019). El método de Walkley-Black oxida el 75% del carbono orgánico de la muestra, por lo que se utiliza un factor corrector sobre el carbono oxidado experimentalmente de 1/0.75. La estimación de la materia orgánica (MO) se obtiene asumiendo que el Corg es el 58% de la misma (Rodríguez & Rodríguez, 2015).



Fig. 14. Muestras para determinación de materia orgánica antes y después de la titulación

Los cambios importantes en el parámetro de MO permiten inferir cambios ocurridos en la cuenca de drenaje. Adicionalmente, el carbono orgánico, es un parámetro que facilita la capacidad de intercambio catiónico del suelo. Los procesos de intercambio catiónico se caracterizan por retener nutrientes, suministra sitios de enlace para una variedad de químicos orgánicos antrópicos, lo que disminuye notablemente la lixiviación de químicos peligrosos a través de las diferentes capas del suelo, reduciendo la biodisponibilidad, y consecuentemente su toxicidad (FAO, 2019).

2.3.3. Tamaño de partícula y textura

La determinación de la distribución de tamaños de partícula entre Arenas, Limos y Arcillas se realizó mediante el método internacional de pipetas (Andrades et al., 2015) (Fig. 15a). Se empleó el diagrama triangular de clases texturales del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos para la determinación de la clase textural de suelos y sedimentos (Norambuena et al., 2002)(Fig. 15b). La medida de densidades se realizó

mediante equipos de agitación, cilindros de Bouyoucus utilizando un hidrómetro estandarizado ASTM-152H calibrado previamente. Las dos lecturas de densidad que permiten estimar el porcentaje de arenas y de arcillas, se modifican adecuadamente utilizando los factores de corrección de temperatura obtenidos de la ecuación de sedimentación de Fisher – Oden (Alvarado et al., 2017).

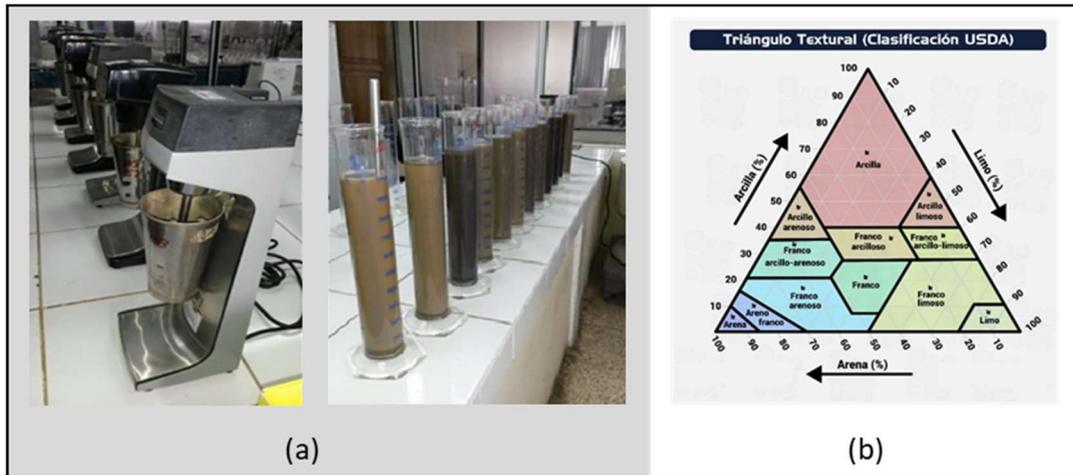


Fig. 15. (a) Equipos para determinación de textura y (b) Diagrama triangular de clases texturales (USDA)

2.3.4. Densidad aparente, densidad real y porosidad

La densidad aparente se determinó mediante el método del cilindro biselado, tomando muestras no alteradas en el campo con un cilindro de volumen conocido, para luego secarla a 105°C durante 24 horas, y calcular la densidad mediante la relación del peso de la muestra de suelo seca para el volumen del cilindro utilizado (Alvarado et al., 2017; Andrades et al., 2015) (Fig. 16a). En el lugar elegido para la toma de muestra de suelos, se retira la capa vegetal, procurando que la muestra dentro del cilindro no se encuentre con raíces, piedras, tallos u otros materiales. La densidad real de la muestra se determinó mediante el método del picnómetro (Fig. 16b), tanto para sedimentos (INIAP, 2002) como para suelos (Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales - INDECOPI, 1999).



Fig. 16: Determinación de la densidad (a) aparente, mediante relación peso/volumen y (b) real mediante picnómetro

La porosidad total de las muestras de suelo y sedimento se determinó mediante la relación de densidad aparente (DA) y densidad real como (DR): %Porosidad= $[1 - (DA/DR)] * 100$ (López, 2005).

2.3.5. Determinación de Color

La determinación del color se realiza mediante comparación del color de una muestra de sedimento secada al aire y colocada sobre una placa de porcelana, con el color de las tablas estándar (Fig. 17a) hasta obtener las tres propiedades del color del suelo: matiz, brillo, e intensidad cromática. Posteriormente, se humedece la muestra de suelo en la placa de porcelana y se compara nuevamente con las tablas estándar. Conviene reportar el color del suelo en seco y en húmedo, y realizar las comparaciones con las cartas de color bajo una intensa luz solar (Flores & Alcalá, 2010). El color en el caso de suelos se determinó de forma comparativa con la tabla de color Munsell (Fig. 17b), tomando los códigos de matiz, claridad y pureza de la cartilla adecuada según coloración de la muestra (Andrades et al., 2015).

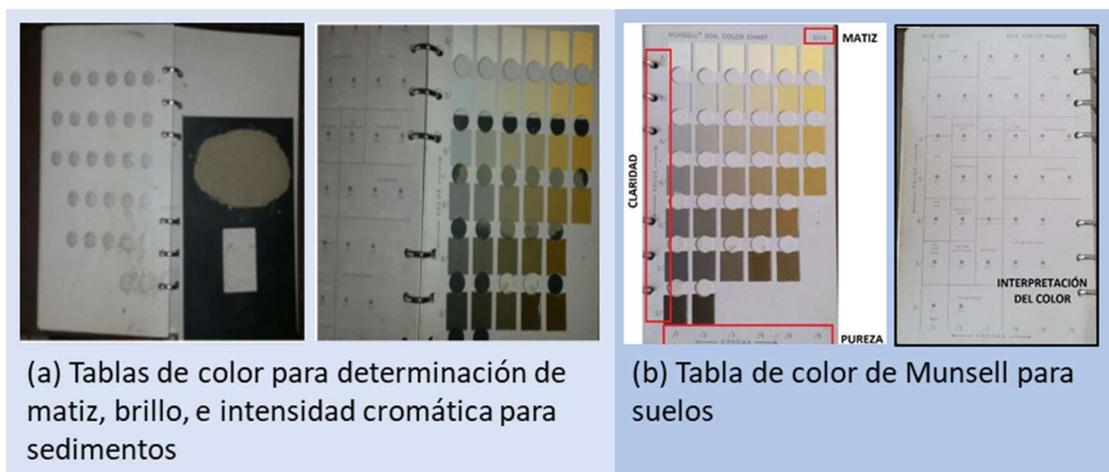


Fig. 17. (a) Tablas de color para determinación de matiz, brillo, e intensidad cromática para sedimentos, (b) Tabla de color de Munsell para suelos

2.4. ANALISIS DE COMPOSICION QUIMICA

El análisis de los elementos mayoritarios Al, Fe, Mn y Ti, se realizó en Activation Laboratories Ltd, en Canadá, utilizando el Módulo “*Major Elements Fusion ICP package*” (Código WRA/ICPOES-4B). Se empleó la técnica de fusión de metaborato de litio/tetraborato. La perla fundida resultante fue rápidamente digerida en una solución débil de ácido nítrico y el análisis fue realizado en equipos ICP e ICPMS. Se utilizaron los materiales de referencia certificados NIST 694, DNC-1, W-2a, SY4 y BIR-1a, obteniendo recuperaciones de entre 86.2% a 104.3%.

El resto de metales (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn) y metaloides (As) se determinaron mediante ICP-MS (Thermo iCAP-Q) en los laboratorios del ICMAN, CSIC (Cádiz, España). Los metales fueron extraídos con un sistema de digestión ácida por microondas (CEM modelo Mars 5) siguiendo el Método normalizado SW-846 EPA Método 3051 A, (US EPA, 2007), que implicó la digestión de 0.1 g de muestra de sedimento con una mezcla de 9 mL de ácido nítrico (65%, calidad Suprapur) y 3 mL de ácido clorhídrico (30%, calidad Suprapur) en recipientes de teflón. Después de las digestiones, las muestras se diluyeron a 50 mL utilizando Agua Milli-Q y posteriormente fueron analizadas. La precisión del análisis fue comprobada con los materiales de referencia certificados para sedimentos marinos (PACS2 y MESS 4) y sedimentos de agua dulce (FWS-3). Las mejores recuperaciones para As, Cd, Cr, Mo, Ni, Pb y V se obtuvieron

con PASCs-2 (97%, 96%, 97% 97%, 90%, 90% y 99%, respectivamente), mientras que las mejores recuperaciones para Ba (101%) y Zn (98%) se obtuvieron con FWS-3 y con MESS-4 para Co (88%) y Cu (94%). Las mejores recuperaciones de cada analito evaluado en el material certificado se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Mejores recuperaciones de cada analito estudiado en el material Certificado

Elementos Mayoritarios											
Analito	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	
Material certificado	BIR-1a	SY-4	CTA-AC-1	LKSD-3	NCS DC 86312	LKSD-3	DNC-1	SY-4	DNC-1	LKSD-3	
% Recuperación	101.77	101.3	99.36	100	99.48	100.61	100	99.04	100	100	
Elementos Minoritarios											
Analito	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Material certificado	PASCs-2	FWS-3	PASC S-2	MESS-4	PASCs-2	MESS-4	PASCs-2	PASCs-2	PASCs-2	PASCs-2	FWS-3
% Recuperación	97	101	96	88	97	94	97	90	90	99	98

2.5. ESTABLECIMIENTO DE LA LINEA BASE GEOQUIMICA

Para la determinación de los niveles de contaminación de un suelo o sedimento es necesario establecer unos valores de referencia; es decir, determinar unos valores de fondo o línea base. La selección de un fondo geoquímico o línea base apropiados de los elementos potencialmente tóxicos en sedimentos y suelos puede ser esencial para evaluar el nivel de contaminación y evitar una estimación errónea del estado de contaminación.

2.5.1. Valores de fondo geoquímico

Los valores de fondo geoquímicos son una medida relativa para distinguir entre las concentraciones de elementos o compuestos naturales y las concentraciones de influencia antropogénica en muestras colectivas reales (Dung et al., 2013; Matschullat et al., 2000). Es decir, la concentración de fondo geoquímico se define como la concentración del elemento que refleja los procesos naturales y, por lo tanto, no está

influenciada por las actividades humanas (Dung et al., 2013). En consecuencia, se han publicado varios estudios que abordan los métodos de determinación, así como las terminologías relacionadas con los valores de fondo (Dung et al., 2013; Gałuszka & Migaszewski, 2011; Matschullat et al., 2000; Reimann & Garrett, 2005).

No existe un acuerdo general sobre cómo deben establecerse los valores de fondo geoquímicos. Actualmente, hay tres métodos en uso: directo, indirecto e integrado (Dung et al., 2013; Gałuszka & Migaszewski, 2011; Hernández-Crespo & Martín, 2015).

Los métodos directos, también llamados métodos geoquímicos, utilizan los valores medios (valores fijos) obtenidos en el estudio de muestras que representan el período preindustrial (aspecto histórico) o recolectados en áreas vírgenes (aspecto contemporáneo) (Gałuszka & Migaszewski, 2011). En estos métodos geoquímicos, las muestras de testigos profundos o las muestras recolectadas a cierta distancia de las fuentes de contaminación antropogénica se utilizan para establecer los niveles de fondo de metales pesados en los sedimentos o suelos de un área objetivo (Dung et al., 2013).

El uso de sedimentos profundos u horizontes profundos del suelo no afectados por la actividad humana ha sido criticado en la literatura geoquímica porque el agotamiento de muchos elementos en estos compartimentos ambientales es el resultado de sus propiedades naturales, no de la falta de contaminación antropogénica (de Caritat & Reimann, 2012; Gałuszka & Migaszewski, 2011). También es cuestionable si las "áreas vírgenes" están realmente libres de contaminación antropogénica (Gałuszka & Migaszewski, 2011). Sin embargo, los métodos directos tienen sus ventajas; la más importante es que los resultados representan los datos del mundo real y no están sujetos a ningún procesamiento (Gałuszka & Migaszewski, 2011).

Los métodos indirectos, también conocidos como estadísticos, utilizan técnicas gráficas y computacionales para eliminar los valores atípicos de la distribución de los resultados del análisis químico (Gałuszka & Migaszewski, 2011). En este tipo de investigación, la visualización de datos geoquímicos juega el papel más importante. El análisis de mapas geoquímicos permite delinear anomalías geoquímicas a partir de concentraciones de fondo. Las ventajas del enfoque estadístico se encuentran dentro de su metodología: robusta, clara y precisa. Una característica que puede ser una ventaja, pero para algunos autores puede parecer una desventaja, es una amplia selección de técnicas disponibles para la evaluación del valor de fondo geoquímico. Los opositores a los métodos

indirectos, indican que en estos métodos los procesos naturales no se aprecian completamente, los criterios de calidad analítica no se consideran en la interpretación de los resultados, y el fondo geoquímico se entiende en el significado del uso tradicional de exploración y prospección. También es cuestionable si la influencia antropogénica siempre causa el enriquecimiento del medio ambiente en una sustancia dada (Gałuszka & Migaszewski, 2011).

Un método alternativo para la evaluación de los valores de fondo geoquímicos está representado por el método integrado que combina los dos métodos discutidos anteriormente, lo que significa que las muestras se recolectan en áreas prístinas y los resultados se someten a cálculos estadísticos (Dung et al., 2013; Gałuszka & Migaszewski, 2011). La ventaja más importante del método integrado es que no requiere un procesamiento sustancial de datos, porque las muestras recolectadas en áreas relativamente vírgenes no contienen muchos valores atípicos (si los hay) y expresan variabilidad geoquímica natural (Gałuszka & Migaszewski, 2011).

2.5.2. Métodos de fondo geoquímicos globales

La selección de un fondo geoquímico o línea base apropiados de los elementos potencialmente tóxicos en sedimentos y suelos puede ser esencial para evaluar el nivel de contaminación y evitar una estimación errónea del estado de contaminación. Un gran número de autores (por ejemplo, Kalita et al., 2019; Palansooriya et al., 2020; Varol, 2020; Zaaboub et al., 2015), debido a la falta de valores de fondo geoquímicos regionales y la imposibilidad de determinarlos por razones físicas o económicas, seleccionan valores de fondo geoquímico globales como valores de referencia para sus estudios; entre estos se encuentran la composición media de la corteza superior, la composición de la corteza promedio, la composición media mundial de suelos o las concentraciones de suelos y/o sedimentos antes de la industrialización global. Estos valores representan concentraciones de referencia hipotéticas independientemente de la variabilidad natural y forman parte de los métodos geoquímicos o métodos directos (Matschullat et al., 2000). Estos métodos de fondo geoquímicos globales puede clasificarse en:

1. Aquellos que consideran como fondo geoquímico la composición de la corteza continental superior,
2. los que consideran la composición de la corteza promedio,
3. los que consideran la composición media de rocas sedimentarias y
4. para suelos, los que determinan la composición media de la corteza continental.

En este estudio se comparan los valores propuestos de valores de fondo geoquímicos globales por diferentes autores con los valores obtenidos de la línea base local para sedimentos y suelos y se seleccionara el más adecuado para la determinación de índices de contaminación.

2.5.3. Valores de línea base local

Como se ha dicho, los valores geoquímicos de fondo corresponden a la concentración de elementos potencialmente tóxicos antes de la industrialización y/o a los niveles que reflejan procesos naturales no influidos por las actividades humanas (Reimann & Garrett, 2005; Teng et al., 2009; W. Wang et al., 2019). Sin embargo, debido a la variabilidad natural, a la contribución antrópica generalizada causada por el crecimiento de la población, la industrialización o la urbanización, y a los efectos del cambio global, es difícil cuantificar un verdadero valor de fondo más allá de toda duda (Karim et al., 2015). Esto implica que no existe un rango de fondo único para ningún elemento en cualquier material de muestra, excepto para instancias específicas, a menudo espacialmente locales (de Caritat & Reimann, 2012). En definitiva, como no hay un ecosistema virgen, es imposible determinar el fondo geoquímico. Esto da lugar al concepto de línea de base local.

La línea de base local de un elemento proporciona los medios para distinguir entre el origen natural y el origen antropogénico del elemento en un compartimento ambiental (Teng et al., 2009). Las líneas de base locales representan concentraciones materiales superficiales que son específicas para el tiempo y el área (W. Wang et al., 2019). Por lo tanto, la línea base geoquímica determina el nivel de elementos traza en los suelos o sedimentos que no están bajo la influencia directa de los humanos. En definitiva, la línea de base geoquímica sería la suma del fondo geoquímico más una pequeña cantidad debido a la contaminación difusa (Teng et al., 2009). La línea base es la concentración

determinada en un momento específico y, por lo tanto, incluye las influencias naturales y humanas (Wei & Wen, 2012).

2.5.4. Métodos estadísticos

La línea de base local de un elemento proporciona los medios para distinguir entre el origen natural y el origen antropogénico del elemento en un compartimento ambiental (Teng et al., 2009). Los métodos estadísticos son una herramienta muy utilizada para la determinación de la línea de base en diferentes compartimentos ambientales.

Las pruebas estadísticas son útiles para eliminar los llamados valores atípicos y, por tanto, para reducir el conjunto de datos original a un conjunto de datos "limpio". A partir de este conjunto de datos limpio y sin alteraciones, se pueden calcular los parámetros estadísticos esenciales, que describen la línea de base estadística local. Hay dos requisitos principales que debe cumplir cualquier método estadístico que apunte a la determinación de un fondo geogénico o línea base: robustez y una amplia aplicabilidad. Esto significa que el algoritmo elegido debe ser igualmente confiable con cualquier conjunto de datos de cualquier medio dado (Matschullat et al., 2000).

Reimann et al., 2017 establecieron la línea base y los umbrales para 53 elementos a escala europea, analizando 2108 muestras de suelo superficiales (0-10 cm) en 33 países en el marco del proyecto GEMA. El trabajo propuso y discutió varios métodos estadísticos como la Mediana + 2 MAD (desviación absoluta media), el método de frecuencias acumuladas relativas, el percentil 98 y la cota interior de Tukey (TIF) entre otros, ya que los valores guía del suelo están específicamente relacionados con los valores basados en el riesgo definidos en algunos países europeos para el suelo. El documento concluye que los métodos de frecuencias acumuladas relativas, percentil 98 y TIF son útiles para estimar los valores umbrales geoquímicos e identificar lugares con una concentración inusualmente alta de elementos. En el trabajo de Reimann et al., 2018 se analiza el uso del método de Media + 2σ (desviación estándar); este enfoque ha sido utilizado por varios autores (por ejemplo, Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2005), pero también se ha considerado anticuado porque no considera la naturaleza multimodal de los conjuntos de datos, entre otras deficiencias (por ejemplo, Reimann et al., 2005). Sin embargo, la técnica iterativa 2σ ha sido utilizada por varios autores

(Matschullat et al., 2000; S. Wang et al., 2019; Zhuang et al., 2018) para establecer una distribución normal aproximada en torno al valor de la moda del conjunto de datos original. Sojka et al., 2021 consideran 13 métodos estadísticos diferentes para la determinación de la línea de base de contaminantes potenciales, incluyendo elementos de tierras raras, de los sedimentos de 24 lagos de un parque natural en Polonia; W. Wang et al., 2019 determinan la línea de base de los metales de los sedimentos de los lagos utilizando el método de la frecuencia acumulativa relativa y la técnica iterativa 2σ . Matschullat et al., 2000 proponen dos métodos estadísticos iterativos (las técnicas iterativas 2σ - y 4σ -outlier) y el método de frecuencia acumulativa relativa para determinar los valores de referencia de diferentes metales en diferentes compartimentos ambientales.

El método de normalizar las concentraciones de elementos a un elemento conservativo también ha sido ampliamente utilizado (Sojka et al., 2021; Teng et al., 2009; Wei & Wen, 2012; Zhou et al., 2019). El procedimiento de elección de la concentración de Al apropiada para la normalización en los suelos se describe en detalle en Birch et al., 2020 y se aplica en el *World Harbour Project* (WHP) a partir de una amplia gama de entornos en múltiples lugares de todo el mundo (Birch et al., 2020).

A continuación, se describen las técnicas estadísticas utilizadas en este trabajo para la determinación de la línea base de suelos y sedimentos.

2.5.4.1. Técnica iterativa 2σ

El procedimiento comienza calculando la media y la desviación estándar para el conjunto de datos original. Se omiten todos los valores más allá del intervalo $\text{media} \pm 2\sigma$. Con el subconjunto obtenido se vuelve a determinar la media y la desviación estándar y, de nuevo se omiten los valores fuera del intervalo $\text{media} \pm 2\sigma$. Este procedimiento se repite hasta que todos los valores restantes se encuentren dentro de este rango. La media calculada a partir del subcolectivo resultante se considera que refleja el fondo geogénico. Esta técnica construye una distribución normal aproximada alrededor del valor de la moda del conjunto de datos original (Matschullat et al., 2000; S. Wang et al., 2019; Zhuang et al., 2018).

2.5.4.2. Técnica 4σ -outlier

El método iterativo 4σ -outlier define la línea de base geoquímica de los elementos dentro del rango de distribución normal desde un punto de vista matemático. En primer lugar, se calculan el valor medio y la desviación estándar (σ) de la columna de datos inicial, y se descartan los valores que están fuera del rango de $[\text{media} \pm 4\sigma]$. Se generan subgrupos de valores a partir del conjunto de datos restante para eliminar los posibles valores atípicos del mismo. La media $\pm 2\sigma$ de este subgrupo será el rango normal para la línea de base (Matschullat et al., 2000). Los subgrupos se crean teniendo en cuenta el valor de las frecuencias, seleccionando los valores más bajos dentro del subgrupo y eliminando los restantes subgrupos.

2.5.4.3. Curvas de frecuencia acumulada relativa

El método de frecuencia acumulada relativa se basa en las diferentes pendientes de las curvas de ajuste del contenido de frecuencia acumulada relativa de los elementos en los sitios de muestreo (W. Wang et al., 2019; Wei & Wen, 2012). Cero, una o dos inflexiones pueden aparecer en las curvas de ajuste de todos los sitios de muestreo para separar las muestras no contaminadas de las contaminadas. Si la curva de frecuencia acumulativa se aproxima a una línea recta y no existe ningún punto de inflexión, el valor de referencia se calcula a partir del valor medio de todos los datos. Si sólo se encuentra un punto de inflexión superior, la línea de base se obtiene a partir de los datos situados por debajo del valor de inflexión. Si se producen dos inflexiones, el punto de inflexión inferior representa el límite superior de las concentraciones de origen natural, y el punto de inflexión superior representa el límite inferior de las concentraciones anormales (Z. Wang et al., 2019). Se aplicó la prueba de Kolmogorov-Smirnov para comprobar las distribuciones normales de las concentraciones (o el logaritmo de las concentraciones) de los elementos estudiados en la presente Tesis Doctoral (Karim et al., 2015; Yin et al., 2020). Para determinar el valor de referencia, se empleó un método de regresión lineal descrito por Wei & Wen, 2012. La inflexión con bajo contenido representa el límite superior de las concentraciones naturales de fondo, y la línea de base se obtiene a partir de los datos por debajo del valor de inflexión. En esta Tesis Doctoral, las inflexiones bajas

se determinaron utilizando la regresión lineal del método de la frecuencia acumulada, los conjuntos de datos en la frecuencia acumulada se probaron para la linealidad de la distribución, el valor máximo se eliminó para obtener la linealidad de los datos (este procedimiento se repitió hasta que se cumplieron los dos criterios anteriores), y el valor máximo dentro de la línea de regresión representará la inflexión baja. La condición de la linealidad de la distribución en este estudio fue $p < 0.05$ y $R^2 > 0.95$, propuesta por varios autores (Jiang et al., 2020; Karim et al., 2015; Niu et al., 2019; Zhou et al., 2019). Las concentraciones medias de estos valores se seleccionaron como las líneas de base locales que proporcionan valores que permiten a los gestores supervisar la calidad de los sedimentos bajo un enfoque conservador, en lugar de considerar el valor del punto de inflexión como el umbral para tomar acciones como el dragado y/o la remediación.

2.5.4.4. Método de normalización

Las concentraciones de elementos medidos se normalizan a un elemento "conservativo". Esto se hace mediante una regresión lineal para poder estimar la línea de base para cada punto que confirme las condiciones de regresión. Las muestras que superen el intervalo de confianza (95%) se clasificarán como antropogénicas. Se eliminan del conjunto de datos y se construye una nueva ecuación lineal con el conjunto de datos actualizado hasta que todos los datos se sitúen dentro del intervalo de confianza del 95%. El elemento normalizador debe ser un componente importante de uno o más de los principales portadores de metales traza y reflejar su variabilidad granular en los sedimentos; por lo tanto, los elementos de Al, Ti, Fe, Y, Eu, Ce, Sc y otros se utilizan comúnmente como elementos de normalización (Teng et al., 2009; Wei & Wen, 2012; Zhou et al., 2019). En este estudio, se realiza un análisis y una discusión de los resultados para seleccionar el tipo y la concentración del elemento conservativo.

2.6. METODOLOGIA PARA EVALUACION DE LA CONTAMINACION Y DEL RIESGO POTENCIAL DE LOS SEDIMENTOS Y SUELOS CONTAMINADOS

A continuación, se realizará una descripción detallada de los índices de contaminación considerados para estimar el nivel de contaminación y el riesgo ecológico potencial de los elementos contaminantes en los sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha. De los numerosos índices disponibles para la clasificación del sitio de sedimentos o suelo (j) en relación con la contaminación por elementos potencialmente tóxicos (i), en el presente estudio se utilizó una combinación de índices de evaluación de riesgo para determinar el estado de contaminación en la Reserva.

Los índices de contaminación pueden dividirse en dos grupos: simples e integrados. El primer grupo contiene índices que se calculan para cada elemento potencialmente tóxico por separado. Los índices de contaminación integrados describen la contaminación considerando el contenido de más de un elemento o una suma de índices simples (Kowalska et al., 2018).

A su vez, los índices de contaminación pueden dividirse en varios grupos en función de su formulación y aplicación:

1. Índices de contaminación basados en valores de fondo geoquímico o línea base local: Entre los índices simples están el factor de contaminación ($Cf_{i,j}$) (Hakanson, 1980) y el índice de geoacumulación ($I_{geo_{i,j}}$) (Müller, 1969). Entre los integrados se encuentran el grado de contaminación (Cd_j) (Hakanson, 1980) y su versión modificada (mCd_j) (Abraham & Parker, 2008) el índice de carga de contaminación (PLI_j) (Tomlinson et al., 1980a) y el índice de contaminación de Nemerow (NPI_j) (Nemerow, 1991).
2. Índices de contaminación basados en un elemento de referencia y en la concentración de fondo geoquímico o de línea base local, como el índice simple factor de enriquecimiento ($EF_{i,j}$). Entre los integrados están el índice de carga de contaminación modificado, $mPLI_j$ (Chai et al., 2019), el índice de contaminación de Nemerow modificado ($mNPI_j$) (Brady et al., 2015) y el cociente de enriquecimiento medio, MEQ_j (Birch & Olmos, 2008).

3. Índices de contaminación que incluyen la respuesta tóxica, como el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j) (Hakanson, 1980) que depende del índice simple factor de riesgo $Er_{i,j}$.
4. Para sedimentos, los índices basados en las directrices de calidad de los sedimentos (SQGs) como el índice de riesgo tóxico (TRI_j) (G. Zhang et al., 2016) y los cocientes medios de SQG como el $mERMq_j$ y el $mPELq_j$ (Long et al., 1995).
5. Para suelos se define un índice de contaminación integrado basado en la normativa de Ecuador para suelos: Cociente medio basado en el límite máximo permisible para usos del suelo, $mMPVq_j$.

Los índices de contaminación indicados en la clasificación anterior son los utilizados en esta tesis para evaluar la calidad de los sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha. El factor de contaminación ($Cf_{i,j}$), el índice de geoacumulación ($Igeo_{i,j}$) y el factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) se utilizan como índices simples para calcular el grado de contaminación de cada elemento potencialmente tóxico (i) en un sitio determinado (j). Sin embargo, estos indicadores de la calidad de los sedimentos o suelos definen un umbral cualitativo o se centran en la evaluación del riesgo ecológico de un solo elemento. La contaminación por elementos potencialmente tóxicos en el medio ambiente generalmente ocurre en forma de mezclas complejas. Por lo tanto, el grado de contaminación (Cd_j), el grado de contaminación modificado (mCd_j) el índice de carga de contaminación (PLI_j) y el índice de contaminación de Nemerow (NPI_j), el índice de carga de contaminación modificado, $mPLI_j$, el índice de contaminación de Nemerow modificado ($mNPI_j$), el cociente de enriquecimiento medio, MEQ_j y el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j) se utilizan como índices integrados para determinar el grado de contaminación del conjunto de contaminantes en un sitio determinado. Además, la evaluación de la calidad de los sedimentos con respecto a elementos potencialmente tóxicos se determina mediante índices basados en las directrices de calidad de sedimentos de agua dulce (SQG). En este enfoque, se han utilizado el cociente de nivel de efecto mediano probable $mPELq_j$, el cociente medio de rango efectivo $mERMq_j$ y el índice de riesgo tóxico, TRI_j , basado en las pautas TEL y PEL. Los cocientes SQG medios se han utilizado ampliamente para determinar la toxicidad indicativa de los sedimentos de lagos y lagunas como un índice numérico simple y fácilmente comprensible basado

en SQG para metales en ecosistemas de agua dulce (Álvarez-Guerra et al., 2010; Christophoridis et al., 2020; C. Hu et al., 2018; Magesh et al., 2021; Soliman et al., 2019). Además, para el estudio de la calidad de los suelos se debe considerar un enfoque complementario que incluya los criterios estándar de suelo de Ecuador (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015) para proporcionar una evaluación más precisa y completa del riesgo de elementos potencialmente tóxicos para el suelo. En este sentido, se define la media de los cocientes basado en el límite máximo permisible, $mMPVq_j$.

En la Figura 18, se muestran los índices de contaminación utilizados, agrupándolos según las clasificaciones anteriores en simples e integrados y a su vez en función de su formulación y aplicación.

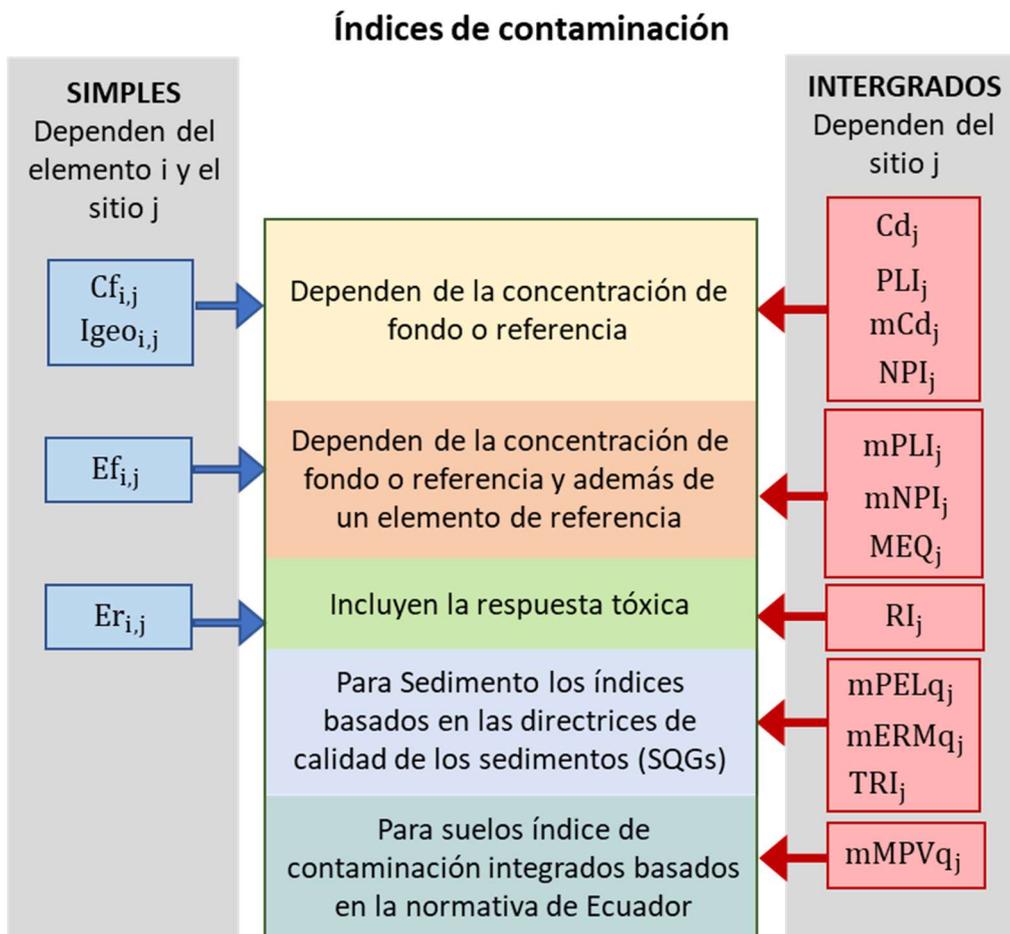


Fig. 18. Resumen de la clasificación de índices de contaminación considerados en la presente Tesis Doctoral.

2.6.1. Índices de contaminación simples

2.6.1.1. Factor de contaminación, $Cf_{i,j}$

El factor de contaminación, $Cf_{i,j}$, lo define Hakanson, 1980 para sedimentos de lagos. Posteriormente, Loska et al., 2004 consideran este índice de contaminación para evaluar la contaminación de un suelo industrial.

El factor de contaminación relaciona los valores de concentración de un contaminante en función de sus valores antes de la industrialización (ec. (7)):

$$Cf_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{C_{p_i}} \quad (7)$$

Donde $C_{i,j}$ es la concentración del elemento i en la muestra j y C_{p_i} la concentración preindustrial del elemento i .

Håkanson, 1988 establece los niveles de contaminación preindustrial y la respuesta de toxicidad para una serie de elementos potencialmente tóxicos (Tabla 5):

Tabla 5. Niveles de referencia preindustriales y respuesta a la toxicidad de Håkanson, 1980 para diferentes elementos potencialmente tóxicos

Elemento	Nivel de referencia preindustrial ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Respuesta de toxicidad
Hg	0.25	40
Cd	1.0	15
As	15	10
Cu	50	5
Pb	70	5
Cr	90	2
Zn	175	2
Ni	5	5

El criterio indicado por Hakanson, 1980 para la clasificación del factor de contaminación de los sedimentos y suelos se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6. Criterios de clasificación de la contaminación del factor de contaminación de suelos y sedimentos según en factor de contaminación de Håkanson, 1980.

$C_{f_{i,j}} < 1$	Baja contaminación
$1 \leq C_{f_{i,j}} < 3$	Moderada contaminación
$3 \leq C_{f_{i,j}} < 6$	Considerable contaminación
$C_{f_{i,j}} \geq 6$	Muy alta contaminación

Por otra parte, Varol, 2011 define el índice de carga de contaminación ($PI_{i,j}$), considerando que (ec. (8)):

$$PI_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{Cb_i} \quad (8)$$

Donde $C_{i,j}$ concentración del contaminante i en la muestra j, Cb_i concentración de fondo del contaminante i. Es decir, sustituye la concentración preindustrial propuesta por Håkanson, 1980 por la concentración de fondo.

En China, el factor de contaminación, $PI_{i,j}$, se adoptó para evaluar las concentraciones de metales en suelos y sedimentos en función de las directrices estatales y se le denominó “*single pollution index*” (PI) (Wu et al., 2014). Por ejemplo, Hu et al., 2016 define el “*single pollution index*” (PI) considerando como concentraciones de referencia los estándares de suelo agrícola para la Calidad Ambiental del Suelo de China (SEPA 1995). Karim et al., 2015; Li et al., 2015 utilizan valores de fondo locales para determinar el “*single pollution index*” ($PI_{i,j}$).

Yang et al., 2015 determina $PI_{i,j}$ utilizando diferentes valores locales de fondo para distintos suelos de China y plantea un criterio diferente para catalogar a los suelos (Tabla 7). Este criterio ha sido posteriormente utilizado, entre otros, por Adimalla & Li, 2019; Fei et al., 2019 y Jiang et al., 2020.

Tabla 7. Criterios de clasificación de la contaminación de suelos y sedimentos según en factor de contaminación de Yang et al., 2011.

$PI_{i,j} < 1$	Ausencia de contaminación
$1 < PI_{i,j} < 2$	Baja contaminación
$2 < PI_{i,j} < 3$	Moderada contaminación
$3 < PI_{i,j} < 5$	Alta contaminación
$PI_{i,j} > 5$	Muy alta contaminación

Otros autores utilizan un criterio más simple (He et al., 2019; Linhua & Songbao, 2019; Sawut et al., 2018; Stevanović et al., 2018; Yaylali-Abanuz, 2019): $PI_{i,j} \leq 1$, baja contaminación; $1 < PI_{i,j} \leq 3$, media contaminación y $PI_{i,j} > 3$, alta contaminación.

Por último, Wu et al., 2014 extiende el criterio de Hakanson, 1980, añadiendo un intervalo adicional. Este criterio es utilizado también por otros autores como, por ejemplo, Saljnikov et al., 2019 (Tabla 8).

Tabla 8. Criterios de clasificación de la contaminación de suelos y sedimentos según en factor de contaminación según Wu et al., 2014

$Cf_{i,j} < 1$	Baja contaminación
$1 \leq Cf_{i,j} < 3$	Moderada contaminación
$3 \leq Cf_{i,j} < 6$	Considerable contaminación
$6 \leq Cf_{i,j} < 12$	Muy alta contaminación
$Cf_{i,j} \geq 12$	Extremada contaminación

En la actualidad, el factor de contaminación se define en función de un valor de referencia que depende de los objetivos de cada estudio. Se define en función de los valores preindustriales como inicialmente consideró Hakanson, 1980 o en función de fondos geoquímicos o línea base.

2.6.1.2. Factor de enriquecimiento, $Ef_{i,j}$

Los factores de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) se desarrollaron inicialmente para especular sobre el origen de los elementos en la atmósfera, la precipitación o el agua de mar (Reimann & de Caritat, 2005). Por ejemplo, (Zoller et al., 1974) lo plantea en su estudio de las concentraciones atmosféricas y fuentes de metales traza en el polo sur y (Buat-Menard & Chesselet, 1979) para el estudio de influencia variable del flujo atmosférico en la química de los metales traza de la materia oceánica en suspensión. Este uso se extendió progresivamente al estudio de suelos, sedimentos y otros materiales ambientales (por ejemplo, Bishop et al., 1998; Loska et al., 1997).

El factor de enriquecimiento para un elemento i en una muestra j se define (ec. (9)):

$$Ef_{i,j} = \frac{C_{i,j}/C_{R,j}}{Cb_i/Cb_R} \quad (9)$$

Donde $C_{i,j}$ es la concentración del contaminante i en la muestra j , $C_{R,j}$ es la concentración del elemento de referencia en la muestra j , Cb_i concentración de fondo del contaminante i , Cb_R concentración de fondo del elemento de referencia.

Se han propuesto diferentes criterios de clasificación para el factor de enriquecimiento entre los más utilizados están los propuestos por Birch & Olmos, 2008; Chen et al., 2007 y Sutherland, 2000. Aunque en la bibliografía se pueden encontrar otros criterios combinación de estos tres (por ejemplo: Ma et al., 2019; Marrugo-Negrete et al., 2017; Mohammadi et al., 2022).

El criterio indicado en la Tabla 9 fue propuesto por Sutherland, 2000 en su estudio de la presencia de metales traza asociados a sedimentos en el lecho de un arroyo urbano. Se ha utilizado principalmente para la evaluación de la contaminación en diferentes tipos de suelo y sedimentos contaminados.

Tabla 9. Criterios de clasificación del factor de enriquecimiento de suelos y sedimentos según Sutherland, 2000

$Ef_{i,j} < 2$	No enriquecido o mínimamente enriquecido
$2 < Ef_{i,j} < 5$	Enriquecido moderado
$5 < Ef_{i,j} < 20$	Significativamente enriquecido
$20 < Ef_{i,j} < 40$	Muy alto enriquecido
$Ef_{i,j} > 40$	Extremadamente enriquecido

Sin embargo, cuando el objetivo son la determinación de índices de calidad de suelo o sedimentos, el criterio de Chen et al., 2007 (Tabla 10) es más ampliamente utilizado, ya que considera un criterio menor para la calificación del suelo o sedimento como no enriquecido.

Tabla 10. Criterios de clasificación del enriquecimiento de suelos y sedimentos según Chen C-W et al., 2007

$Ef_{i,j} < 1$	No enriquecido
$1 < Ef_{i,j} < 3$	Ligeramente enriquecido
$3 < Ef_{i,j} < 5$	Enriquecido moderado
$5 < Ef_{i,j} < 10$	De moderado a severamente enriquecido
$10 < Ef_{i,j} < 25$	Severamente enriquecido
$25 < Ef_{i,j} < 50$	Muy severamente enriquecido
$Ef_{i,j} > 50$	Extremadamente enriquecido

Birch & Olmos, 2008 en su estudio sobre los indicadores de la influencia humana y riesgo biológico en los sedimentos de los estuarios de Nueva Gales del Sur, considera que un factor de enriquecimiento de 1.5 es indicativo de influencia humana y propone el criterio arbitrario que se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Criterios de clasificación del enriquecimiento de suelos y sedimentos según Birch and Olmos, 2008

$Ef_{i,j} \leq 1.5$	No enriquecido o modificado
$1.5 < Ef_{i,j} < 3$	Poco Enriquecido o modificado
$3 < Ef_{i,j} < 5$	Moderadamente enriquecido o modificado
$5 < Ef_{i,j} < 10$	Severamente enriquecido o modificado
$Ef_{i,j} > 10$	Muy severamente enriquecido o modificado

En la Tabla 12 y Tabla 13 se muestra un resumen de la bibliografía consultada con los criterios utilizados en cada estudio. Se observa que el criterio de Sutherland, 2000 es utilizado principalmente en los estudios sobre la evaluación de la contaminación de suelos urbanos industriales o mineros. Sin embargo, el criterio de Chen et al., 2007 se usa principalmente para el estudio de la contaminación o índices de calidad de sedimentos y suelos. Este estudio se centra en la determinación de índices de calidad para suelos y sedimentos de una zona protegida, por lo que se selecciona como criterio el de Chen et al., 2007 por ser más restrictivo.

Tabla 12. Referencias de uso de criterios para el factor de enriquecimiento según diferentes usos de suelo

Tipo de suelo	Criterios		
	Sutherland (2000)	Chen C-W et al., 2007	Birch & Olmos, 2008
Suelo urbano/ industrial/ minero	<ul style="list-style-type: none"> • Eze et al., 2019 • Guo et al., 2019 • Gyamfi et al., 2019 • Kulikova et al., 2019 • Lewińska y Karczewska, 2019 • Sahakyan et al., 2019 • Zhang M. et al., 2019 • Pan et al., 2018 • Charzyński et al., 2017 • Kowalska et al., 2016 • Krishna y Mohan, 2016 • Cai et al., 2015 • Wu et al., 2014 • Hu Y. et al., 2013 • Gong et al., 2008 	<ul style="list-style-type: none"> • Ahmad et al., 2019 	<ul style="list-style-type: none"> • Del Rio-Salas et al., 2019 • Jiang F et al., 2019 • Luo L. et al., 2019 • Khan et al., 2019
Suelo agrícola	<ul style="list-style-type: none"> • Varol et al., 2020 • Adimalla et al., 2019 • Doabi et al., 2019 • Ghanavati et al., 2019 • Saljnikov et al., 2019 • Stevanovic et al., 2018 • Loska et al., 2004 	<ul style="list-style-type: none"> • Mohammadi et al., 2018 • Marrugo-Negrete et al., 2017 	<ul style="list-style-type: none"> • Antoniadis et al., 2019 • Mohammadi et al., 2018
Espacios naturales	<ul style="list-style-type: none"> • Hernandez Gonzalez et al., 2019 • Memoli et al., 2019 • Mazurek et al., 2017 	<ul style="list-style-type: none"> • Hamad et al., 2019 • Ma et al., 2019 	
Área amplia. Todo tipo de suelos	<ul style="list-style-type: none"> • Kumar et al., 2019 • Chen H et al., 2015 • Reimann y Caritat, 2006 		

Tabla 13. Referencias de uso de criterios para el factor de enriquecimiento según diferentes usos de sedimentos

Tipo de sedimentos	Criterios		
	Sutherland (2000)	Chen C-W et al., 2007	Birch & Olmos, 2008
Sedimento de río	<ul style="list-style-type: none"> • Li Y et al., 2021 • Aguilar Pesantes et al., 2019 • Fang X. et al., 2019 • Li H. et al., 2019 • Ustaoglu y Tepe, 2019 • Duodu et al., 2016 	<ul style="list-style-type: none"> • Barhoumi et al., 2019 • Chetty y Pillay, 2019 • da Silva et al., 2019 • Guzman et al., 2019 • Li Rui et al., 2019 • Gao L. et al., 2018 • Nowrouzi and Pourkhabbaz, 2014 • Varol, 2011 	<ul style="list-style-type: none"> • Pandey et al., 2019 • Islam et al., 2015
Sedimentos de lago	<ul style="list-style-type: none"> • Goher et al., 2014 	<ul style="list-style-type: none"> • Kalita et al., 2019 • Mao et al., 2019 • Tytła y Kostecki, 2019 • Javed et al., 2018 • Lone et al., 2018 • Singh y Jayakumar, 2017 • Kastratović et al., 2016 • Saleem et al 2015 • Ghrefat et al., 2011 Sakan et al. 2009 	<ul style="list-style-type: none"> • Ayedun et al., 2019
Sedimento marino	<ul style="list-style-type: none"> • Jahan et al. 2019 • Looi et al., 2019 • Orani et al., 2019 • Rahman et al., 2019 • Zhao S. et al., 2012 	<ul style="list-style-type: none"> • Abadi et al., 2019 • Araújo et al., 2019 • Chen C-W et al., 2019 • Dung et al., 2019 • Elias et al., 2019 • Keshavarzifard et al., 2019 • Liu Q et al., 2019 • Saddik et al., 2019 • Saher and Siddiqui, 2019 • Saher et al., 2019 • Satapathy et al., 2019 • Brik et al., 2018 • Hu C et al., 2018 • Brandy et al., 2015 • Acevedo-Figueroa et al., 2006 	<ul style="list-style-type: none"> • Shaheen et al., 2019

2.6.1.3. Índice de geoacumulación, $I_{geo_{i,j}}$

El Índice de geoacumulación, $I_{geo_{i,j}}$, introducido por Müller, 1969, se puede utilizar para evaluar la contaminación del suelo y sedimentos comparando las diferencias entre las concentraciones actuales y preindustriales. A diferencia de otros métodos de evaluación de la contaminación, el $I_{geo_{i,j}}$ tiene en cuenta el proceso de diagénesis natural, lo que hace que las evaluaciones sean más prácticas (Pan et al., 2018). El $I_{geo_{i,j}}$ se calcula mediante la expresión mostrada en la ec. (10):

$$I_{geo_{i,j}} = \log_2 \frac{C_{i,j}}{1.5 C_{b_i}} \quad (10)$$

Donde $C_{i,j}$ concentración del contaminante i en la muestra j , C_{b_i} concentración de fondo del contaminante i . Se utiliza el coeficiente 1.5 debido a las posibles variaciones en los datos de referencia.

De acuerdo con Müller, 1969 el criterio para clasificar la contaminación de los suelos y sedimento se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14. Criterios de clasificar del índice de geoacumulación.

$I_{geo_{i,j}} \leq 0$	No contaminado
$0 < I_{geo_{i,j}} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
$1 < I_{geo_{i,j}} < 2$	Moderadamente contaminado
$2 < I_{geo_{i,j}} < 3$	De moderadamente contaminando a fuertemente contaminado
$3 < I_{geo_{i,j}} < 4$	Fuertemente contaminado
$4 < I_{geo_{i,j}} < 5$	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
$I_{geo_{i,j}} > 5$	Extremadamente contaminado

2.6.2. Índices de contaminación integrados

2.6.2.1. Grado de contaminación, Cd_j

El grado de contaminación, Cd_j , fue definido por Hakanson, 1980 junto con el factor de contaminación, $Cf_{i,j}$. Se define como el sumatorio de los factores de contaminación (ec.(11)).

$$Cd_j = \sum_{i=1}^n Cf_{i,j} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{i,j}}{Cb_i} \right) \tag{11}$$

Donde $C_{i,j}$ es la concentración del contaminante i en la muestra j , Cb_i concentraciones pre-industriales del contaminante i , n número de contaminantes.

Posteriormente Qingjie et al., 2008 define suma de contaminación, PI_j de la misma manera, pero considerando que Cb_i corresponde al valor de fondo.

Al igual que pasa con el factor de contaminación, $Cf_{i,j}$, el grado de contaminación, Cd_j se ha generalizado y Cb_i representa un valor de referencia que pueden ser los valores pre-industriales, el valor de fondo o la línea base del elemento i .

El criterio indicado por Hakanson, 1980 para clasificar la contaminación según la carga de contaminación se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Criterios de clasifican del índice de grado de contaminante.

$Cd_j < 8$	Bajo grado de contaminación
$8 \leq Cd_j < 16$	Moderado grado de contaminación
$16 \leq Cd_j < 32$	Considerable grado de contaminación
$Cd_j \geq 32$	Muy alto grado de contaminación

2.6.2.2. Índice de carga de contaminación, PLI_j

El índice de carga de contaminación propuesto por Tomlinson et al., 1980 proporciona un medio simple y comparativo para evaluar el nivel de contaminación por metales pesados.

Para todo el sitio de muestreo, el PLI_j se ha determinado como la raíz enésima del producto de los n $Cf_{i,j}$ (carga de contaminación del elemento i en el sitio j) (ec. (12)):

$$PLI_j = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n Cf_{i,j}} \quad (12)$$

Este índice empírico proporciona un medio simple y comparativo para evaluar el nivel de contaminación por metales pesados. Cuando $PLI_j > 1$, significa que existe una contaminación; de lo contrario, si $PLI_j < 1$, no hay contaminación por metales.

2.6.2.3. Grado de contaminación modificado, mCd_j

Este índice fue utilizado por primera vez por Abraham & Parker, 2008. Se define como la media de los factores de contaminación de los elementos i en un sitio j , $Cf_{i,j}$ y se expresa mediante la ec. (13):

$$mCd_j = \frac{\sum_{i=1}^n Cf_{i,j}}{n} \quad (13)$$

El criterio de clasificación de la contaminación mediante el grado de contaminación modificado propuesto por Abraham & Parker, 2008 se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Criterios de clasificar del índice de grado de contaminante modificado.

$mCd_j < 1.5$	Sin contaminación
$1.5 \leq mCd_j < 2$	Contaminación baja
$2 \leq mCd_j < 4$	Contaminación moderada
$4 \leq mCd_j < 8$	Contaminación alta
$8 \leq mCd_j < 16$	Contaminación muy alta
$16 \leq mCd_j < 32$	Contaminación extremadamente alta
$mCd_j \geq 32$	Contaminación ultra alta

2.6.2.4. Índice de contaminación de Nemerow, NPI_j

Este índice propuesto por Nemerow, 1991 se define según la ec. (14) y tiene en cuenta el impacto de la contaminación de un elemento mediante el uso del factor de contaminación máximo ($Cf_{max,j}$) para desarrollar un promedio ponderado (Brady et al., 2015).

$$NPI_j = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Cf_{i,j}\right)^2 + Cf_{max,j}^2}{2}} \quad (14)$$

Donde $Cf_{i,j}$ es el factor de contaminación de elemento i en el sitio j $Cf_{max,j}$ es el valor máximo del factor de contaminación en el sitio j .

El criterio de clasificación propuesto por Nemerow, 1991 se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Criterios de clasificación del índice de contaminación de Nemerow.

Clase		
I	$PI_{Nemerow,j} \leq 0.7$	Limpio
II	$0.7 < PI_{Nemerow,j} < 1$	Límite de advertencia
III	$1 < PI_{Nemerow,j} < 2$	Contaminación leve
IV	$2 < PI_{Nemerow,j} < 3$	Contaminación moderada
V	$PI_{Nemerow,j} \geq 3$	Contaminación alta

2.6.3. Índices de contaminación integrados basados en los valores de fondo o línea base y de un elemento de referencia

2.6.3.1. Índice de carga de contaminación modificado, $mPLI_j$

Para investigar los efectos de las actividades humanas sobre la biodisponibilidad de los metales traza, R. Li et al., 2019 introdujo un nuevo índice integrado modificando PLI_j , sustituyendo a $Cf_{i,j}$ por $Ef_{i,j}$ (ec. (15)):

$$mPLI_j = \sqrt{\prod_{n=1}^n Ef_{i,j}} \quad (15)$$

2.6.3.2. Índice de contaminación de Nemerow modificado, $mNPI_j$

Brady et al., 2015 propone una modificación del índice de contaminación Nemerow. Según Brady et al., 2015, el índice de contaminación de Nemerow presenta dos limitaciones: la primera es que los umbrales para activar el índice de contaminación de Nemerow son muy bajos, lo que genera posibles falsos positivos para sedimentos muy contaminados y la segunda limitación es el uso de factores de contaminación para determinar el índice. Debido a estas limitaciones, propuso un método mejorado para determinar el índice de contaminación mediante el uso de factores de enriquecimiento, $Ef_{i,j}$, para calcular un índice de contaminación modificado según la ec. (16).

$$mNPI_j = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Ef_{i,j}\right)^2 + Ef_{\max,j}^2}{n}} \quad (16)$$

Donde $Ef_{i,j_{\max,j}}$ es el valor máximo del factor de enriquecimiento en el sitio j.

En la Tabla 18 se indica el criterio de clasificación propuesto por Brady et al., 2015 para clasificar la contaminación según el índice de contaminación de Nemerow modificado.

Tabla 18. Criterios de clasificación del índice de contaminación de Nemerow modificado.

$mNPI_j < 1$	Sin contaminación
$1 < mNPI_j < 2$	Ligeramente contaminado
$2 < mNPI_j < 3$	Moderadamente contaminado
$3 < mNPI_j < 5$	Moderadamente a alta contaminado
$5 < mNPI_j < 10$	Fuertemente contaminado
$mNPI_j > 10$	Severamente contaminado

2.6.3.3. Cociente de enriquecimiento medio, MEQ_j

Birch et al., 2015 definen el cociente de enriquecimiento medio (MEQ_j) para estimar la magnitud del cambio inducido por el ser humano en los sedimentos de estuarios como el valor medio del factor de enriquecimiento, $Ef_{i,j}$ (ec. (17)).

$$MEQ_j = \frac{\sum_{i=1}^n Ef_{i,j}}{n} \quad (17)$$

G. F. Birch et al., 2015, establece 5 categorías que se muestran en la Tabla 19 para clasificar el cociente de enriquecimiento medio, MEQ_j

Tabla 19. Criterios de clasificar del clasificar el cociente de enriquecimiento medio.

$MEQ_j < 1.5$	Categoría 1 (Sin enriquecimiento)
$1.5 < MEQ_j < 3$	Categoría 2 (Enriquecimiento menor)
$3 < MEQ_j < 5$	Categoría 3 (Enriquecimiento moderado)
$5 < MEQ_j < 10$	Categoría 4 (Enriquecimiento extensivo)
$MEQ_j > 10$	Categoría 5 (Enriquecimiento severo)

2.6.4. Índices de contaminación que incluyen la respuesta tóxica

2.6.4.1. Índice de riesgo potencial ecológico, RI_j

Los procedimientos de evaluación de riesgos ambientales especifican cómo se caracterizarán los peligros ambientales en cuanto a la naturaleza y magnitud del daño que representan estos peligros. Los riesgos se han entendido clásicamente como una probabilidad de daño o un peligro potencial que resulta en estrategias de gestión adecuadas (Damian et al., 2019).

El índice de riesgo potencial ecológico (RI_j) es un índice aplicable para la evaluación del grado de riesgo ecológico causado por las concentraciones de metales pesados en el agua, el aire y el suelo. Este índice, introducido por Hakanson, 1980, incluye el factor de respuesta tóxica de los metales traza (Tr_i) y el valor de fondo geoquímico o línea base.

RI_j evalúa el riesgo ecológico potencial de todos los elementos en una misma muestra, y se calculó mediante las ec. (18) y (19):

$$Er_{i,j} = Tr_i \cdot Cf_{i,j} \quad (18)$$

$$RI_j = \sum_{i=1}^n Er_{i,j} \quad (19)$$

Donde Tr_i tiene los siguientes valores para los elementos potencialmente tóxicos: Hg = 40, Cd = 30; As =10, Cu = 5; Pb = 5; Ni = 5, Cr = 2, Zn = 1. $Er_{i,j}$ se denomina factor de riesgo y representa el riesgo potencial de un contaminante i en un sitio j.

Los criterios de evaluación de la RI_j se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Criterios de clasificar del índice de riesgo potencial ecológico.

$RI_j < 150$	Riesgo potencial bajo
$150 < RI_j < 300$	Riesgo potencial moderado
$300 < RI_j < 600$	Riesgo potencial considerable
$RI_j > 600$	Riesgo potencial alto

Además, Hakanson, 1980 propuso un criterio para determinar el riesgo de un contaminante i en un sitio j en función de los valores de $Er_{i,j}$ (Tabla 21).

Tabla 21. Criterios de clasificar del índice $Er_{i,j}$.

$Er_{i,j} < 40$	Riesgo potencial bajo
$40 < Er_{i,j} < 80$	Riesgo potencial moderado
$80 < Er_{i,j} < 160$	Riesgo potencial considerable
$160 < Er_{i,j} < 320$	Riesgo potencial alto
$Er_{i,j} > 320$	Riesgo potencial muy alto

2.6.5. Índices de contaminación integrados basados en las directrices de calidad de los sedimentos (SQGs)

Las directrices de calidad de sedimentos (SQGs) son útiles para predecir los efectos biológicos de los sedimentos contaminados. Se han establecido para evaluar la calidad de los sedimentos en relación con el potencial de efectos adversos sobre los organismos que habitan en él, utilizando enfoques teóricos y empíricos.

Los SQGs proporcionan concentraciones tolerables de contaminantes presentes en sedimentos con el fin de proteger a los organismos que viven en o cerca de los sedimentos. La comparación de las concentraciones de medidas de varios metales pesados y los valores de SQGs es un enfoque habitual como primera etapa para evaluar la calidad de los sedimentos (Pejman et al., 2015).

MacDonald et al., 2000 clasificó las SQGs en dos categorías: SQGs de concentración de efecto umbral (TEC) y SQGs de concentraciones de efecto probable (PEC). TEC se refiere a las concentraciones por debajo de las cuales no se esperan que ocurran efectos adversos, mientras que PEC son las concentraciones por encima de las cuales se esperan efectos adversos más a menudo (MacDonald et al., 2000). A su vez, en función de los efectos los SQGs de concentración de efecto umbral (TEC) y SQGs de concentraciones de efecto probable (PEC) se subdividen según se muestra en la Tabla 22 y 23, donde además se describe cada SQG.

Los valores consensuados por MacDonald et al., 2000 de los diferentes SQGs para diferentes elementos en sedimentos se muestran en la Tabla 24.

Tabla 22. Clasificación en función de su efecto de los SQGs de concentración de efecto umbral (TEC)

Tipo de SQG	Acrónimo	Descripción
Nivel de efecto más bajo	LEL	Los sedimentos se consideran limpios o marginalmente contaminados. No se esperan efectos en la mayoría de los organismos que habitan en los sedimentos por de esta concentración.
Nivel de efecto umbral	TEL	Representa la concentración por debajo de la cual se espera que ocurran efectos adversos solo en raras ocasiones.
Efecto de rango-bajo	ERL	Representa la concentración química por debajo de la cual raramente se observarían efectos adversos.
Nivel de efecto umbral para <i>Hyaella en test</i> de 28 d	TEL-HA28	Representa la concentración por debajo de la cual se espera que los efectos adversos sobre la supervivencia o el crecimiento del anfípodo <i>Hyaella azteca</i> ocurran solo en raras ocasiones (en pruebas de 28 días).
Umbral de efecto mínimo	MET	Los sedimentos se consideran limpios o marginalmente contaminados. No se esperan efectos en la mayoría de los organismos que habitan en los sedimentos por debajo de esta concentración.
Partición de equilibrio crónico umbral	SQAL	Representa la concentración en sedimentos que se prevé que esté asociada con concentraciones en el agua intersticial por debajo de un criterio crónico de calidad del agua. Se prevé que los efectos adversos sobre los organismos que habitan en los sedimentos se producirán sólo en raras ocasiones por debajo de esta concentración.

Tabla 23. Clasificación en función de su efecto de los SQGs de concentración de efecto probable (PEC)

Tipo de SQG	Acrónimo	Descripción
Nivel de efecto severo	SEL	Se considera que los sedimentos están muy contaminados. Se esperan efectos adversos en la mayoría de los organismos que habitan en los sedimentos cuando se excede esta concentración.
Nivel de efecto probable	PEL	Representa la concentración por encima de la cual se espera que se produzcan efectos adversos con frecuencia.
Efecto de rango-medio	ERM	Representa la concentración química por encima de la cual se producirían efectos adversos con frecuencia.
Nivel de efecto probable para <i>Hyaella azteca</i> en test de 28 días	PEL-HA28	Representa la concentración por encima de la cual se espera que ocurran con frecuencia efectos adversos sobre la supervivencia o el crecimiento del anfípodo <i>Hyaella azteca</i> (en tests de 28 días).
Umbral de efecto tóxico	TET	Se considera que los sedimentos están muy contaminados. Se esperan efectos adversos sobre los organismos que habitan en los sedimentos cuando se excede esta concentración.

Tabla 24. Valores propuestos de las SQGs para diferentes elementos en sedimentos de agua dulce. Los valores de concentración están expresados en mg/kg.

- SQGs de concentración de efecto umbral (TEC):						
Elemento	LEL	TEL	ERL	TEL-HA28	MET	SQAL
As	6	5.9	33	11	7	---
Cd	0.6	0.596	5	0.58	0.9	---
Cr	26	37.3	80	36	55	---
Cu	16	35.7	70	28	28	---
Ni	16	18	30	20	35	---
Pb	31	35	35	37	42	---
Zn	120	123	120	98	150	---

- SQGs de concentración de efecto probable (PEC):					
Elemento	SEL	PEL	ERM	PEL-HA28	TET
As	33	17	85	48	17
Cd	10	3.5	9	3.2	3
Cr	110	90	145	120	100
Cu	110	197	390	100	86
Ni	75	36	50	33	61
Pb	250	91.3	110	82	170
Zn	870	315	270	540	540

Se han definido índices integrados basados en los SQGs para evaluar la toxicidad potencial en sedimentos. La evaluación de la calidad del sedimento con respecto a un elemento *i* potencialmente tóxico en un sitio *j* se determina dividiendo el valor de la concentración del elemento *i* en un determinado sitio *j*, $C_{i,j}$, entre el valor de referencia de la calidad del sedimento para ese elemento (SQG_i): $SQG_{i,j} = C_{i,j}/SQG_i$. El valor medio de estos cocientes $mSQG_{i,j}$ permite determinar la calidad de un sedimento, teniendo en cuenta diversos elementos *i*.

Según Álvarez-Guerra et al., 2007a, 2007b, la principal ventaja de utilizar estos $mSQG_{i,j}$ es que proporcionan un índice numérico simple y fácilmente comprensible y estiman la probabilidad de que una muestra sea tóxica para los organismos receptores.

Se propone utilizar en el presente trabajo el cociente medio basado en el PEL, $mPEL_{i,j}$ y el cociente medio basado en ERM, $mERM_{i,j}$.

2.6.5.1. Cociente medio basado en el PEL, $mPELq_j$

Long & MacDonald, 1998 proponen un índice basado en el PEL para estimar la toxicidad potencial de un sedimento. Consiste en determinar para un sitio j la media de los cocientes de la concentración de cada elemento i por su PEL, tal como se muestra en la ec. (20):

$$mPELq_j = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_{i,j}}{PEL_i}}{n} \quad (20)$$

Los criterios establecidos por Long & MacDonald, 1998 para evaluar la toxicidad potencial de un sedimento se muestra en la Tabla 25.

Tabla 25. Criterios de clasifican del $mPELq_j$

$mPELq_j \leq 0.1$	Nivel de riesgo de baja prioridad
$0.1 < mPELq_j \leq 1.5$	Nivel de riesgo de prioridad media-baja
$1.5 < mPELq_j \leq 2.3$	Nivel de riesgo de prioridad alta-media
$mPELq_j > 2.3$	Nivel de riesgo de alta prioridad

2.6.5.2. Cociente medio basado en ERM, $mERMq_j$

Del mismo modo que para el PEL, Long & MacDonald, 1998 propone un índice basado en el ERM. Consiste en determinar para un sitio j la media de los cocientes de la concentración de cada elemento i por su ERM, tal como se muestra en la ec. (21):

$$mERMq_j = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_{i,j}}{ERM_i}}{n} \quad (21)$$

Los criterios establecidos por Long & MacDonald, 1998 para evaluar la toxicidad potencial en función de $mERMq_j$ se muestra en la Tabla 26.

Tabla 26. Criterios de clasificar del mERMq_j

$mERMq_j \leq 0.1$	Nivel de riesgo de baja prioridad
$0.1 < mERMq_j \leq 0.5$	Nivel de riesgo de prioridad media-baja
$0.5 < mERMq_j \leq 1.5$	Nivel de riesgo de prioridad alta-media
$mERMq_j \geq 1.5$	Nivel de riesgo de alta prioridad

2.6.5.3. Índice de riesgo tóxico, TRI_j

Zhang et al., 2016 desarrollaron un nuevo índice de riesgo tóxico (TRI_j) basado en los efectos TEL y PEL para la evaluación del riesgo tóxico. Para cierto elemento i en una muestra j, el TRI_j puede calcularse por la ec. (22):

$$TRI_j = \sum_{i=1}^n TRI_{i,j} = \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{\left(\frac{C_{i,j}}{TEL_{i,j}}\right)^2 + \left(\frac{C_{i,j}}{PEL_{i,j}}\right)^2}{2}} \quad (22)$$

donde TRI_{i,j} es el índice de riesgo tóxico de cierto elemento i en el sitio j; C_{i,j} es el contenido del elemento en el sitio j; n es el número elementos. L. Gao et al., 2018 clasificaron en cinco categorías el índice de riesgo tóxico (Tabla 27):

Tabla 27. Criterios de clasificar del TRI_j

$TRI_j < 5$	Sin riesgo tóxico
$5 \leq TRI_j < 10$	Riesgo tóxico bajo
$10 \leq TRI_j < 15$	Riesgo tóxico moderado
$15 \leq TRI_j < 20$	Riesgo tóxico considerable
$TRI_j \geq 20$	Riesgo tóxico muy alto.

2.6.6. Índices de contaminación integrados basados en la normativa de Ecuador para suelos.

2.6.6.1. Cociente medio basado en el límite máximo permisible, mMPVq_j

Se debe considerar un enfoque complementario que incluya los criterios de suelo estándar de Ecuador (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015), para proporcionar una

evaluación más precisa y completa del riesgo de elementos potencialmente tóxicos para el suelo. Como fruto de la presente Tesis Doctoral, Coral-Carrillo et al., 2021 propone utilizar la normativa nacional del Ecuador sobre usos del suelo (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015) para definir un índice integrado, $mMPVq_j$, como media de los cocientes entre el valor de concentración de un elemento y su valor máximo permisible, MPV_i , (ec.(23)).

$$mMPVq_j = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{i,j}}{MPV_i} \right)}{n} \quad (23)$$

No existen criterios de clasificación para los sitios j basados en el indicador $mMPVq_j$ más allá del valor $mMPVq_j > 1$ que significa que se exceden los límites máximos legales de uso de suelo en el Ecuador. Con objeto de tener una clasificación más detallada (al igual que los $mSQGs_q$) y como fruto del trabajo de la presente Tesis Doctoral, se propone (Coral-Carrillo et al., 2021) una clasificación en tres niveles del indicador $mMPVq_j$, que mostraría lo lejos que están los resultados tanto de los límites de calidad del suelo como de los límites de uso del suelo de los sitios estudiados de manera conjunta. Para ello se define $QMPVq_i$ como el cociente de SQT_i para el elemento i entre el MPV_i del elemento i , permitiendo clasificar los suelos en función de ambos parámetros. Teniendo en cuenta los límites legales de la calidad del suelo en Ecuador (SQT_i) y los valores máximos permitidos para los diferentes usos de la tierra (MPV_i) en Ecuador (Tabla 28), la media de todos los $QMPVq_i$ individuales de los elementos contemplados en la legislación es 0.52. Por ello se propone el criterio de tres niveles que se muestra en la Tabla 29 para la clasificación de los suelos según $mMPVq_j$.

Tabla 28. Valor Umbral de Calidad del Suelo (SQT_i), Máximo Permissible para usos del suelo (MPV_i) y el $QMPVq_i$ para los elementos i estudiados

Elementos	Valor Umbral de Calidad del Suelo (SQT_i)	Máximo Permissible para usos del suelo (MPV_i)	$QMPV_i = \frac{SQT_i}{MPV_i}$
As	12.00	12.00	1
Ba	200.0	500.0	0.40
Cd	0.5	2.0	0.25
Co	10.0	40.0	0.25
Cr	54.0	65.0	0.83
Cu	25.0	63.0	0.40
Mo	5	5	1
Ni	19	50	0.38
Pb	19	60	0.32
V	76.00	130.00	0.58
Zn	60.00	200.00	0.30

Tabla 29. Criterios de clasifcan del $mMPVq_j$

$mMPVq_j < 0.52$	Buena calidad del suelo y todos los usos del suelo permitidos
$0.52 < mMPVq_j < 1$	Todos los usos del suelo permitidos pero mala calidad del suelo
$mMPVq_j > 1$	Mala calidad del suelo y se superan los valores máximos permisibles de usos del suelo ecuatoriano.

2.6.7. Resumen de los Índices y Criterios utilizados

En la Tabla 30 se resumen los índices y sus respectivos criterios de clasificación considerados en la presente Tesis Doctoral.

Tabla 30. Índice de evaluación de la contaminación y calidad de suelos y sedimentos. Definición y criterios de clasificación considerados en este estudio.

Índices	Ecuaciones	Criterio	Clasificación
Factor de contaminación, $Cf_{i,j}$ (Hakanson, 1980)	$Cf_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{Cb_i}$ $C_{i,j}$ es la concentración del elemento i en la muestra j y Cb_i concentración de fondo del contaminante i	$Cf_{i,j} < 1$	Baja contaminación
		$1 < Cf_{i,j} < 3$	Moderada contaminación
		$3 < Cf_{i,j} < 6$	Considerable contaminación
		$6 < Cf_{i,j} < 12$	Muy alta contaminación
		$Cf_{i,j} > 12$	Extremada contaminación
Índice de geoacumulación, $Igeo_{i,j}$ (Muller, 1969)	$Igeo_{i,j} = \log_2 \frac{C_{i,j}}{1.5 Cb_i}$ $C_{i,j}$ concentración del contaminante i en la muestra j , Cb_i concentración de fondo del contaminante i and 1.5 es el factor de corrección de la matriz de fondo debido a los efectos litogénicos	$Igeo_{i,j} \leq 0$	Clase 0, no contaminado
		$0 < Igeo_{i,j} < 1$	clase 1, no contaminado a moderadamente contaminado
		$1 < Igeo_{i,j} < 2$	Clase 2, Moderadamente contaminado
		$2 < Igeo_{i,j} < 3$	Clase 3, moderadamente contaminando a fuertemente contaminado
		$3 < Igeo_{i,j} < 4$	Clase 4, fuertemente contaminado
		$4 < Igeo_{i,j} < 5$	Clase 5, fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
		$Igeo_{i,j} > 5$	Clase 6, extremadamente contaminado
Factor de enriquecimiento, $EF_{i,j}$	$EF_{i,j} = \frac{C_{i,j}/C_{R,j}}{Cb_i/Cb_R}$ $C_{i,j}$ es la concentración del contaminante i en la muestra j , $C_{R,j}$ es la concentración del elemento de referencia (R) en la muestra j , Cb_i concentración de fondo del contaminante i , Cb_R concentración de fondo del elemento de referencia	$EF_{i,j} < 1$	No enriquecido
		$1 < EF_{i,j} < 3$	Ligeramente enriquecido
		$3 < EF_{i,j} < 5$	Enriquecido moderado
		$5 < EF_{i,j} < 10$	De moderado a severamente enriquecido
		$10 < EF_{i,j} < 25$	Severamente enriquecido
		$25 < EF_{i,j} < 50$	Muy severamente enriquecido
		$EF_{i,j} < 50$	Extremadamente enriquecido
Grado de contaminación, Cd_j (Hakanson, 1980)	$Cd_j = \sum_{i=1}^n Cf_{i,j}$ $Cf_{i,j}$ es el factor de contaminación i en el sitio j y n el número de contaminantes estudiados	$Cd_j < 8$	Bajo grado de contaminación
		$8 < Cd_j < 16$	Moderado grado de contaminación
		$16 < Cd_j < 32$	Considerable grado de contaminación
		$Cd_j > 32$	Muy alto grado de contaminación

Tabla 30 continuación. Índice de evaluación de la contaminación y calidad de suelos y sedimentos. Definición y criterios de clasificación considerados en este estudio.

Índices	Ecuaciones	Criterio	Clasificación
Grado de contaminación modificado, mCd _j (Abraham and Parker, 2008)	$mCd_j = \frac{\sum_{i=1}^n Cf_{i,j}}{n}$ Cf _{i,j} es el factor de contaminación i en el sitio j y n el número de contaminantes estudiados	mCd _j < 1.5	Sin contaminación
		1.5 ≤ mCd _j < 2	Contaminación baja
		2 ≤ mCd _j < 4	Contaminación moderada
		4 ≤ mCd _j < 8	Contaminación alta
		8 ≤ mCd _j < 16	Contaminación muy alta
		16 ≤ mCd _j < 32	Contaminación extremadamente alta
		mCd _j ≥ 32	Contaminación ultra alta
Índice de carga de contaminación, PLI _j (Tomlinson et al., 1980)	$PLI_j = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n Cf_{i,j}}$ Cf _{i,j} es el factor de contaminación i en el sitio j y n el número de contaminantes estudiados	PLI _j < 1	No hay contaminación
		PLI _j > 1	Existe una contaminación
Índice de contaminación de Nemerow, NPI _j (Nemerow, 1991)	$NPI_j = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Cf_{i,j}\right)^2 + Cf_{max,j}^2}{2}}$ Cf _{i,j} es el factor de contaminación i en el sitio j y Cf _{max,j} el valor máximo del factor de contaminación en el sitio j.	NPI _j ≤ 0.7	Limpio
		0.7 < NPI _j < 1	Límite de advertencia
		1 < NPI _j < 2	Contaminación leve
		2 < NPI _j < 3	Contaminación moderada
		NPI _j ≥ 3	Contaminación alta
Índice de carga de contaminación modificado, mPLI _j (Li Rui et al., 2019)	$mPLI_j = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n EF_{i,j}}$ EF _{i,j} es el factor de enriquecimiento i en el sitio j	mPLI _j < 1	Existe una contaminación
		mPLI _j > 1	No hay contaminación
Índice de contaminación de Nemerow modificado, mNPI _j (Brady et al., 2015)	$mNPI_j = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n EF_{i,j}\right)^2 + EF_{max,j}^2}{2}}$ EF _{i,j} es el factor de enriquecimiento i en el sitio j y EF _{max,j} el valor máximo del factor de enriquecimiento en el sitio j.	mNPI _j < 1	Sin contaminación
		1 < mNPI _j < 2	Ligeramente contaminado
		2 < mNPI _j < 3	Moderadamente contaminado
		3 < mNPI _j < 5	Moderadamente a alta contaminado
		5 < mNPI _j < 10	Fuertemente contaminado
		mNPI _j ≥ 10	Severamente contaminado

Tabla 30 continuación. Índice de evaluación de la contaminación y calidad de suelos y sedimentos. Definición y criterios de clasificación considerados en este estudio.

Índices	Ecuaciones	Criterio	Clasificación
Cociente de enriquecimiento medio, MEQ _j (Birch y Olmos, 2008; Birch et al., 2015).	$MEQ_j = \frac{\sum_{i=1}^n EF_{i,j}}{n}$ EF _{i,j} es el factor de enriquecimiento del elemento i en el sitio j y n el número de contaminantes.	MEQ _j < 1.5	Categoría 1 (Sin enriquecimiento)
		1.5 < MEQ _j < 3	Categoría 2 (Enriquecimiento menor)
		3 < MEQ _j < 5	Categoría 3 (Enriquecimiento moderado)
		5 < MEQ _j < 10	Categoría 4 (Enriquecimiento extensivo)
		MEQ _j > 10	Categoría 5 (Enriquecimiento severo)
Índice de riesgo potencial ecológico, RI _j (Hakanson, 1980)	$RI_j = \sum_{i=1}^n Er_{i,j}$ $Er_{i,j} = Tr_i \cdot Cf_{i,j}$ Er _{i,j} es el factor de riesgo ecológico del elemento i en el sitio j, n número de elementos y Tr _i el factor de respuesta tóxica para el elemento i. Tr _i tiene el valor de 30 para el Cd, 10 para el As, 5 para el Cu, Ni y Pb, 2 para el Cr y 1 para el Zn.	RI _j < 150 Er _{i,j} < 40	Riesgo potencial bajo
		150 < RI _j < 300 40 < Er _{i,j} < 80	Riesgo potencial moderado
		300 < RI _j < 600 80 < Er _{i,j} < 160	Riesgo potencial considerable
		RI _j > 600 160 < Er _{i,j} < 320	Riesgo potencial alto
		Er _{i,j} > 320	Riesgo potencial muy alto
Media de los cocientes basado en el PEL, mPELq _j (Long and MacDonald, 1998)	$mPELq_j = \frac{\sum_{i=1}^n PELq_{ij}}{n}$ $PELq_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{PEL_i}$ PEL _i es el nivel de efecto probable del elemento i, C _{i,j} es la concentración de elementos i en el sitio j, PELq _{i,j} es cociente entre C _{i,j} y el nivel de efecto probable del elemento i en el sitio j, y n es el número de contaminantes.	mPELq _j ≤ 0.1	Nivel de riesgo de baja prioridad
		0.1 < mPELq _j ≤ 1.5	Nivel de riesgo de prioridad media-baja
		1.5 < mPELq _j ≤ 2.3	Nivel de riesgo de prioridad alta-media
		mPELq _j > 2.3	Nivel de riesgo de alta prioridad
Media de los cocientes basado en el ERM, mERMq _j (Long and MacDonald, 1998)	$mERMq_j = \frac{\sum_{i=1}^n ERMq_{ij}}{n}$ $ERMq_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{ERM_i}$ ERM _i es el rango de efectos medio del elemento i, C _{i,j} es la concentración de elementos i en el sitio j, ERMq _{i,j} es el cociente entre C _{i,j} y el efecto medio del elemento i en el sitio j y n es el número de contaminantes.	mERMq _j ≤ 0.1	Nivel de riesgo de baja prioridad
		0.1 < mERMq _j ≤ 0.5	Nivel de riesgo de prioridad media-baja
		0.5 < mERMq _j ≤ 1.5	Nivel de riesgo de prioridad alta-media
		mERMq _j ≥ 1.5	Nivel de riesgo de alta prioridad

Tabla 30 continuación. Índice de evaluación de la contaminación y calidad de suelos y sedimentos. Definición y criterios de clasificación considerados en este estudio.

Índices	Ecuaciones	Criterio	Clasificación
Índice de riesgo tóxico (TRI _j). (Gao et al., 2018; Zhang G et al., 2016)	$TRI_j = \sum_{i=1}^n TRI_{i,j} = \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{\left(\frac{C_{i,j}}{TEL_i}\right)^2 + \left(\frac{C_{i,j}}{PEL_i}\right)^2}{2}}$ <p>C_{i,j} es la concentración de elementos i en el sitio j, PEL_i es el nivel de efecto probable del elemento i, TEL_i es el nivel de efecto umbral del elemento i y TRI_{i,j} es el índice de riesgo tóxico del elemento i en el sitio j.</p>	TRI _j < 5	Sin riesgo tóxico
		5 ≤ TRI _j < 10	Riesgo tóxico bajo
		10 ≤ TRI _j < 15	Riesgo tóxico moderado
		15 ≤ TRI _j < 20	Riesgo tóxico considerable
		TRI _j ≥ 20	Riesgo tóxico muy alto.
Media de los cocientes basado en el límite máximo permisible (mMPV _{qj}) (Coral et al., 2021; Ecuador, 2015)	$mMPV_{qj} = \frac{\sum_{i=1}^n MPV_{qij}}{n}$ $MPV_{qij} = \frac{C_{i,j}}{MPV_i}$ <p>MPV_i es el límite máximo permisible del elemento i, C_{i,j} es la concentración de elementos i en el sitio j, MPV_{qij} es el cociente entre C_{i,j} y el límite máximo permisible para el elemento i y n es el número de elementos considerados</p>	mMPV _{qj} < 0.52	Buena calidad del suelo y todos los usos del suelo permitidos
		0.52 < mMPV _{qj} < 1	Todos los usos del suelo permitidos pero mala calidad del suelo
		mMPV _{qj} > 1	Mala calidad del suelo y se superan los valores máximos permisibles de usos del suelo ecuatoriano.

2.7. ANALISIS ESTADISTICO Y MAPAS AUTOORGANIZADOS (SELF-ORGANIZING MAPS - SOM)

Los valores experimentales se probaron para determinar la normalidad y homogeneidad mediante las pruebas de Kolmogorov-Smirnov y Levene, respectivamente. Se realizó un análisis de varianza unidireccional (ANOVA) con la prueba *post-hoc* de Tukey, que identifica subconjuntos homogéneos de medias que no se diferencian entre sí, usándose en estudios que implican un número elevado de comparaciones (Scientific Eroupean Federation of Osteopaths, 2022); la ANOVA se utilizó aplicando la corrección de Bonferroni, que permitió controlar el nivel de confianza simultáneo para un conjunto completo de intervalos de confianza, para probar diferencias significativas (α=0.006) en las variaciones en la concentración de elementos potencialmente tóxicos en términos estacionales y sectoriales. Cuando no se cumplieron los supuestos de normalidad y

homogeneidad para satisfacer los requisitos de ANOVA, los datos se transformaron en logaritmos (\log_{10}). Con el fin de proporcionar una descripción de la estructura y distribución de los datos obtenidos con la mínima pérdida de información, se aplicó un análisis multivariante utilizando el análisis de componentes principales (PCA) como procedimiento de extracción. El uso de PCA permite identificar posibles fuentes de contaminantes o grupos de contaminantes y determinar la distribución de contaminación o tipos de contaminación en sedimentos y suelos. Además, se utilizó el análisis de conglomerados jerárquicos (*hierarchical cluster análisis- HCA*) para identificar grupos de muestras de sedimento y suelo, que se representaron visualmente como dendogramas de estaciones de muestreo, utilizando la distancia euclidiana como medida de distancia y el método de Ward como método de enlace entre variables. Los análisis estadísticos se realizaron con la ayuda del software estadístico IBM SPSS Modeler 18.0.

En la presente tesis doctoral, se han utilizado herramientas de Mapas Autoorganizados y Redes Neuronales como alternativa a las técnicas estadísticas multivariantes clásicas para evaluar la calidad de los suelos y sedimentos. Las redes neuronales artificiales (*Artificial Neural Network-ANN*), fueron desarrolladas por Kohonen Teuvo, 1982, y aplicadas con éxito en el análisis de datos complejos como la clasificación, estimación y predicción con entrenamiento no supervisado (Hossain Bhuiyan et al., 2021; Kohonen Teuvo, 1982; Nakagawa et al., 2020). *Self-Organizing Maps (SOM)*, es un mapa organizado que se puede clasificar como un tipo particular de red neuronal artificial. Los SOM están destinados principalmente a identificar grupos o detectar patrones en un conjunto de datos. Se basa en un algoritmo de aprendizaje competitivo no supervisado y se entrena con el algoritmo de Kohonen. Los datos impulsan el entrenamiento y las neuronas del mapa compiten entre ellos (Arias et al., 2008; Vesanto & Alhoniemi, 2000). Este algoritmo presenta sólidas capacidades de agrupación en conglomerados, permitiendo gestionar problemas no lineales (Mari et al., 2010; Z. Wang et al., 2020). Uno de los aspectos más interesantes de los SOM es que aprenden a clasificar sin supervisión, lo que implica que no se necesita un objetivo al que aproximar, generando la distribución a partir de la similitud entre los vectores, lo que resulta en un método de Aprendizaje No Supervisado (Hossain Bhuiyan et al., 2021; Sancho Fernando, 2020).

El objetivo del SOM, es la clasificación de grandes cantidades de datos minimizando su dimensión. SOM genera un mapa bidimensional a partir de datos multidimensionales, conservando la topología de los datos originales. No es necesario un conocimiento previo de los datos utilizando la técnica SOM porque es capaz de organizarlos sin tomar ninguna información a priori sobre ellos. Por eso, puede trabajar sin ningún problema con datos no lineales y heterogéneos. Los SOM también se pueden entender como un mapeo no lineal de un hiperespacio multidimensional en un plano bidimensional.

La red neuronal Kohonen consta de dos capas: la capa de entrada, conectada a un vector del conjunto de datos de entrada, y la capa de salida (o mapa), que es una matriz de neuronas. El tamaño del mapa se puede elegir antes del proceso de aprendizaje como el mejor compromiso entre la claridad de la representación y el tiempo de cálculo (Mari et al., 2010; Nadal et al., 2006).

El algoritmo de entrenamiento Kohonen está diseñado para fomentar la formación de grupos de casos similares en posiciones cercanas en el mapa. Esto permite identificar y etiquetar grupos independientes, incluso en ausencia de datos de entrenamiento etiquetados. Las etiquetas de clase se asignan a las neuronas, y es la etiqueta de clase de la neurona "ganadora" durante la ejecución la que forma la estimación de clase o agrupación del SOM (Arias et al., 2008).

El algoritmo de Kohonen asigna centros a una capa radial oculta al intentar reconocer grupos dentro de los casos de entrenamiento. Los centros de grupos cercanos entre sí en el espacio patrón tienden a asignarse a unidades que están cerca entre sí en la red (ordenadas topológicamente). También se puede esperar que los puntos que están cerca entre sí en el hiperespacio, estén cerca entre sí (es decir, asignados a la misma neurona) en el mapa bidimensional. En consecuencia, pueden identificarse grupos de puntos o patrones porque pueden asignarse razonablemente a la misma neurona. En la capa de salida, las neuronas actúan como sitios virtuales y aproximan la función de densidad de probabilidad de los datos de entrada (Arias et al., 2008; Hossain Bhuiyan et al., 2021; Leflaive et al., 2005).

El tipo de normalización de los datos elegido dependerá de los valores de Error de Cuantificación (QE) y Error Topográfico (TE) obtenidos para cada conjunto de datos, aplicándose aquel que proporcione el QE y TE mínimos. Esto se estudiará para todos los análisis SOM realizados, pero resulta que, en general, la normalización de "rango"

devuelve los valores más bajos de QE y TE, por lo que normalmente se empleará esta normalización. En el presente trabajo, se seleccionó el método de “fórmula heurística” para establecer el tamaño del mapa junto con un resultado mínimo de TE para preservar la topología del mismo. Se seleccionó una red hexagonal porque es beneficiosa en términos de visualización, y la agrupación del mapa se realiza con el algoritmo k-means con el Índice de Davies Bouldin (DBI) mínimo y se ejecuta varias veces, porque k-means es sensible a la inicialización. La representación de los mapas en la sección de resultados, se realizará con el mapa agrupado k-means del lado izquierdo. Este mapa muestra qué unidad es la de mejor coincidencia (*Best Matching Unit -BMU*) dentro de cada elemento en los datos de entrada (en este trabajo, los valores de índices integrados para cada sitio de sedimento y suelo). Las muestras que presentan valores similares de las variables evaluadas se asignan a la misma neurona, mientras que muestras con valores diferentes estarán distantes entre sí. Los “planos de componente o planos *c*, *Component planes* or *c-planes*” en el lado derecho, son la herramienta para interpretar los resultados del SOM, enfatizando valores idénticos de los vectores de peso para cada componente (once en este trabajo) en cada neurona. La simple inspección de un *Component plane* proporciona una idea de la dispersión de los valores de esa variable y la comparación de los *Component plane* permite establecer correlaciones entre las variables observadas (Álvarez-Guerra et al., 2010).

La metodología SOM se ha aplicado en el presente trabajo para clasificar los puntos de muestreo de sedimentos y suelos en relación con los seis índices de contaminación integrados obtenidos. La herramienta SOM aplicada a la clasificación ambiental de sedimentos ha sido utilizada previamente por los investigadores del grupo GER UC (Álvarez-Guerra et al., 2008; Muñoz et al., 2015). La calidad de los SOM obtenidos bajo diferentes métodos de normalización se evalúa utilizando el error de cuantificación (QE) y el error topográfico (TE). El tamaño de mapa óptimo se elige en función del mínimo QE y TE. El proceso de visualización de los SOM comienza con el mapa de neuronas con un peso específico, lo que permite agrupar la información original. El mapa también se puede dividir en tantos *Component plane* como variables de datos, que representan la influencia de cada variable en las neuronas del mapa. Se utilizó SOM ToolboX 2.0 para MATLAB (v. R2014a), que se basa en el aprendizaje no supervisado entrenado mediante el algoritmo de Kohonen (Muñoz et al., 2015; X. Wu & Tang, 2022).

2.8. OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DEL TESTIGO DE SEDIMENTO

El testigo de sedimento (0-50 cm) se extrajo en el área central (3.5 m de profundidad) de la laguna Limoncocha (0° 23' 58.5" S; 76° 36' 45.4" W) en septiembre de 2018 utilizando un tubo de PVC de 50 cm de largo y 45 cm de diámetro (Fig. 19).



Fig. 19. (a) Nucleador para obtención del testigo de sedimento, (b) Muestreo en campo; (c) Testigo de sedimento obtenido; (d) preparación de muestras del testigo de sedimento

El testigo se muestreó por medio de un taladro de percusión con varias extensiones de acero. Después de introducir el tubo central en el sedimento, se extrajo manualmente. Al regresar al laboratorio, el testigo de sedimento se abrió, describió y fotografió antes de cortarlo en secciones de 1 cm para su análisis. Las muestras se preservaron en bolsas de polietileno previamente lavadas con HNO_3 1:1 y enjuagadas con agua destilada, selladas, transportadas al laboratorio y almacenadas a 4°C hasta su posterior análisis.

La densidad de las muestras se determinó en veintitrés muestras compuestas de 1 cm de espesor mediante el método del picnómetro (ISO 17892-3, 2015). Se utilizaron seis muestras de sedimento seleccionadas en intervalos de 1 cm de espesor para determinar los elementos mayoritarios y los elementos traza. El análisis de los elementos mayoritarios Al, Fe, Mn y Ti, se llevó a cabo en Activation Laboratories Ltd, en Canadá, utilizando el paquete *Major Elements Fusion* ICP (Código WRA/ICPOES-4B). Las concentraciones del resto de metales (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn) y metaloides (As) se determinaron mediante ICP-MS (Thermo iCAP-Q) en los laboratorios del ICMAN, Cádiz. Los metales se extrajeron con un sistema de digestión ácida por microondas (CEM modelo Mars 5) de acuerdo con el método SW-846 EPA 3051 A tal y como se ha descrito en el punto previo de análisis de composición química de la presente tesis doctoral.

El análisis de radionúclidos se llevó a cabo en los laboratorios de Física Médica de la Universidad de Cantabria. Se utilizaron trece muestras compuestas de sedimentos de secciones de 4 cm o 5 cm de espesor, para obtener una masa mínima de 50 g-dw en todas las muestras. Las muestras para análisis isotópico se secaron a 110°C durante 24 horas, fueron desmenuzadas y tamizadas por 2 mm, manteniéndolas al menos durante treinta días en recipientes cilíndricos de plástico (6 cm x 3 cm) cerrados herméticamente para obtener el equilibrio radiactivo entre los isótopos ^{226}Ra , ^{222}Rn y los descendientes de vida media corta de este último (Soto et al., 2007). Las medidas de la concentración de ^{137}Cs , ^{226}Ra y ^{210}Pb se realizaron por espectrometría gamma utilizando un detector coaxial de germanio de alta pureza Ge HP marca Camberra, de configuración vertical con una eficiencia del 20%, una resolución de 1.86 keV y rodeado de material de protección para reducir la contribución del fondo ambiental. El detector está conectado a un recipiente que contiene nitrógeno líquido con un dedo frío y está montado dentro de un blindaje de plomo de 10 cm evitando radiación ambiental y la radiación cósmica de fondo. El detector está vinculado a una cadena electrónica Camberra (fuente de

alimentación, preamplificador, amplificador), que a su vez está conectada a un analizador multicanal. El detector fue calibrado utilizando muestras estándar en la misma geometría que las muestras medidas. Las correcciones para la autoabsorción en las muestras se evaluaron experimentalmente utilizando espectros gamma de muestras preparadas con actividades similares, pero con diferentes densidades. Para validar los resultados y establecer un control de calidad para las medidas, el laboratorio de Física Médica de la Universidad de Cantabria, ha participado en diversos ejercicios de intercomparación internacionales de medidas de espectrometría gamma de radiactividad (Irabien et al., 2008). Para las determinaciones de los diferentes radionúclidos se consideraron las siguientes energías de los fotopicos: 0.047 Mev (^{210}Pb); 0.063 Mev (^{234}Th); 0.186 Mev (^{226}Ra); 0.352 Mev (^{214}Pb); 0.610 Mev (^{214}Bi); 0.662 Mev (^{137}Cs); 0.911 Mev (^{228}Ac); 1.460 Mev (^{40}K) y 2.614 Mev (^{208}Tl). Las incertidumbres de los datos obtenidos se deben principalmente al error de recuento estadístico. En las condiciones utilizadas, se estimaron límites de detección para un tiempo de conteo de 24 horas de 10 Bq Kg^{-1} para ^{210}Pb y 3 Bq Kg^{-1} para ^{226}Ra .

La metodología para la evaluación de la contaminación del testigo de sedimento ha sido similar a la utilizada para sedimentos superficiales aplicando índices de contaminación. Con objeto de determinar el nivel de contaminación y evaluar el riesgo ecológico del testigo de sedimento, se aplicaron índices de contaminación tanto individuales como integrados a cada una de las secciones analizadas en el testigo.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo de la presente tesis doctoral se muestran los resultados, análisis y discusión de las propiedades fisicoquímicas como pH, contenido en materia orgánica, conductividad, densidades aparente y real, porosidad, contenido en arenas, limos y arcillas, clasificación textural correspondiente y color. Adicionalmente se presentan las concentraciones de los elementos contaminantes presentes en las matrices estudiadas realizándose un análisis de la variación estacional de las mismas. Las propiedades fisicoquímicas y las concentraciones de elementos contaminantes se presentan y analizan de forma separada para sedimentos y suelos dadas las diferencias propias de las matrices objeto de estudio. Una vez analizadas las propiedades y las concentraciones de contaminantes, se procede a dar significado a dichas concentraciones mediante la evaluación del grado de contaminación y de los potenciales efectos tóxicos a través de su comparación con valores establecidos y a través del uso de indicadores.

Para la evaluación de la contaminación por metales de los sedimentos y suelos se han recomendado no solo valores de fondo o línea base, sino también valores geoquímicos globales (W. Wang et al., 2019; Xu et al., 2019). Varios autores recomiendan utilizar contenidos de fondo o de referencia locales y regionales, en lugar de datos de fondo globales, para cuantificar la posible contaminación por elementos tóxicos en sedimentos y suelos. Las referencias locales y regionales no solo dependen del lugar y la región, sino que pueden ser más útiles para responder a problemas a estas escalas (Kowalska et al., 2018; Matschullat et al., 2000; Sakan et al., 2015). En el presente estudio se especifican dos fondos geoquímicos diferentes, un fondo geoquímico de referencia global que proporciona un carácter universal, y una línea de base estadística local obtenida mediante el análisis de muestras de suelos y sedimentos.

La evaluación de la contaminación de los sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha se estudiará mediante la aplicación de una selección de índices de contaminación descritos anteriormente para la realización de dos objetivos diferentes:

1. Evaluar la contaminación y del riesgo ecológico de los elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos y suelos de la Reserva Biología de Limoncocha. En este estudio se utilizan la línea base local obtenida mediante los métodos estadísticos descritos en el apartado 2.5 de este capítulo. Se seleccionan dos índices integrados

que dependen solo de los valores de la línea base (Grado de contaminación modificado, mCd_j y el índice de contaminación de Nemerow, NPI_j) y sus correspondientes modificaciones que consideran además un elemento de referencia (el índice de contaminación de Nemerow modificado, $mNPI_j$ y el cociente de enriquecimiento medio, MEQ_j) y el índice de riesgo potencial ecológico, RI_j . Estos índices integrados dependen de dos índices individuales, del factor de contaminación, $Cf_{i,j}$ y del factor de enriquecimiento, $Ef_{i,j}$. Por esta razón, los índices individuales considerados en este estudio son: $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$. A su vez, se consideran los tres índices basados en los SQGs descritos anteriormente para determinar la calidad de los sedimentos, como son la media de los cocientes basado en el PEL, $mPELq_j$, y en ERM, $mERMq_j$, y el índice de riesgo tóxico (TRI_j) y para suelos el índice $mMPVq_j$ basado en la legislación del Ecuador.

2. Comparar índices fundamentados en una línea de base local y los basados en un valor de fondo geoquímico. Caracterizar mediante índices de contaminación la calidad de los suelos y los sedimentos de la Reserva de Limoncocha, utilizando un valor de fondo global y una línea base local obtenida estadísticamente. Este estudio permite evaluar y comparar la influencia de utilizar una línea base local y un valor de fondo global. Los indicadores considerados serán utilizados también en el análisis estadístico y los SOM que se describirán posteriormente. Los índices simples considerados son: $Cf_{i,j}$, $Ef_{i,j}$ y $I_{geo_{i,j}}$ y los índices integrados para suelos y sedimentos: Cd_j , mCd_j , PLI_j , NPI_j , $mNPI_j$, RI_j .

3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS CONTAMINANTES

3.1.1. Propiedades fisicoquímicas de sedimentos

En las Tablas 31 y 32 se recogen los resultados de la caracterización fisicoquímica de los sedimentos superficiales analizados en la RBL. A continuación, se realizará el análisis de los valores obtenidos de cada parámetro, representado en la Figura 20, para finalizar con un análisis estadístico conjunto de los mismos.

Tabla 31. Propiedades fisicoquímicas de los sedimentos estudiados en la Reserva Limoncocha

Punto de Muestreo	pH	Materia orgánica (%) Media ± SD (CV)	CE μS/cm	ρ _{aparente} (g/mL)	ρ _{real} (g/mL)	Porosidad (%)
SE1-Muelle	6.66	0.100±0.0566 (56.6 %)	358	0.98	1.34	26.9
SE2-Zona profunda	5.85	0.880±0.2260 (25.7%)	436	0.75	1.24	39.5
SE3- Desembocadura Playayacu	5.11	0.588±0.0141 (2.1%)	560	0,72	1.14	36.8
SE4- Desembocadura Pishira	5.19	0.200±0.0240 (12.0 %)	535	0.92	1.29	28.7
SE5-Caño	5.28	0.680±0.336 (49.9 %)	468	0.96	1.28	25.0
SE6-Río Playayacu	6.60	0.930±0.170 (18.3%)	219	1.30	1.57	17.2
SE7-Río Pishira	5.55	0.120±0.0141 (11.8%)	284	1.13	1.28	11.7
SEN-Río Napo	5.45	0.190±0.0150 (0.27%)	448	1.14	1.45	21.4

Tabla 32. Tamaños de partícula (media ± SD (CV)) (%), textura y color de los sedimentos estudiados en la Reserva Limoncocha

Punto de Muestreo	Arenas	Limos	Arcillas	Textura	Color
SE1-Muelle	5.0±0.71 (14.1%)	60±5.66 (9.43%)	35±7.07 (20.2%)	Franco Limoso	Pardo gris claro
SE2-Zona profunda	22±2.83 (12.9%)	28±4.24 (15.2%)	50±2.83 (5.66%)	Arcilla	Pardo gris claro
SE3-Desembocadura Playayacu	48±1.41 (2.95%)	34±2.83 (8.32%)	18±5.66 (31.4%)	Franco	Café oscuro grisáceo
SE4-Desembocadura Pishira	10±1.41 (14.4%)	53±1.41 (2.67%)	37±1.41 (3.82%)	Franco Arcillo- Limoso	Pardo gris claro
SE5-Caño	12±1.41 (11.8%)	55±4.24 (7.71%)	33±1.41 (4.29%)	Franco Arcillo- Limoso	Pardo gris claro
SE6-Río Playayacu	41±4.24 (10.4%)	33±0.71 (2.14%)	26±2.83 (10.9%)	Franco	Café
SE7-Río Pishira	42±8.49 (20.2%)	40±1.41 (3.54%)	18±5.66 (31.4%)	Franco	Café
SEN-Río Napo	20±0.71 (14.1%)	68±0.80 (16.01%)	12±2.35 (9.05%)	Franco Limoso	Café grisáceo

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

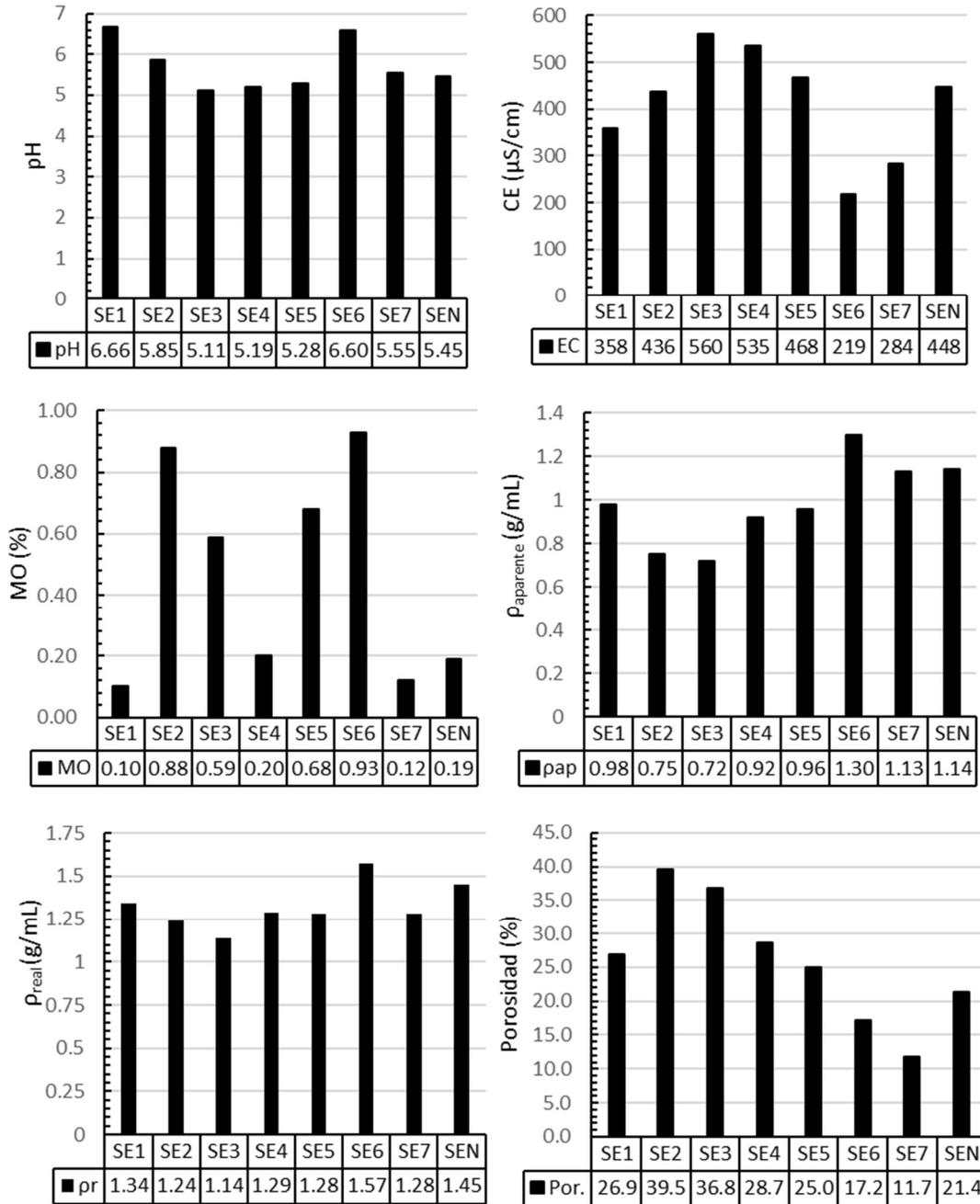


Fig. 20. Propiedades fisicoquímicas de los sedimentos superficiales analizados en la RBL

El pH de los sedimentos estudiados de la RBL se encuentra en todos los casos por debajo de 7.0, siendo el valor más bajo, la desembocadura del río Playayacu (SE3) con un valor de pH = 5.11, en tanto que el punto menos ácido correspondió al promedio de las muestras tomadas en el Muelle (SE1). Este último punto es el más intervenido antropogénicamente, ya que desde aquí parte botes turísticos a recorrer la laguna, se

hace carga de combustible en los motores fuera de borda y se evidencia una mayor interacción de la comunidad con la laguna.

En cuanto a la materia orgánica (MO), los valores más elevados se registran en la cabecera del río Playayacu (SE6) seguido del centro de la laguna (SE2) y caño (SE5). Todo el tramo del río Playayacu, desde cabecera hasta desembocadura, presenta elevados valores de MO frente al río Pishira que junto con el Muelle (SE1) presenta valores bajos, en torno a 0.1-0.2 %.

Los valores de conductividad eléctrica (CE) en los sedimentos oscilan entre 219 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (cabecera del río Playayacu-SE6) y 560 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (desembocadura el río Playayacu-SE3) con un gradiente positivo hacia la desembocadura. Este mismo comportamiento se produce en el río Pishira con un aumento desde la cabecera (SE7) a la desembocadura (SE4). Ambas cabeceras presentan los valores más bajos y las desembocaduras los valores más elevados. La conductividad eléctrica refleja la cantidad de sales minerales disueltas, por lo que los datos observados podrían indicar el efecto del vertido de aguas residuales urbanas en los ríos, tomando en cuenta la carencia absoluta de sistema de alcantarillado en la zona y conociendo que las aguas negras y grises presentan elevados valores de conductividad eléctrica, debido a los cloruros presentes en la orina de los seres humanos (Coral-Carrillo, 2013).

El promedio de la densidad aparente obtenido para las muestras tomadas de sedimentos de la RBL es de 0.99 g/mL. El rango de las densidades aparentes se encuentra entre 0.72 g/mL y 1.30 g/mL, siendo el valor más alto el del río Playayacu (SE6) y el más bajo en la desembocadura del mismo río (SE3); esto se debe a que en el sitio donde se tomó la muestra existían residuos vegetales, lo que provocó mayores espacios intersticiales. Los valores obtenidos son indicativos de buena porosidad, ventilación y con buena capacidad de drenaje. Estos valores corresponden a Entisoles de origen aluvial (Alvarado & Warren, 2005).

La densidad real promedio de las muestras tomadas de los sedimentos de la RBL tiene un valor de 1.32 ± 0.13 g/mL. El rango de densidades reales se encuentra entre 1.14 g/mL y 1.57 g/mL, siendo el valor más bajo el encontrado en la muestra tomada en la desembocadura del río Playayacu (SE3) y la más alta en el río Playayacu (SE6).

El promedio de porosidad obtenida en las muestras de sedimentos de la RBL es de 29.90 % con un rango entre 11.7% y 39.5 %. Estos valores pueden ser indicativos del bajo grado

de compactación debido a la presencia de material vegetal en descomposición. El valor más alto corresponde a la zona profunda de la laguna (SE2) y el más bajo al río Pishira (SE7).

La Tabla 32 muestra los valores medios, desviación estándar y coeficiente de variación de las fracciones de arenas, limos y arcillas, así como la clasificación textural y el color de las muestras de sedimentos estudiadas. La clase textural predominantemente de los sedimentos analizados es la de tipo franco que encuentra en la zona más amplia de la zona de la RBL; al noroeste de la laguna se encuentra una zona franco- arcillo-limoso, mientras que al sureste se encuentra la zona franco-limosa, y en la zona profunda de la laguna (SE2) la clase textural del sedimento es arcillosa. Existe una predominancia del color pardo gris claro, seguido por el café grisáceo y el café. La desembocadura del río Playayacu presenta color café oscuro grisáceo debido a su elevada carga orgánica.

El análisis clúster de los resultados globales obtenidos a través del índice euclídeo, correlación cofenética de 0.794 (Fig. 21) presenta, para un mismo nivel de significancia, tres agrupaciones: **i)** las dos desembocaduras de los ríos (SE3 y SE4), **ii)** los ríos afluentes a la laguna (SE6 y SE7), **iii)** los puntos al interior de la laguna, la zona profunda (SE2), el Caño (SE5), el Muelle (SE1) y el río Napo (SENap). A un menor nivel de significancia los ríos afluentes se agrupan frente al resto de muestras, indicando propiedades fisicoquímicas diferenciadas. Dentro del primer grupo se encuentran los dos ríos que alimentan directamente a la laguna con comportamientos similares en la zona cercana al CPF; el segundo está formado por los puntos internos de la laguna más el río Napo con conexión directa por el Caño mostrando una correlación relativa. Las dos desembocaduras de los ríos Pishira (SE4) y Playayacu (SE3) presentan comportamientos muy similares entre sí, debido a sus condiciones análogas de recorrido en las zonas previas a su llegada a la Laguna y condiciones similares de mezcla y difusión dentro de la misma. Por último, la estación Muelle (SE1) se correlaciona con los puntos internos de la Laguna y el Río Napo, pero con ciertas diferencias que se pueden atribuir a las actividades antropogénicas que en este se realizan.

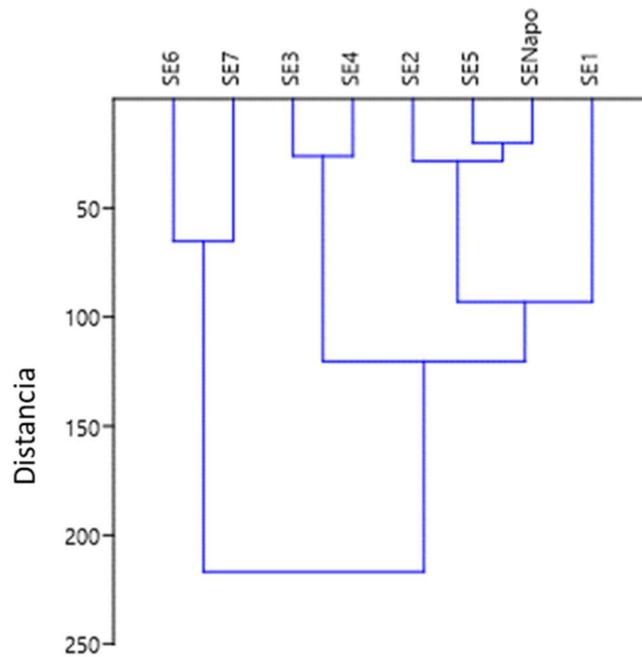


Fig. 21. Análisis clúster de los resultados de propiedades físico-químicas de los sedimentos de la RBL

3.1.2. Elementos contaminantes: Concentraciones y distribución estacional en sedimentos

Las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos analizados en sedimentos superficiales durante las estaciones seca y lluviosa en cada punto de muestreo se recogen en forma de tabla (Tabla A1 del anexo) indicando los valores medios (mg/kg), la desviación estándar (mg/kg) y el coeficiente de variación. Así mismo, la Figura 22 recoge los mencionados valores.

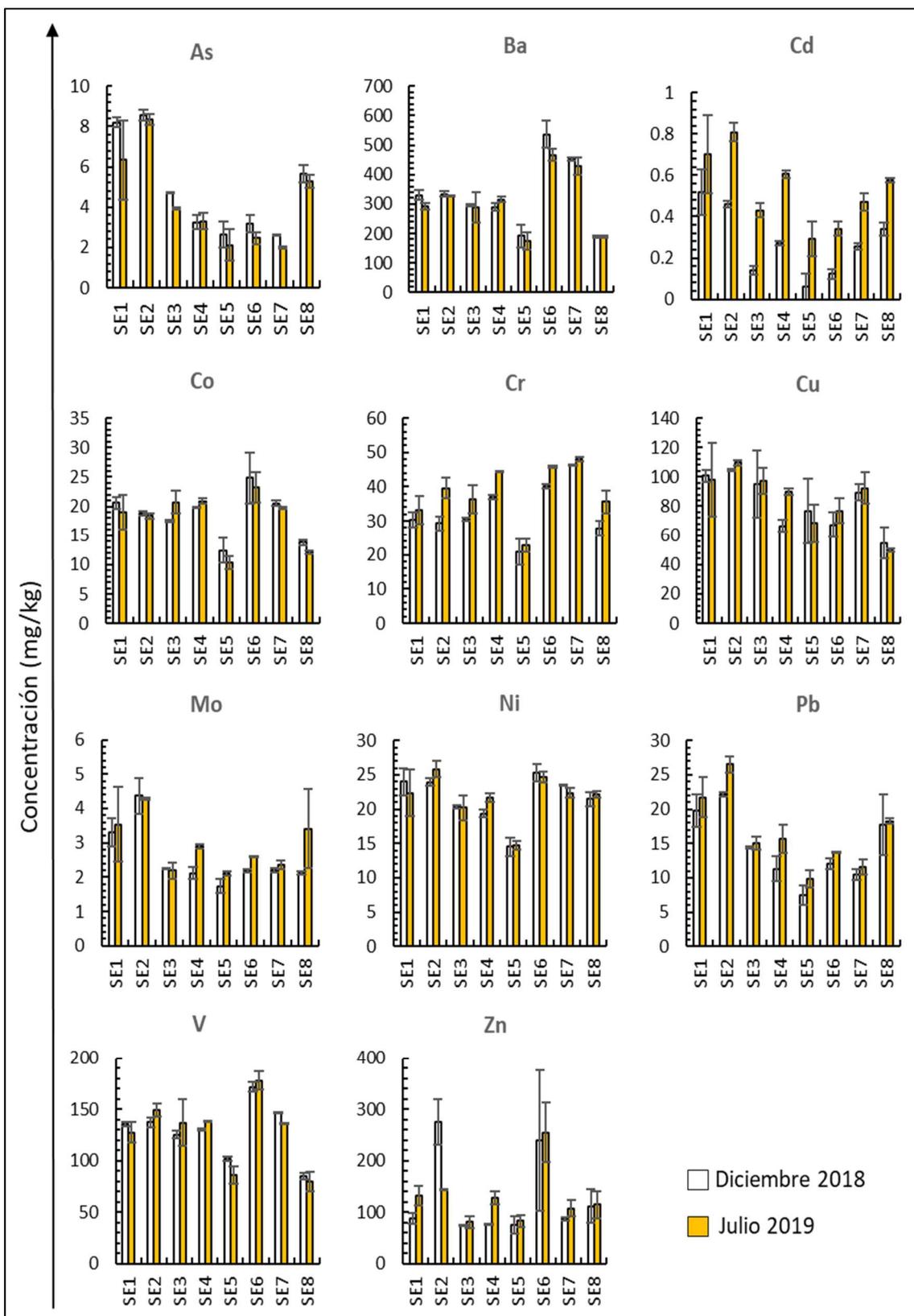


Fig. 22. Valores medios (mg/kg) y desviación estándar de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada punto de muestreo de sedimentos y periodo estacional.

En cuanto a la influencia de la variabilidad estacional sobre los niveles de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos, no se presentan variaciones significativas ($\alpha = 0.05$) por el contenido de elementos estudiados en sedimentos entre las estaciones. Solo el V en SE7 es significativamente más alto en la estación lluviosa, en tanto que Cd en SE4 es significativamente más alto en la estación seca.

Con los resultados obtenidos y los datos disponibles, no se observa ninguna razón antropogénica para el comportamiento de dichos elementos en estos puntos de muestreo. Sin embargo, la importancia ambiental de estos resultados requerirá una serie más larga de análisis estacionales para determinar las tendencias potenciales.

Se han reportado previamente resultados similares con variabilidad no estacional o fluctuaciones irregulares entre la estación seca y húmeda dependiendo del elemento estudiado y la ubicación (Arisekar et al., 2022; Ibanga et al., 2019; Nargis et al., 2019; Satapathy et al., 2019). Por tanto, para el análisis de concentraciones de elementos estudiados en la presente Tesis Doctoral, se tendrán en cuenta las concentraciones medias de elementos de ambas estaciones.

3.1.3. Propiedades fisicoquímicas de suelos

Como se ha comentado en el apartado de metodología de la presente tesis doctoral, las muestras de suelo superficial han sido tomadas a una profundidad de 20 cm. En las Tablas 33 y 34 se recogen los resultados de la caracterización fisicoquímica de los suelos analizados en la Reserva Biológica de Limoncocha. A continuación, se realizará el análisis de los valores obtenidos de cada parámetro, representado en la Fig. 23, para finalizar con un análisis estadístico conjunto de los mismos (Fig. 25).

Tabla 33. Propiedades fisicoquímicas de los suelos estudiados en la Reserva Limoncocha

Punto de Muestreo	pH	Materia orgánica (%) Media ± SD (CV)	CE (μS/cm)	ρ _{aparente} (g/mL)	ρ _{real} (g/mL)	Porosidad (%)
SO1-Pozo antiguo	5.80	1.78±0.226 (12.7%)	95.5	1.09	2.45	55.5
SO2-Estación	5.69	2.12±0.891 (42.0%)	49.5	1.49	2.40	37.9
SO3-Instituto	5.98	6.10±1.33 (21.8 %)	55.3	1.29	2.38	45.8
SO4-Pozo Jivino B	6.11	1.74±0.170 (9.75 %)	75.5	1.28	2.25	43.1
SO5-Sendero Caimán	5.50	5.63±3.20 (56.8 %)	144	1.08	2.12	49.1
SO6-Pozo Laguna	5.67	3.68±0.750 (20.4%)	91.3	1.14	2.33	51.1

Tabla 34. Tamaños de partícula (media ± SD (CV)) (%), textura y color de los suelos estudiados en la Reserva Limoncocha

Punto de Muestreo	Arenas	Limos	Arcillas	Textura	Color
SO1-Pozo antiguo	55±4.24 (7.71%)	33±4.24 (12.9%)	12±1.41 (11.8%)	Franco arenoso	Café
SO2-Estación	44±5.66 (12.9%)	44±1.41 (3.21%)	12±5.66 (47.1%)	Franco	Café
SO3-Instituto	50±11.3 (22.6%)	39±4.24 (7.71%)	11±2.83 (25.7%)	Franco	Café
SO4-Pozo Jivino B	26±2.83 (10.9%)	40±2.83 (7.07%)	34±1.41 (4.16%)	Franco arcilloso	Café
SO5-Sendero Caimán	38±1.41 (3.72%)	42±1.41 (3.37%)	20±1.41 (7.07%)	Franco	Pardo claro
SO6-Pozo Laguna	33±7.07 (21.4%)	49±1.41 (2.89%)	18±5.66 (31.4%)	Franco	Pardo claro

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

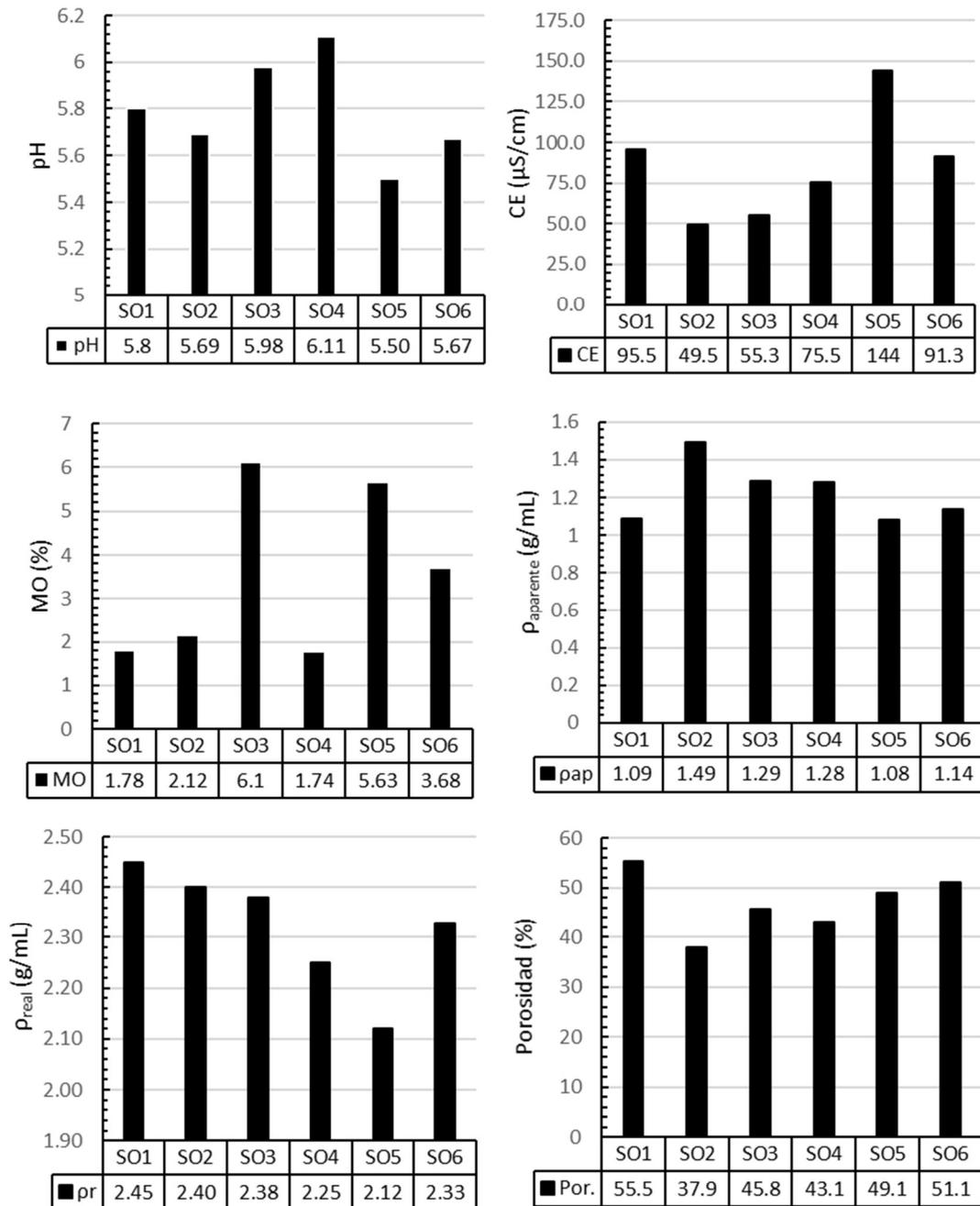


Fig. 23. Propiedades fisicoquímicas de los suelos superficiales analizados en la RBL

Los valores de pH en los suelos analizados de la reserva Biológica de Limoncocha son inferiores a 7, siendo Jivino B (SO4) el valor menos ácido de los datos obtenidos y el Sendero el Caimán (SO5) el valor más ácido 5.50 unidades de pH. En el primer caso se trata de una zona intervenida por la actividad petrolera y en el segundo caso se trata de una zona natural de bosque primario. Los valores de pH obtenidos son los normalmente encontrados en suelos minerales pertenecientes a regiones húmedas, pudiéndose

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

catalogar a los suelos de la RBL como de una acidez moderada (pH entre 5-7) (Jordán López, 2006; Rodríguez & Rodríguez, 2015).

Las muestras con mayor cantidad de materia orgánica son el Instituto (SO3) y el Sendero Caimán (SO5), un punto este último ubicado en un bosque primario y sin intervención antropogénica. El Instituto, es un punto la comunidad estudiantil realiza prácticas agrícolas, utilizando fertilizantes naturales y artificiales para diversos tipos de cultivos lo cual ha podido ser la causa de los elevados valores en MO. En contraparte, el Pozo Jivino B (SO4), el pozo antiguo (SO1) y la Estación de la UISEK (SO2) presentan valores menores de Materia orgánica, probablemente debido a la influencia antropogénica en todos estos puntos.

Se aprecia que en estos primeros 20 cm de profundidad, el suelo del bosque primario es rico en sales minerales, probablemente debido a que la vegetación contiene al lavado de estas sustancias por efecto de la alta pluviosidad de la zona; lo contrario sucede con el punto de la Estación de la UISEK (SO2) que se encuentra completamente libre de vegetación protectora.

En lo que respecta a la densidad aparente en el rango entre 1.08 -1.49 g/mL, la muestra SO2-Estación presenta el valor más alto seguido de SO3 y SO4, todos ellos con intervenciones constructivas, especialmente el SO2 recientemente intervenido para construcción de infraestructuras; los puntos Sendero el Caimán (SO5) y pozo antiguo (SO1), no han sido intervenidos en los últimos diez años, lo que indica que el suelo vuelve a su condición inicial si se le permite un tiempo de reposo. Por último, pozo Laguna, el cual no ha sufrido modificaciones estructurales en los últimos cinco a seis años, presenta una densidad aparente intermedia.

Los valores de densidad real se encuentran en el rango de 2.12–2.45 g/mL, exceptuando el valor más bajo correspondiente al Sendero el Caimán (SO5) que mantiene una porosidad baja gracias a no haber recibido ningún tipo de acción antropogénica, el resto de valores es de 2.36 ± 0.076 g/mL. El punto con menor porosidad (37.9%) se encuentra en la Estación de la UISEK (SO2), cuya continua actividad de autos y personas transitando por este punto es la principal causa de estos valores. El resto de valores varían entre 43.1% y 55.5%.

La Tabla 34 muestra los valores medios, desviación estándar y coeficiente de variación de las fracciones de arenas, limos y arcillas. La Figura 24 muestra la clasificación textural

y de color de las muestras de suelos estudiadas. A esta profundidad predominan los suelos de tipo Franco, que se caracterizan por ser uno de los tipos de suelo con mayor productividad agrícola, debido a su proporción de arena, limo y arcilla idónea para los cultivos (o al menos, para los más importantes), con buena capacidad de retención y filtración del agua, no se compacta, posee los nutrientes necesarios para los cultivos, no se forman fácilmente charcos de agua, encontrándose generalmente en los primeros 50 cm de suelo (Andrades et al., 2015; FAO, 2022; Jordán López, 2006; López, 2005).

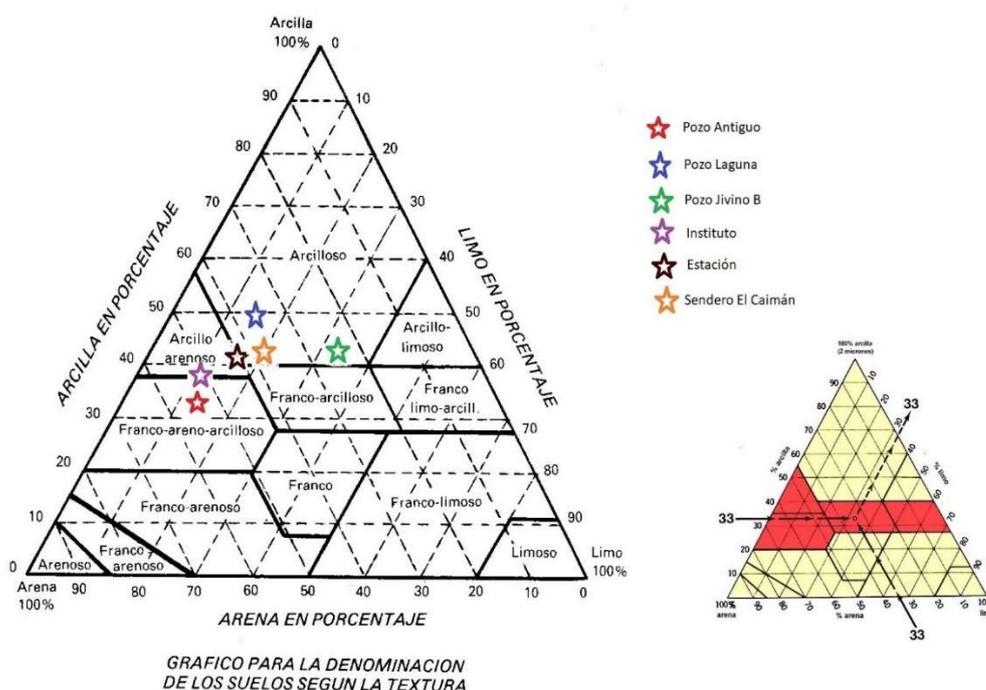


Fig. 24 Clasificación textural de los suelos analizados (20 cm de profundidad)

El color marrón oscuro de las muestras en la parte superficial de los puntos de muestreo se debe a un proceso de lutificación, mediante el cual el suelo toma un tinte amarillento por la presencia de goethita y limonita. El color pardo claro, podría deberse al proceso de brunificación, en donde el suelo se torna pardo por la formación de complejos arcilla-humus-óxido de hierro (Bravo et al., 2017; FAO, 2022; Recalde & Coral, 2018; Ríos & Encina, 2020).

Con los resultados experimentales de la caracterización fisicoquímica de suelos, se realizó un dendograma (Fig. 25) para establecer agrupaciones de datos físicos de los suelos de la RBL. De este análisis se han excluido la porosidad por ser un valor calculado

a partir de las densidades real y aparente, y el color por tratarse de un parámetro cualitativo. Se aplicó el Índice de Gower, con una correlación cofenética de 0.874.

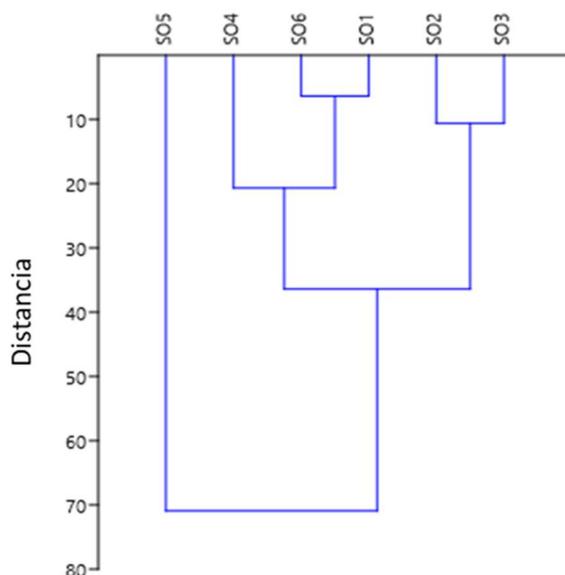


Fig. 25. Análisis clúster de los resultados de propiedades físico-químicas de los suelos de la RBL

Este diagrama (Fig. 25) establece a los puntos Instituto y Estación como similares, en ambos casos se trata de suelos intervenidos con mezcla de horizontes. Pozo Laguna y Pozo antiguo se correlacionan, y adicionalmente se encuentra Jivino B lo cual tiene su lógica al ser pozos petroleros y consecuentemente suelos intervenidos siendo SO6 y SO1 puntos con menor actividad en los últimos años que SO4. En lo que respecta al Sendero El Caimán (SO5), se aleja notablemente del comportamiento de los otros puntos de suelo, ya que se trata de una zona no intervenida, con bosque primario y secundario.

3.1.4. Elementos contaminantes: Concentraciones y distribución estacional en suelos

Las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos analizados en suelos superficiales durante las estaciones seca y lluviosa en cada punto de muestreo se recogen en forma de tabla (Tabla A2 del anexo) indicando los valores medios (mg/kg), la desviación estándar (mg/kg) y el coeficiente de variación. Así mismo, la Figura 26 recoge los mencionados valores.

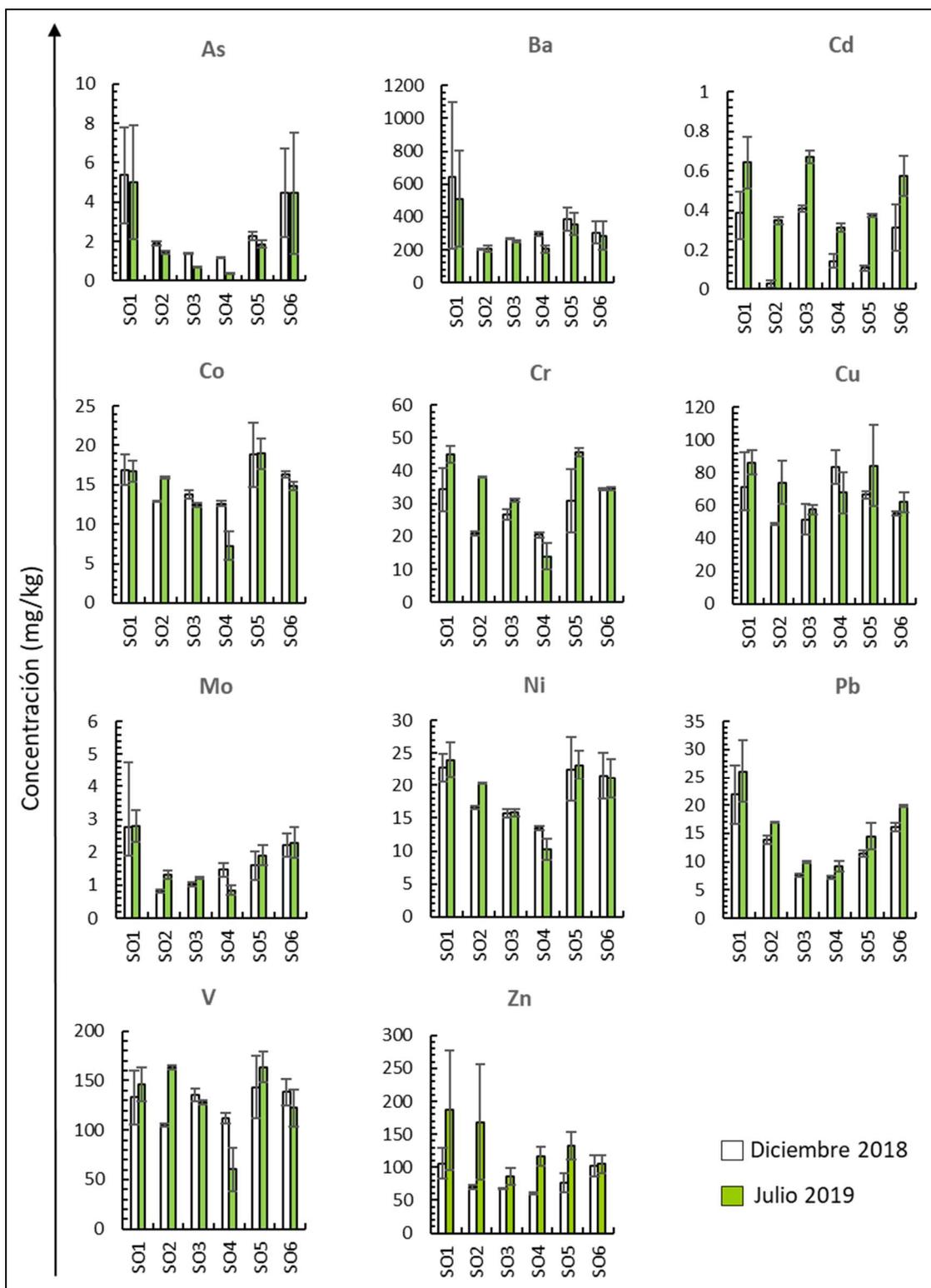


Fig. 26. Valores medios (mg/kg) y desviación estándar de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada punto de muestreo de suelos y periodo estacional.

En cuanto a la influencia de la variabilidad estacional sobre los niveles de elementos potencialmente tóxicos en suelos, no se presentan variaciones significativas ($\alpha = 0.05$) por el contenido de elementos estudiados en suelos entre las estaciones. Solo el As en SO3 es significativamente más alto en la estación lluviosa, en tanto que Cr en SO2 es significativamente más alto en la estación seca.

Al igual que para sedimentos, con los resultados obtenidos y los datos disponibles, no se observa ninguna razón antropogénica para el comportamiento de dichos elementos en estos puntos de muestreo. Sin embargo, la importancia ambiental de estos resultados requerirá una serie más larga de análisis estacionales para determinar las tendencias potenciales. Se han reportado previamente resultados similares con variabilidad no estacional o fluctuaciones irregulares entre la estación seca y húmeda dependiendo del elemento estudiado y la ubicación (Arisekar et al., 2022; Ibanga et al., 2019; Nargis et al., 2019; Satapathy et al., 2019). Por tanto, en la presente Tesis Doctoral se tendrán en cuenta las concentraciones medias de elementos de ambas estaciones.

3.1.5. Análisis conjunto de concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios en sedimentos y suelos

En la Tabla 35 se muestran los valores de concentración de los elementos mayoritarios y minoritarios estudiados en los sedimentos y suelos como valores medios (media $\pm \sigma$) y rango de valores, junto a los parámetros estadísticos, mediana \pm MAD, 1^{er} y 3^{er} cuartil y Coeficiente de Variación (CV). Autores como (Guo et al., 2012; Karim et al., 2015; Niu et al., 2019), sugieren usar el coeficiente de variación (CV) para estudiar la variabilidad en la distribución de los elementos. Consideran valores de CV bajos (<20%) y moderados ($20\% \leq CV \leq 50\%$) de los elementos dominados por fuentes naturales, mientras que los valores de CV de los elementos afectados por fuentes antropogénicas son altos ($CV > 50\%$) o excepcionalmente altos ($CV > 100\%$). La mayoría de los elementos estudiados en sedimentos muestran un grado moderado de variabilidad, con variabilidades bajas en el caso de Si, Al, Ni, V y Ca y altas en el caso de As, Cd y Zn.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 35. Resumen estadístico de las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios (mg/kg).

		Media ± σ	Mediana ± MAD ⁽¹⁾	Rango	1 st cuartil	3 rd cuartil	CV (%)	CV* ⁽²⁾ (%)
Sedimentos	Al	99600 ± 7020	99600 ± 67200	87100-112000	92700	106000	7.05	6.75
	Ca	31500 ± 6060	32700 ± 3930	23500-37500	26800	34703	19.2	12.0
	Fe	38800 ± 8730	40700 ± 5220	19200 - 53200	34200	43100	22.8	12.8
	K	11000 ± 3750	9050 ± 2240	6810 - 16400	7350	11300	34.2	27.8
	Mg	10800 ± 2940	11900 ± 3140	6930 - 15100	7450	12100	27.3	26.4
	Mn	532 ± 260	452 ± 106	247 - 1650	415	601	48.8	23.6
	Na	19200 ± 5340	20300 ± 1930	10800 - 27500	12800	20800	27.8	9.49
	P	1200 ± 254	1170 ± 199	771 - 1625	978	1403	21.2	17.0
	Si	248000±16600	249000 ±14300	226000 - 263000	235000	256000	6.72	5.73
	Ti	5020 ± 1300	4620 ± 1260	3350 - 6970	3700	5350	26.0	27.4
	As	4.41 ± 2.47	3.61 ± 1.09	1.32- 8.83	2.62	4.76	56.0	31.1
	Ba	337 ± 103	325 ± 45.3	143 - 583	283	347	30.6	13.9
	Cd	0.391 ± 0.228	0.386 ± 0.138	0 - 0.891	0.209	0.475	58.2	35.7
	Co	19.0 ± 4.12	19.7 ± 1.46	9.23 - 29.1	17.7	20.6	21.6	7.42
	Cr	36.0 ± 8.77	36.9 ± 7.64	17.0 - 48.6	29.1	44.4	24.3	20.7
	Cu	88.0 ± 19.1	88.1 ± 15.7	54.6 - 123	72.5	104	21.7	17.8
	Mo	2.72 ± 0.899	2.36 ± 0.272	1.53 - 4.89	2.12	2.89	33.1	11.5
	Ni	21.6 ± 3.74	22.1 ± 2.25	13.1 - 27.0	18.9	24.1	17.3	10.2
	Pb	15.1 ± 5.59	13.7 ± 3.44	5.98 - 27.7	11.0	17.7	37.0	25.1
V	136 ± 24.5	137 ± 10.5	77.8 - 187	122	147	18.0	7.71	
Zn	132 ± 82.5	96.3 ± 22.3	58.5 - 376	77.3	145	62.5	23.1	
Suelos	Al	94000 ± 5550	93100 ± 1820	84200 - 106000	91400	96600	5.90	1.96
	Ca	33600 ± 5300	33800 ± 3290	26200 - 41200	28100	36100	15.8	9.74
	Fe	28100 ± 6250	27700 ± 3770	10500 - 40100	24700	32600	22.3	13.6
	K	9330 ± 2050	8720 ± 457	7470 - 13400	7930	9130	22.2	5.24
	Mg	14700 ± 3280	14600 ± 2770	10600 - 19300	11200	16100	22.3	19.0
	Mn	516 ± 140	490 ± 119	341 - 780	404	658	27.1	24.3
	Na	20000 ± 1960	20700 ± 890	1990 - 21700	18500	21300	9.82	4.30
	P	1350 ± 213	1260 ± 83.9	1020 - 1820	1200	1510	15.8	6.66
	Si	246000±18100	241000 ±67300	230000 - 280000	232000	247000	7.37	2.79
	Ti	5910 ± 687	6040 ± 552	5000 - 6640	5090	6340	11.6	9.13
	As	2.75 ± 2.47	1.89 ± 1.60	0.328 - 7.89	1.28	2.72	89.8	34.1
	Ba	352 ± 249	260 ± 52.2	182 - 1100	214	345	70.7	20.1
	Cd	0.360 ± 0.203	0.366 ± 0.122	0.00853 - 0.774	0.184	0.458	56.3	33.3
	Co	14.9 ± 3.51	15.1 ± 2.00	5.52 - 22.9	12.9	16.8	23.5	13.3
	Cr	31.6 ± 9.79	32.7 ± 7.68	10.1 - 47.7	21.5	38.6	31.0	23.5
	Cu	67.6 ± 16.5	62.3 ± 7.53	42.6 - 109	55.7	76.0	24.5	12.1
	Mo	1.77 ± 0.901	1.64 ± 0.508	0.707 - 4.77	1.13	1.96	50.8	31.0
	Ni	19.2 ± 4.85	19.1 ± 3.32	8.67 - 27.4	15.8	22.7	25.2	17.3
	Pb	15.1 ± 6.50	15.1 ± 4.80	6.96 - 31.6	9.92	17.2	42.9	31.9
V	130 ± 31.8	129 ± 22.8	38.0 - 180	106	155	24.5	17.7	
Zn	106 ± 53.4	90.8 ± 22.8	58.6 - 277	71.0	120	50.2	25.1	

(1) MAD = Mediana(|x_i - mediana (x_i)|). Donde x_i es la concentración del contaminante i

(2) CV*(%) = $\frac{MAD}{Mediana} \cdot 100$

En el presente trabajo solo se analizó la fracción con un tamaño de partícula menor a 63 μm. Esta fracción es la más común de las utilizadas en el análisis de metales en sedimentos, y su uso constituye un método de estandarización, que es especialmente

útil si se desea realizar comparaciones. El valor medio de la concentración de Al obtenido durante las dos campañas de muestreo para la fracción analizada, (100% fracción fina), en cada estación de muestreo es el que se ha utilizado como elemento de normalización. Esta estrategia es similar a algunas de las medidas de normalización reportadas en el trabajo de Birch & Lee, 2020. El contenido de Al no se ha analizado a un porcentaje diferente de fracción fina, por lo que debe utilizarse con precaución como elemento normalizador. Sin embargo, la relativa similitud en la distribución regional de la formación geológica ha sido previamente demostrada, con el mismo tipo de suelo con lutitas y areniscas que las formaciones geológicas presentes en la superficie alrededor de la laguna de (Gobierno Autónomo Descentralizado Rural de Limoncocha, 2015). Para próximos estudios se propone el análisis del contenido de Al en diferentes porcentajes de fracción fina para obtener valores normalizados más exactos para cada sitio de muestreo o incluso proporcionar un valor de Al común para el área de estudio.

Las concentraciones de la mayoría de los elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos de la laguna Limoncocha y sus afluentes son del mismo orden que otras áreas protegidas de humedales y lagunas en todo el mundo (Tabla A3 del anexo). Los rangos de concentración de los elementos estudiados difieren en casi un orden de magnitud en cada una de las áreas protegidas que se muestran en la Tabla A3 del anexo. Los valores de concentración de Cu y Zn obtenidos en la laguna de Limoncocha son en su mayoría superiores a los observados en otras áreas protegidas, probablemente debido a las actividades antropogénicas en algunas áreas de la laguna. Se presta especial atención a Ba y V que muestran concentraciones que son un orden de magnitud más altas que los valores raramente reportados en áreas protegidas (Castro et al., 2013; Sojka et al., 2021). Entre otros metales, el Vanadio ha sido referenciado como un indicador de la contaminación por derrames de petróleo (Ogunlaja et al., 2019; Pratte et al., 2019; Sadeghi et al., 2019). Las altas concentraciones de Ba se han correlacionado con la ubicación de los pozos de petróleo y probablemente estén relacionadas con el uso de barita ($BaSO_4$) en los lodos de perforación (Sharma et al., 1999; Yang et al., 2015). Las concentraciones relativamente altas obtenidas para estos metales en los sedimentos pueden estar relacionadas con las actividades de perforación y extracción de pozos petroleros en la Reserva Biológica Limoncocha, considerando la característica del petróleo ecuatoriano de ser rico en Vanadio (Arroyo, 2014).

En el caso de suelos, al igual que con los sedimentos, también la mayoría de los elementos estudiados muestran un grado moderado de variabilidad, siendo baja en el caso de Al, Si, Na, P y Ti, pero alta en el caso de As, Ba, Cd, Mo y Zn.

3.2. ANÁLISIS DE FONDO GEOQUÍMICOS GLOBALES PARA SEDIMENTOS Y SUELOS

La evaluación de la contaminación de sedimentos y suelos de la Reserva Biología de Limoncocha mediante la aplicación de índices de contaminación implica la determinación de valores de referencia (valores de fondo o línea base) de los contaminantes estudiados. Debido a la falta de valores de fondo regionales para elementos potencialmente tóxicos en la zona estudiada, una opción es la utilización de fondos geoquímicos globales.

Como se ha presentado en la sección de Introducción, los métodos de fondo geoquímicos globales, como los valores de distribución de los elementos en algunas unidades principales de la corteza terrestre obtenidos por Turekian & Wedepohl, 1961 o cualquiera de los promedios de la corteza superior (Hans Wedepohl, 1995; Rudnick & Gao, 2003, 2014), son parte de los métodos geoquímicos directos. Estos valores representan concentraciones de referencia hipotéticas independientemente de la variabilidad natural. Estos métodos de fondo geoquímicos globales puede clasificarse en aquellos que consideran como fondo geoquímico la composición de la corteza continental superior, los que consideran la composición de la corteza promedio, los que consideran la composición media de rocas sedimentarias y en aquellos que determinan la composición media de los suelos. A continuación, se realizará un análisis de los diferentes fondos geoquímicos globales encontrados en la bibliografía, con la finalidad de conocer aquellos más comunes para sedimentos y suelos y seleccionar un fondo geoquímico global para la determinación de índices de contaminación en este trabajo.

3.2.1. Fondos geoquímicos globales fundamentados en la composición de la corteza continental superior

Existen varios modelos para determinar la composición promedio de la corteza superior continental. En cada modelo, los datos de los elementos principales se derivan de los promedios de la composición de las exposiciones superficiales.

Las primeras estimaciones provienen de estudios realizados con muestras recolectadas en ciertas regiones del mundo, como estimaciones de la composición promedio del escudo precámbrico canadiense (Rudnick & Gao, 2014; Shaw et al., 1976), los estudios de Ronov et al., 1991 para la determinación del promedio de los componentes principales de la corteza superior en base al muestreo extenso de rocas de los escudos bálticos y ucranianos y el subsuelo de la plataforma rusa (Rudnick & Gao, 2014). S. Gao et al., 1998 estimaron la composición de la corteza superior a partir de 1,100 muestras de rocas individuales recolectadas en el este de China.

Sin embargo, Wedepohl, 1995 y Taylor & McLennan, 1995 fueron pioneros en determinar la composición de la corteza superior continental a partir de campañas de muestreo de superficie a gran escala, basadas en estudios de los escudos canadiense, báltico y ucraniano. Son estos estudios los que forman la base sobre la cual se construyen muchas de las estimaciones más recientes de la composición de la corteza superior. Posteriormente, Condie, 1993, obtuvo una composición de la corteza superior basada en más de 3,000 análisis de los tipos de roca de la corteza superior ponderados de acuerdo con sus distribuciones en mapas geológicos y secciones estratigráficas, que cubren principalmente regiones de América del Norte, Europa y Australia.

Rudnick & Gao, 2003, 2014 proponen una estimación de la composición química de la corteza continental superior. En general, los valores de los elementos principales representan promedios de los diferentes estudios de exposición superficial. La abundancia de oligoelementos se deriva de diferentes métodos, promediando los compuestos de la superficie además de las estimaciones derivadas de sedimentos o loess (depósitos sedimentarios limosos de origen eólico).

La Tabla 36 muestra la composición de la corteza superior continental indicada por diferentes autores. Para apreciar mejor las diferencias entre los diferentes modelos, en la Figura 27 se representa las concentraciones normalizadas, de modo que el valor cero

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

representa el valor promedio y los puntos representan el porcentaje de diferencia respecto al valor promedio. En general, los valores de los elementos principales son similares y presentan diferencias de menos del 20 %, excepto para P. Sin embargo, algunos de los elementos traza, difieren considerablemente, como As, Co, Cr, Cu, Ni y V, donde las diferencias son superiores al 20%. Esto puede deberse a las diferentes composiciones de las rocas en las diversas áreas estudiadas, lo que es más evidente en las concentraciones más bajas de los oligoelementos.

Tabla 36. La composición de la corteza superior continental. (a) Shaw et al., 1976; (b) Eade and Fahrig, 1997 (ver Rudnick and Gao, 2003) (c) Ronov y Yaroshevsky, 1976 (ver Rudnick and Gao, 2003, 2014); (d) Gao et al., 1998; (e) Taylor and McLennan, 1995; (f) Wedepohl, 1995; (g) Condie, 1993 (h) Rudnick and Gao, 2003, 2014; (i) Li and Schoonmaker 2003.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
Si	312000	--	30300	318000	308000	304000	313000	311000	300000
P	655	--	699	699	700	665	524	655	860
Ca	30200	--	27900	24600	30000	29500	26000	25700	31500
Mg	13900	--	18100	15800	13300	13500	14800	15000	16400
Na	26400	--	20800	21200	28900	25700	26300	24300	25400
K	26500	--	25000	22200	28000	28700	22900	23200	25600
Al	79700	--	839	75000	80400	77400	80200	81500	78300
Fe	28600	--	410001	37300	35000	31000	33300	35200	41700
Mn	542	--	774	774	600	527	--	774	770
Ti	3240	--	3300	4020	3000	3120	3360	3840	3300
As	--	--	--	4.40	1.50	2.00	--	4.80	1.60
Ba	1070	730	--	678	550	668	633	624	570
Cd	0.0750	--	--	0.0790	0.0980	0.102	--	0.0900	0.100
Co	12.0	--	--	17.0	20.0	11.6	18.0	17.3	17.0
Cr	35.0	76.0	--	80.0	35.0	35.0	112	92.0	69.0
Cu	14.0	26.0	--	32.0	25.0	14.3	--	28.0	39.0
Mo	--	--	--	0.780	1.50	1.40	--	1.10	1.60
Ni	19.0	19.0	--	38.0	20.0	18.6	60.0	47.0	55.0
Pb	17.0	18.0	--	18.0	20.0	17.0	17.0	17.0	17.0
V	53.0	59.0	--	98.0	60	53.0	86.0	97.0	140
Zn	53.0	60.0	--	70.0	71.0	52.0	--	67.0	67.0

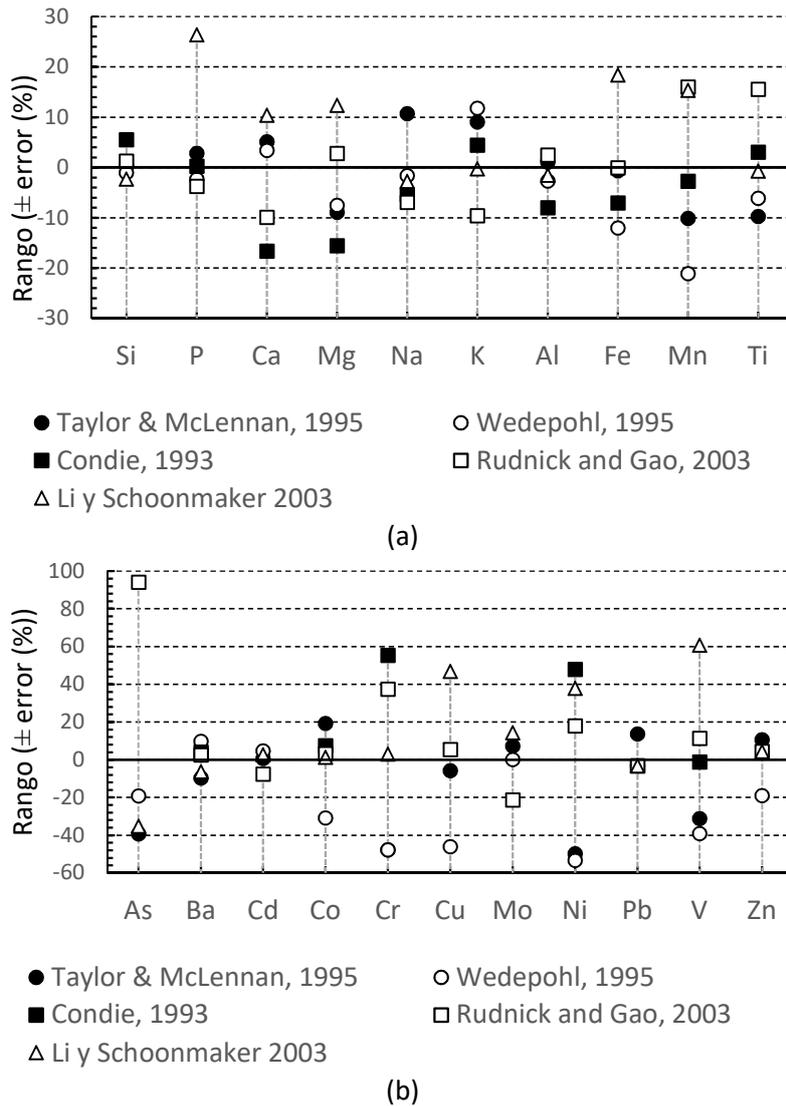


Fig. 27. Representación de los rangos de error (%) respecto a valor promedio de los valores normalizados de la corteza superior continental en diferentes modelos. (a) elementos mayoritarios; (b) minoritarios.

3.2.2. Fondos geoquímicos globales fundamentados en la composición de la corteza continental promedio

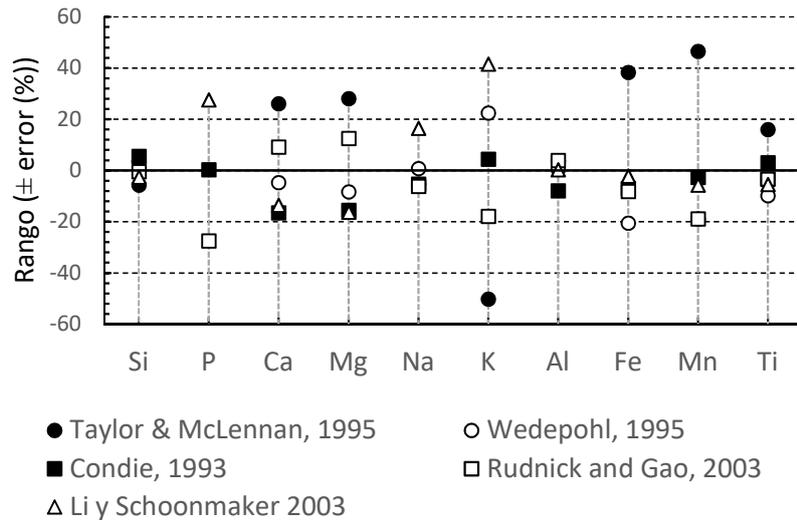
La composición de la corteza continental promedio se basa en diferentes modelos que promedian la composición de la corteza, en función de la contribución de sus capas y su composición promedio. La Tabla 37 muestra las estimaciones de la composición de la corteza promedio derivada de diferentes investigaciones. Obsérvese que hay autores que realizan ambas estimaciones, la composición de la corteza terrestre superficial y promedio. Al igual que con la composición de la corteza superior continental, en la

Figura 28 se representa las concentraciones normalizadas, de modo que el valor cero representa el valor promedio y los puntos representan el porcentaje de diferencia. Se puede ver que los valores dados para cada elemento difieren más que los indicados para la corteza superior continental. Esto puede deberse a la incertidumbre agregada por los diferentes modelos utilizados para la contribución de las diferentes capas en los valores de la corteza continental promedio. Este efecto no existe en los datos de la corteza superior continental. Por otro lado, parece más lógico utilizar la composición de la corteza superior continental como valores de fondo en comparación con la composición de la corteza continental promedio, ya que es la que sufre los efectos externos de la contaminación.

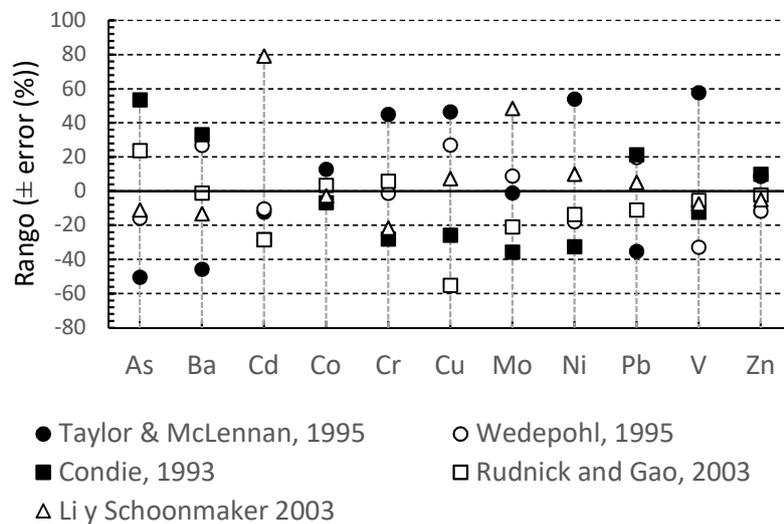
Tabla 37. Composición de la corteza continental promedio.
(a) Taylor & McLennan, 1995; (b) Wedepohl, 1995; (c) S. Gao et al., 1998; (d) Rudnick and Gao, 2003, 2014; (e) Hedrick, 1995

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Si	268000	294000	300000	283000	277000
P	--	--	786	568	1000
Ca	52900	40000	35000	45800	36300
Mg	32000	22900	21100	28100	20900
Na	23000	24500	23000	22800	28300
K	9100	22400	19100	15000	25900
Al	84100	81500	74600	84200	81300
Fe	70700	40600	47500	46900	50000
Mn	1400	774	929	774	900
Ti	5400	4200	4800	4500	4400
As	1.00	1.70	3.10	2.50	1.80
Ba	250	584	614	456	400
Cd	0.098	0.100	0.0800	0.0800	0.200
Co	29.0	24.0	24.0	26.6	25.0
Cr	185	126	92.0	135	100
Cu	75.0	65.0	38.0	23.0	55.0
Mo	1.00	1.10	0.650	0.800	1.50
Ni	105	56.0	46.0	59.0	75.0
Pb	8.00	14.8	15.0	11.0	13.0
V	230	98.0	128	138	135
Zn	80.0	65.0	81.0	72.0	70.0

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION



(a)



(b)

Fig. 28. Representación de los rangos de error (%) respecto a valor promedio de los valores normalizados de la corteza continental promedio en diferentes modelos. (a) elementos mayoritarios; (b) minoritarios.

3.2.3. Fondos geoquímicos globales fundamentados en la composición media de rocas sedimentarias y composición media de los suelos

La Tabla 38, muestra diferentes aproximaciones para la composición promedio de rocas sedimentarias (Salomons and Förstner, 1984). La primera columna muestra la composición promedio de rocas sedimentarias propuesta por Bowen, 1979, calculada como 74% de lutita + 15% de piedra caliza + 11% de arenisca. En la segunda columna, se muestra la composición de los sedimentos arcillosos de aguas poco profundas (datos

obtenidos principalmente del Manual de Geoquímica Wedepohl, 1969, 1972, 1974, 1978). Finalmente, los valores de distribución de los elementos en lutitas de la corteza terrestre obtenidos por (Turekian & Wedepohl, 1961) se muestran en la tercera columna.

La Figura 29 muestra las concentraciones normalizadas, de modo que el valor cero representa el valor promedio y los puntos representan el porcentaje de diferencia. En la Figura 29 (a) se representan los elementos principales. Se observan altas diferencias (más del 20%) en los valores de Mg, Na y Fe. Mientras que en la Figura 29 (b) se observan diferencias importantes (más del 20%) en As, Cd, Cu, Mo y Ni.

Tabla 38. Composición promedio de rocas sedimentarias: (a) Bowen, 1979; (b) Wedepohl, 1969, 1978 (Salomons and Förstner, 1984) y (c) Turekian and Wedepohl, 1961 y (d) composición promedio de suelos propuesta por Kabata-Pendias, 2011.

	(a)	(b)	(c)	(d)
	Mean sediment	Shallow Water sediment	Average Shale	World-soil average
Si	245000	250000	273000	--
P	670	550	700	--
Ca	266000	29000	22100	--
Mg	14000	21000	15000	--
Na	6000	4000	9600	--
K	20000	25000	26600	--
Al	72000	84000	80000	--
Fe	41000	65000	47200	--
Mn	770	850	850	488
Ti	4000	5000	4600	7040
As	7.70	5.00	13.0	6.83
Ba	460	--	580	460
Cd	0.170	--	0.300	0.410
Co	14.0	13.0	19.0	11.3
Cr	72	60	90.0	59.5
Cu	33.0	56.0	45.0	38.9
Mo	2.00	1.00	2.60	1.10
Ni	52.0	35.0	68.0	29.0
Pb	19.0	22.0	20.0	27.0
V	105	145	130	129
Zn	95.0	92.0	95.0	70.0

3.2.4. Selección de fondo geoquímico global

En este estudio se ha seleccionado los valores propuestos de la composición promedio de la corteza continental superior propuesta por Rudnick & Gao, 2014, como fondo geoquímico global. Por lo tanto, será estos valores los considerados en el estudio de índices de contaminación de sedimentos y suelos. La elección de estos valores como fondo geoquímico globales se fundamenta en que:

1. la composición promedio de la corteza continental superior constituye un fondo geoquímico de global que representa el contenido litogénico de elementos potencialmente tóxicos que no están bajo la influencia de los procesos pedogénicos (Kowalska et al., 2018).
2. La corteza superior es la región más accesible de la tierra sólida y su composición promedio agrega una menor incertidumbre que los valores promedios de la corteza continental que consideran las capas interiores de la corteza terrestre.
3. Los estudios de Rudnick & Gao, 2014 han permitido estimar la composición de la corteza continental superior a partir de promedios ponderados de muestras de superficie utilizando un gran número de datos de diferentes fuentes, mientras que los demás estudios utilizan datos de solo una zona de la Tierra. Son, por tanto, resultados más globales.

Por otro lado, los sedimentos están formados preferiblemente por rocas sedimentarias y la composición promedio propuesta por Turekian & Wedepohl, 1961 supone una buena aproximación de fondo geoquímico global para sedimentos. Además, los valores propuestos por Taylor & McLennan, 1995 han sido ampliamente utilizados. Por ello, se comparará los valores propuestos por estos autores con los utilizados en este trabajo.

Por otra parte, la composición promedio del suelo propuesta por Kabata-Pendias, 2011, implica el uso de datos promedio de suelo que incluyen los valores de suelo para uso agrícola que pueden presentar ciertas alteraciones debido al uso de pesticidas y fertilizantes; por esta razón, no parece una referencia adecuada para una zona protegida como es la RBL. Sin embargo, los valores propuestos por Taylor & McLennan, 1995, Wedepohl, 1995 y S. Gao et al., 1998, han sido ampliamente utilizados como fondos geoquímicos globales para suelos. Por ello se utilizarán, junto con los valores propuestos por la Legislación del Ecuador para suelos con objeto de compararlos.

3.3. LÍNEA BASE GEOQUÍMICA PARA SEDIMENTOS Y SUELOS: DETERMINACION MEDIANTE METODOS ESTADISTICOS Y COMPARACION CON VALORES DE FONDO GLOBALES

En el presente estudio se obtiene una línea de base estadística local mediante el análisis de muestras de sedimentos y suelos. Se describirá primeramente los resultados obtenidos para los sedimentos y posteriormente para suelos. Además de determinar las líneas base de sedimentos y suelo, éstas serán comparadas con valores de fondo geoquímicos globales.

3.3.1. Determinación de la línea base local para sedimentos mediante métodos estadísticos y comparación con valores de fondo geoquímico globales.

3.3.1.1. Determinación de la línea base local

El establecimiento de los valores de línea base local para los sedimentos de la laguna de Limoncocha implicó la utilización de diferentes métodos estadísticos. Se probaron los métodos TIF, Mediana + 2MAD y Q98 sugeridos por Reimann et al., 2017. Estos métodos sobrestiman los valores de línea base para varios de los posibles contaminantes estudiados (Tabla 39 y Fig. 30). Utilizando el método Q98, los valores basales se acercan al valor máximo experimental obtenido; el CV entre los valores Q98 y los máximos oscila entre el 1.6 y el 0.13%. Esto impide utilizar con garantías estos métodos en el presente trabajo. En la Tabla 39 se muestra los valores obtenidos con estos tres métodos junto con los valores estimados mediante los diferentes métodos considerados, los valores de los percentiles 90 y 95 y los valores máximos experimentales. En la Figura 30 se representan los valores de la línea de base calculados con diferentes métodos. La línea roja corresponde al valor de máxima de concentración medido experimentalmente y la línea discontinua al valor del percentil 98. Las columnas rojas corresponden a los valores de la línea base que están por encima del valor más alto experimental y las columnas amarillas corresponden a los valores de la línea base por encima del percentil 98. En la Figura 31 se muestra la representación gráfica de la frecuencia y la frecuencia acumulada de los resultados experimentales en función de las concentraciones de los

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

elementos potencialmente tóxicos. También se representan con círculos de colores los valores de línea obtenidos a partir de los cuatro métodos propuestos: Técnica iterativa 2σ , Técnica 4σ -outlier, Curvas de frecuencia acumulada relativa, Método de normalización. Puede observarse que los valores obtenidos de línea base con estos cuatro métodos están dentro del rango lineal de la curva de frecuencia acumulada relativa (círculos blancos) para cada elemento estudiado.

Tabla 39. Valores de línea base determinados con diferentes métodos. Valores de los percentiles 90, 95 y 98. Valores máximos de concentración de los elementos medidos experimentalmente

	lt. 2 σ - tech.	4 σ -out.- tech	RCFm R ² >0.99	Normal. M.	RCFup	MED+ 2MAD	TIF	MED+ 2MAD*	Q90	Q95	Q98	Max value
As	4.41	4.53	3.46	3.21	4.78	6.57	15.37	8.76	8.35	8.54	8.70	8.83
Ba	328	281	319	314	444	439	692	507	466	490	533	583
Cd	0.338	0.368	0.373	0.349	0.515	0.873	0.935	1.28	0.667	0.822	0.871	0.891
Co	19.8	18.0	19.5	19.8	21.8	22.6	22.8	24.5	22.1	24.7	27.3	29.1
Cr	36.7	37.1	35.5	36.5	42.3	54.9	66.5	66.5	46.3	46.9	47.9	48.6
Cu	88.0	81.8	87.8	87.7	99.0	125	151	149	109	116	120	123
Mo	2.24	2.71	2.40	2.72	2.94	3.00	4.57	3.36	4.27	4.50	4.74	4.89
Ni	22.8	23.3	21.9	21.6	24.5	27.1	30.9	29.9	25.9	26.4	26.8	27.0
Pb	13.8	16.4	13.9	15.1	18.7	22.4	36.6	28.4	23.0	25.1	26.4	27.7
V	136	135	135	138	147	159	177	170	167	174	181	187
Zn	98.4	104	110	104	152	161	368	206	256	317	345	376

lt. 2 σ -tech.: Técnica iteactiva-2 σ

4 σ -out.-tech: Técnica 4 σ -outlier

RCFm: Método de frecuencias relativas acumuladas (valor medio) con $p < 0.05$ and $R^2 > 0.99$ como condición de distribución de linealidad.

Normal. M.: Método de normalización.

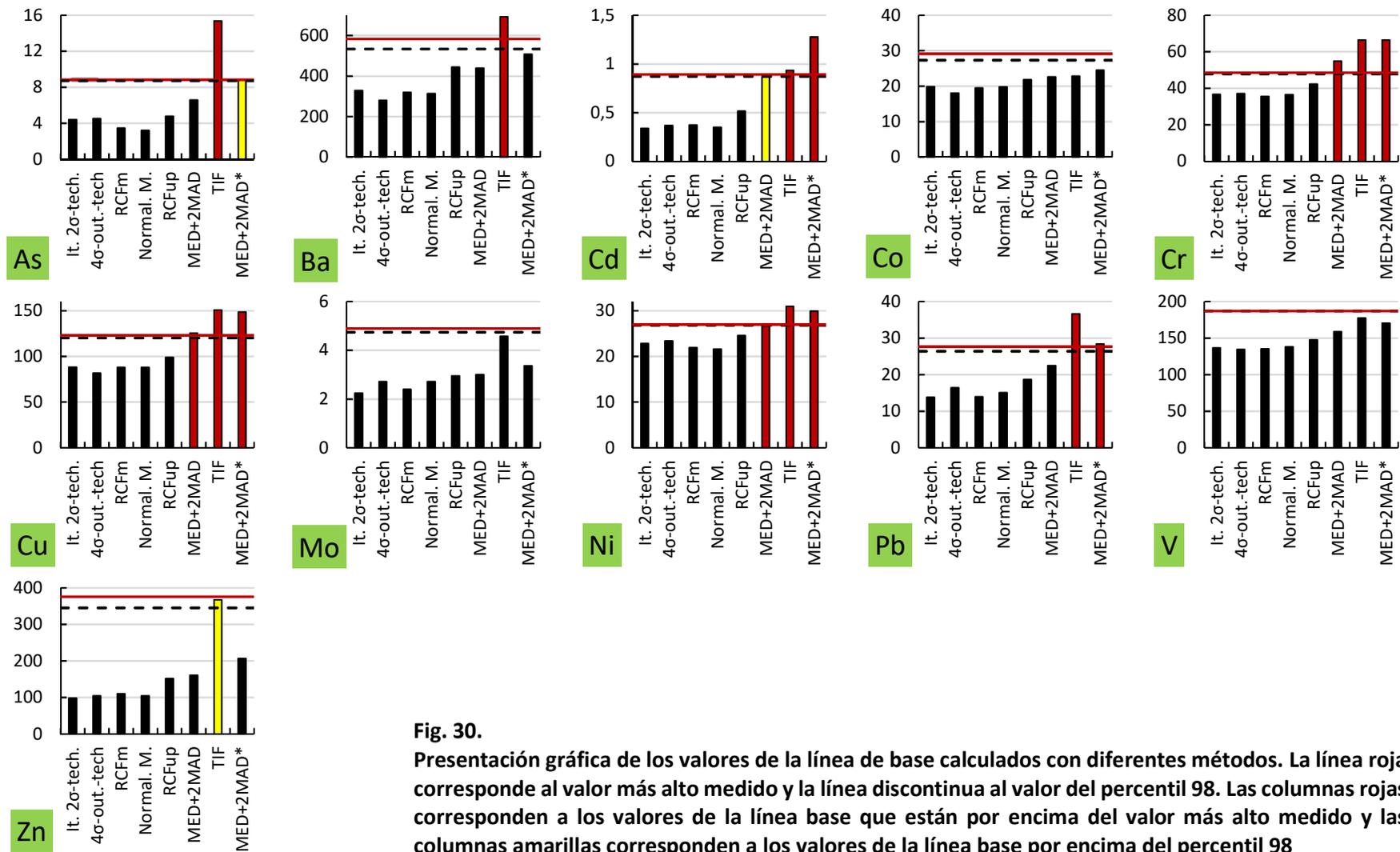
RCFup: Método de frecuencias relativas acumuladas (límite superior)

MED+2MAD es $10^{(\text{MED}+2 \text{MAD})}$ donde $\text{MAD} = \text{Median}(|x_i - \text{median}(x_i)|)$ cuando $x_i = \log(\text{valor})$ y MED es la mediana de x_i .

TIF = $Q3 + 1.5 \text{IQR}$ donde Q3 es el 3^{er} cuartil (equivalente al percentil 75) y $\text{IQR} = Q3 - Q1$ donde Q1 es el 1^{er} cuartil (equivalente al percentil 25).

MED + 2MAD* is $10^{(\text{MED}+2 \text{MAD}^*)}$ donde $\text{MAD}^* = 1.48 \text{Median}(|x_i - \text{median}(x_i)|)$ cuando $x_i = \log(\text{valor})$ y MED es la mediana de x_i .

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION



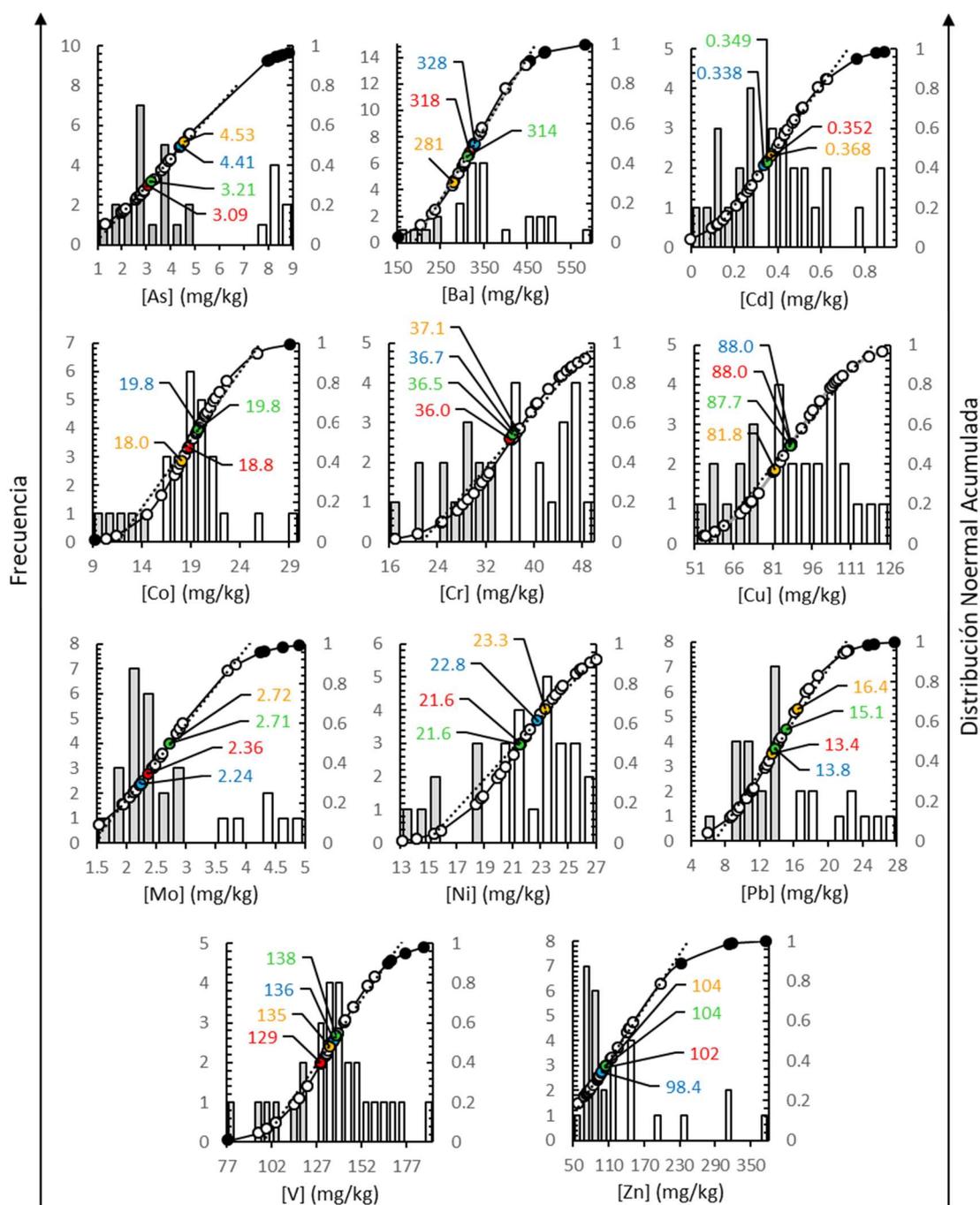


Fig. 31: Frecuencia (en barras) y frecuencia acumulada (círculos, ●) frente a la concentración de los elementos potencialmente tóxicos en sedimentos. El círculo blanco (O) indica el intervalo lineal de la curva de frecuencia acumulada. Los círculos de colores indican los valores de la línea base obtenida por los diferentes métodos estadísticos: ● método de frecuencia acumulada relativa, ● Técnica iterativa- 2σ , ● Técnica 4σ -outlier, ● Método de normalización.

La determinación gráfica de los valores de línea base por diferentes métodos se muestran en las Figuras 32-34. La Figura 32 ilustra la concentración (elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni y V con un test de Kolmogorov-Smirnov positivo) o el logaritmo de la concentración (As, Ba, Mo, Pb y Zn) frente a la curva de frecuencia acumulada relativa. En el presente trabajo, el conjunto de concentraciones de As, Ba, Mo, Pb y Zn muestra una distribución de datos ligeramente sesgada hacia la derecha como se muestra en la Figura A1 del Anexo, que es mucho más ligera que la mostrada en Reimann & Garrett, 2005. La Figura 33 representa las frecuencias por clases y la frecuencia acumulada frente a las clases de concentración utilizando la técnica iterativa de 4σ -outlier. El valor de línea base se determina a partir de las barras grises, que corresponden a los subgrupos inferiores, como la media $\pm 2\sigma$ de este subgrupo. La flecha naranja indica la clase de concentración de la línea base calculada con este método. La Figura 34 muestra las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos frente al Al, una vez eliminados los valores atípicos. Los círculos verdes representan los valores de referencia obtenidos con este método, calculados como el valor medio del subgrupo de concentraciones representado en los gráficos (concentraciones de elementos potencialmente tóxicos una vez eliminados los valores atípicos).

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

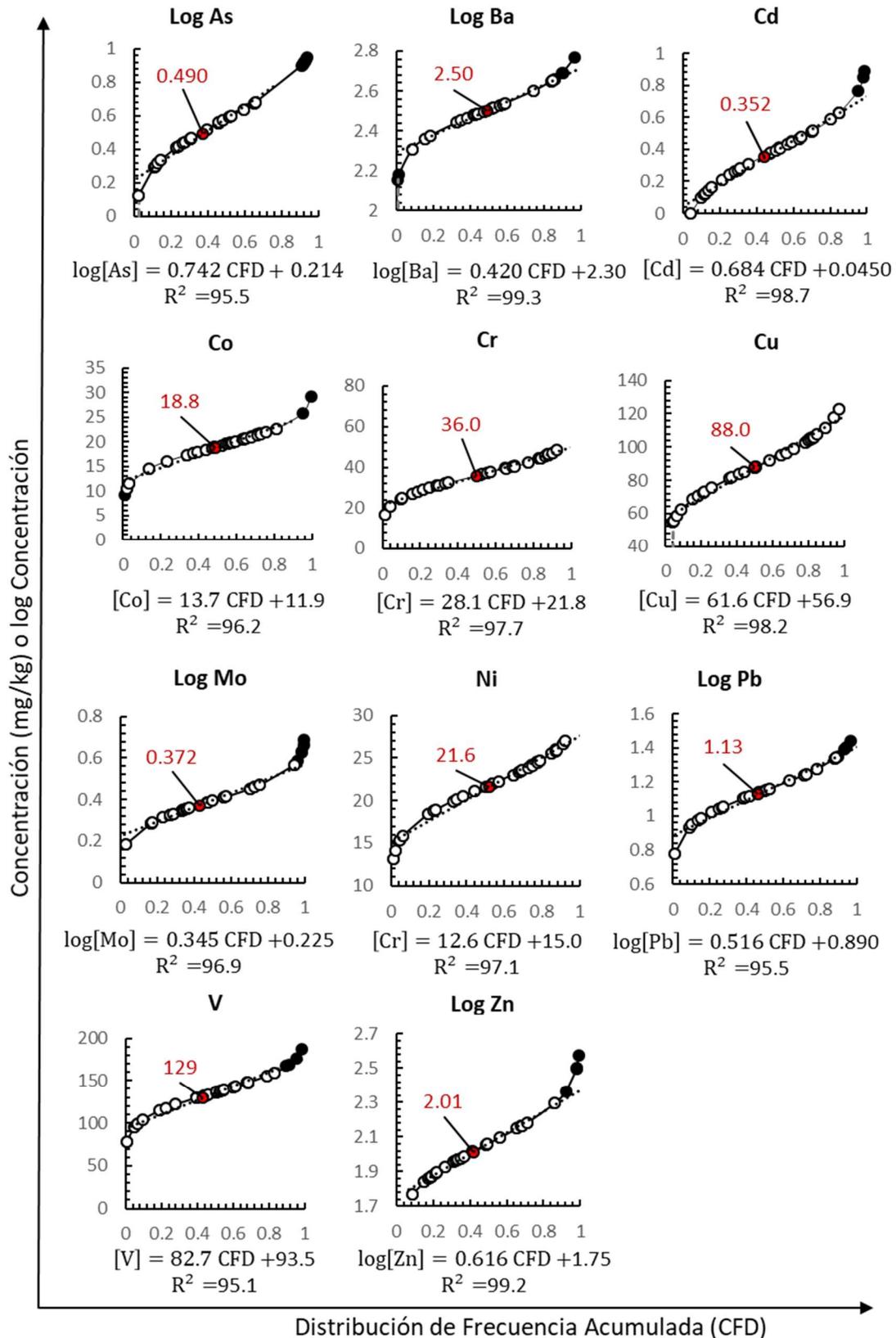


Fig. 32. Concentración (mg/kg) frente a las curvas de frecuencia acumulada relativa para los elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos de la laguna de Limoncocha y afluentes. El punto rojo representa el valor de línea base obtenido como la media de los valores lineales (puntos blancos).

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

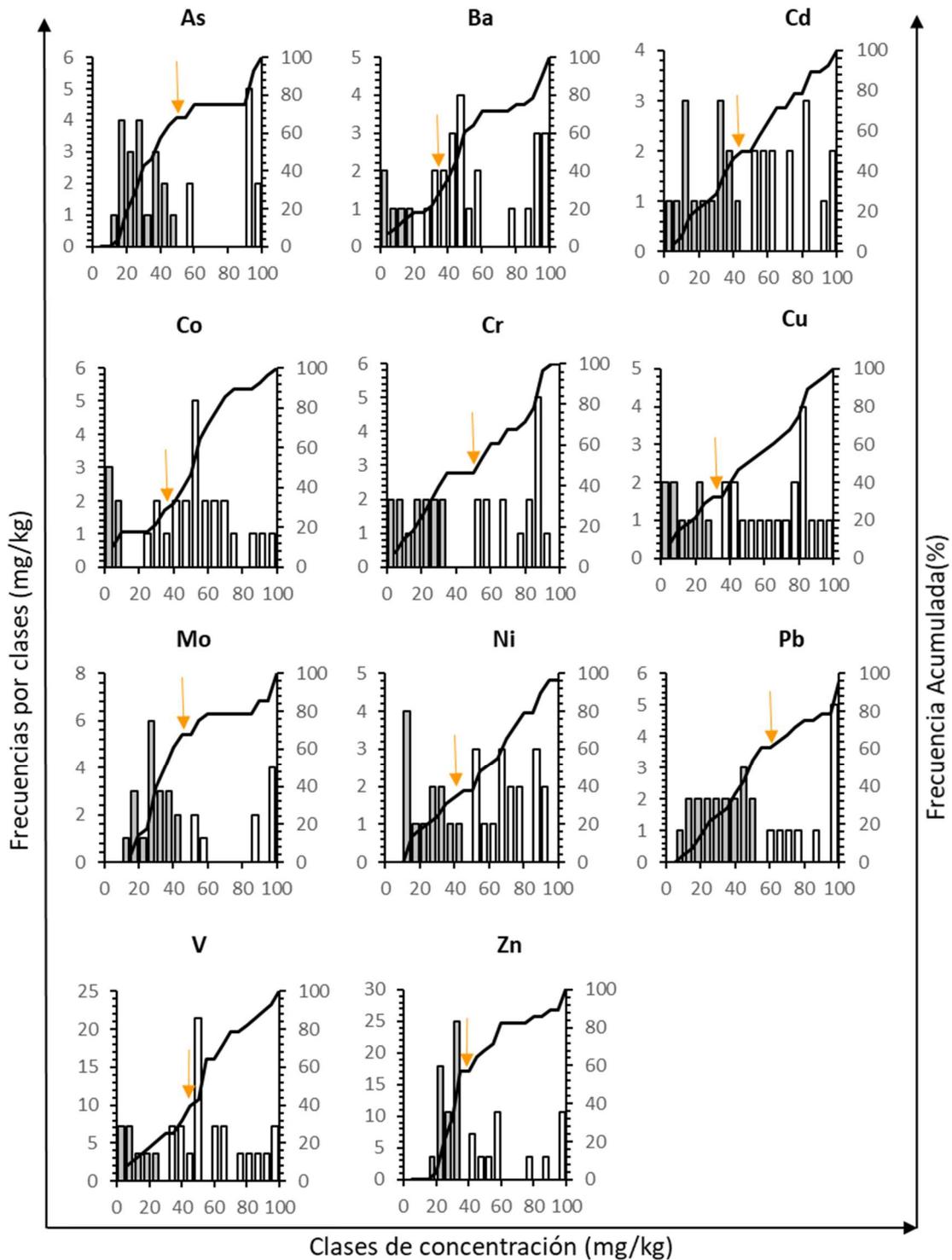


Fig. 33. Concentración (mg/kg) frente a las frecuencias por clases (eje izquierdo) y la frecuencia acumulada (eje derecho) de los elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos de la laguna de Limoncocha y afluentes. La flecha naranja indica la clase de concentración de la línea base calculada con este método.

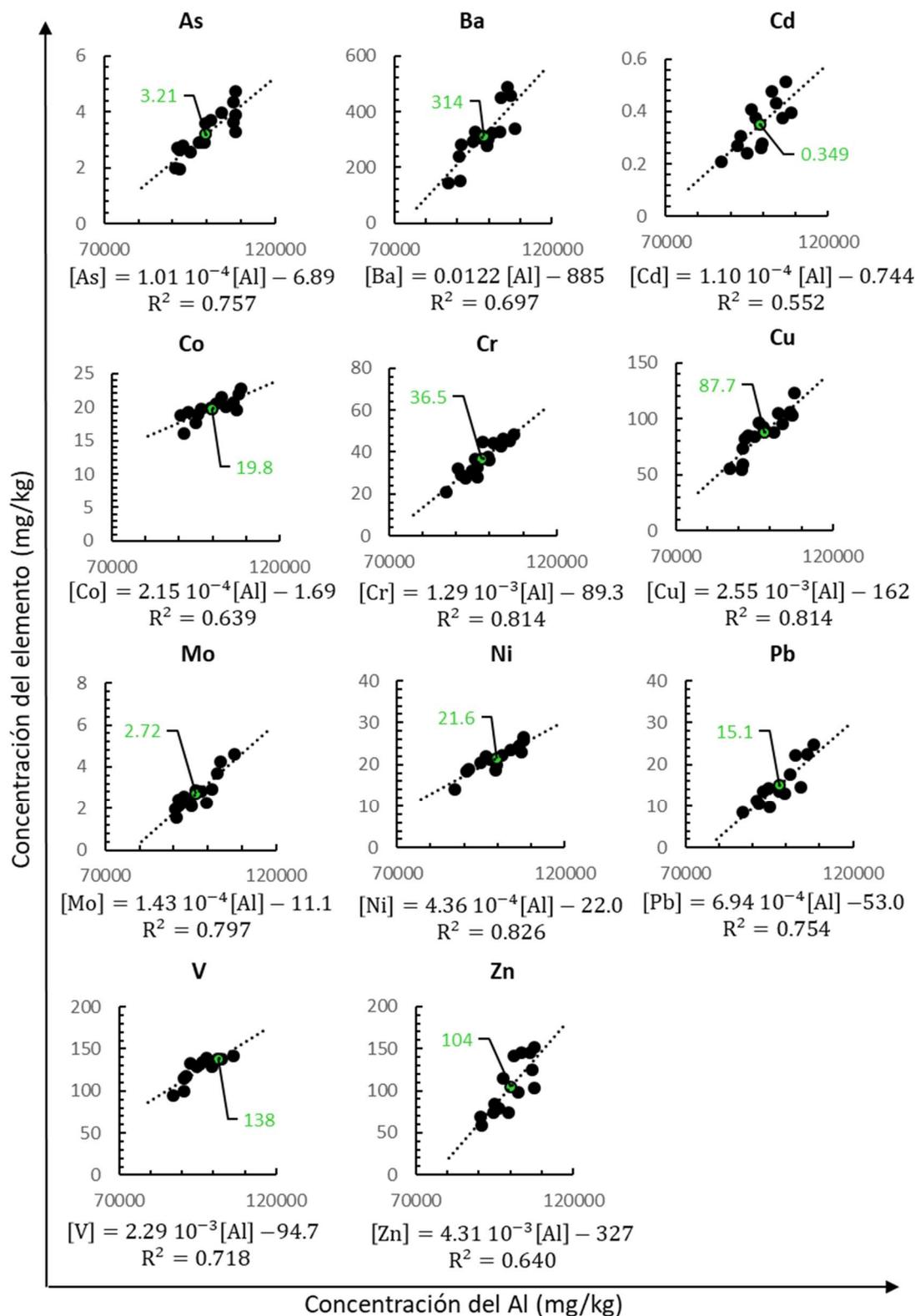


Fig. 34. Concentración (mg/kg) de los elementos potencialmente tóxicos frente a la concentración de Al en los sedimentos de la laguna de Limoncocha y afluentes. Los círculos verdes representan los valores de referencia obtenidos con este método, calculados como el valor medio del subgrupo de concentraciones representado en las figuras.

La Tabla 40 muestra los valores de concentración y los rangos para cada línea de base local obtenidos a partir de los cuatro métodos estadísticos considerados en este estudio. En el caso del método de la frecuencia acumulativa relativa (RCF), la técnica iterativa 2σ y el método de normalización, los valores de la línea de base corresponden al valor medio del rango. Sin embargo, en el caso de la técnica iterativa 4σ -outlier, el valor de referencia corresponde a la media $\pm 2\sigma$. La Tabla 40 también incluye información sobre la desviación estándar (σ), el coeficiente de variación (CV) y el coeficiente CV*, definido como $[\text{MAD}/\text{Mediana}].100$ (ec.24). Los valores conjuntos más bajos de CV y CV* se obtienen utilizando el método de la frecuencia acumulativa relativa, excepto en el caso del Mo con la técnica iterativa- 2σ y del Zn con la técnica iterativa- 4σ outliers. Sin embargo, la selección del método de la frecuencia acumulativa relativa en contraste con las técnicas iterativas- 2σ y 4σ -outlier conlleva que las líneas de base de Mo y Zn sean menos de un 7% más altas. Por lo tanto, los valores obtenidos mediante el método de la frecuencia acumulativa relativa se seleccionan como línea de base para la determinación de los índices de contaminación. Las diferencias en la línea de base de frecuencia acumulativa, en comparación con los otros métodos y medidas en porcentaje, se muestran también en la Figura 35. Puede observarse que, excepto en el caso del As, las diferencias son inferiores a $\pm 20\%$ (líneas rojas discontinuas). Rangos superiores a $\pm 10\%$ (líneas discontinuas verdes) se encuentran para el Zn utilizando la técnica iterativa- 2σ ; el Ba, Mo y Pb utilizando la técnica iterativa 4σ -outlier y el Mo con el método de normalización.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 40. Valor de línea base y rango (mg/kg), desviación estándar σ (mg/kg), coeficiente de variación CV (%) y coeficiente CV* (%) de los elementos estudiados en sedimentos obtenidos mediante cuatro métodos diferentes

		As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Metodo RCF	Rango	1.32-4.76	204-448	0-0.626	10.4-22.6	17.0-48.6	54.6-123	1.53-3.70	13.1-27.0	5.98-13.4	77.8-159	58.5-197
	Valor σ	3.09	318	0.352	18.8	36.0	88.0	2.36	21.6	13.4	129	102
	CV	2.47	60.7	0.137	2.96	8.77	19.1	0.443	3.74	4.01	19.6	33.5
	CV*	30.6	19.1	38.6	15.9	24.3	21.7	18.8	17.3	29.8	15.1	32.6
	CV*	25.3	7.49	24.9	6.31	20.7	17.8	8.79	10.2	18.8	5.79	20.4
Tec. Iterativa 2 σ -tech.	Rango	1.32-8.83	143-491	0.000-0.626	17.3-22.6	20.7-48.6	54.6-123	1.94-2.60	18.4-27.0	5.98-22.4	114-159	58.6-152
	Valor σ	4.41	328	0.338	19.8	36.7	88.0	2.24	22.8	13.8	136	98.4
	CV	2.47	93.2	0.174	1.40	8.09	19.1	0.205	2.52	4.32	11.3	27.3
	CV	56.0	28.4	51.6	7.07	22.0	21.7	9.17	11.0	31.3	8.29	27.7
	CV*	30.1	12.9	35.9	4.95	19.3	17.8	6.46	7.84	19.1	4.23	19.8
Tec. 4 σ -outlier	Rango	1.32-4.35	143-238	0.000-0.308	9.23-16.0	17.0-32.6	54.6-75.6	1.53-2.60	13.1-21.1	5.98-14.5	77.8-122	58.5-97.7
	Valor σ	4.53	281	0.368	18.1	37.1	81.8	2.71	20.1	16.4	135	104
	CV	0.809	43.6	0.0915	2.86	4.85	8.05	0.257	2.75	2.40	15.2	11.5
	CV	27.8	22.6	49.6	23.2	17.7	12.3	11.7	18.8	20.6	14.6	14.1
	CV*	22.1	17.0	38.2	19.5	11.0	8.75	7.73	9.16	14.6	9.79	12.0
M. Normalización	Rango	1.96-4.73	143-488	0.209-0.515	16.0-22.6	20.7-48.6	54.6-123	1.53-4.61	14.2-26.6	8.58-24.6	94.7-17.6	58-152
	Valor σ	3.21	314	0.349	19.7	36.5	87.7	2.72	21.6	15.1	138	104
	CV	0.399	94.4	0.0954	1.64	8.21	19.6	0.865	3.25	5.13	21.5	32.5
	CV	24.4	30.1	27.3	8.29	22.5	22.3	31.8	15.1	34.0	15.6	31.1
	CV*	23.7	8.97	25.3	4.40	21.0	15.0	16.3	9.08	23.1	6.78	26.5

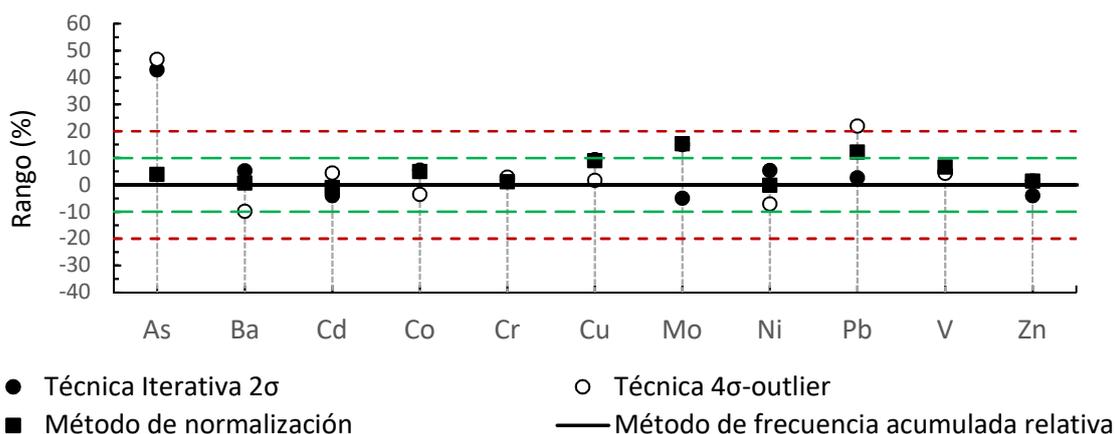


Fig. 35. Análisis comparativo de los valores de referencia obtenidos con los cuatro métodos considerados en sedimentos. La diferencia \pm (%) de la técnica iterativa 2 σ , la técnica iterativa 4 σ -outlier y el método de normalización se representan frente a los valores de referencia utilizando el método de la frecuencia relativa acumulativa.

3.3.1.2. Comparación de la línea base local y fondos geoquímicos globales.

En la Tabla 41 se compara los valores obtenidos de línea base local y varios valores de fondo geoquímicos globales: la distribución media de los elementos en la corteza terrestre para las rocas sedimentarias Turekian & Wedepohl, 1961 y las composiciones medias de la corteza continental superior (UCC) propuestas por Taylor & McLennan, 1995 y Rudnick & Gao, 2003.

Tabla 41. La composición (mg/kg) de la corteza superior continental (UCC) según varios autores y la línea de base local (mg/kg) del método de Frecuencia Acumulativa Relativa utilizado en el presente trabajo

	Línea base local	Turekian and Wedepohl (1961)	Taylor and McLennan (1995)	Rudnick and Gao (2003, 2014)
As	3.09	13.0	1.50	4.80
Ba	318	580	550	624
Cd	0.352	0.300	0.098	0.0900
Co	18.8	19.0	20.0	17.3
Cr	36.0	90.0	35.0	92.0
Cu	88.0	45.0	25.0	28.0
Mo	2.36	2.60	1.50	1.10
Ni	21.6	68.0	20.0	47.0
Pb	13.4	20.0	20.0	17.0
V	129	130	60.0	97.0
Zn	102	95.0	71.0	67.0

Estos valores de fondo globales han sido seleccionados por su amplia utilización, como ya se ha justificado en el apartado 3.2.4.

Por un lado, los valores de la línea base local para el Ba, Cr y Pb son inferiores a los de la UCC; por el contrario, los valores de la línea base local para el Cd, Cu y Zn son superiores a todos los valores de la UCC considerados; finalmente, los valores de As, Co, Mo, Ni y V son inferiores o superiores en función de la referencia de la UCC.

3.3.2. Determinación de la línea base local para suelos mediante métodos estadísticos y comparación con valores de fondo geoquímico globales y valores de legislación.

3.3.2.1. Determinación de la línea base local

La línea base de los elementos potencialmente tóxicos estudiados para los suelos de la Reserva de Limoncocha, se determina siguiendo los mismos métodos estadísticos que para la obtención de la línea base de los sedimentos de la Laguna.

En la Figura 36 se muestra la representación gráfica de la frecuencia y la frecuencia acumulada de los resultados experimentales en función de las concentraciones de los potenciales contaminantes. También se representan con círculos de colores los valores de línea base obtenidos a partir de los cuatro métodos propuestos: Técnica iterativa 2σ , Técnica 4σ -outlier, curvas de frecuencia acumulada relativa, método de normalización. Al igual que para los valores de línea base obtenida para los sedimentos de la laguna, puede observarse que los valores obtenidos de línea base para los elementos estudiados en los suelos de la Reserva de Limoncocha con estos cuatro métodos están dentro del rango lineal de la curva de frecuencia acumulada relativa (círculos blancos) para cada elemento estudiado.

La determinación gráfica de los valores de línea base por los diferentes métodos se muestran en las Figuras 37-39. La Figura 37 se muestra la concentración (elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb y V con un test de Kolmogorov-Smirnov positivo) o el logaritmo de la concentración (As, Ba y Zn) frente a la curva de frecuencia acumulada relativa. La Figura 38 representa las frecuencias por clases y la frecuencia acumulada frente a las clases de concentración utilizando la técnica iterativa de 4σ -outlier. El valor de línea base se determina a partir de las barras grises, que corresponden a los subgrupos inferiores, como la media $\pm 2\sigma$ de este subgrupo. La flecha naranja indica la clase de concentración de la línea base calculada con este método. La Figura 39 muestra las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos frente a la concentración de Al, una vez eliminados los valores atípicos. Los círculos verdes representan los valores de referencia obtenidos con este método, calculados como el valor medio del subgrupo de concentraciones representado en los gráficos (concentraciones de elementos potencialmente tóxicos una vez eliminados los valores atípicos).

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

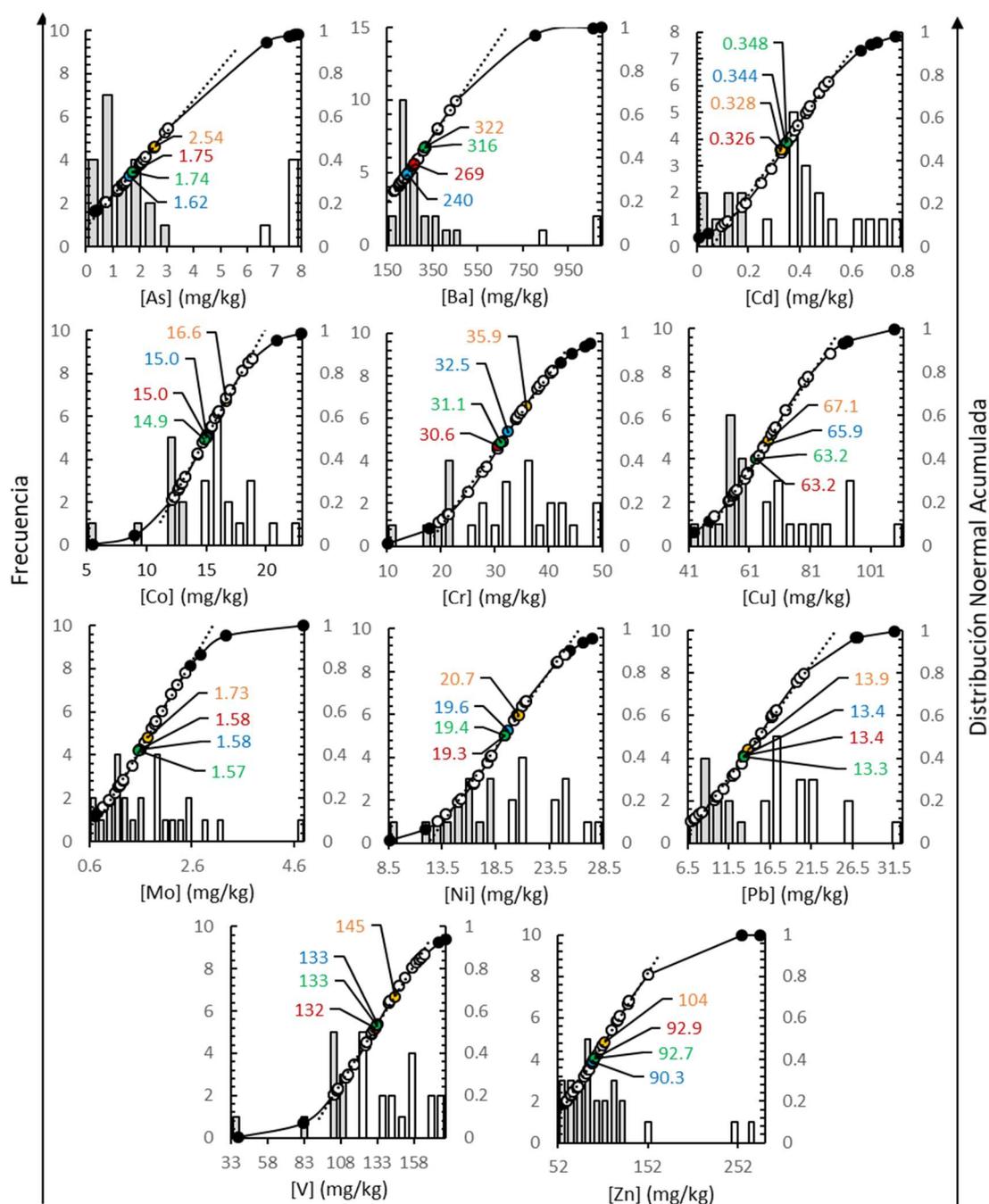


Fig. 36. Frecuencia (en barras) y frecuencia acumulada (círculos, ●) frente a la concentración de los elementos potencialmente tóxicos en suelos. El círculo blanco (○) indica el intervalo lineal de la curva de frecuencia acumulada. Los círculos de colores indican los valores de la línea base obtenida por los diferentes métodos estadísticos: ● método de frecuencia acumulada relativa, ● Técnica iterativa-2σ, ● Técnica 4σ-outlier, ● Método de normalización.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

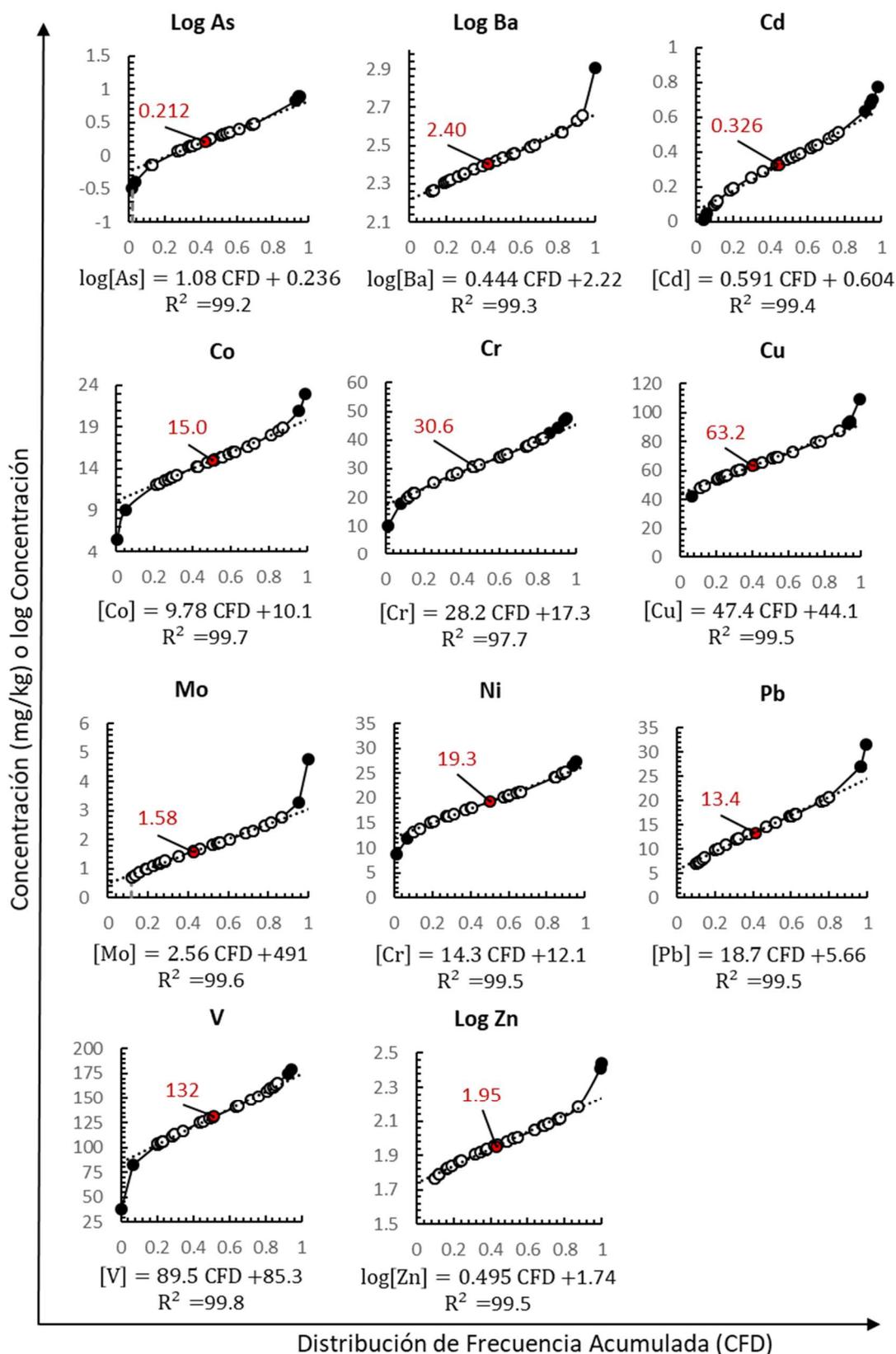


Fig. 37. Concentración (mg/kg) frente a las curvas de frecuencia acumulada relativa para los elementos potencialmente tóxicos en los suelos de la Reserva de Limoncocha. El punto rojo representa el valor de línea base obtenido como la media de los valores lineales (puntos blancos).

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

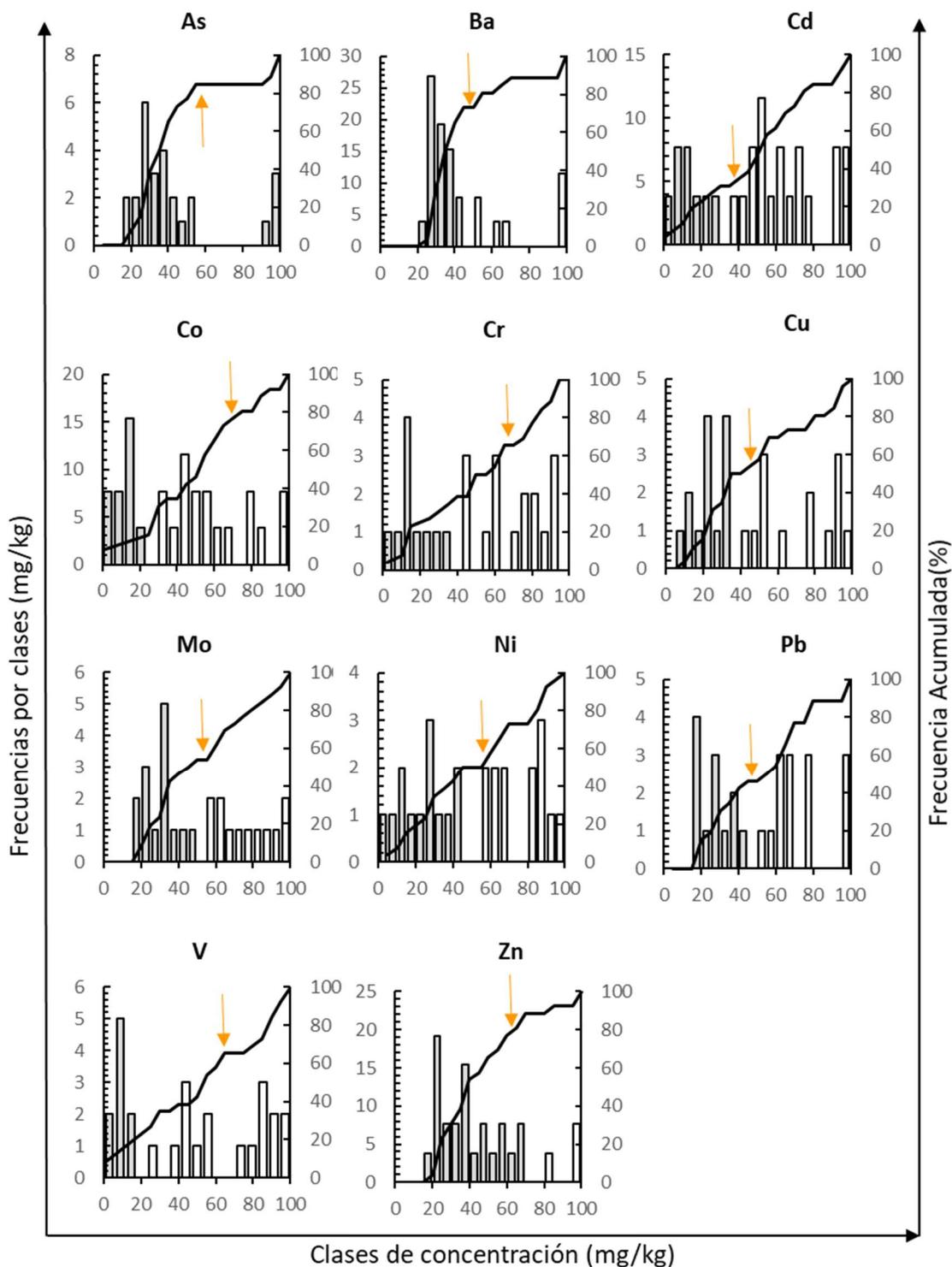


Fig. 38. Concentración (mg/kg) frente a las frecuencias por clases (eje izquierdo) y la frecuencia acumulada (eje derecho) de los elementos potencialmente tóxicos los suelos de la Reserva de Limoncocha. La flecha naranja indica la clase de concentración de la línea base calculada con este método.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

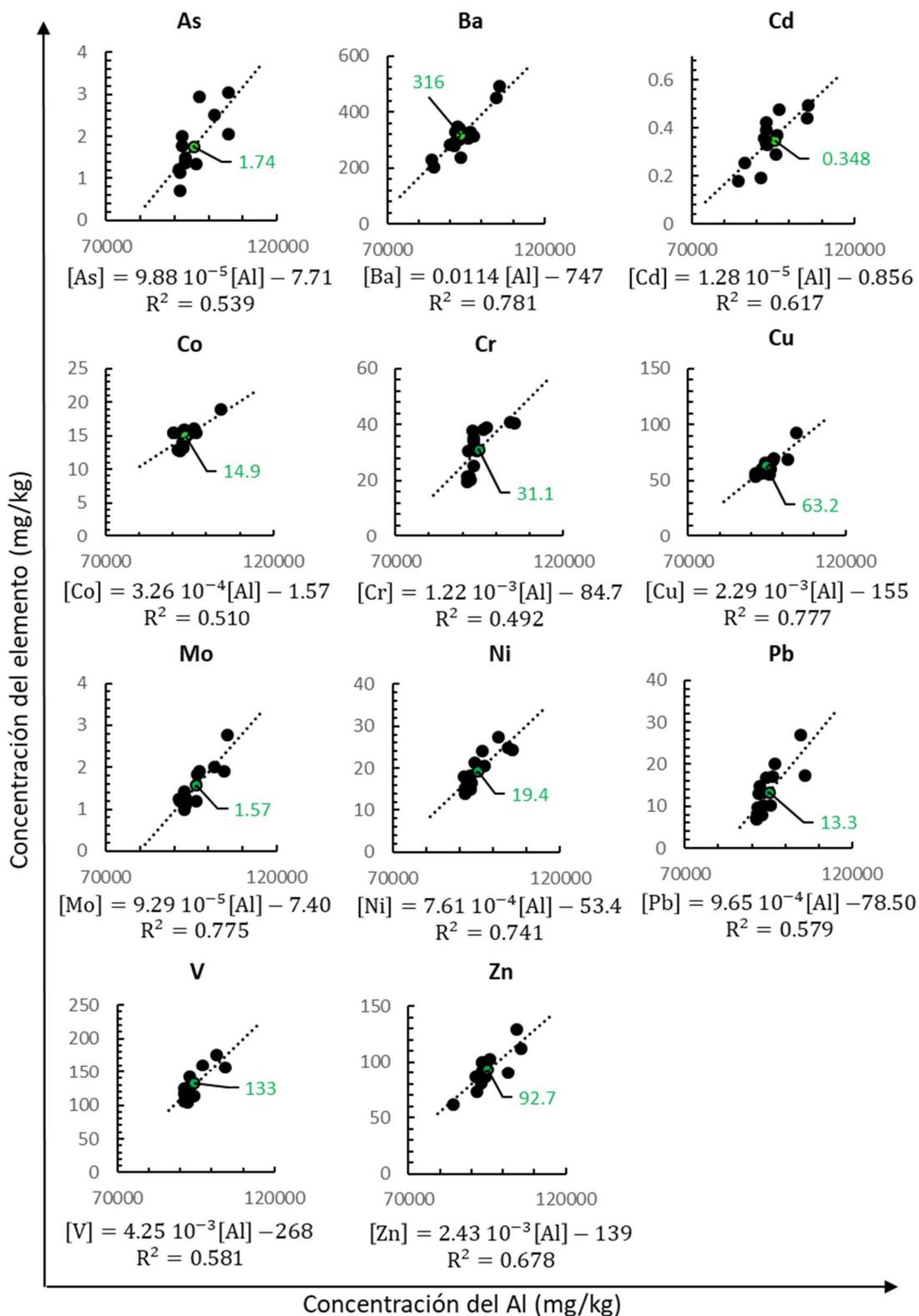


Fig. 39. Concentración (mg/kg) de los elementos potencialmente tóxicos frente a la concentración de Al en los suelos de la Reserva de Limoncocha. Los círculos verdes representan los valores de referencia obtenidos con este método, calculados como el valor medio del subgrupo de concentraciones representado en las figuras.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

Las diferencias en la línea de base de frecuencia acumulativa, en comparación con los otros métodos y medidas en porcentaje, se muestran también en la Figura 40. Puede observarse que, excepto en el caso del As por la técnica iterativa 4σ -outlier, las diferencias son inferiores a $\pm 20\%$ (líneas rojas discontinuas). Dentro del rangos superiores al $\pm 10\%$ (líneas discontinuas verdes) se encuentran el Ba por la técnica iterativa 4σ -outlier y el método de normalización y el Cr por técnica iterativa 4σ -outlier. Por lo tanto, al igual que para los sedimentos, los valores obtenidos mediante el método de la frecuencia acumulativa relativa se seleccionan como línea de base para la determinación de los índices de contaminación en suelos.

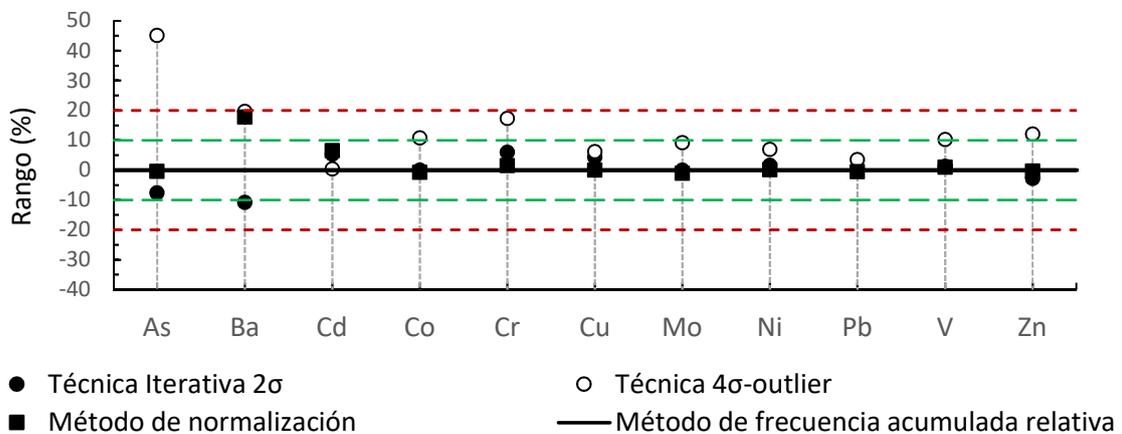


Fig. 40. Análisis comparativo de los valores de referencia obtenidos con los cuatro métodos considerados en suelos. La diferencia \pm (%) de la técnica iterativa 2σ , la técnica iterativa 4σ -outlier y el método de normalización se representan frente a los valores de referencia utilizando el método de la frecuencia relativa acumulativa.

La Tabla 42 muestra los valores de concentración y los rangos para cada línea de base local obtenidos a partir de los cuatro métodos estadísticos considerados en este estudio para suelos, también incluye información sobre la desviación estándar (σ), el coeficiente de variación (CV) y el coeficiente CV*.

Tabla 42. Valor de línea base y rango (mg/kg), desviación estándar σ (mg/kg), coeficiente de variación CV (%) y coeficiente CV* (%) de los elementos estudiados en suelos obtenidos mediante cuatro métodos diferentes. (n es el número de datos)

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn	
Metodo RCF	Rango	0.718-3.05	182-454	0.0954-0.510	12.13-18.9	27.8-47.7	47.6-87.5	0.707-2.77	13.1-25.3	6.96-20.6	103-165	58.6-153
	Valor	1.75	269	0.515	15.0	30.6	63.2	1.58	19.3	13.4	132	88.2
	σ	0.625	75.9	0.130	2.02	7.12	10.4	0.598	3.79	4.43	31.8	22.8
	CV	37.3	28.2	39.8	13.4	23.3	16.4	37.7	19.6	33.1	16.6	24.5
	CV*	30.8	15.8	21.2	11.3	20.7	10.2	26.5	10.2	28.3	16.2	22.9
	n	19	23	20	22	20	21	24	22	23	22	24
Tec. Interact. 2 σ	Rango	0.328-3.05	182-318	8.53 10 ⁻³ -0.626	12.13-18.9	18.0-47.7	42.6-93.6	0.707-2.77	11.9-27.4	6.96-20.6	82.5-180	58.6-131
	Valor	1.62	240	0.344	15.0	36.7	65.9	1.58	19.6	13.4	133	90.3
	σ	0.745	40.9	0.174	2.02	8.93	14.5	0.598	4.43	4.43	26.2	22.8
	CV	46.1	17.1	51.6	13.4	27.5	22.0	37.7	22.6	33.1	19.7	25.2
	CV*	39.3	11.2	35.9	11.3	18.9	12.6	26.5	18.9	28.3	17.7	20.0
	n	21	19	25	22	25	21	24	25	23	25	23
Tec. 4 σ -outlier	Rango	0.328-3.05	182-318	8.53 10 ⁻³ -0.289	5.52-13.0	10.1-31.4	42.6-64.1	0.707-1.68	8.66-18.1	6.96-13.1	38.0-117	58.6-99.6
	Valor	2.54	322	0.328	16.6	35.9	67.1	1.73	20.7	13.9	145	104
	σ	0.745	40.9	0.0926	2.67	6.18	5.78	0.287	2.73	2.10	23.2	13.2
	CV	46.1	17.1	64.9	23.6	26.2	10.4	24.8	18.0	21.7	23.5	16.9
	CV*	39.3	11.2	62.4	3.31	16.7	5.6	16.3	16.7	20.4	3.98	13.9
	n	13	19	9	8	13	14	14	13	12	10	16
M. Normalizac.	Rango	0.718-3.05	204-491	0.0.218-0.348	12.8-18.9	19.7-40.8	54.0-92.1	0.990-2.01	13.8-27.4	6.69-27.0	103-175	73.0-129
	Valor	1.74	322	0.348	14.9	31.1	63.2	1.57	19.4	13.3	133	92.7
	σ	0.399	68.8	0.0954	1.65	7.72	10.3	0.520	3.95	5.81	22.2	17.8
	CV	34.9	21.8	28.9	11.05	24.8	16.3	33.2	20.4	43.6	16.7	19.2
	CV*	21.5	8.97	19.2	5.77	21.6	8.49	22.5	13.2	33.7	11.2	10.3
	n	14	18	13	14	15	13	12	17	14	16	16

3.3.2.2. Comparación de la línea base local, fondos geoquímicos globales y valores de legislación.

Varios autores proporcionan fondos geoquímicos de referencia de suelos que sugieren la aplicabilidad de los valores de la corteza continental superior (UCC) para obtener índices de contaminación. La Tabla 43 muestra el fondo geoquímico de referencia (RGB) para los 11 contaminantes considerados en este estudio en base a los valores UCC de diferentes autores (Rudnick & Gao, 2014). Proponen una estimación de la composición química de la corteza continental superior, en la que los valores de los principales elementos representan los promedios de los diferentes estudios de exposición superficial. En la Tabla 43 también se muestran los límites legales del Ecuador, tanto el umbral de calidad del suelo de Ecuador, (SQT) como los valores máximos permisibles para usos del suelo (MPV).

Tabla 43. La composición de la corteza superior continental (UCC) según varios autores, línea base local y valores de calidad del suelo de Ecuador. Todos los valores en mg/kg

Elementos	Corteza continental superior (UCC)					Límites legales de Ecuador (Ecuador, 2015 ^e)	
	Línea base local	Taylor & McLennan, 1995 ^a	Wedepohl, 1995 ^b	Gao et al., 1998 ^c	Rudnick and Gao, 2014 ^d	Umbral de calidad del suelo de Ecuador, (SQT)	Valor máximo permisible para usos del suelo (MPV)
As	1.75	1.50	2.00	4.4	4.80	12	12
Ba	269	550	668	678	624	200	500
Cd	0.326	0.0980	0.102	0.0790	0.0900	0.5	2
Co	15.0	20.0	11.6	17.0	17.3	10	40
Cr	30.6	35.0	35.0	80.0	92.0	54	65
Cu	63.2	25.0	14.3	32.0	28.0	25	63
Mo	1.58	1.50	1.40	0.780	1.10	5	5
Ni	19.3	20.0	18.6	38.0	47.0	19	50
Pb	13.4	20.0	17.0	18.0	17.0	19	60
V	132	60.0	53.0	98.0	97.0	76	130
Zn	92.9	71.0	52.0	70.0	67.0	60	200

(a) (Taylor and McLennan, 1995) (Canadian Shield Studies, Baltic and Ukrainian)

(b) (Wedepohl, 1995) (studies of the Canadian, Baltic and Ukrainian coats of arms)

(c) (Gao et al., 1998) (China soils)

(d) (Rudnick and Gao, 2014)(estimate based on studies previous: (a), (b) and (c) among others)

(e) Ecuador, 2015. Reforma del Libro IX del Texto Unificado de legislación Secundaria. Anexo 2: (Ministerio del Ambiente, Ecuador)

Si se comparan los valores de la línea base local, LSB, con los valores propuesto en este estudio como fondo global, RGB, (Rudnick & Gao, 2014), el rango de concentraciones de Ba, Cr y Pb propuesto como RGB está por encima de la línea de base local obtenida, LSB. Por el contrario, para el Cd, Cu, Mo, V y Zn el rango de valores RGB está por debajo del rango de la línea base local, LSB. Los rangos RGB y LSB se superponen para el resto de los elementos.

Los valores de la línea base para el Ba, Co, Cu, Ni V y Zn sobrepasan los valores de SQT para suelos de Ecuador y solo el Cu y V sobrepasa el MPV.

3.3.3. Establecimiento de la línea base local para sedimentos y suelos

Se han determinado mediante cuatro métodos las líneas de base locales de los elementos potencialmente tóxicos estudiados para los sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha. Los métodos considerados han sido: el método de frecuencia acumulada relativa, la técnica iterativa de 2σ , la técnica de 4σ de valores atípicos y el método de normalización al como el elemento "conservativo". El análisis comparativo de las líneas de base permitió concluir que el método de frecuencia acumulada relativa, utilizado para la determinación de los índices de contaminación, es el más adecuado.

3.4. DETERMINACIÓN DEL ELEMENTO DE REFERENCIA

Los índices individuales $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ se determinan para calcular el grado de contaminación de cada contaminante en un sitio determinado, utilizando los fondos geoquímicos y la línea base local. La determinación de $Ef_{i,j}$ implica la normalización frente a un elemento de referencia conservativo. El uso de la normalización geoquímica para obtener factores de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) permite calcular la importancia relativa de las contribuciones antropogénicas a los sedimentos y suelos (Aloupi & Angelidis, 2001). En el presente trabajo se consideran dos criterios diferentes para la selección del elemento de referencia: Variabilidad de la distribución de los elementos de referencia y la relación entre los índices $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$.

3.4.1. Variabilidad de la distribución de los elementos de referencia.

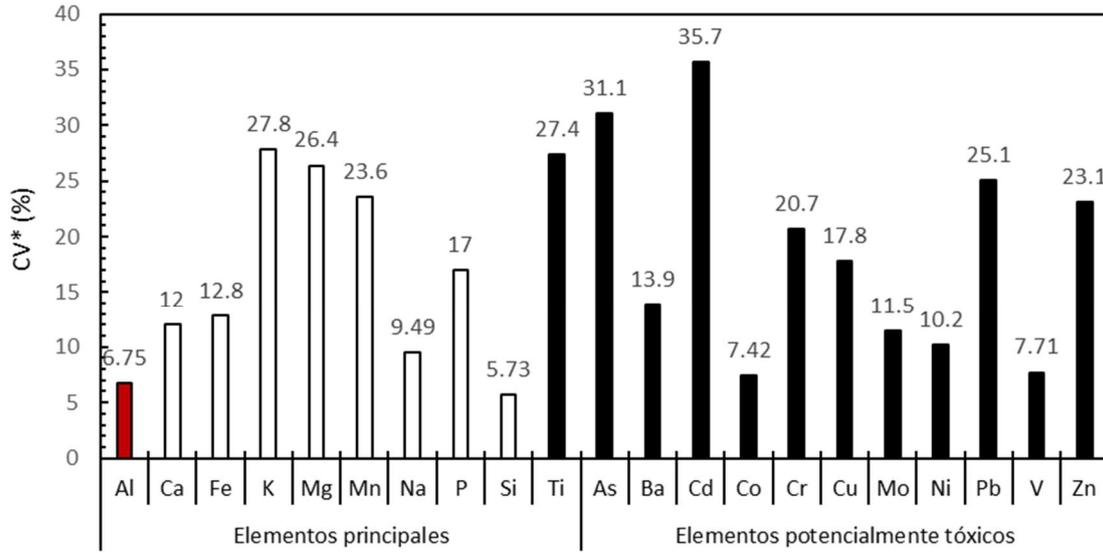
La variabilidad de la distribución de los elementos de referencia se mide mediante el coeficiente de variación, CV*, que se expresa de la siguiente manera (ec.(24)):

$$CV^*(\%) = \frac{MAD}{Median} 100 \quad (24)$$

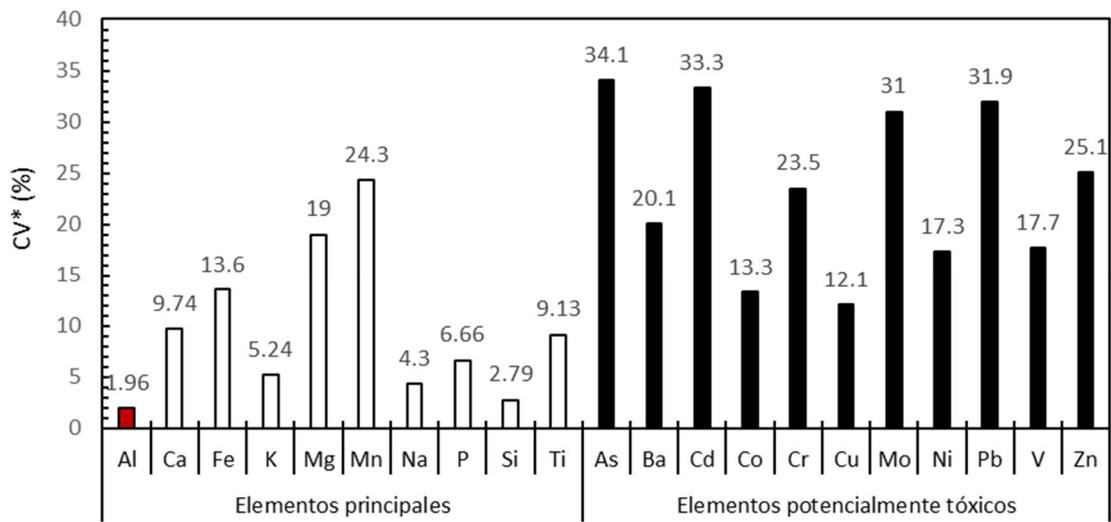
donde MAD, o mediana de la desviación absoluta, es la $Median[|x_i - median(x_i)|]$ que es la mediana de las desviaciones de todos los valores x_i individuales (concentraciones) del valor mediano (concentración). Esta es una estimación no paramétrica robusta que no se ve afectada por la presencia de valores atípicos (de Caritat & Reimann, 2012).

Los valores de CV* de los elementos potencialmente tóxicos están (Tabla 35 del apartado 3.1.5 y Fig. 41) entre el 7.4% del Co y el 35.7% del Cd y en suelos entre el 12.1% del Cu y el 34.1% del As. Los valores de CV* para el Fe son de 12.8% en sedimentos y de 13.6% en suelos. Para Mn es de 23.6% en sedimentos y de 24.3% en suelos y para el Ti es de 27.4% en sedimentos y de 9.13% en suelos. Estos valores de CV* para elementos de referencia (Fe, Mn y Ti) están en el rango de valores de CV* para los elementos potencialmente tóxicos. Sin embargo, los valores de CV* para el Al son de 6.75% en sedimentos y de 1.96% en suelos. Estos valores son inferiores al CV* de los elementos potencialmente tóxicos e inferiores al 10% como media de aportes antropogénicos bajos, por lo que el Al tiene menor variabilidad y puede considerarse un elemento conservativo.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION



(a) Sedimentos



(b) Suelos

Fig. 41: Valores de CV* de los elementos principales y potencialmente tóxicos estudiados, a) en sedimentos; b) en suelos

3.4.2. Relación entre los índices $Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$

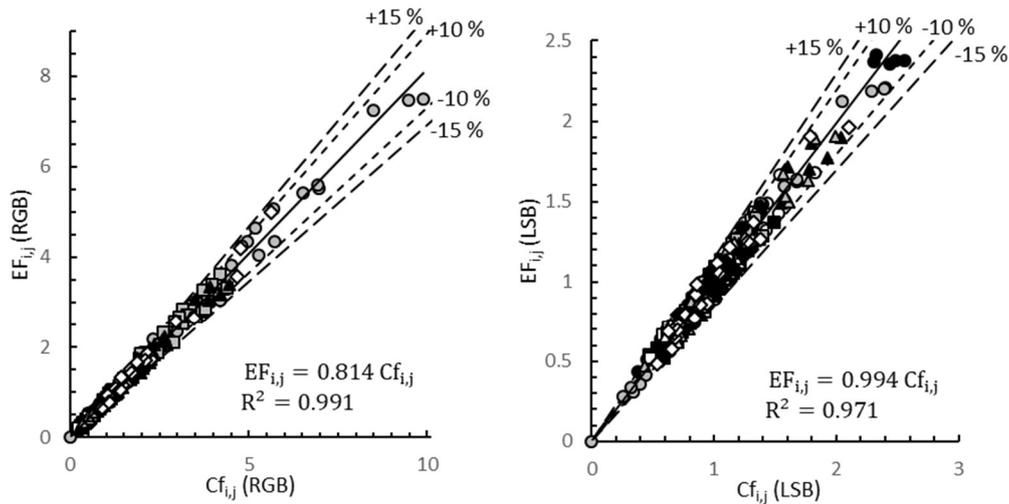
El supuesto principal para la aplicación de una normalización geoquímica a elementos conservativos es la existencia de una relación lineal entre el normalizador y los otros elementos (Aloupi & Angelidis, 2001; Sakan et al., 2015).

La diferencia entre $Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$ es la normalización al elemento de referencia (R). Por lo tanto, debe haber una relación lineal entre ambos índices, ya que el elemento de referencia debe ser un elemento conservativo (ec. (25)):

$$EF_{i,j} = \frac{Cf_{i,j}}{Cf_{R,j}} = \frac{C_{i,j}/C_{R,j}}{C_{b_i}/C_{b_R}} \quad (25)$$

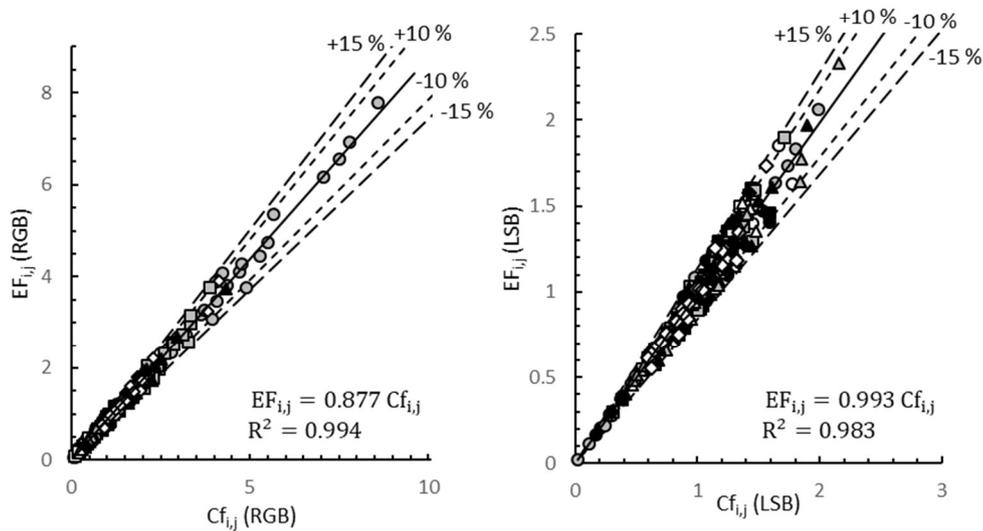
En la Figura 42, se grafica $EF_{i,j}$ frente a $Cf_{i,j}$ de todos los elementos estudiados utilizando el fondo geoquímico (RGB) y la línea base local (LSB) y considerando Al como elemento conservativo. Se observa que los resultados se ajustan bien a una línea recta ($R^2 = 0.991$ para RGB y $R^2 = 0.971$ para LSB en sedimentos y $R^2 = 0.994$ para RGB y $R^2 = 0.983$ para LSB en suelos) con desviaciones inferiores al 15%. Los elementos Ni, V, Co y Cu muestran las correlaciones más bajas con el Al tanto en sedimentos como en suelos, lo que puede implicar un aporte antrópico de estos elementos (Elkady et al., 2015). Cuando se consideran Fe, Mn y Ti como elementos de referencia, se obtienen desviaciones mucho mayores (CV en %) y valores más bajos de R^2 (ver Tabla 44). En consecuencia, el Al se utiliza como elemento de referencia en el cálculo del factor de enriquecimiento.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION



Nº de datos = 308, Número de datos con errores > 10% = 44, Número de datos con errores > 15% = 0

(a) Sedimentos



Nº de datos = 286, Número de datos con errores > 10% = 43, Número de datos con errores > 15% = 0

(b) Suelos

Fig. 42. Representación gráfica de $EF_{i,j}$ frente a $Cf_{i,j}$ considerando valores de fondo geoquímico (RGB) y de línea de base local (LSB) en (a) sedimentos y (b) suelos.

● As, ○ Ba, ○ Cd, ■ Co, □ Cr, □ Cu, ▲ Mo, ▲ Ni, ▲ Pb, ◆ V and ◇ Zn

Tabla 44. Parámetros estadísticos (R^2 y CV (%)) de la relación lineal de $EF_{i,j}$ frente a $Cf_{i,j}$ de los contaminantes estudiados considerando diferentes elementos de referencia.

Elemento de referencia	Sedimentos				Suelos			
	R^2		CV (%)		R^2		CV (%)	
	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB
Al	0.991	0.971	6.26	4.94	0.995	0.983	5.09	4.36
Fe	0.904	0.659	21.1	16.5	0.809	0.615	34.9	66.2
Mn	0.865	0.499	77.5	57.1	0.879	0.645	26.4	23.3
Ti	0.851	0.612	29.3	24.6	0.976	0.944	11.6	9.97

3.5. APLICACIÓN DE ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN PARA SEDIMENTOS

La evaluación de la contaminación y del riesgo ecológico de elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos de la laguna de Limoncocha se estudia desde dos estrategias diferentes.

1. La aplicación de una combinación de índices simples e integrados fundamentados en la línea de base local, ya que una línea de base local establece criterios fiables para la evaluación y el seguimiento continuo de la calidad de un sedimento. Esta estrategia se ha adoptado ampliamente para obtener una evaluación más precisa de la zona estudiada (Dung et al., 2013; Kowalska et al., 2018; Maanan et al., 2015; Saddik et al., 2019; Sakan et al., 2015).
2. Evaluar la contaminación y el riesgo ecológico utilizando índices de contaminación simples e integrados considerando dos valores de referencia diferentes: una línea base local y un fondo geoquímico global. De este modo, se puede observar la influencia de la utilización de diferentes valores de referencia.

3.5.1 Aplicación de índices de contaminación para sedimentos basados en la línea base local

Para evaluar el nivel de contaminación y la toxicidad potencial de las mezclas de contaminantes en los sedimentos, así como para su clasificación en cuanto a la contaminación individual por elementos potencialmente tóxicos se utilizan los índices de contaminación descritos anteriormente en el capítulo de metodología experimental y que se resumen en la Tabla 30. Se consideraron dos índices simples: el factor de contaminación ($Cf_{i,j}$), basado en el valor de la línea de base del elemento, y el factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$), que además del valor de la línea base tiene en cuenta la concentración de un elemento de referencia. También, se utilizaron ocho índices integrados: el grado de contaminación modificado (mCd_j) y el índice de contaminación de Nemerow (NPI_j) que integran a $Cf_{i,j}$ en sus formulaciones; el cociente de enriquecimiento medio (MEQ_j) el índice de contaminación de Nemerow modificado

($mNPI_j$) basados ambos en el $Ef_{i,j}$ en lugar del $Cf_{i,j}$. Además, para evaluar el riesgo ecológico se utilizará el índice de riesgo potencial ecológico (RI_j) que tiene en cuenta el factor de respuesta tóxica ($Er_{i,j}$) para cada elemento estudiado; y, por último, los índices $mPELq_j$, $mERMq_j$ y TRI_j obtenidos sin el uso de valores de referencia, pero basados en los SQG de agua dulce ampliamente aplicados.

La Figura 43 muestra los valores de los índices estudiados y la clasificación en cada sitio de muestreo usando un código de colores. Los valores de los índices simples e integrados obtenidos se muestran en las Tablas A4 y A5 del anexo.

Se encontraron valores de $Cf_{i,j} < 3$ para todos los contaminantes, indicando "contaminación baja" o "contaminación moderada" para todos los contaminantes y sitios de muestreo (Fig. 43). Se encontró "contaminación moderada" ($1 < Cf_{i,j} < 3$) para As y Pb en SE1, SE2, SE3 y S4; mientras que los sitios restantes muestran una contaminación moderada debido a la diferente combinación de metales sin un patrón común (Tabla A4 del anexo). En el sitio SE5, todos los contaminantes muestran "baja contaminación", mientras que los sitios SE1 y SE2 muestran el menor número de elementos con "baja contaminación". Los $Cf_{i,j}$ de V y Co son los principales elementos responsables de caracterizar el mayor número de sitios (seis y cinco sitios respectivamente) como "contaminación moderada" aunque tres valores de $Cf_{i,j}$ para V se acercan a un valor de 1. Si se tiene en cuenta la concentración mínima analizada en los sedimentos, solo As, Mo y Pb en el sitio SE2 muestran $Cf_{i,j} < 1.5$ (Tabla A4 del anexo). Los valores de $Ef_{i,j}$ para las muestras de sedimentos en este estudio son inferiores a 2.4. La clasificación varió desde la muestra S5 "no enriquecida" hasta los sedimentos restantes clasificados como muestras con "enriquecimiento menor" (Fig. 43). Los elementos responsables del "enriquecimiento menor" fueron una combinación de diferentes metales sin un patrón común, como lo indica el comportamiento de $Cf_{i,j}$ (Tabla A4 del anexo).

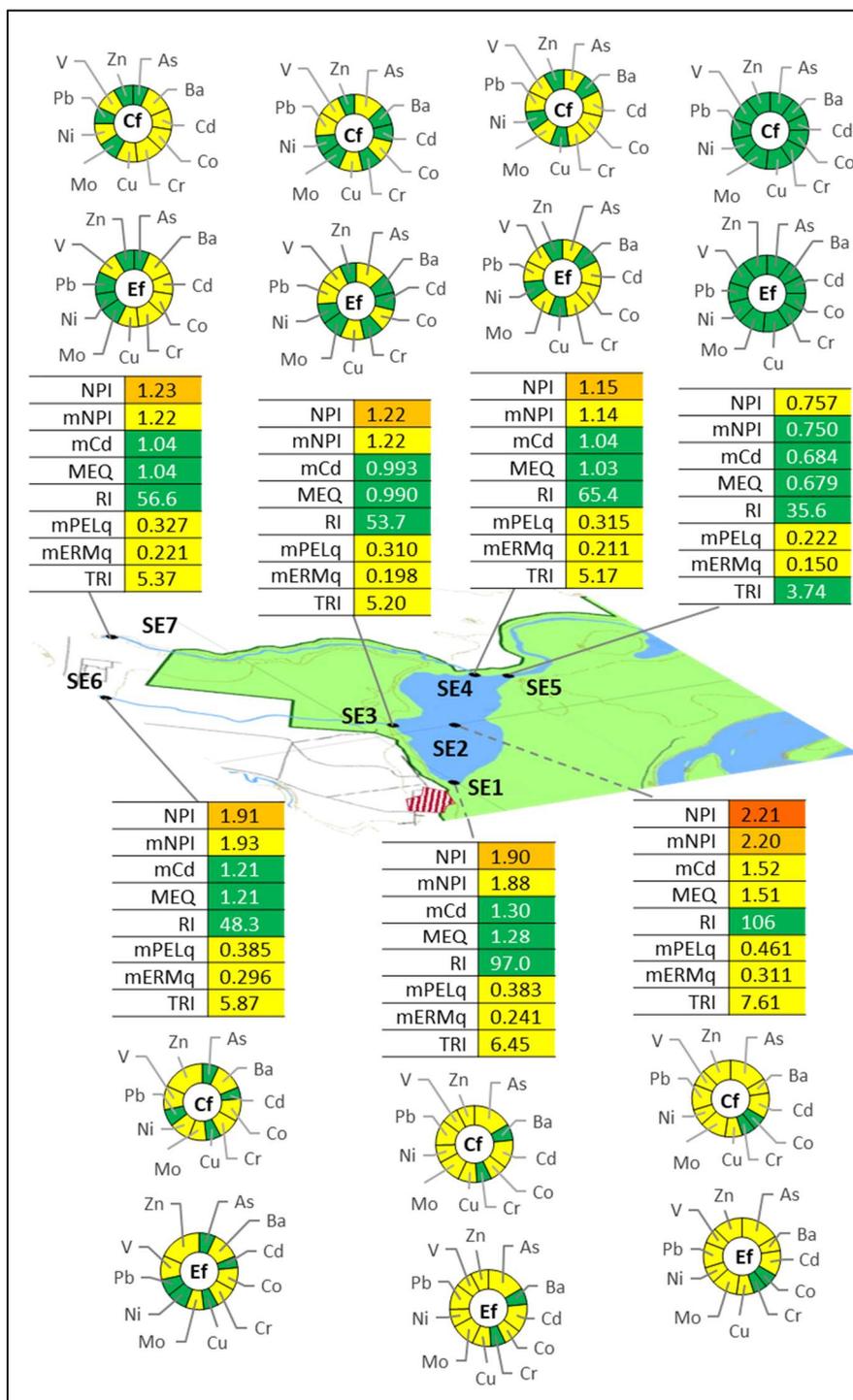


Fig. 43. Índices de contaminación por sedimentos y su clasificación en cada sitio de sedimentación. $Cf_{i,j}$: $Cf_{i,j} < 1$ Baja contaminación, $1 < Cf_{i,j} < 3$ Contaminación moderada; $Ef_{i,j}$: $Ef_{i,j} < 1$ Sin enriquecimiento, $1 < Ef_{i,j} < 3$ Enriquecimiento menor; NPI_j : $0.7 < NPI_j < 1$ Límite de advertencia, $1 < NPI_j < 2$ Ligera contaminación, $2 < NPI_j < 3$ Contaminación moderada; $mNPI_j$: $1 < mNPI_j < 2$ Ligeramente contaminada, $2 < mNPI_j < 3$ Contaminación moderada; RI_j : $RI_j < 1$ Bajo riesgo potencial; mCd_j : $mCd_j < 1.5$ nulo o muy bajo grado de contaminación, $1.5 < mCd_j < 2$ bajo grado de contaminación; MEQ_j : $MEQ_j < 1.5$ Sin enriquecimiento, $1.5 < MEQ_j < 3$ Enriquecimiento menor; $mPELq_j$: $0.1 < mPELq_j < 1.5$; $mERMq_j$: $0.1 < mERMq_j < 0.5$ Nivel de riesgo de prioridad media-baja; TRI_j : $TRI_j < 5$ Sin riesgo tóxico, $5 < TRI_j < 10$ bajo riesgo tóxico.

Según Zhang & Liu, 2002 y Luo et al., 2019, un $Ef_{i,j} > 1.5$ sugiere que la fuente de los metales es más antropogénica que de origen cortical. El sitio SE1 (por As y Cd), el sitio SE2 (por As, Cd, Zn, Pb, Mo) y el sitio SE6 (por Zn y Ba) podrían clasificarse como sitios contaminados por metales con posible efecto de origen antrópico. Si se tiene en cuenta la concentración mínima analizada, solo As en los sitios SE1 y SE2, y Mo y Pb en el sitio SE2 muestran $Ef_{i,j} > 1.5$ (Tabla A4 del anexo).

$Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ clasifican los sitios de sedimentos con el mismo nivel de contaminación, mostrando los mismos elementos como responsables de esa categorización. El número de elementos responsables de la contaminación en cada área de estudio conduce a un orden decreciente $SE2 = SE1 > SE6 = SE7 = SE4 > SE3 \gg SE5$ (Fig. 44), donde el centro de la laguna y las zonas más antropizadas presentan un mayor número de potenciales elementos tóxicos en los sedimentos que las áreas más remotas. As y Zn tienen los valores más altos en ambos índices, lo que indica que es más probable que estos elementos sean antropogénicos. A pesar de este análisis, los bajos valores de $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ obtenidos sugieren que las posibles fuentes de los elementos estudiados pueden ser de diversa naturaleza (antropogénica y cortical), siendo necesarias series temporales adicionales para fijar las fuentes potenciales.

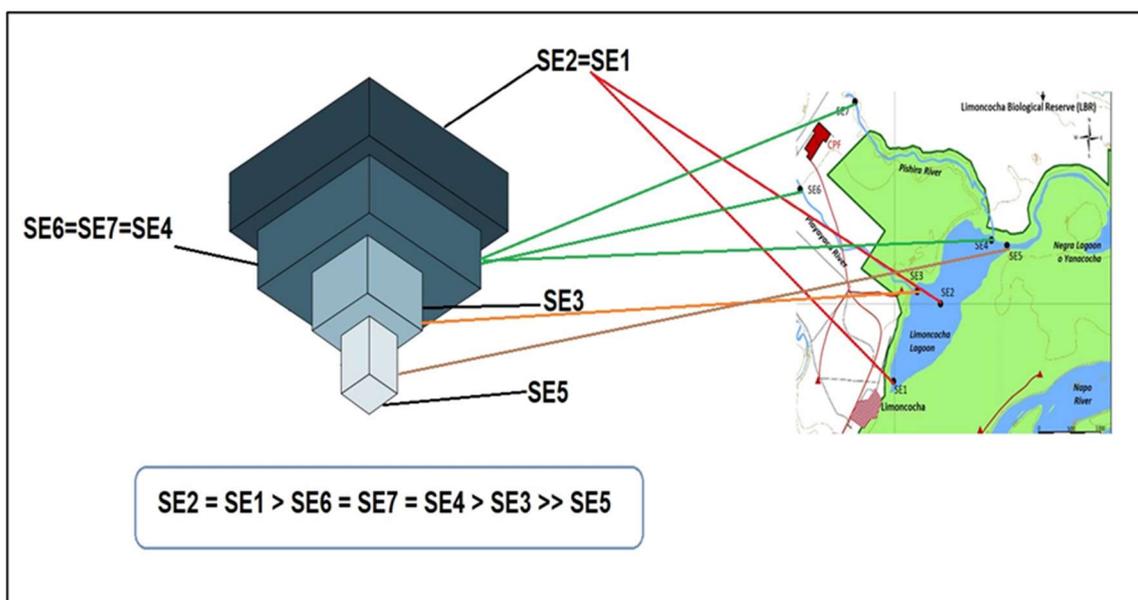


Fig. 44. Clasificación de los sitios de sedimentos con niveles de contaminación $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$

El índice $mNPI_j$ permite una mayor graduación de clases de sedimentos que el NPI_j ya que utiliza un factor de enriquecimiento que tiene en cuenta el comportamiento diverso de los sedimentos debido al uso de un elemento de normalización (Brady et al., 2015; Duodu et al., 2016). Sin embargo, tanto el índice integrado NPI_j como el $mNPI_j$ agrupan los sitios de sedimento en tres grupos, con SE2 como "moderadamente contaminada", S5 como "no contaminada" o en el "límite de advertencia" y los sitios restantes (SE1, SE3, SE4, SE6 y SE7) como "ligeramente contaminado". Por el contrario, RI_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$ y TRI_j clasifican homogéneamente todas las estaciones de sedimentos como "Riesgo potencial bajo ($RI_j < 150$)", "Nivel de riesgo de prioridad media-baja ($0.1 < mERMq_j < 0.5$ y $0.1 < mPELq_j < 0.5$)" y "Bajo riesgo tóxico ($5 < TRI_j < 10$)"; estas clasificaciones se mantienen uniformes cuando se utilizaron las concentraciones máximas analizadas para obtener los índices (Fig. 43 y Tabla A5 del anexo). Los índices mCd_j y MEQ_j son muy parecidos debido a la similitud de los valores de $Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$ en los que se basan respectivamente. Ambos índices clasifican todos los sitios como de cero a muy bajo grado de contaminación. mCd_j los clasifica en categoría 1 (sin enriquecimiento). Examinando los resultados de MEQ_j , la excepción es SE2 que por un margen muy pequeño supera esta primera categoría y se clasifica como un grado de contaminación bajo y categoría 2 (enriquecimiento menor).

La mayoría de los sitios de sedimentos tienen un índice de $RI_j < 150$ y $Er_{i,j} < 40$ (Tabla A4 y A5 del anexo), lo que indica un riesgo ecológico bajo. Solo las concentraciones promedio de Cd en SE1 y SE2 y las concentraciones máximas en SE4 y SE7 resultan con $Er_{i,j} > 40$ pero mantienen a $RI_j < 150$ (Tabla A4 y A5 del anexo), lo cual es una advertencia con respecto a los efectos potenciales de este metal. El índice RI_j , que tiene en cuenta la toxicidad de los elementos a la hora de evaluar el riesgo, coincide principalmente con $mERMq_j$, que permite evaluar la toxicidad potencial de las mezclas de contaminantes en sedimentos para los organismos bentónicos receptores. El factor de riesgo ecológico más alto $Er_{i,j}$ corresponde a los elementos Cd y As en todas las estaciones siguiendo un orden decreciente similar a los valores del factor de respuesta tóxica que Tr_i muestra en la Tabla A5 del anexo.

La media de los cocientes de nivel de efecto mediano probable, $mPELq_j$ y la media de los cocientes de rango efectivo $mERMq_j$, así como el índice de riesgo tóxico (TRI_j), se

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

utilizaron para medir los efectos biológicos potenciales de los elementos potencialmente tóxicos: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos de agua dulce basados en el efecto de umbral individual y las concentraciones de efecto probable (Long & MacDonald, 1998; MacDonald et al., 2000). Se aplica un análisis comparativo de los índices, que se basa en SQG, como se muestra en la Figura 45 y la Tabla A5 del anexo.

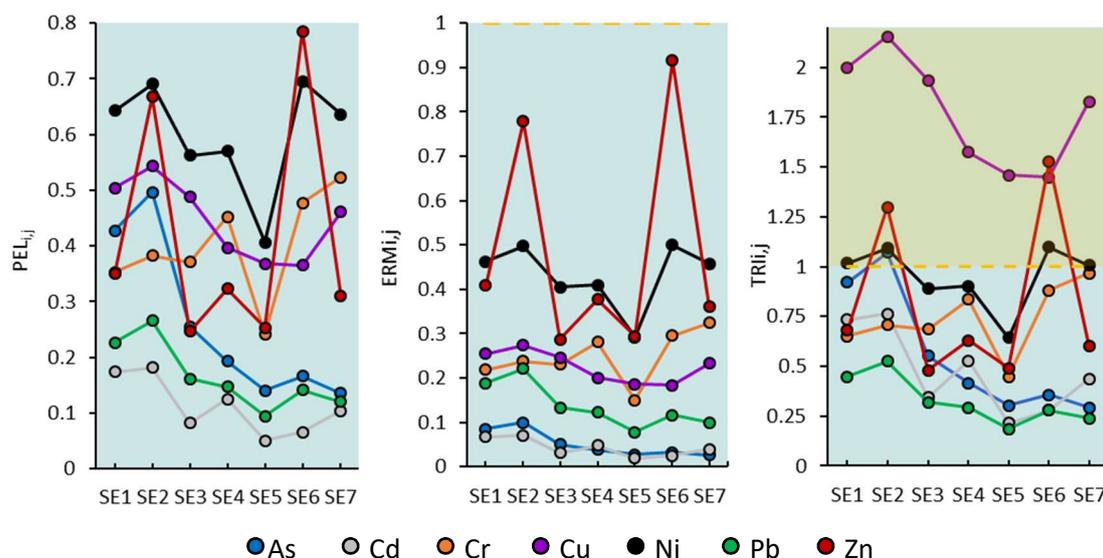


Fig. 45. Valores de índices SQG de agua dulce para cada elemento i en cada estación de sedimentos j que muestran la categoría de contaminación límite con una línea horizontal (valor de 1).

Los valores $mPELq_j$, que representan las concentraciones por encima de las cuales se espera que ocurran efectos adversos con frecuencia, están todos por debajo del valor $PELq_{i,j}$ individual. Todos los valores del índice, incluso los obtenidos utilizando con las concentraciones máximas, se encuentran dentro del rango $0.1 < mPELq_j < 1.5$, clasificando así los sitios de sedimentos como “Nivel de riesgo de prioridad media-baja” y siguiendo la secuencia decreciente $SE2 > SE6 = SE1 > SE7 > SE4 = SE3 > SE5$. Como se muestra en la Figura 45, los valores $PELq_{i,j}$ de Cd y Pb son los más bajos en todos los sitios, seguidos por As en cuatro estaciones. Por el contrario, Ni muestra valores de $PELq_{i,j}$ más alto en todas las estaciones excepto en SE2 donde el $PELq_{i,j}$ de Zn es el más alto.

En relación con $mERMq_j$, todos los valores del índice, incluso los obtenidos utilizando concentraciones máximas, se encuentran dentro del rango $0.1 < mERMq_j < 0.5$, clasificando los sitios como “nivel de riesgo de prioridad media-baja” y siguen una

secuencia decreciente de $SE2 > SE6 > SE1 > SE7 > SE4 > SE3 > SE5$ similar a $mPELq_j$. Los valores más altos de $mERMq_j$ se encuentran en SE2 y SE6, donde el Zn es el principal elemento responsable de estos valores tan altos.

El índice de riesgo tóxico (TRI_j), que evalúa el riesgo tóxico integrado en función de los efectos TEL y PEL de los contaminantes (Gao et al., 2018; Zhang et al., 2016), muestra valores en el rango de $5 \leq TRI_j < 10$, clasificando todas las estaciones como de “riesgo tóxico bajo” excepto la SE5 que no presenta riesgo tóxico (Fig. 45). Los valores de TRI_j por estación siguieron una secuencia decreciente de $SE2 > SE1 > SE6 > SE7 > SE4 = SE3 > SE5$ similar a las medias de los cocientes aplicados anteriormente. Los valores $TRI_{i,j}$ de Pb y Cd son los más bajos en todos los sitios, pero la contrario a las medias de los cocientes, el Cu muestra los valores más altos en todas las estaciones excepto en SE6 donde el índice del Zn es ligeramente más alto. La contribución significativa de Cu al TRI_j se atribuyó principalmente a su TEL relativamente bajo (L. Gao et al., 2018).

Estos índices basados en las SQGs, no tienen en cuenta las concentraciones de línea base como referencia. En los sedimentos de la laguna de Limoncocha, el valor de línea base del Ni superó el TEL, y las líneas de base de Cd y Cr estuvieron cerca del valor de TEL. Por lo tanto, incluso sin la contribución de las actividades humanas, las concentraciones de Ni, Cd y Cr se considerarían altas.

Los índices de contaminación utilizados en el presente trabajo para medir los efectos biológicos potenciales de los elementos potencialmente tóxicos (RI_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$ y TRI_j) se utilizan como un enfoque inicial para la evaluación del riesgo ambiental en ausencia de efectos biológicos directos y datos de biodisponibilidad. La movilidad, la biodisponibilidad y la toxicidad de los elementos en un ecosistema dependen principalmente de factores abióticos y bióticos (Saher & Siddiqui, 2019; Salomons & Förstner, 1984). La biodisponibilidad depende principalmente de las características fisicoquímicas de un sedimento, la especiación y concentración de los elementos, las condiciones ambientales reales en contacto con los sedimentos, las interacciones y características de los productos químicos que se producen en mezclas complejas, así como la forma en que los organismos vivos absorben los contaminantes (p.e., estrategia de alimentación, tasa de metabolismo). En el presente trabajo, el análisis químico total de la fracción fina del sedimento menor de $63 \mu m$ se consideró una estimación adecuada

de la exposición. Los ajustes para tener en cuenta la biodisponibilidad o la especiación química pueden mejorar las estimaciones de exposición (Álvarez-Guerra et al., 2010; Lécrivain et al., 2018; Wenning et al., 2005). Para determinar la movilidad potencial, la biodisponibilidad y la toxicidad de los elementos examinados, se proponen estudios más extensos que incluyan el análisis de la especiación de elementos, así como la variabilidad temporal en las características de los sedimentos. La determinación de la fracción biodisponible de elementos por extracción secuencial o procedimientos simultáneos de sulfuros volátiles de ácidos metálicos extraíbles sería útil para este propósito. Los índices aplicados indican que el sedimento presenta un riesgo potencial bajo con un nivel de riesgo de prioridad medio-bajo; sin embargo, algunos elementos ocasionalmente se asocian con efectos biológicos adversos en algunos de los sitios estudiados. En vista de esto, se requiere una mayor investigación de la especiación y biodisponibilidad de metales pesados para determinar el alcance de la contaminación en el área de estudio. El resultado del análisis de conglomerados realizado en los sitios de muestreo según los índices integrados calculados (Fig. 46), muestra la formación de dos conglomerados principales, ambos con dos subgrupos diferentes. El primer conglomerado, con un 86.2% de similitud, comprende los sedimentos más contaminados en SE1 (ubicado en un muelle con alta actividad antrópica), SE6 (ubicado en la cabecera del río Playayacu) y SE2 (ubicado en el centro de la laguna, la zona profunda que actúa como sumidero de contaminantes) con los valores de índice más altos. SE1 y SE6 están agrupados con más del 90% de similitud, mientras que SE2 está en un subgrupo diferenciado que muestra una clasificación de contaminación diferente debido a los índices NPI_j , $mNPI_j$, mCd_j y MEQ_j . Como Cd, Cu, Ni y Zn son los elementos principales responsables de su “menor enriquecimiento”, “contaminación moderada” y “nivel de riesgo de prioridad media-baja” en estos sitios de sedimentación. El segundo conglomerado, con un 79.6% de similitud, incluye las estaciones de muestreo de contaminación baja y moderada, que se agrupan en dos subgrupos. Un conglomerado con más del 99% de similitud es formado con sedimentos de SE3, SE4 y SE7 con un grado intermedio de contaminación. Estos sedimentos fueron colectados en la cabecera y desembocadura del río con una influencia antrópica similar. El segundo conglomerado incluye SE5 que tiene el sedimento con la contaminación más baja, ubicado en un área remota, accesible solo por agua y que se conecta al pequeño cuerpo de agua llamado Yanacochoa.

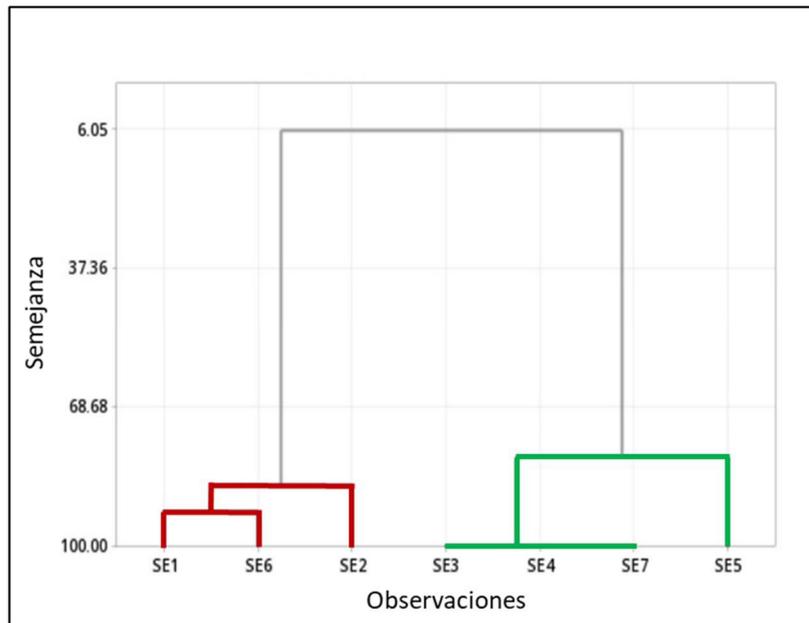


Fig. 46. Análisis de conglomerados de los puntos de muestreo de sedimentos SE1-SE7 según los índices integrados NPI_j , $mNPI_j$, mCd_j y MEQ_j , RI_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$ y TRI_j

3.5.2. Comparación de índices de contaminación de sedimentos obtenidos mediante el uso de línea de base local o un valor de fondo geoquímico global

El cálculo de los índices de contaminación de sedimentos requiere la evaluación del fondo geoquímico o de la línea de base geoquímica. La selección de un fondo geoquímico o línea base apropiado de los elementos potencialmente tóxicos en sedimentos puede ser esencial para evaluar el nivel de contaminación y evitar una estimación errónea del estado de contaminación.

En el presente estudio se especifican dos fondos geoquímicos diferentes, un fondo geoquímico de referencia que proporciona un carácter universal, y una línea de base geoquímica estadística local obtenida mediante el análisis de muestras de suelos y sedimentos.

La línea base estadística Local (LSB) obtenida mediante el método de frecuencia acumulada y el fondo geoquímico global (RGB) de Rudnick & Gao, 2014 basado en los valores de UCC, serán considerados en el presente trabajo para obtener índices de contaminación. Ambos métodos permitirán, respectivamente, por un lado, una

caracterización y seguimiento local de interés en los programas de gestión de la zona, y por otro, una comparación global de las concentraciones de contaminantes con los antecedentes de calidad reconocidos a nivel mundial.

En la Tabla 45 se muestran los valores de la composición de la corteza superior continental según Rudnick and Gao, 2014 y los valores de la línea base local obtenidos por el método de frecuencias acumuladas (LSB) para sedimentos.

Tabla 45. La composición de la corteza superior continental (UCC) según Rudnick and Gao, 2014, y valores de la línea base local obtenidos por el método de frecuencias acumuladas (LSB) para sedimentos. Todos los valores en mg/kg

Elementos	Fondo Geoquímico de Referencia (RGB). Composición de la corteza superior continental según Rudnick and Gao, 2014	Línea Base Estadística Local para sedimentos (LSB)
As	4.80	3.09
Ba	624	318
Cd	0.0900	0.352
Co	17.3	18.8
Cr	92.0	36.0
Cu	28.0	88.0
Mo	1.10	2.36
Ni	47.0	21.6
Pb	17.0	13.4
V	97.0	129
Zn	67.0	102

Los valores $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en los sedimentos de la Reserva Biológica Limoncocha se presentan en la Figura 47, usando ambos valores de fondo, Fondo Geoquímico de Referencia (RGB) y Línea Base Estadística Local (LSB) (Tabla 45). Tanto cuando se utiliza RGB como LSB, los valores de $Cf_{i,j}$, $Ef_{i,j}$ clasifican todos los sitios de sedimentos excepto SE5 utilizando LSB con algún grado de contaminación respecto a algunos de los elementos estudiados. Los valores $Igeo_{i,j}$ clasifican los sitios con el menor grado de contaminación. Cd, Cu, Mo y Zn son los elementos de especial preocupación con los niveles más altos observados para Cd en SE2 usando RGB ($Cf_{i,j} = 7.05$; $Igeo_{i,j} = 2.17$; $Ef_{i,j} = 5.77$).

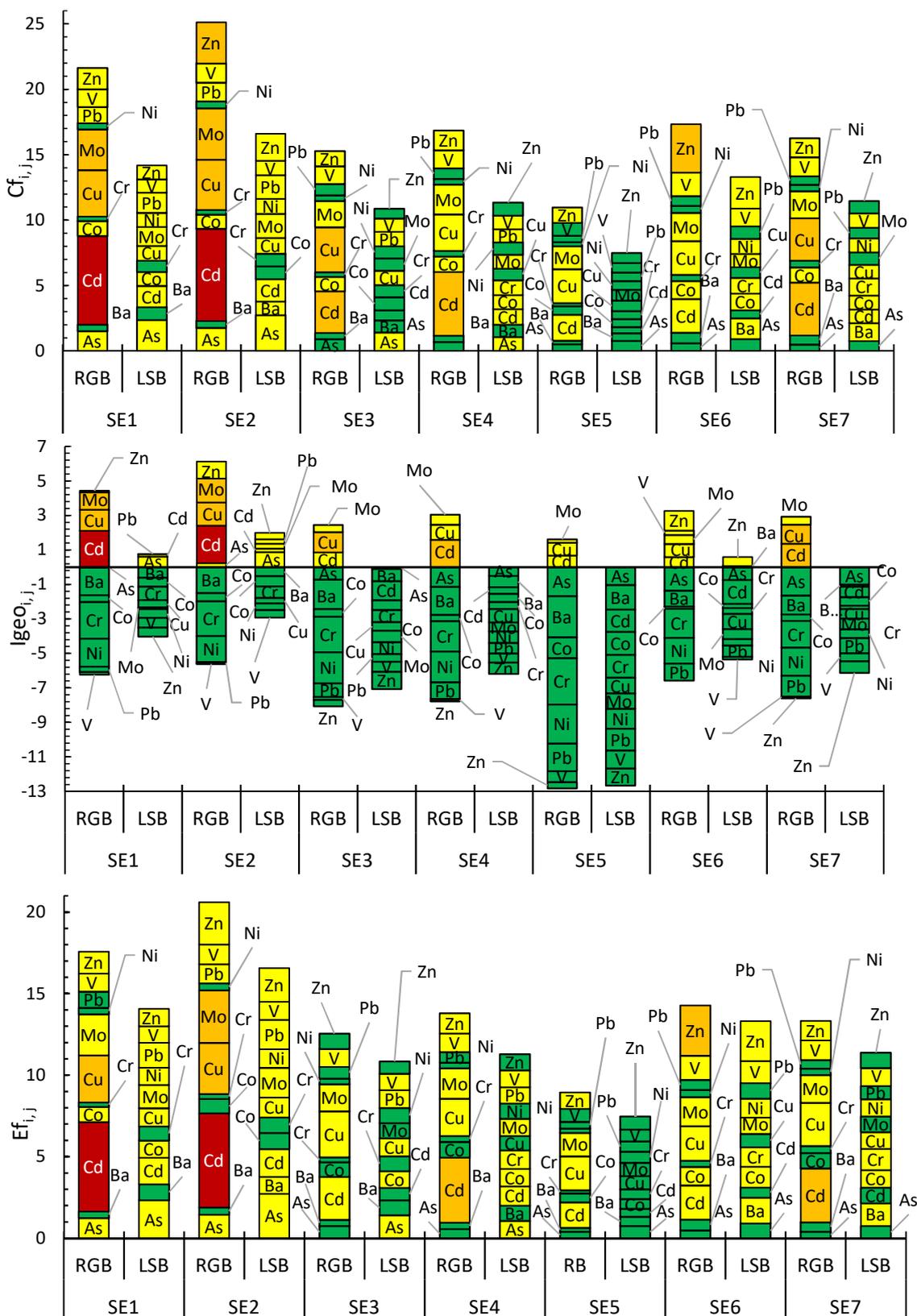


Fig. 47. Índices simples de contaminación $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ de sedimentos considerando los valores de referencia RGB y LSB. Los colores indican el grado de contaminación o enriquecimiento de cada contaminante en los diferentes sitios: ■ $Cf_{i,j} = Ef_{i,j} < 1$; $Igeo_{i,j} < 0$. □ $1 < Cf_{i,j} = Ef_{i,j} < 3$; $0 < Igeo_{i,j} < 1$. ▨ $3 < Cf_{i,j} < 6$; $3 < Ef_{i,j} < 5$; $1 < Igeo_{i,j} < 2$. ▩ $Cf_{i,j} > 6$; $5 < Ef_{i,j} < 10$; $2 < Igeo_{i,j} < 3$.

Usando LSB como referencia, los tres índices simples para todos los contaminantes clasifican los sitios de sedimentos estudiados de la misma manera, entre "no contaminados" y "sin enriquecimiento" a "contaminación moderada" y "enriquecimiento menor". $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ determinan los mismos elementos potencialmente tóxicos como responsables de la categorización de la contaminación en cada sitio; sin embargo, se observa una variabilidad muy alta de los elementos responsables de cada clasificación. Cabe destacar los valores en SE5 que muestra valores de $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ menores a 1 para todos los elementos. $Igeo_{i,j}$ es el índice simple menos restrictivo, clasifica menos elementos potencialmente tóxicos como Clase 1 "no contaminados a moderadamente contaminados" que los otros índices. Cuatro sitios de sedimentos se clasifican como Clase 0 "no contaminados" (SE3, SE4, SE5 y SE7). SE1 debido a As, Cd y Pb, SE2 debido a As, Cd, Mo, Pb y Zn y SE6 debido a Ba y Zn son Clase 1 "no contaminado a moderadamente contaminado".

Cuando se utiliza RGB como referencia (Fig. 47), los tres índices simples clasifican los sedimentos estudiados en la misma categoría. RGB clasifica en general con un grado más de contaminación que usando LSB como valor de referencia, desde "no contaminado" y "no enriquecido" hasta "contaminación muy alta" y "enriquecimiento moderadamente severo". Sin embargo, los valores más altos de contaminación o enriquecimiento corresponden a diferentes contaminantes. Todos los sitios de sedimentos muestran valores de $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ superiores a 1 debido a varios de los contaminantes estudiados, variando el grado de contaminación y enriquecimiento de unos a otros. Los valores más altos de $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ se obtienen generalmente para Cd, que clasifica los sitios de sedimentos desde "muy alta contaminación" y "de moderado a severamente enriquecido" hasta "moderada contaminación" y "menor enriquecimiento". Cu, Zn y Mo son los responsables de los altos valores de los índices individuales de contaminación en los sedimentos. $Igeo_{i,j}$ sigue un comportamiento más similar a $Cf_{i,j}$ que a $Ef_{i,j}$, clasificando los sitios de sedimentos de Clase 0 "no contaminados" a Clase 3 "moderadamente contaminados a fuertemente contaminados". El Cd y Cu en todos los sitios son los principales elementos potencialmente tóxicos según $Igeo_{i,j}$.

Los resultados de los índices individuales $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ mostraron que la disposición de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en los sedimentos de la Reserva Biológica Limoncocha es muy variada y fuertemente dependiente del valor de referencia considerado.

En este estudio comparativo, se utilizan como índices integrados para evaluar el grado de contaminación y el riesgo ecológico de los contaminantes estudiados en los sedimentos de la Reserva Biológica Limoncocha los siguientes índices: **i)** los basados en los valores de fondo, como el grado de contaminación (Cd_j), el grado de contaminación modificado (mCd_j), el índice de carga contaminante (PLI_j) y el índice de contaminación de Nemerow (PNI_j), **ii)** basado en los valores de los elementos de referencia y de fondo, como el índice de contaminación de Nemerow modificado ($mPNI_j$), **iii)** basado en la concentración de fondo y los factores de respuesta tóxica, como el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j).

La Tabla 46 muestra los valores de los diferentes índices integrados considerados en el presente estudio obtenidos utilizando los dos valores de referencia (RGB y LSB) en cada sitio de muestreo. Todos los índices integrados obtenidos son mayores cuando se usa RGB que cuando se usa LSB.

Los indicadores basados en valores de referencia (Cd_j , mCd_j , PLI_j , PNI_j y el indicador $mPNI_j$ basado en valores de referencia y elemento conservativo, clasifican los sitios de sedimentos entre “moderadamente contaminados” y “altamente contaminados” dependiendo del índice y antecedentes utilizados. Los valores de PLI_j son todos cercanos o superiores a 1, lo que significa que existe contaminación, excepto el sitio de sedimentos SE5 con valores de 0.64 y 0.74 que está significativamente menos contaminado. El índice $mPNI_j$ que incluye el AI como elemento de referencia clasifica los sitios de sedimentos en una clase de contaminación más baja que el índice PNI_j y de manera similar que otros índices como el índice Cd_j que usan solo el valor de fondo (Tabla 46).

Tabla 46. Índices integrados de contaminantes para sedimentos determinados teniendo en cuenta el fondo RGB y la línea base LSB

Sitio	Grado de contaminación, Cd_j		Grado de contaminación modificado, mCd_j		Índice de carga contaminante, PLI_j		Índice de contaminación de Nemerow, NPI_j		Índice de contaminación de Nemerow modificado, $mNPI_j$		Índice potencial de riesgo ecológico, RI_j	
	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB
SE1	21.6	14.3	1.97	1.30	1.36	1.24	4.98	1.90	4.03	1.88	246.8	96.97
SE2	25.1	16.7	2.28	1.52	1.57	1.43	5.24	2.21	4.29	2.20	261.8	106.21
SE3	15.3	10.9	1.39	0.993	1.07	0.980	2.62	1.22	2.16	1.22	129.9	56.65
SE4	16.9	11.4	1.53	1.08	1.13	1.03	3.61	1.15	2.95	1.14	175.4	65.39
SE5	11.0	7.52	1.00	0.684	0.740	0.676	1.96	0.76	1.59	0.750	82.9	35.56
SE6	17.3	13.3	1.58	1.21	1.25	1.14	2.84	1.91	2.37	1.93	106.8	48.28
SE7	16.3	11.5	1.48	1.04	1.13	1.03	3.04	1.23	2.49	1.22	150	56.56

- $Cd_j < 8$ bajo grado de contaminación, $8 < Cd_j < 16$ grado moderado de contaminación, $16 < Cd_j < 32$ considerable grado de contaminación.
- $mCd_j < 1.5$ nulo a muy bajo grado de contaminación, $1.5 \leq mCd_j < 2$ bajo grado de contaminación, $2 \leq mCd_j < 4$ grado moderado de contaminación.
- $NPI_j > 1$, significa que existe contaminación; de lo contrario, si $NPI_j < 1$, no hay contaminación.
- $NPI_j \leq 0.7$ limpio, $0.7 < NPI_j < 1$ límite de advertencia, $1 < NPI_j < 2$ ligera contaminación, $2 < NPI_j < 3$ contaminación moderada, $NPI_j \geq 3$ fuerte contaminación.
- $mNPI_j < 1$ limpio, $1 < mNPI_j < 2$ ligeramente contaminado, $2 < mNPI_j < 3$ moderadamente contaminado, $3 < mNPI_j < 5$ moderadamente-altamente contaminado, $5 < mNPI_j < 10$ muy contaminado.
- $RI_j < 150$ bajo riesgo potencial, $150 < RI_j < 300$ riesgo potencial moderado.

Todos los sitios de sedimentos tienen un índice de $RI_j < 150$ utilizando como referencia LSB, lo que indica un riesgo ecológico bajo. Por el contrario, los sitios SE1, SE2 y SE4 se clasifican como sitios de riesgo potencial moderado utilizando un fondo RGB. El factor de riesgo ecológico $Er_{i,j}$ muestra valores mayores o iguales a 40 exclusivamente para el Cd y en SE1, SE2, SE3, SE4 y SE7, indicando un “riesgo potencial moderado” para estos casos (Tabla A4 del Anexo). El índice RI_j , que tiene en cuenta la toxicidad de los elementos al evaluar el riesgo, coincide principalmente con los índices mCd_j y PLI_j basados todos ellos en el factor de contaminación (ver Tabla 30); esta coincidencia es mayor cuando se utiliza el fondo LSB.

Los resultados de los índices simples e integrados mostraron que la disposición de los elementos potencialmente tóxicos estudiados es muy variada y depende en gran medida del fondo considerado.

Los índices simples factor de contaminación ($Cf_{i,j}$) y factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) clasifican el sedimento con el mismo nivel de contaminación, desde “contaminación baja” y “no enriquecido” en el sitio SE5 hasta “contaminación moderada” y “enriquecimiento menor” en los restantes sitios. Los elementos responsables de tal categorización son principalmente As, Cd y Zn, los cuales muestran una alta variabilidad y los valores más altos en el centro de la laguna. Las zonas con más influencia humana y el centro de la laguna presentan un mayor número de elementos tóxicos potenciales en los sedimentos.

Los índices integrados de riesgo ecológico potencial (RI_j) y los cocientes medios $mPEL_j$ y $mERM_j$ y el índice TRI_j clasifican homogéneamente todas las estaciones de sedimentos como de “riesgo potencial bajo” o “nivel de riesgo de prioridad media-baja”. Por el contrario, los índices NPI_j y $mNPI_j$ diferencian tres grupos de estaciones, con el sitio en el centro de la laguna como “moderadamente contaminado”, el sitio remoto norte como “no contaminado” o en “límite de advertencia” y el resto sitios como “ligeramente contaminados”.

El análisis global de los índices integrados apunta a Ni, Zn y Cu como los contaminantes prioritarios porque ocasionalmente pueden estar asociados con efectos biológicos adversos en los sitios SE2, SE1 y SE6, que se clasifican como moderadamente

contaminados. Los valores obtenidos muestran una mezcla de fuentes potenciales para la contaminación desde cortical hasta antropogénica, probablemente debido a actividades agrícolas y petroleras, así como a descargas de aguas residuales urbanas. La mayoría de los sitios de sedimentos presentan un nivel de contaminación bajo-moderado y un riesgo de prioridad media-baja lo que, sumado a la creciente presión humana en el humedal, recomienda el uso de índices para la evaluación y monitoreo continuo de la calidad de los sedimentos de la laguna protegida de Limoncocha.

3.6. APLICACIÓN DE ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN PARA SUELOS

3.6.1 Aplicación de índices de contaminación para suelos basados en la línea base local

Al igual que para sedimentos, se evalúa los niveles contaminación y la toxicidad potencial en los suelos de la Reserva de Limoncocha utilizando los mismos índices de contaminación, salvo aquellos relacionado con las SQGs, que son característicos de los sedimentos. En su lugar se utiliza el índice medio de los cocientes basado en el límite máximo permisible ($mMPVq_j$) relacionados con los valores de la legislación del Ecuador para suelos (ver Ec. (23) y Tabla 30 del capítulo de metodología experimental).

Se consideraron dos índices simples: el factor de contaminación ($Cf_{i,j}$), basado en el valor de la línea de base del elemento, y el factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$), que además del valor de la línea base tiene en cuenta la concentración de un elemento de referencia. Como índices integrados se utiliza el grado de contaminación modificado (mCd_j) y el índice de contaminación de Nemerow (NPI_j) que integran a $Cf_{i,j}$ en sus formulaciones; el cociente de enriquecimiento medio (MEQ_j) el índice de contaminación de Nemerow modificado ($mNPI_j$) basados ambos en el $Ef_{i,j}$ en lugar del $Cf_{i,j}$. Además, para evaluar el riesgo ecológico se utilizará el índice de riesgo potencial ecológico (RI_j) que tiene en cuenta el factor de respuesta tóxica ($Er_{i,j}$) para cada elemento estudiado.

La Figura 48 y en la Tabla A6 del anexo se muestra los valores de los índices simples estudiados y en la Tabla 47 los valores de los índices integrados aplicados a suelos. Para la clasificación en cada sitio de muestreo se usa un código de colores.

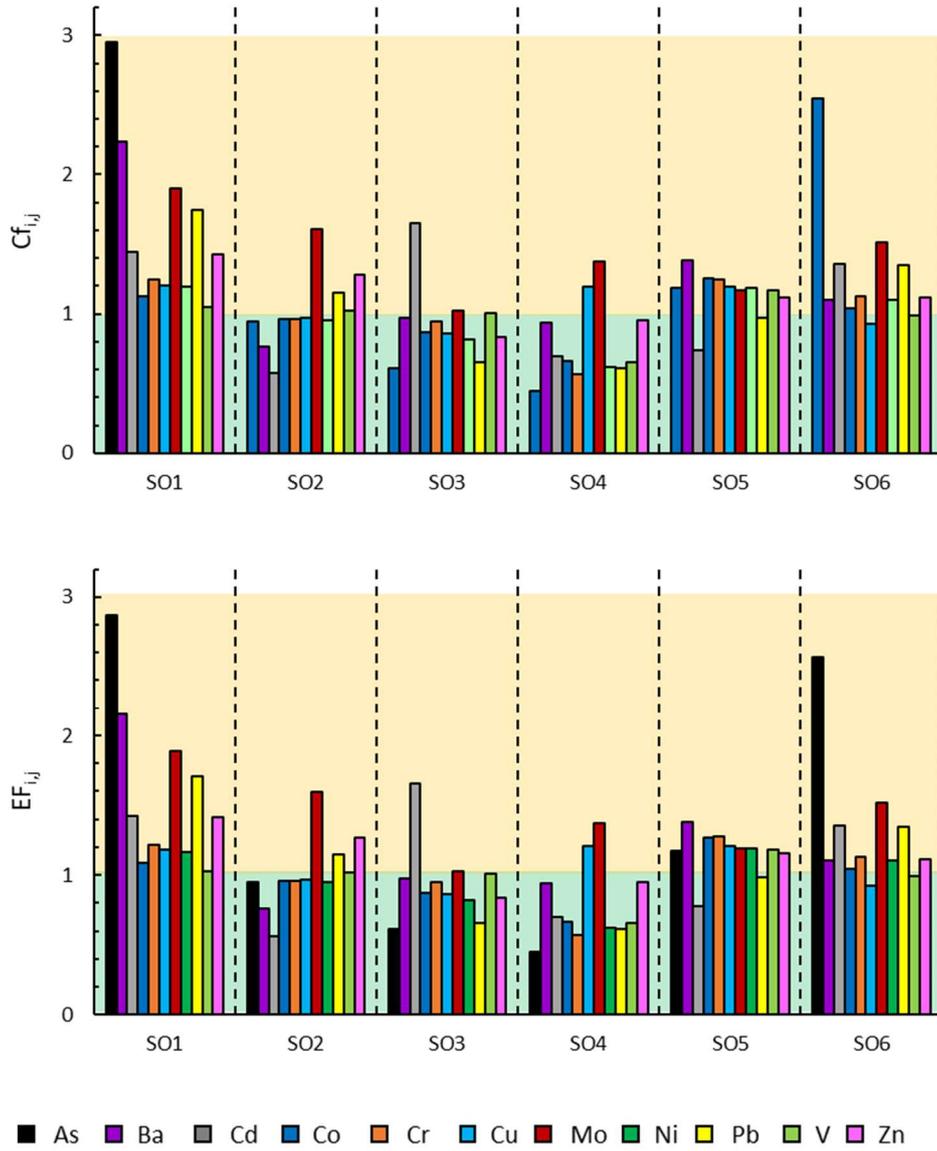


Fig. 48. Índices de contaminación simples y su clasificación en cada sitio de suelos. $Cf_{i,j}$: $Cf_{i,j} < 1$ Baja contaminación, $1 < Cf_{i,j} < 3$ Contaminación moderada; $Ef_{i,j}$: $Ef_{i,j} < 1$ Sin enriquecimiento, $1 < Ef_{i,j} < 3$ Enriquecimiento menor.

Tabla 47. Valores de los índices integrados y su clasificación: NPI_j , $mNPI_j$, RI_j , mCd_j , MEQ_j , $mMPVq_j$ en cada sitio de suelos.

Sitio	NPI_j	$mNPI_j$	RI_j	mCd_j	MEQ_j	$mMPVq_j$
SO1	2.37	2.31	97.5	1.59	1.56	0.666
SO2	1.35	1.33	45.2	1.02	1.01	0.472
SO3	1.34	1.34	69.9	0.929	0.933	0.427
SO4	1.12	1.12	39.5	0.791	0.795	0.392
SO5	1.27	1.28	54.2	1.15	1.16	0.549
SO6	2.02	2.03	86.5	1.29	1.29	0.524

NPI_j : ■ $NPI_j < 0.7$, ■ $0.7 < NPI_j < 1$ Límite de advertencia, ■ $1 < NPI_j < 2$ Ligera contaminación, ■ $2 < NPI_j < 3$ Contaminación moderada;
 $mNPI_j$: ■ $mNPI_j < 1$ Sin contaminación, ■ $1 < mNPI_j < 2$ Ligeramente contaminada, ■ $2 < mNPI_j < 3$ Contaminación moderada;
 RI_j : ■ $RI_j < 1$ Bajo riesgo potencial;
 mCd_j : ■ $mCd_j < 1.5$ nulo o muy bajo grado de contaminación, ■ $1.5 < mCd_j < 2$ bajo grado de contaminación;
 MEQ_j : ■ $MEQ_j < 1.5$ Sin enriquecimiento, ■ $1.5 < MEQ_j < 3$ Enriquecimiento menor;
 $mMPVq_j$: ■ $mMPVq_j < 0.52$ Buena calidad del suelo y todos los usos del suelo permitidos, ■ $0.52 < mMPVq_j < 1$ Todos los usos del suelo permitidos pero mala calidad del suelo.

La Figura 48 muestra valores de $Cf_{i,j} < 3$ para todos los contaminantes, lo que indica “contaminación baja” o “contaminación moderada” para todos los elementos y sitios de muestreo. En SO1 para todos los contaminantes “contaminación moderada” ($1 < Cf_{i,j} < 3$); En SO6 para todos los contaminantes salvo para el Cu y en SO5 para todos los contaminantes salvo Cd y V. Para el resto de los sitios restantes muestran una contaminación moderada debido a la diferente combinación de metales sin un patrón común (Fig. 48). En el sitio SO4 es donde menor número de contaminantes muestran “contaminación moderada”, solo Cu y Mo presentan $Cf_{i,j} < 1$. Los $Cf_{i,j}$ de Mo, V y Zn son los principales elementos responsables de caracterizar como “contaminación moderada” el mayor número de sitios (todos en Mo y cuatro sitios V y Zn), aunque tres valores de $Cf_{i,j}$ para V se acercan a un valor de 1.

Al igual que para $Cf_{i,j}$, se encontraron valores de $Ef_{i,j} < 3$ para todos los contaminantes, indicando "no enriquecimiento" o "enriquecimiento menor" para todos los contaminantes y sitios de muestreo (Fig. 48). El comportamiento observado para $Ef_{i,j}$ es similar al encontrado para $Cf_{i,j}$. Al igual que para $Cf_{i,j}$, Mo, V y Zn son los principales elementos responsables de caracterizar el mayor número de sitios (todos en Mo y cuatro sitios V y Zn) como "enriquecimiento menor". El sitio SO1 muestra valores de $Ef_{i,j} < 1$ para todos los elementos, lo que le caracteriza como el sitio con mayor enriquecimiento.

Zhang & Liu, 2002 y Luo et al., 2019 sugieren que para $Ef_{i,j} > 1.5$ la fuente de los metales es más antropogénica que de origen cortical. El SO1 para el As, Ba, Mo y Pb es el único en el que $Ef_{i,j}$ supera el 1.5 y podrían clasificarse como sitios contaminados por metales. $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ clasifican los sitios de suelos con el mismo nivel de contaminación, mostrando los mismos elementos como responsables de esa categorización. El número de elementos responsables de la contaminación en cada área de estudio conduce a un orden decreciente $SO1 > SO5 = SO6 > SO2 > SO3 > SO4$. El sitio con mayor influencia humana es SO1 cerca del poblado de Limoncocha en las inmediaciones de un antiguo pozo de petróleo. SO6 está cerca de otra zona con población humana en las proximidades de CPF Petroamazonas y SO5 es una zona sin población, pero con elevado tránsito de personas. Como ya se ha indicado en el capítulo de sedimentos, el índice $mNPI_j$ permite una mayor graduación de clases de sedimentos que el NPI_j ya que utiliza un factor de enriquecimiento que tiene en cuenta el comportamiento diverso debido al uso de un elemento de normalización (Brady et al., 2015; Duodu et al., 2016). Sin embargo, tanto el índice integrado NPI_j como el $mNPI_j$ clasifican a los suelos en los mismos grupos, colocando a SO1 y SO6 como “Contaminación moderada” y al resto de los sitios como “ligeramente contaminado”. Los sitios SO1 y SO6 coinciden en que ambos han sido tomados cerca de una zona de intervención humana.

El índice de riesgo potencial ecológico, RI_j se determina en función del factor de riesgo ecológico ($Er_{i,j}$) que puede clasificarse como un índice simple. En la Figura 49 se representa $Er_{i,j}$ mostrando su clasificación con un código de colores. Los valores de $Er_{i,j}$ se muestran en la Tabla A6 del anexo.

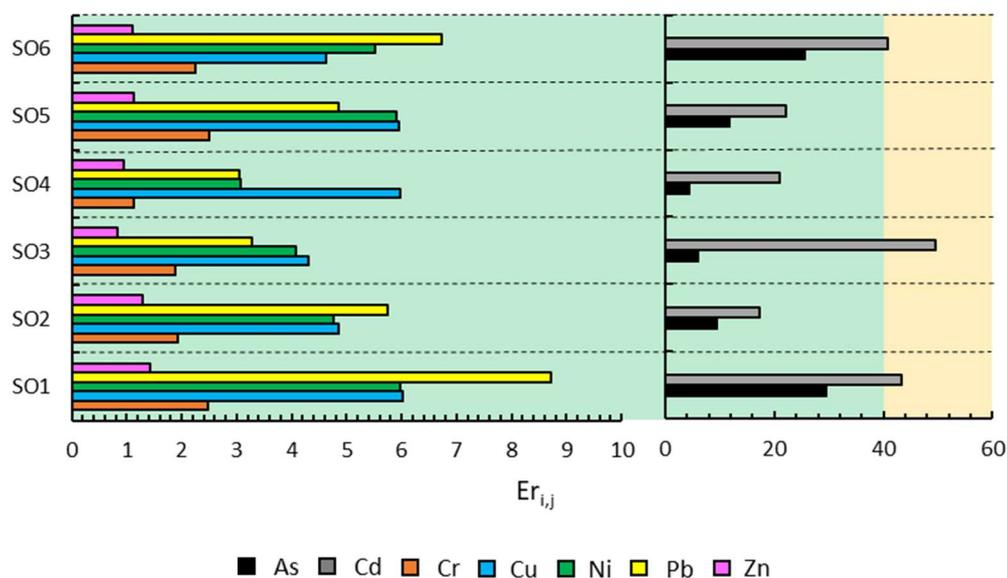


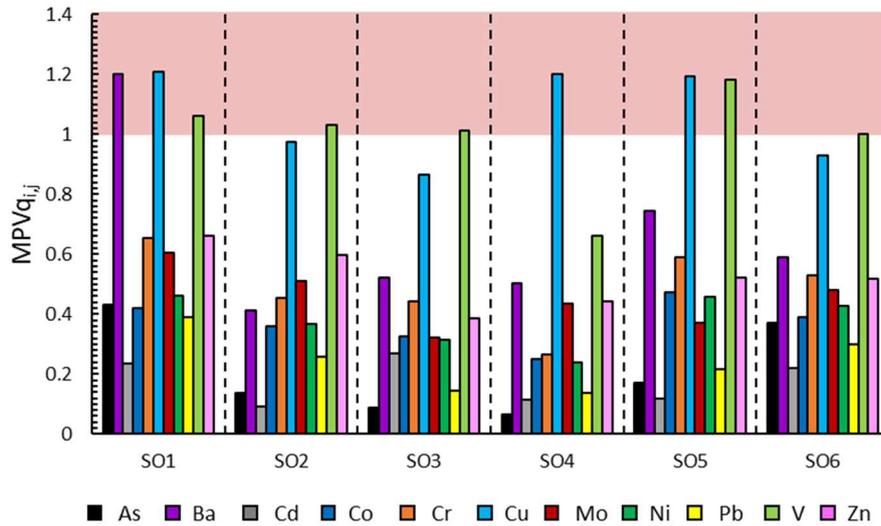
Fig. 49. Factor de riesgo ecológico y su clasificación en cada sitio. $Er_{i,j}$: $Er_{i,j} < 40$ Riesgo potencial bajo, $40 < Er_{i,j} < 80$ Riesgo potencial moderado.

Todos sitios de suelos tienen un índice de $RI_j < 150$ lo que indica un riesgo ecológico bajo (Tabla 47). Sin embargo, en los sitios SO1, SO3 y SO6, se encuentra $Er_{i,j} > 40$ para el Cd (Fig. 49), lo cual es una advertencia con respecto a los efectos potenciales de este metal.

El índice medio de los cocientes basado en el límite máximo permisible en suelos ($mMPV_{q_j}$) se define en función de los valores máximos permisibles de la legislación para suelos del Ecuador. Se define como el promedio de los $MPV_{q_{i,j}}$ que se determinan dividiendo la concentración del elemento i en el sitio j entre el límite máximo permisible para el elemento i (ver Tabla 30 del capítulo de metodología experimental). En la Tabla 28 del capítulo de metodología experimental se muestra los Valor Umbral de Calidad del Suelo (SQT), Máximo Permisible para Usos del Suelo (MPV) según la legislación del Ecuador y el $QMPV_i$ definido como el cociente de SQT entre el MPV para el elemento i . Este valor de $QMPV_i$ permite clasificar los suelos en función de cada contaminante i . Si $QMPV_i < MPV_{q_{i,j}}$ buena calidad del suelo respecto al elemento i , si $QMPV_i < MPV_{q_{i,j}} < 1$ mala calidad del suelo respecto al elemento i , pero todos los usos de suelos permitidos y si $MPV_{q_{i,j}} > 1$ mala calidad del suelo respecto al elemento i y se sobrepasa el valor máximo permitido. En la Tabla 47 se muestra los valores del índice medio de los cocientes basado en el límite máximo permisible ($mMPV_{q_j}$) encontrado en cada sitio j y

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

en la Figura 50 se representan los valores de $MPV_{q_{i,j}}$ para cada elemento i y sitio j y se muestran los valores determinados para cada $MPV_{q_{i,j}}$. En la Figura 50 se utiliza un código de colores para indicar la clasificación de cada contaminante i en el sitio j .



	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6
As	0.430	0.138	0.0885	0.0643	0.173	0.372
Ba	1.20	0.411	0.520	0.502	0.743	0.592
Cd	0.236	0.0934	0.269	0.114	0.120	0.222
Co	0.421	0.360	0.327	0.249	0.472	0.389
Cr	0.653	0.454	0.444	0.266	0.588	0.530
Cu	1.21	0.974	0.865	1.20	1.19	0.930
Mo	0.603	0.510	0.323	0.436	0.369	0.480
Ni	0.462	0.369	0.315	0.238	0.457	0.426
Pb	0.390	0.257	0.146	0.137	0.216	0.300
V	1.06	1.03	1.01	0.661	1.18	1.00
Zn	0.662	0.597	0.386	0.442	0.520	0.517

Fig. 50. $MPV_{q_{i,j}}$ y su clasificación en cada sitio. $MPV_{q_{i,j}}$: ■ $MPV_{q_{i,j}} < VMP_i$ los valores umbrales de calidad del suelo para el elemento i , ■ $VMP_i < MPV_{q_{i,j}} < 1$ mala calidad del suelo respecto al elemento i , pero todos los usos de suelos permitidos, ■ $MPV_{q_{i,j}} > 1$ Mala calidad del suelo y se superan los valores máximos permisibles de usos del suelo.

El índice medio de los cocientes basado en el límite máximo permisible ($mMPV_{q_j}$) clasifica los sitios SO1, SO5 y SO6 como de “mala calidad del suelo, pero todos los usos de suelos permitidos”. Los demás sitios se clasifican como de “buena calidad del suelo”. En ningún caso, $mMPV_{q_j} > 1$. Sin embargo, el índice simple $MPV_{q_{i,j}}$ encuentra que en todos los sitios alguno de los contaminantes i sobre pasa el valor de 1, que indica una “mala calidad del suelo y se superan los valores máximos permisibles de usos del suelo”.

El V, Cu y Ba son los elementos responsables de esta clasificación. El V es el elemento que en más sitios sobrepasa el valor de 1. Clasifica por encima de 1 en todos los sitios menos en SO4. El Cu clasifica por encima de 1 en SO1, SO4 y SO5 y el Ba en SO1. El análisis de conglomerados de los puntos de muestreo de suelo SO1-SO6 según los índices integrados NPI, mNPI, mCd, MEQ, RI y mMPV_{qj} se muestra en la Figura 51.

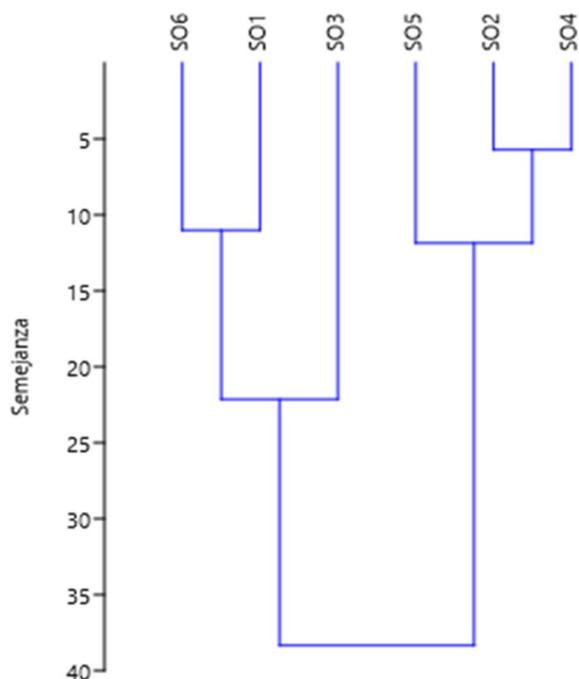


Fig. 51. Análisis de conglomerados de los puntos de muestreo de suelo SO1-SO6 según los índices integrados NPI, mNPI, mCd, MEQ, RI y mMPV_{qj}.

En el análisis por conglomerados se aprecian dos grupos diferenciados a un nivel de semejanza del 25%; en el primero se unen los suelos SO1-Pozo antiguo, SO6-Pozo Laguna, SO3-Instituto, este último con menor grado de semejanza que los dos primeros con índices integrados similares; se entiende que al ser estos puntos los intervenidos por más largo tiempo, incluso en periodos de tiempo sin un adecuado control, presentan mayores índices de contaminación. El segundo grupo está compuesto por SO2-Estación SO4-Pozo Jivino B con mayor similitud que el último punto SO5-Sendero Caimán, estos tres con menores niveles de contaminación ya que al ser, más jóvenes que los anteriores, han sido fuertemente controlados por las autoridades ambientales, la academia y la comunidad, presentan mejores características. A pesar de lo anterior, se evidencia una semejanza relativa en los seis puntos, sin que ninguno de los presente

indicadores de contaminación altos para todas las sustancias analizadas en el presente trabajo. De lo anteriormente indicado, se aprecia en la Tabla 47 a SO₂ y SO₄ con valores bajos de RI y a SO₅ con un valor de RI ligeramente mayor, pero en el mismo rango de los puntos anteriores, por lo que su agrupamiento es natural. En el otro clúster SO₁ y SO₆ presentan valores elevados de RI, y algo más bajo se encuentra SO₃, rangos similares presentan los otros indicadores NPI, mNPI, mCd, MEQ, mMPVq.

3.6.2. Comparación entre índices de contaminación de suelos obtenidos mediante el uso de línea de base local o un valor de fondo geoquímico global

Como se ha indicado para el estudio de los sedimentos, la selección de un fondo geoquímico o línea base apropiado de los elementos potencialmente tóxicos se puede ser esencial para evaluar el nivel de contaminación y evitar una estimación errónea del estado de contaminación. Por esa razón, al igual que para sedimentos, se consideran dos valores de referencia geoquímicos, un fondo geoquímico de referencia que proporciona un carácter universal (fondo geoquímico global (RGB) de (Rudnick & Gao, 2014) basado en los valores de UCC), y una línea de base geoquímica estadística local obtenida mediante el análisis de muestras de suelos (LSB).

Ambos métodos permitirán, respectivamente, por un lado, mostrar una caracterización y seguimiento local de interés en los programas de gestión de la zona, y por otro, una comparación global de las concentraciones de contaminantes con los antecedentes de calidad reconocidos a nivel mundial.

En la Tabla 48 se muestran los valores de la composición de la corteza superior continental según Rudnick and Gao, 2014 y los valores de la línea base local obtenidos por el método de frecuencias acumuladas.

Tabla 48. La composición de la corteza superior continental (UCC) según Rudnick and Gao, 2014 y línea de base geoquímica estadística local obtenida mediante el análisis de muestras de suelos (LSB). Todos los valores en mg/kg

Elementos	Fondo Geoquímico de Referencia (RGB).	
	Composición de la corteza superior continental según Rudnick and Gao, 2014	Línea Base Estadística Local para suelos (LSB)
As	4.80	1.75
Ba	624	269
Cd	0.0900	0.326
Co	17.3	15.0
Cr	92.0	30.6
Cu	28.0	63.2
Mo	1.10	1.58
Ni	47.0	19.3
Pb	17.0	13.4
V	97.0	132
Zn	67.0	92.9

Los valores $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en los suelos de la Reserva Biológica Limoncocha se presentan en la Figura 52, usando ambos valores de fondo, Fondo Geoquímico de Referencia (RGB) y Línea Base Estadística Local (LSB) (Tabla 48). Utilizando ambos valores de referencia, los valores obtenidos de $Cf_{i,j}$, $Ef_{i,j}$ clasifican todos los sitios de suelos con algún grado de contaminación con respecto a algunos de los elementos estudiados. Los valores $Igeo_{i,j}$ clasifican los sitios con el menor grado de contaminación. Cd, Cu, Mo y Zn son los elementos de especial preocupación. Cuando se determinan los tres indicadores individuales utilizando LSB para todos los sitios de suelos estudiados clasifican de la misma manera, entre "no contaminados" y "sin enriquecimiento" a "contaminación moderada" y "enriquecimiento menor". $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ determinan los mismos elementos potencialmente tóxicos como responsables de la categorización de la contaminación en cada sitio; sin embargo, se observa una variabilidad muy alta de los elementos responsables de cada clasificación. Se observan una situación extrema en SO1 donde todos los contaminantes muestran valores de $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ mayores a 1.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

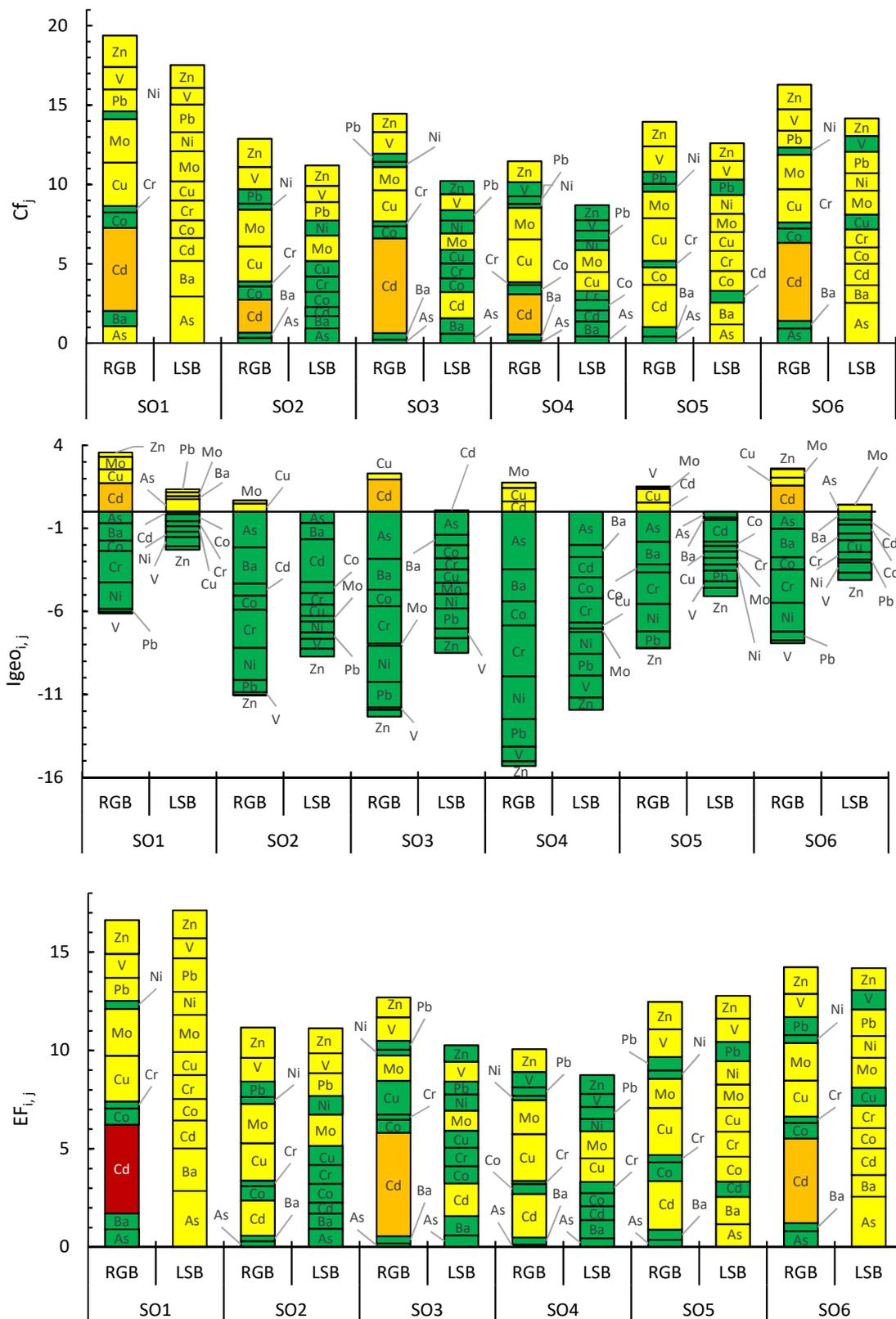


Fig. 52. Índices individuales de contaminación $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $EF_{i,j}$ de suelos considerando los valores de referencia RGB y LSB. Los colores indican el grado de contaminación o enriquecimiento de cada contaminante en los diferentes sitios:

■ $Cf_{i,j} = EF_{i,j} < 1$; $Igeo_{i,j} < 0$. □ $1 < Cf_{i,j} = EF_{i,j} < 3$; $0 < Igeo_{i,j} < 1$. ▣ $3 < Cf_{i,j} < 6$; $3 < EF_{i,j} < 5$; $1 < Igeo_{i,j} < 2$. ■ $Cf_{i,j} > 6$; $5 < EF_{i,j} < 10$; $2 < Igeo_{i,j} < 3$.

$Igeo_{i,j}$ es el indicador menos restrictivo, clasifica menos elementos potencialmente tóxicos como Clase 1 "no contaminados a moderadamente contaminados" que los otros indicadores individuales. Cuatro sitios de suelos se clasifican como Clase 0 "no contaminados" (SO_2 , SO_4 y SO_5). Como Clase 1 "no contaminado a moderadamente contaminado" clasifican SO_3 debido al Cd, SO_6 debido a As y Mo y SO_1 debido a As, Ba, Pb y Mo.

Los tres indicadores individuales clasifican los suelos estudiados en la misma categoría cuando se usa RGB como nivel de referencia (Fig. 52). En general, RGB clasifica con un grado más de contaminación que cuando se utiliza LSB como referencia, desde "no contaminado" y "no enriquecido" hasta "contaminación muy alta" y "enriquecimiento moderadamente severo". Sin embargo, los valores más altos de contaminación o enriquecimiento corresponden a diferentes contaminantes. Todos los sitios de suelos muestran valores $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ superiores a 1 debido a varios de los contaminantes estudiados, variando el grado de contaminación y enriquecimiento de unos a otros. Los valores más altos de $Cf_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ se obtienen generalmente para Cd, que clasifica los sitios de suelos desde "muy alta contaminación" y "moderado severamente enriquecido" hasta "moderada contaminación" y "menor enriquecimiento". La clasificación de $Igeo_{i,j}$ se parece más al comportamiento de $Cf_{i,j}$ que al de $Ef_{i,j}$. $Igeo_{i,j}$ clasifica los sitios de suelos de Clase 0 "no contaminados" a Clase 3 "moderadamente contaminados a fuertemente contaminados". Los elementos que más alto clasifican son el Cd (excepto en SO_2) y el Cu.

En general, el valor de $Ef_{i,j}$ alrededor de uno, indica que un elemento dado se originó a partir de procesos de meteorización natural o material original, mientras que valores superiores a 1.5 sugieren que las actividades antropogénicas y naturales pueden ser la fuente importante (Islam et al., 2015; Zhang & Liu, 2002). Cd y Cu muestran valores de $Ef_{i,j} < 1.5$ en todos los sitios de suelos estudiados cuando RGB se considera como valor de referencia. Sin embargo, con LSB como valor de referencia, solo se alcanzan valores de $Ef_{i,j} < 1.5$ en el sitio SO_1 (As, Ba, Mo y Pb) y SO_6 (debido al As y Mo).

Los resultados de los índices individuales $Cf_{i,j}$, $Igeo_{i,j}$ y $Ef_{i,j}$ mostraron que la disposición de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en el área de la Reserva Biológica

Limoncocha es muy variada y fuertemente dependiente del valor de referencia considerado. Sin embargo, los resultados sugirieron altos niveles de contaminación de Cu y Cd en suelos utilizando ambos fondos (RGB y LSB).

Previamente se han reportado altas concentraciones de Cd en suelos agrícolas de Ecuador debido a las actividades antropogénicas relacionadas principalmente con la aplicación de fertilizantes fosfatados (Chavez et al., 2015, 2016). Del mismo modo, el Cu es un elemento marcador bien conocido de las actividades agrícolas, específicamente relacionado con la aplicación de fertilizantes y pesticidas (Dai et al., 2019; Marrugo-Negrete et al., 2017). El uso de agroquímicos y las prácticas de fertilización para mejorar el rendimiento de los cultivos de palma en los suelos de la región de Limoncocha (Jarrín-V. et al., 2017) pueden haber contribuido a la contaminación por Cd y Cu. Además, las aguas residuales domésticas de los asentamientos sin infraestructura de alcantarillado y las actividades de acuicultura en el área de Reserva Biológica de Limoncocha podrían haber sido fuentes de contaminantes de Cd y Cu en la laguna. Entre otros metales, el Ni y el V han sido referenciados como indicadores de contaminación por derrames de petróleo (Ogunlaja et al., 2019; Pratte et al., 2019; Sadeghi et al., 2019). El elevado índice obtenido para estos metales en suelos puede estar relacionado con las actividades de yacimientos petrolíferos en la Reserva Biológica Limoncocha.

Estos índices individuales que dependen de un solo contaminante, en comparación con diferentes valores de fondo geoquímicos, no es suficiente para evaluar el estado de contaminación. La información obtenida sobre el estado de contaminación depende principalmente del valor de fondo geoquímico y del índice de contaminación elegido (Mazurek et al., 2017; Saddik et al., 2019). En este estudio, se utilizan como índices integrados para evaluar el grado de contaminación y el riesgo ecológico de los contaminantes estudiados en la Reserva Biológica Limoncocha, que incluyen, **i)** los basados en los valores de fondo, como el grado de contaminación (Cd_j), el grado modificado de contaminación (mCd_j), el índice de carga contaminante (PLI_j) y el índice de contaminación de Nemerow (PNI_j), **ii)** basado en los valores de los elementos de referencia y de fondo, como el Índice de Contaminación de Nemerow modificado ($mPNI_j$), **iii)** basado en la concentración de fondo y los factores de respuesta tóxica, como el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j).

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores de los diferentes índices integrados considerados en el presente estudio, obtenidos utilizando los dos valores de referencia (RGB y LSB) en cada sitio de muestreo, se muestran en la Tabla 49. Todos los índices integrados obtenidos son mayores cuando se usa RGB que cuando se usa LSB excepto con PLI_j en el que $PLI_j(LSB) > PLI_j(RGB)$ en todos los sitios estudiados. La combinación de la expresión matemática (raíz enésima de un producto de $Cf_{i,j}$, versus sumas o promedios de $Cf_{i,j}$), los valores de concentración analizados en suelos y los valores de fondo seleccionados son la causa de estos valores. Los índices integrados clasifican el grado de contaminación y el riesgo ecológico potencial de los suelos de forma más uniforme que los sedimentos. El sitio SO4 muestra el valor mínimo de todos los índices. El sitio SO3 muestra valores moderados de los índices $NPI_j(RGB)$, $mNPI_j(RGB)$, y $RI_j(RGB)$.

Los indicadores basados en valores de referencia (Cd_j , mCd_j , PLI_j , PNI_j) y el indicador $mPNI_j$ basado en valores de referencia y elemento de referencia, clasifican los sitios de suelo entre “leve y moderadamente” para los sitios SO2, SO4, SO5 y SO6 y “moderadamente -altamente contaminado” para SO1 y SO3 dependiendo del índice y fondo utilizado. Los valores de PLI_j , son todos cercanos o superiores a 1, lo que significa que existe contaminación, excepto el sitio de suelo SO4 con valores de 0.676 y 0.748 que está significativamente menos contaminado.

El índice $mPNI_j$ que incluye el AI como elemento de normalización clasifica los sitios de suelo en una clase de contaminación más baja que el índice PNI_j y de manera similar que otros índices como el Cd_j que usan solo el valor de referencia (Tabla 49).

Todos los sitios de suelo tienen un índice de $RI_j < 150$ que indica un riesgo ecológico bajo, excepto SO1, SO3 y SO6 que muestran un riesgo potencial moderado usando RGB. El RI_j que tiene en cuenta la toxicidad de los metales al evaluar el riesgo, coincide principalmente con los índices mCd_j y PLI_j basados en valores de referencia.

Tabla 49. Índices integrados de contaminantes para suelos determinados teniendo en cuenta el fondo RGB y la línea base LSB

Sitio	Grado de contaminación, Cd_j		Grado de contaminación modificado, mCd_j		Índice de carga contaminante, PLI_j		Índice de contaminación de Nemerow, PNI_j		Índice de contaminación de Nemerow modificado, $mPNI_j$		Índice potencial de riesgo ecológico, RI_j	
	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB	RGB	LSB
SO1	19.4	17.5	1.76	1.59	1.37	1.51	3.90	2.37	3.36	2.31	193.49	97.5
SO2	12.9	11.2	1.17	1.02	0.891	0.986	1.84	1.35	1.59	1.33	85.60	45.2
SO3	14.5	10.2	1.31	0.929	0.812	0.899	4.33	1.34	3.80	1.34	197.29	69.9
SO4	11.5	8.70	1.04	0.791	0.676	0.748	2.05	1.12	1.80	1.12	96.25	39.5
SO5	14.0	12.6	1.27	1.15	1.02	1.13	2.10	1.27	1.92	1.28	106.24	54.2
SO6	16.3	14.2	1.48	1.29	1.12	1.24	3.64	2.02	3.17	2.03	177.49	86.5

- $Cd_j < 8$ bajo grado de contaminación, $8 < Cd_j < 16$ grado moderado de contaminación, $16 < Cd_j < 32$ considerable grado de contaminación.
- $mCd_j < 1.5$ nulo a muy bajo grado de contaminación, $1.5 \leq mCd_j < 2$ bajo grado de contaminación, $2 \leq mCd_j < 4$ grado moderado de contaminación.
- $NPI_j > 1$, significa que existe contaminación; de lo contrario, si $NPI_j < 1$, no hay contaminación.
- $NPI_j \leq 0.7$ limpio, $0.7 < NPI_j < 1$ límite de advertencia, $1 < NPI_j < 2$ ligera contaminación, $2 < NPI_j < 3$ contaminación moderada, $NPI_j \geq 3$ fuerte contaminación.
- $mNPI_j < 1$ limpio, $1 < mNPI_j < 2$ ligeramente contaminado, $2 < mNPI_j < 3$ moderadamente contaminado, $3 < mNPI_j < 5$ moderadamente-altamente contaminado, $5 < mNPI_j < 10$ muy contaminado.
- $RI_j < 150$ bajo riesgo potencial, $150 < RI_j < 300$ riesgo potencial moderado.

Al igual que para sedimentos, los resultados de los índices simples e integrados mostraron que la disposición de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en suelos es muy variada y depende en gran medida del fondo considerado.

Los índices simples como el factor de contaminación ($Cf_{i,j}$) y factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) clasifican el suelo con el mismo nivel de contaminación, desde “contaminación baja” y “no enriquecido” hasta “contaminación moderada” y “enriquecimiento menor”. El Mo, V y Zn son los principales elementos responsables de caracterizar como “contaminación moderada” el mayor número de sitios.

Los índices integrados clasifican a los suelos en los mismos grupos. Colocan a SO1 y SO6 como “Contaminación moderada”. Los sitios SO1 y SO6 coinciden en que ambos han sido tomados cerca de una zona de intervención humana.

El índice de riesgo potencial ecológico, RI_j clasifica a todos los sitios con un riesgo ecológico bajo. Sin embargo, el índice $Er_{i,j}$ encuentra valores para el Cd que clasifican a los sitios SO1, SO3 y SO6 como de riesgo potencial moderado, lo cual es una advertencia con respecto a los efectos potenciales de este metal.

El índice $mMPVq_j$, basado en la legislación del Ecuador clasifica los sitios SO1, SO5 y SO6 como de “mala calidad del suelo, pero todos los usos de suelos permitidos”. Los demás sitios se clasifican como de “buena calidad del suelo”. El V, Cu y Ba son los elementos responsables de esta clasificación.

3.7. ANALISIS COMPARATIVO DE LINEAS BASE LOCALES E INDICADORES DE CONTAMINACION PARAS SEDIMENTOS Y SUELOS

3.7.1. Comparación de las líneas base locales de sedimentos y suelo

En la Figura 53 se muestran los valores de línea base de sedimentos (azul) y suelos (verde) que se obtienen mediante el método de frecuencias acumuladas relativas. Se observa, que salvo para el Pb que coinciden, los valores de la línea base es mayor para sedimentos que para suelos. Esto puede deberse a diversos procesos naturales como la lixiviación de estos metales de los suelos en periodo de precipitaciones y posterior deposición en la lagua o la incorporación de sedimentos procedentes de los ríos.

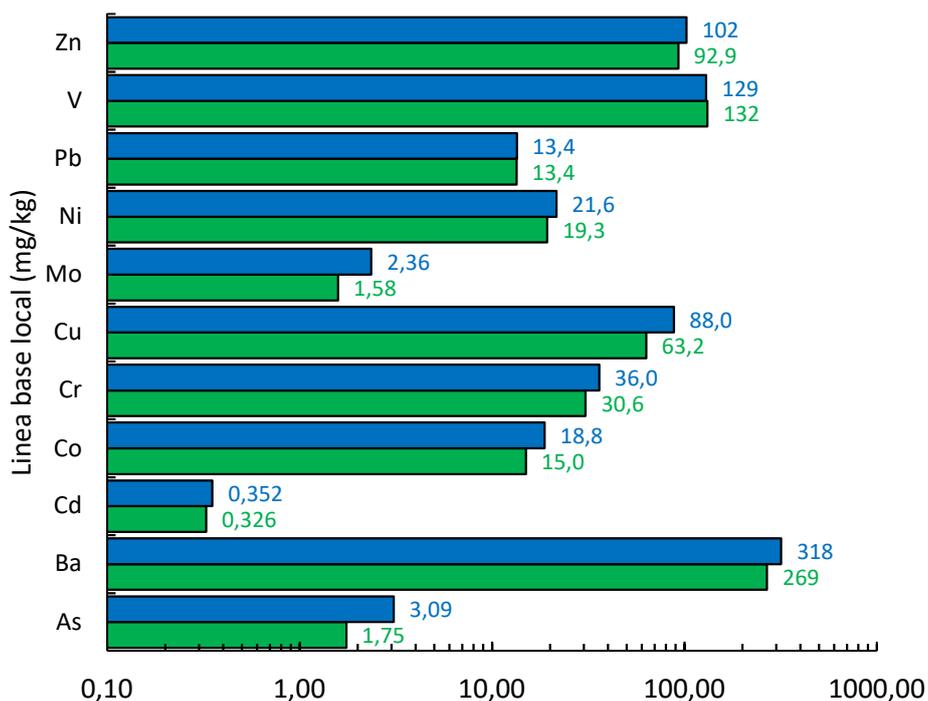


Fig. 53. Representación de la línea base para los elementos estudiados en suelos y sedimentos de la Reserva de Limoncocha.

En la Figura 53 se observa que la mayor diferencia entre los valores de las líneas base se encuentra en el As. También se observa variaciones importantes cuando se comparan los valores de línea base obtenidos experimentalmente por los diferentes métodos estadísticos. Si se analiza detalladamente el caso de As se observa, tanto para sedimentos y suelos, claramente dos subpoblaciones (Fig. 54a (sedimentos) y Fig. 54b (suelos)). Para sedimentos, el rango de concentración de la primera subpoblación es de 1.32-4.76 mg/kg y de la segunda de 7.98-8.83 mg/kg. El valor medio + 2σ de As en los sedimentos es de 9.34 mg/kg y, por lo tanto, la técnica iterativa de 2σ considera que todo el conjunto de valores se encuentra dentro del intervalo medio $\pm 2\sigma$. En consecuencia, el valor de la línea base obtenido por la técnica iterativa 2σ coincide con el valor medio. Sin embargo, el método de frecuencia acumulada relativa considera solo los valores de la sección lineal de la curva de distribución de frecuencia (puntos blancos en la Fig. 54a), eliminando los valores de toda la segunda subpoblación y los tres valores más bajos de la primera subpoblación, como valores atípicos naturales. Esto hace que el valor de línea base obtenido por la técnica iterativa 2σ se aproxime al obtenido mediante la técnica iterativa 4σ -outlier que considera como valor de línea base el promedio + 2σ de la primera subpoblación.

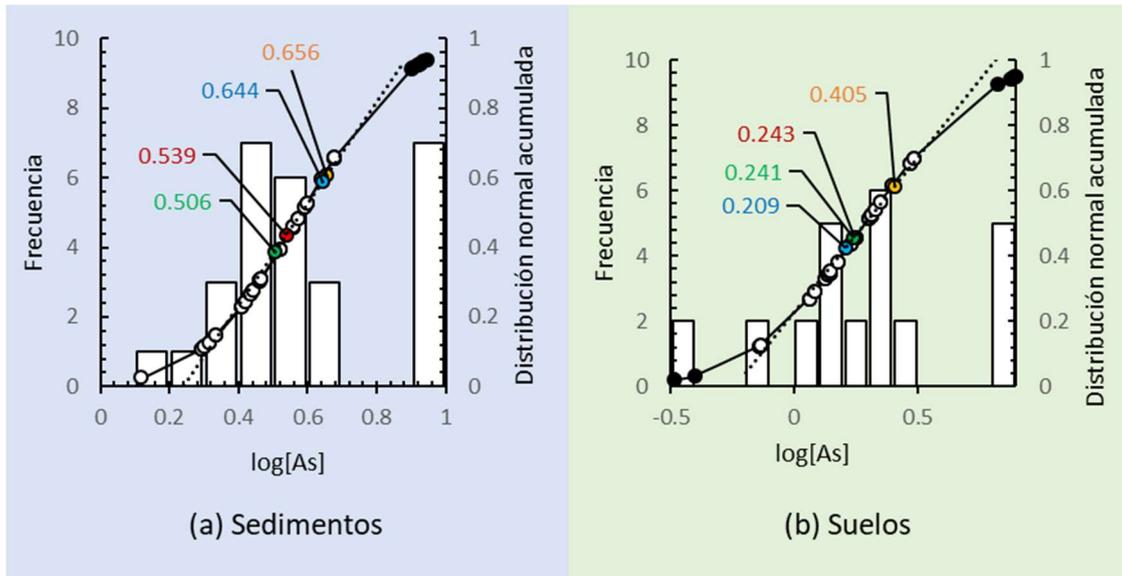


Fig. 54. Frecuencia acumulada y distribución de frecuencias frente al logaritmo de la concentración de As. (a) sedimentos (b) suelos. ● Todos los valores de concentración de As. ○ rango de valores de acuerdo al método de frecuencias acumuladas relativas. Los círculos de colores indican los valores de la línea base obtenida por los diferentes métodos estadísticos: ● método de frecuencia acumulada relativa, ● Técnica iterativa- 2σ , ● Técnica 4σ -outlier, ● Método de normalización

En suelos (Fig. 54b), también se observan dos subpoblaciones, una primera en el rango de concentración (0.328 - 3.04 mg/kg) y una segunda en el rango (6.71 - 7.89 mg/kg). En este caso, el valor medio + 2σ de As en los suelos es de 7.70 mg/kg, por lo que la segunda población queda fuera del rango y se elimina al calcular el valor de la línea de base local mediante la técnica iterativa de 2σ . Las diferencias entre la línea base obtenida mediante el método de frecuencias acumuladas relativas y la técnica iterativa 2σ se deben a que el método de frecuencia acumulada relativa elimina los valores de concentración más bajos y más altos, pero la técnica iterativa 2σ elimina solo los valores de concentración más altos. Sin embargo, la técnica iterativa 4σ -outlier sigue dando un valor de línea base más elevado.

Por tanto, el As está sometido a fuertes variaciones en su valor de referencia bien de tipo geoquímico global o bien obtenido experimentalmente mediante métodos estadísticos.

3.7.2 Análisis estadístico comparativo de valores de concentración de contaminantes

Se utilizó el análisis de conglomerados jerárquicos (HCA) para identificar grupos de muestras de sedimentos y suelos de acuerdo con los valores de concentración de los contaminantes y sus propiedades físicas. La Figura 55 muestra el gráfico de puntuación de las muestras de sedimento y suelo formadas por los componentes principales, así como la contribución de los elementos estudiados en cada ubicación.

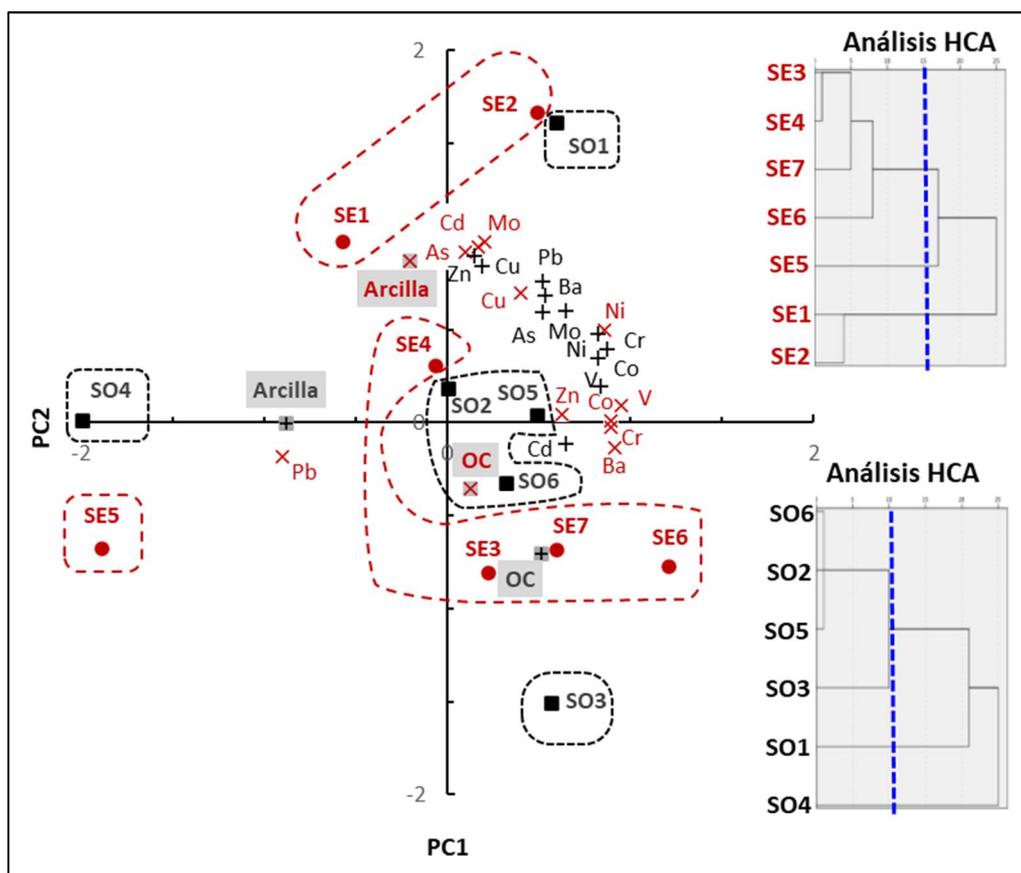


Fig. 55. Distribución de los elementos en los sitios de sedimentos y suelos en el espacio definido por dos componentes principales resultantes del PCA: (x) representa los elementos de los sedimentos, (x) OC y Arcilla de los sedimentos, (+) elementos de los suelos, (+) OC y Arcilla de los suelos, (■) sitio de sedimentos y (●) sitio de los suelos. Los clúster de HCA se agrupan con límites rojos (sedimentos) o negros (suelos).

El PCA de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos explicó el 75.01% de la varianza total de los datos y se definen dos componentes principales (PC) (Tabla 50). El componente principal 1 (PC1) representó el 43.7% de la varianza total y los elementos asociados a PC1 son principalmente V, Ba, Cr, Co, Ni y Zn.

El Componente Principal 2 (PC2) explicó el 31.3% de la varianza total y está asociado principalmente a Mo, Cd, As y Cu.

Tabla 50. Análisis de componentes principales de sedimentos de la RBL y R² de la correlación lineal entre el elemento y OC o arcilla

	PC1	PC2	R ² OC-elemento	R ² Clay-elemento
As	0.094	0.914	8.10 10 ⁻³	0.448
Ba	0.915	-0.132	0.0630	0.105
Cd	0.171	0.946	0.0902	0.414
Co	0.891	0.011	0.0330	0.0402
Cr	0.891	-0.026	0.0582	0.112
Cu	0.398	0.697	0.0217	0.0718
Mo	0.202	0.970	0.0164	0.586
Ni	0.855	0.496	0.0049	0.0158
Pb	-0.901	-0.183	0.0092	0.416
V	0.952	0.089	0.0509	0.0121
Zn	0.626	0.047	0.4353	0.133
Arena	0.661	-0.593		
Limo	-0.746	0.046		
Arcilla	-0.202	0.868		
OC	0.128	-0.355		
Varianza (%)	43.7	31.31		
Varianza acumulada (%)		75.01		

El HCA indica que los sitios de muestreo de sedimentos se agrupan en tres clústeres estadísticamente significativos con características similares en el contenido de elementos (Fig. 55): El *clúster 1* incluye muestras SE1 y SE2, ubicadas en el muelle y en el área central de la laguna respectivamente, con altas concentraciones de Mo, Cd, As y Cu. El *clúster 2* consiste en el sitio SE5 ubicado en la zona norte caracterizado por una baja concentración de elementos estudiados. El *clúster 3* agrupó las muestras SE3, SE4, SE6 y SE7 ubicadas en la cabecera y en la desembocadura de los ríos con altas concentraciones de V, Ba, Co, Cr, Ni y Zn particularmente en el sitio SE6 ubicado en el área de amortiguamiento del CPF. Los bajos porcentajes de OC en los sedimentos (0.100% – 0.930% Tabla 31) no contribuyen significativamente, ni PC1 con 0.128 ni PC2 con -0.355, (Tabla 50). Las correlaciones lineales de los elementos con OC son muy bajas a excepción de Zn. La contribución de arcilla en PC2 es 0.868 porque se correlaciona bien con As, Cd y Mo, los principales elementos asociados de PC2 (Tabla 50).

El PCA de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en los suelos (Fig. 55) reveló que dos componentes principales (PC) explicaron el 71.2 % de la varianza total (40.7 % y 30.4 % de la varianza total explicada por PC1 y PC2, respectivamente) (Tabla 51). Los contaminantes asociados con PC1 son principalmente Cr, V, Co y Ni. PC2 se asocia principalmente con Zn, Cu y Pb. Los elementos Mo, Ba y As contribuyen de manera similar a PC1 y PC2. Los sitios de muestreo de suelo están agrupados por el HCA en cuatro grupos estadísticamente significativos con características similares en el contenido de elementos. El *clúster 1* consiste en el sitio SO4 ubicado fuera del recinto del pozo petrolero Pozo Jivino B, el cual se caracteriza por una baja concentración de los elementos estudiados. El *clúster 2* consiste en el sitio SO1, ubicado en un área altamente antrópica que se caracteriza por una alta concentración de elementos estudiados. El *clúster 3* consiste en el sitio SO3 con altas concentraciones de Carbono Orgánico y Cd ubicado en la margen izquierda de la laguna. El *clúster 4* agrupó los sitios SO2, SO5 y SO6, con altas concentraciones de un alto número de elementos. SO5 y SO6 están ubicados en áreas de baja actividad antropogénica. El sitio de SO2 muestra una baja concentración de contaminantes a excepción de Zn y V. Los valores de materia orgánica del suelo son un orden de magnitud más altos que en los sedimentos (Tabla 33 del apartado de propiedades físicas) y muestran una contribución importante tanto en PC1 (0.516) como en PC2 (-0.706) (Tabla 51). La alta contribución de OC en PC2 podría estar asociada con las correlaciones lineales relativamente más altas observadas entre los elementos Zn, Cu y Pb que se asocian principalmente con PC2 (Tabla 51). Por otro lado, V (asociado a PC1) muestra la segunda mejor correlación lineal con OC, lo que podría explicar el valor de la contribución no despreciable de OC a PC1 (Tabla 51). La alta contribución de arcilla a PC1 (-0.882) puede deberse a la correlación lineal relativamente buena de Cr y V con el contenido de arcilla, ya que estos elementos son los principales contribuyentes a PC1 (Tabla 51).

Tabla 51. Análisis de componentes principales de suelos de la RBL y R² de la correlación lineal entre el elemento y OC o arcilla

	PC1	PC2	R ² OC-elemento	R ² Clay-elemento
As	0.517	0.595	0.0676	0.134
Ba	0.534	0.684	0.0265	0.0595
Cd	0.646	-0.113	0.0768	0.258
Co	0.824	0.343	0.108	0.245
Cr	0.870	0.396	0.0722	0.427
Cu	0.192	0.838	0.185	0.206
Mo	0.645	0.604	0.0354	0.0557
Ni	0.823	0.475	0.0191	0.297
Pb	0.521	0.758	0.168	0.235
V	0.839	0.198	0.239	0.573
Zn	0.149	0.897	0.326	0.146
Arena	0.728	0.221		
Limo	-0.032	-0.446		
Arcilla	-0.882	-0.001		
OC	0.516	-0.706		
Varianza (%)	40.74	30.44		
Varianza acumulada (%)		71.18		

Tanto en sedimentos como en suelos, PC1 asocia metales V y Ni que han sido reportados previamente como indicadores de contaminación por derrame de petróleo (Ogunlaja et al., 2019; Sadeghi et al., 2019). Además, los procesos de explotación y perforación en los campos petroleros pueden resultar en la contaminación de metales por Cr, Cu, Co y Zn (Ghanavati et al., 2019; Hu et al., 2016; Pratte et al., 2019). En el presente trabajo, Cr y Co están asociados a PC1 tanto en sedimentos como en suelo, lo que podría deberse a la misma fuente de contaminación. Cu está asociado con PC2 en sedimentos y suelos, y Cd está asociado con PC2 en sedimentos y PC1 en suelos. Los derrames de petróleo (Agah et al., 2012; Davoodi et al., 2017) y las actividades agrícolas (Dai et al., 2019; Marrugo-Negrete et al., 2017) han sido reportadas como fuentes potenciales de contaminación de Cd y Cu. Por otro lado, Ba está asociado en PC1 (sedimentos) y PC1/PC2 (suelos) probablemente relacionado con el uso de barita en lodos de perforación (Chatterjee et al., 2007; Sharma et al., 1999). Los valores más altos de Ba corresponden a SE6 y SE7 cabeceras de los ríos en sedimentos y SO1 y SO5 correspondientes a suelos en pozo viejo y sendero Caimán, pero no así en SO4 y SO6 que son pozos en operación.

Los elementos potencialmente tóxicos de PC1 pueden reflejar un origen antrópico similar de los procesos de los campos petroleros y los elementos potencialmente tóxicos de PC2 pueden reflejar orígenes antrópicos mixtos (campos petroleros, aguas residuales agrícolas, domésticas) junto con fuentes naturales en ambos casos.

3.7.3 Análisis SOM

La herramienta *Self Organizing Maps* (SOM) se aplica para analizar la contaminación y la evaluación del riesgo ecológico de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos y suelos utilizando los índices integrados de forma conjunta (Fig. 56 y Fig. 57). Para este análisis se han considerado los índices integrados: el grado modificado de contaminación (mCd_j), el índice de carga contaminante (PLI_j) y el índice de contaminación de Nemerow (PNI_j), el Índice de Contaminación de Nemerow modificado ($mPNI_j$) y el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j). Además, se tendrán en cuenta los resultados de aplicar estos indicadores utilizando los dos fondos de referencia considerados: RGB y LSB.

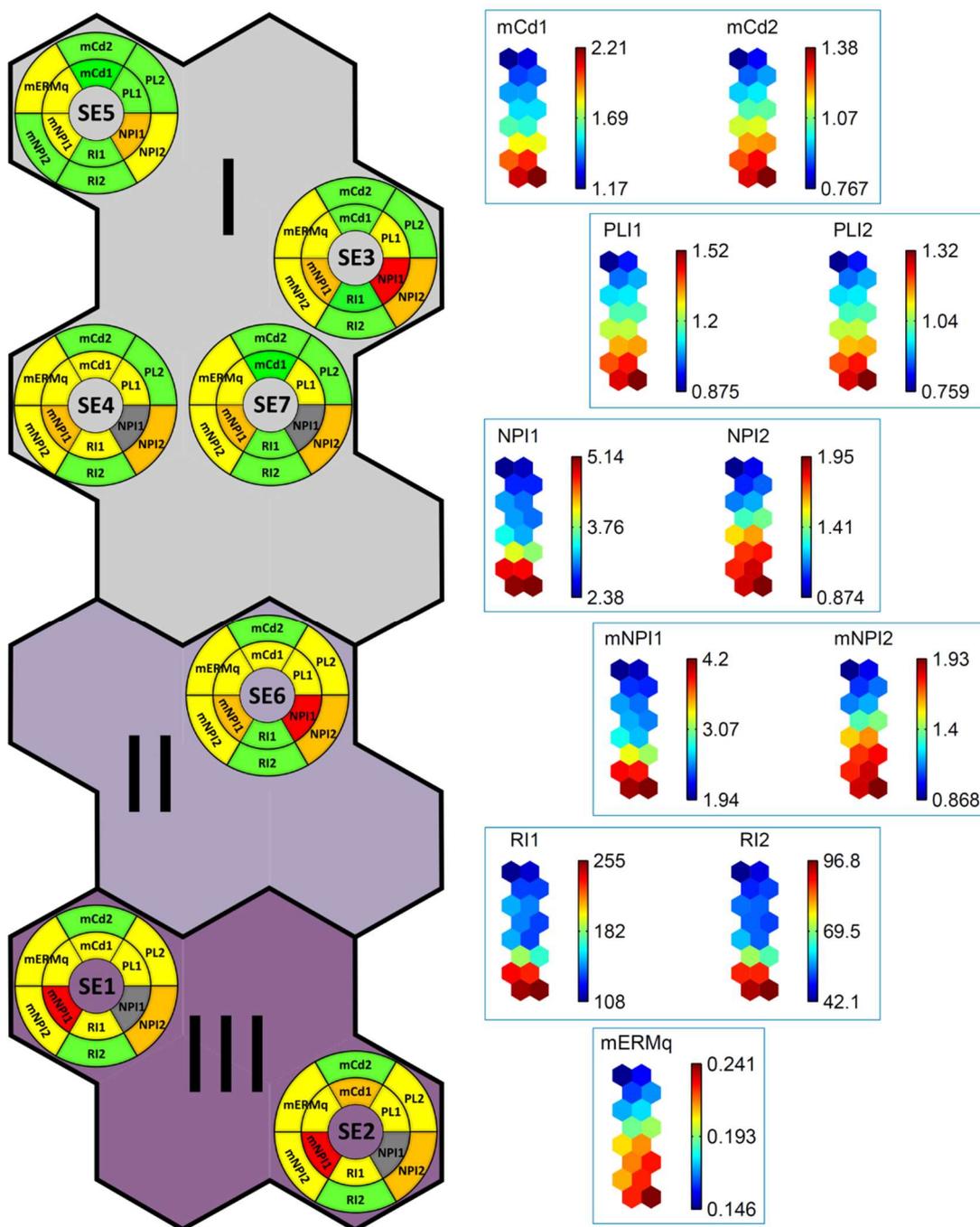


Fig. 56. Mapa agrupado con etiquetas añadidas a los hexágonos del mapa que indican la Mejor unidad coincidente (UMB) correspondiente a cada sitio de sedimentos (SE). Los gráficos de anillos concéntricos en cada hexágono representan la clasificación del sitio obtenida utilizando ambos fondos (RGB y LSB). Se muestran los planos componentes del SOM para los 11 índices de entrada. Cada mapa correspondiente a una variable (índice de contaminantes) debe compararse con el mapa agrupado que representa la distribución de los sitios de sedimentos y suelos. Los colores indican el valor del componente en el vector de peso de cada unidad del mapa según las barras de color de la derecha.

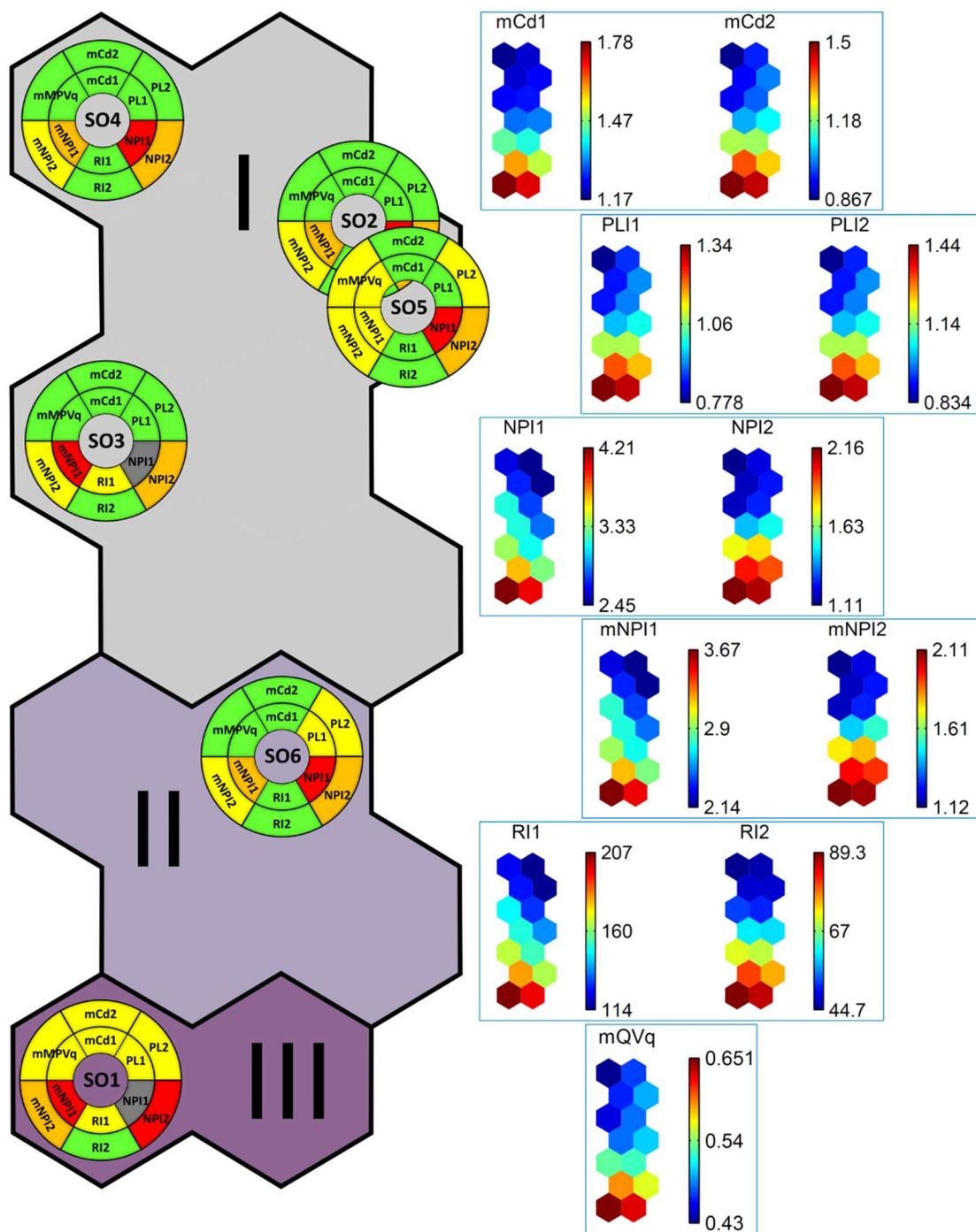


Fig. 57. Mapa agrupado con etiquetas añadidas a los hexágonos del mapa que indican la Mejor unidad coincidente (UMB) correspondiente a cada sitio de suelo (SO). Los gráficos de anillos concéntricos en cada hexágono representan la clasificación del sitio obtenida utilizando ambos fondos (RGB y LSB). Se muestran los planos componentes del SOM para los 11 índices de entrada. Cada mapa correspondiente a una variable (índice de contaminantes) debe compararse con el mapa agrupado que representa la distribución de los sitios de sedimentos y suelos. Los colores indican el valor del componente en el vector de peso de cada unidad del mapa según las barras de color de la derecha.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 56 muestra el mapa formado para sedimentos, basado en la normalización de datos de "rango", resultando un mapa de 2×8 (16 neuronas) con un error de cuantificación (QE) = 0.222 y error topográfico (TE) = 0. El método de agrupamiento de K-medias clasificó los índices en tres grupos (grupos I-III). El lado derecho de la Figura 55 muestra los planos componentes del SOM para los índices mCd_j , PLI_j , PNI_j , RI_j y $mPNI_j$ obtenidos con los valores de fondo RGB y LSB, así como $mERMq_j$. Cada sitio de sedimento en su neurona correspondiente está rodeado por una corona circular doble que indica la clasificación proporcionada por cada índice integrado utilizado. Se observa que la RGB clasifica las estaciones de manera similar en el 32% de los casos, con mayor nivel de contaminación (57% de los casos y especialmente en SE4) o con dos niveles de contaminación mayores (11% de los casos correspondiente al índice PLI_j de SE1, SE2, SE4 y SE7) que la clasificación mediante LSB. El *Grupo I* agrupó los sitios de sedimentos SE3, SE4, SE5 y SE7 que mostraron los valores más bajos de todos los índices bajo los dos fondos utilizados. El sitio SE5 muestra el valor mínimo de todos los índices. El *grupo II* agrupó solo el sitio SE6 con valores intermedios de todos los índices. El *grupo III* agrupó los sitios SE1 y SE2, mostrando el último los valores más altos de los índices estudiados e indicando una contaminación multielemental elevada.

Las clasificaciones de sitios de sedimentos, tanto basadas en el uso de indicadores integrados a través del análisis SOM, como las agrupaciones basadas en el contenido de elementos potencialmente tóxicos a través de HCA, ofrecen resultados complementarios (ver Fig. 55 y Fig. 56). SE1, junto al muelle de la laguna Limoncocha, y SE2, ubicados en la zona central de la laguna, son los sitios sedimentarios más contaminados, agrupados en el clúster III del análisis SOM y presentando valores altos de los elementos de PC2. El Cu y el Cd de las actividades acuícolas y las aguas residuales domésticas podrían ser los responsables de este agrupamiento. Estos sitios se clasifican como de "moderado a alto grado de contaminación" y muestran un riesgo ecológico "potencial moderado". Debe prestarse especial atención al centro de la laguna que recoge todos los aportes contaminantes de la zona a través de las escorrentías. SE4 y SE7 son la desembocadura y cabecera del río Pishira respectivamente, presentando un grado de contaminación de "bajo a leve" y un riesgo ecológico de "bajo a moderado", con la principal influencia de los elementos potencialmente tóxicos del Componente Principal PC2. La desembocadura del río Playayacu (SE3), está clasificada en el mismo

SOM clúster I que SE4 y SE7. La cabecera del río Playayacu (SE6), está agrupada en el SOM clúster II de índices integrados mostrando leves valores de elementos (Fig. 56) debido al Componente Principal 1 (PC1). Este sitio de sedimentos está clasificado como de prioridad media-baja probablemente debido a las actividades humanas alrededor de las instalaciones CPF de Petroamazonas. El sitio SE5 en la zona norte de la laguna de difícil acceso, presenta bajo grado de contaminación y bajo riesgo ecológico potencial. SE5 está agrupado en el clúster I del análisis SOM y muestra valores bajos de elementos potencialmente tóxicos PC1 y PC2.

De la misma forma que el sedimento, la herramienta SOM se aplica para analizar la contaminación y la evaluación del riesgo ecológico de elementos potencialmente tóxicos en el suelo utilizando los índices integrados de forma conjunta. El mapa formado (Fig. 57) basado en la normalización de datos de "rango", resultó un mapa de 2×7 (14 neuronas) con $QE = 0.274$ y $TE = 0$. El método de agrupamiento de K-medias clasificó los índices en tres grupos (grupos I -III). El lado derecho de la Figura 56 muestra los planos componentes del SOM para mCd_j , PLI_j , PNI_j , RI_j y $mPNI_j$ obtenidos con los valores de fondo RGB y LSB, así como $mMPVq_j$. Se observa que el uso de fondo RGB clasifica los sitios de suelo de manera similar en el 55% de los casos, con mayor nivel de contaminación (38% de los casos) o con dos niveles de contaminación mayores (7% de los casos relacionados con los índices PNI_j y $mPNI_j$ de SO3) que la clasificación usando LSB. Los índices integrados clasifican el grado de contaminación y el riesgo ecológico potencial de los suelos de forma más uniforme que los sedimentos. El *grupo I* agrupó los sitios de suelo SO2, SO3, SO4 y SO5 que mostraron valores bajos de todos los índices para los dos fondos utilizados. El sitio SO4 muestra el valor mínimo de todos los índices. El sitio SO3 muestra valores moderados de los índices PNI_j , $mPNI_j$ y RI_j . Los sitios SO2 y SO5 que exhiben valores similares de los índices se asignan a la misma neurona. El *grupo II* agrupó solo el sitio SO6 con valores intermedios de todos los índices. El sitio SO1 agrupado en *grupo III* mostró los valores más altos de los índices estudiados e indicó una contaminación multielemental elevada.

Como se ha observado en el análisis estadístico, SO1, sitio de pozo antiguo, muestra el mayor grado de contaminación con una alta contribución de elementos potencialmente tóxicos de PC1 y PC2, agrupados en el grupo III de SOM y clasificados como "contaminación moderada a alta" y que muestran un riesgo ecológico potencial "bajo a

moderado". Este sitio se caracteriza por una alta actividad humana relacionada con la explotación acuícola y un alto grado de urbanización. El SO6 está agrupado en SOM clúster II, clasificado desde "muy bajo" (índices mCd_j y PLI_j) hasta "alto grado de contaminación" (índices PNI_j y mPNI_j) con "bajo riesgo ecológico". Este sitio de suelo muestra valores altos de elementos del Componente Principal 1 (PC1). Los sitios de suelo SO4, SO2, SO5 y SO3 ubicados en el mismo margen de la laguna se agrupan en el clúster I del análisis SOM. Todos estos sitios de suelo muestran clasificaciones similares que varían según el índice y el fondo utilizado para su cálculo. A pesar de esto, la clasificación es siempre de "muy bajo" (índices mCd_j y PLI_j) a "alto grado de contaminación" (índices PNI_j y mPNI_j), con "riesgo ecológico potencial bajo" (excepto el índice RI1 en SO3).

A modo de conclusión de este apartado se puede destacar que la comparación entre las líneas base local de suelos y sedimentos muestran que salvo para el Pb que coinciden, los valores de la línea base local es mayor para sedimentos que para suelos. Esto puede deberse a diversos procesos naturales como la lixiviación de estos metales de los suelos en periodo de precipitaciones y posterior deposición en la laguna o la incorporación de sedimentos procedentes de los ríos.

El análisis estadístico y la metodología SOM muestran resultados complementarios. Los sitios más contaminados, agrupados en el clúster III del análisis SOM, presentan altos valores de los elementos de PC2, mientras que el clúster I del análisis SOM muestra valores bajos de elementos potencialmente tóxicos de PC1 y PC2.

El PCA de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos muestra que los elementos en PC1 pueden reflejar un origen antrópico similar de los procesos de los campos petroleros; los elementos potencialmente tóxicos de PC2 pueden reflejar orígenes antrópicos mixtos (campos petroleros, aguas residuales agrícolas, domésticas) junto con fuentes naturales en ambos casos.

3.8. ANALISIS DE UN TESTIGO DE SEDIMENTO DE LA LAGUNA DE LIMONCOCHA

3.8.1. Resultados del análisis del testigo de sedimento

Con el fin de contribuir a mejorar el conocimiento geoquímico de la laguna de Limoncocha y brindar información más completa sobre los elementos traza

potencialmente tóxicos, este capítulo de la tesis doctoral investiga la distribución vertical de los elementos traza As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn y los elementos mayoritarios Al, Fe, Mn, P y Si en un testigo de sedimento de la laguna Limoncocha. Mediante este testigo se propone determinar posibles valores de fondo geoquímico de elementos en sedimentos, así como evaluar el grado de contaminación y el riesgo ecológico utilizando tres índices individuales de contaminación, como el factor de contaminación ($Ef_{i,j}$), índice de geoacumulación ($Igeo_{i,j}$), factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) y cuatro índices integrados como el grado de contaminación modificado (mCd_j), el cociente medio de enriquecimiento (MEQ_j), el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j) y el índice de riesgo tóxico (TRI_j). Otro objetivo importante es determinar los perfiles de concentración de los radionúclidos naturales ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K y estimar la tasa de sedimentación y el tiempo de deposición de los sedimentos midiendo las concentraciones de $^{210}Pb_{exceso}$ en el testigo. La escasez de datos geocronológicos de testigos de sedimento en la laguna de Limoncocha y su capacidad de actuar como potencial sumidero de múltiples aportes de elementos potencialmente tóxicos ha motivado el desarrollo de este capítulo.

3.8.2. Perfil de densidad

Las formaciones geológicas presentes en los sedimentos superficiales alrededor de la laguna de Limoncocha son principalmente lutitas y, en menor grado, lutitas arenosas. Como depósitos superficiales del suelo se encuentran areniscas fluviales, especialmente en la parte sur de la laguna (correspondientes a antiguas zonas de inundación asociadas al río Napo) (Jarrín et al., 2017; Wittmann et al., 2011).

El ^{40}K y el ^{232}Th se encuentran principalmente en arcillas y lutitas, mientras que las areniscas y carbonatos libres de lutitas (de menor densidad) tienen bajas concentraciones de material radiactivo. Por lo tanto, en el testigo en estudio, la última capa depositada, la más reciente, puede haber incorporado material de suelo rico en arenisca con menores concentraciones de isótopos radiactivos debido al aumento de la escorrentía como consecuencia del aumento de la deforestación y la actividad humana (urbanización, tierras agrícolas, explotación petrolera), así como por el aporte de areniscas fluviales del río Napo durante los eventos de inundación (Fig. 58a y 58b). La

evolución de las densidades (Fig. 58c) muestra un aumento de la densidad a mayores profundidades, a partir de los 38 cm, que se mantiene en valores altos ($2.1\pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$) hasta el cm más profundo, en comparación con los primeros 10 cm con valores de ($2.0\pm 0.03 \text{ g cm}^{-3}$).

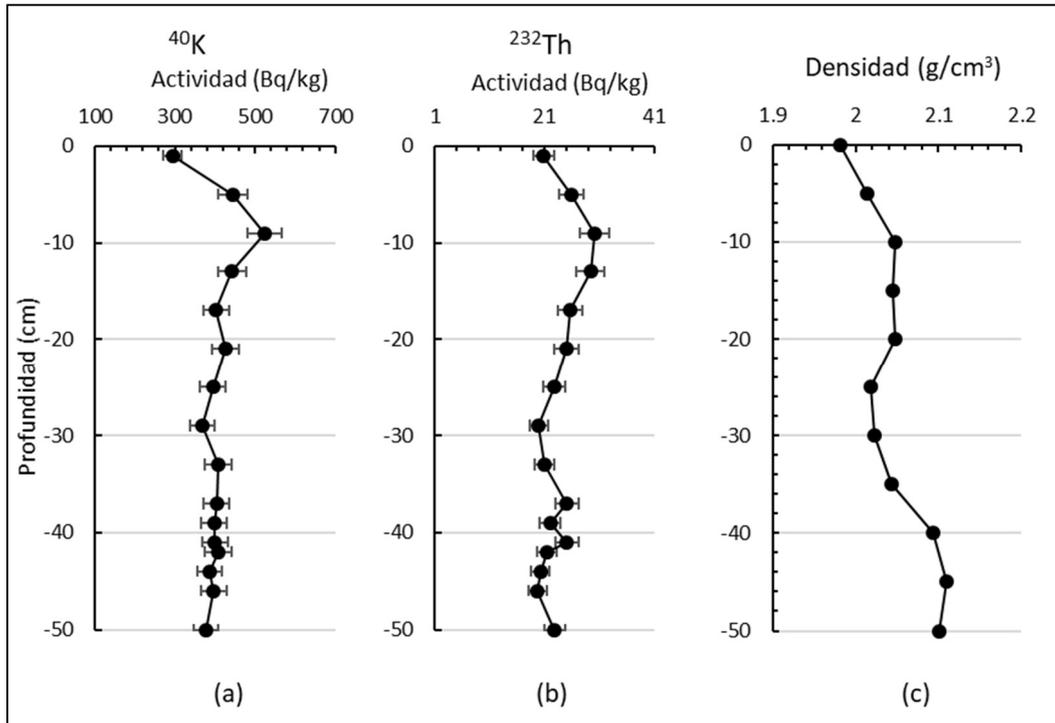


Fig. 58. Distribución vertical de a) ^{40}K ; b) ^{232}Th y c) Densidad (g cm^{-3}) en el testigo de sedimento de la laguna de Limoncocha.

3.8.3. Perfil de concentración de elementos traza

La Figura 59 muestra los perfiles de concentración de los elementos minoritarios estudiados (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn) y los elementos mayoritarios (Al, Fe, Mn, P y Si) de interés. Se han analizado seis muestras de las secciones correspondientes a 0-1 cm, 10-12 cm, 20-21 cm, 30-31 cm, 40-41 cm y 47-50 cm, de diferente tamaño, de 1 a 3 cm de largo según disponibilidad de material. Un primer análisis de la Figura 59, muestra un comportamiento generalizado en el que las concentraciones disminuyen entre -10 cm y la superficie del testigo.

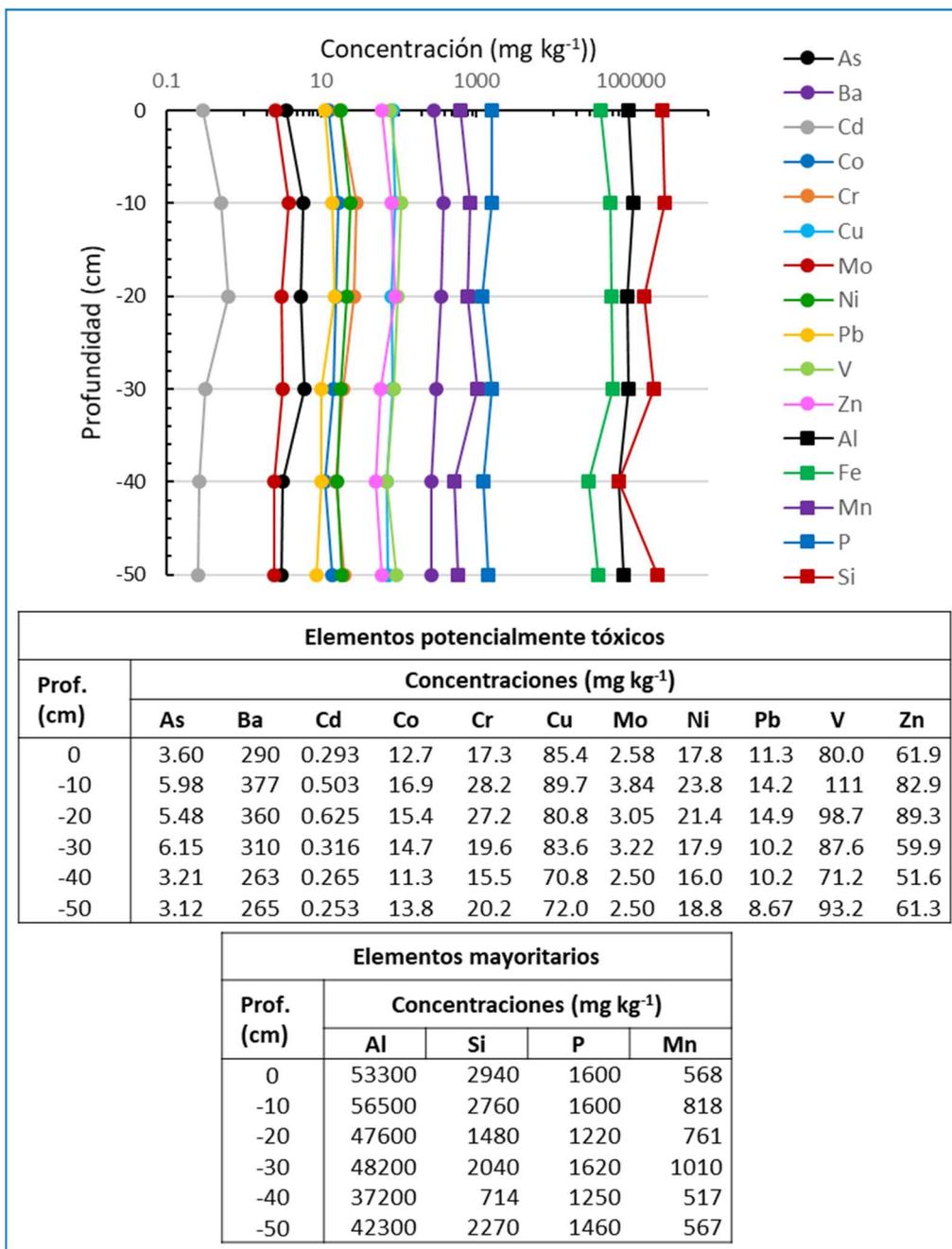


Fig. 59. Distribución vertical de la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios en el testigo de la laguna de Limoncocha.

La Figura 60 muestra los perfiles de concentración de cada elemento estudiado junto con la evolución del valor de ²¹⁰Pb_{exceso}, lo que permite establecer posibles correlaciones entre las concentraciones de los elementos y la cronología de las acciones humanas y los eventos naturales. Las líneas discontinuas engloban los valores con diferencias de ±10% con respecto al valor de profundidad de 50 cm, que incluyen los valores más bajos obtenidos en el fondo del testigo. Se pueden considerar dos tendencias diferentes en la evolución de los elementos estudiados.

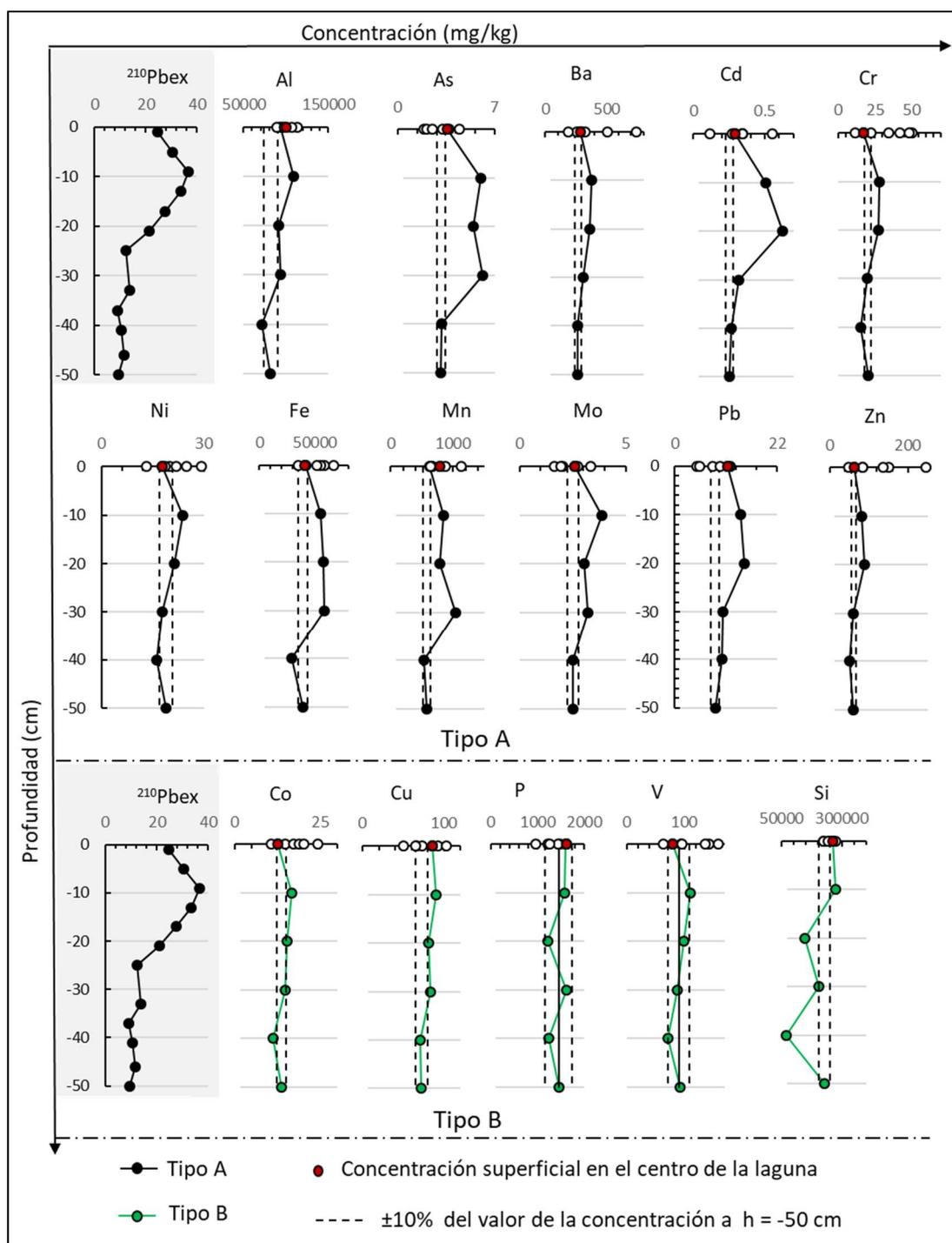


Fig. 60. Perfil de elementos mayoritarios, elementos potencialmente tóxicos y $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ del testigo de sedimento en la laguna de Limoncocha y comparación con las concentraciones de sedimentos superficiales (o)

La mayoría de los elementos estudiados (Fig. 60, Tipo A) muestran sus valores más altos en el rango de profundidad de -10 cm y -30 cm, con fuertes descensos a -40 cm de Al, As, Fe, Mn y Mo, pero descensos moderados de Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn a la misma

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

profundidad. A partir de esta profundidad (-40 cm) las concentraciones se mantienen prácticamente constantes en valores bajos, con un comportamiento similar al perfil de concentración del ^{210}Pb observado. Aunque el Ni muestra esta tendencia, las concentraciones en el perfil completo difieren solo en $\pm 23.3\%$. En el caso de Co, Cu, P, Si y V no se observa una tendencia definida en los perfiles de concentración, con una variación máxima de concentraciones a lo largo de todo el testigo entre $\pm 12\%$ para Cu y $\pm 22.5\%$ para V (Fig. 60, Tipo B).

En la escala de la parte superior de la Figura 60 se han incluido los valores de concentración de los sedimentos superficiales analizados en los capítulos previos de la presente tesis doctoral, destacando en rojo el correspondiente a la muestra superficial denominada "Centro de la Laguna" (SE2).

Algunos de los sedimentos superficiales analizados presentan valores de concentración de elementos inferiores a los valores mínimos alcanzados a una profundidad del testigo de 50 cm como se resume en la Tabla 52. Este hecho indica que, en este caso, con datos obtenidos de un solo testigo, las concentraciones de elementos trazan en las muestras más profundas no pueden ser considerados como valores para establecer valores geoquímicos de fondo.

Tabla 52. Concentraciones mínimas de elementos mayoritarios y elementos potencialmente tóxicos analizados en el testigo del centro de la laguna en comparación con las concentraciones de sedimentos superficiales.

Elem.	Concentración mínima (mg kg^{-1})		Punto de muestreo de sedimentos superficiales
	Testigo en el centro de la Laguna	Muestras de sedimentos superficiales (Coral-Carrillo et al., 2021, 2022)	
As	3.12	1.92	S3-Desembocadura del río Playayacu
Ba	263	188	S5-Caño
Cd	0.253	0.118	S5-Caño
Co	11.3	10.7	S5-Caño
Cr	15.5	11.4	S5-Caño
Cu	70.8	50.6	S3- Desembocadura del río Playayacu
Mo	2.5	1.65	S3- Desembocadura del río Playayacu
Ni	16.0	13.2	S5-Caño
Pb	8.7	4.62	S3- Desembocadura del río Playayacu
V	71.2	61.8	S5-Caño
Zn	51.6	48.4	S5-Caño
Al	71887	89600	S4- Desembocadura del río Pishira
Fe	28990	34800	S5-Caño
Mn	532	643	S7-Río Pishira
P	1221	961	S6-Río Playayacu

3.8.4. Evaluación de la contaminación y del riesgo potencial del testigo de sedimento basado en índices de contaminación

Se puede aplicar un gran número de índices de contaminación para evaluar la calidad de los sedimentos tal y como se ha demostrado en los capítulos previos de esta tesis doctoral. Sin embargo, los resultados de la evaluación han demostrado ser altamente dependientes de los valores de referencia utilizados (Maanan et al., 2015; Mazurek et al., 2017). Por lo tanto, el uso de una estrategia basada en la aplicación de una combinación de índices basados en diferentes criterios específicos del lugar de estudio ha sido ampliamente utilizado para obtener una evaluación más precisa del área de estudio (Dung et al., 2013; Saddik et al., 2019).

Entre los numerosos índices disponibles para clasificar las muestras de sedimentos en cuanto a la contaminación por elementos potencialmente tóxicos, en este estudio del testigo de sedimento, se ha utilizado una combinación de índices de evaluación de riesgos individuales e integrados para estimar el grado de contaminación. Se ha seguido el mismo criterio en la elección de los índices individuales e integrados: índices que dependen únicamente de los valores de referencia e índices que también consideran un elemento de referencia. El factor de contaminación ($C_{f,i,j}$), el índice de geoacumulación ($I_{geo,i,j}$) y el factor de enriquecimiento ($E_{f,i,j}$) se utilizan como índices individuales para calcular el grado de contaminación de cada elemento potencialmente tóxico (i) en un determinado sitio (j). El grado de contaminación modificado (mCd_j), el cociente de enriquecimiento medio (MEQ_j) y el índice de riesgo ecológico potencial (RI_j) se utilizan como índices integrados para determinar el grado de contaminación del conjunto de contaminantes en un sitio determinado (j). Además, la evaluación de la calidad de los sedimentos por elementos potencialmente tóxicos puede determinarse mediante índices basados en las guías de calidad de los sedimentos de agua dulce (SQG). En este sentido, se considera el índice de riesgo tóxico, TRI_j , como un índice integral. Por tanto, con objeto de determinar el nivel de contaminación y evaluar el riesgo ecológico del testigo de sedimento, se aplicaron índices de contaminación tanto individuales como integrados a cada una de las secciones analizadas en el testigo.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

Para determinar los índices de contaminación es necesario establecer tanto una línea base geoquímica como un elemento de referencia. Por un lado, en los capítulos previos de la presente tesis doctoral se ha establecido la línea base geoquímica de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn en los sedimentos superficiales de la laguna de Limoncocha, utilizando cuatro métodos estadísticos diferentes como método de frecuencia relativa acumulada, técnica iterativa de 2σ , técnica de 4σ de valores atípicos y método de normalización a un elemento "conservativo". Como se ha concluido, el método de frecuencia acumulada relativa conduce a la línea base geoquímica más adecuada. Dada la imposibilidad de utilizar como línea base geoquímica las concentraciones de capas profundas del testigo de sedimento estudiado, los siguientes valores en mg kg^{-1} son los considerados como la línea base geoquímica para la determinación de los índices de contaminación del testigo: As: 3.09; Ba: 318; Cd: 0.352; Co: 18.8; Cr: 36.0; Cu: 88.0; Mo: 2.36; Ni: 21.6; Pb: 13.4; V: 129 y Zn: 102 (Tabla 45).

Por otra parte, se considera al Al como el elemento conservativo con un valor de 99078 mg kg^{-1} , obtenido mediante el método estadístico de frecuencias acumuladas, que sirve para normalizar la concentración de los elementos estudiados en el testigo. La selección se ha basado en los resultados previos obtenidos en la presente tesis doctoral con valores bajos (6.75%) del estimador no paramétrico robusto $CV^*(\%) = (\text{MAD}/\text{Mediana}) \cdot 100$, donde $\text{MAD} = \text{Media}[|C_i - \text{mediana}(C_i)|]$, siendo C_i la concentración de elemento i obtenida de muestras de sedimentos superficiales en la laguna de Limoncocha.

La Figura 61 muestra los perfiles de los índices individuales, $C_{f,i,j}$, $E_{f,i,j}$ y $I_{\text{geo},i,j}$, para todos los elementos estudiados. Se muestra una gráfica de barras con los valores de los índices individuales obtenidos a las diferentes profundidades de 1 cm, 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm y 50 cm.

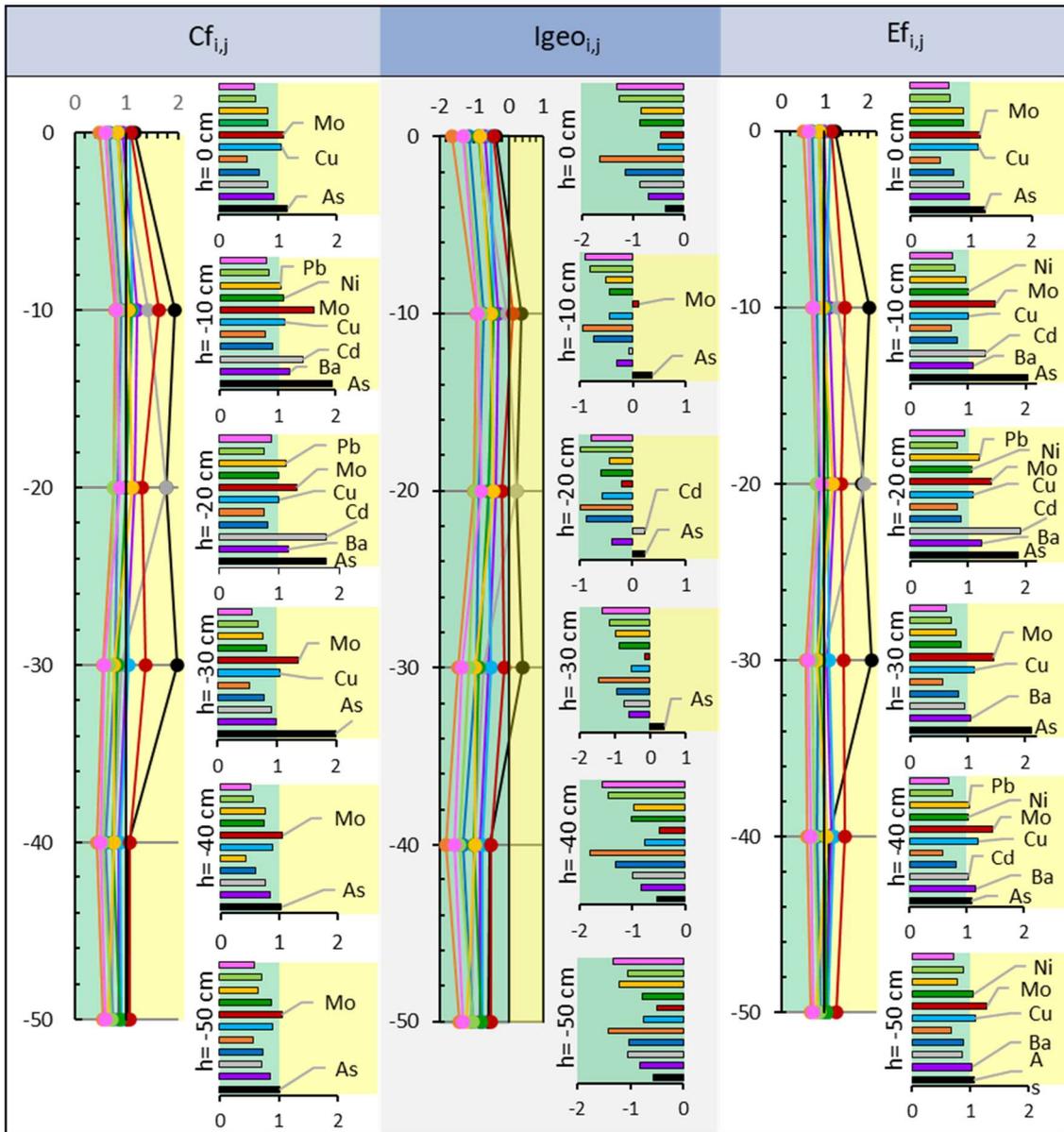


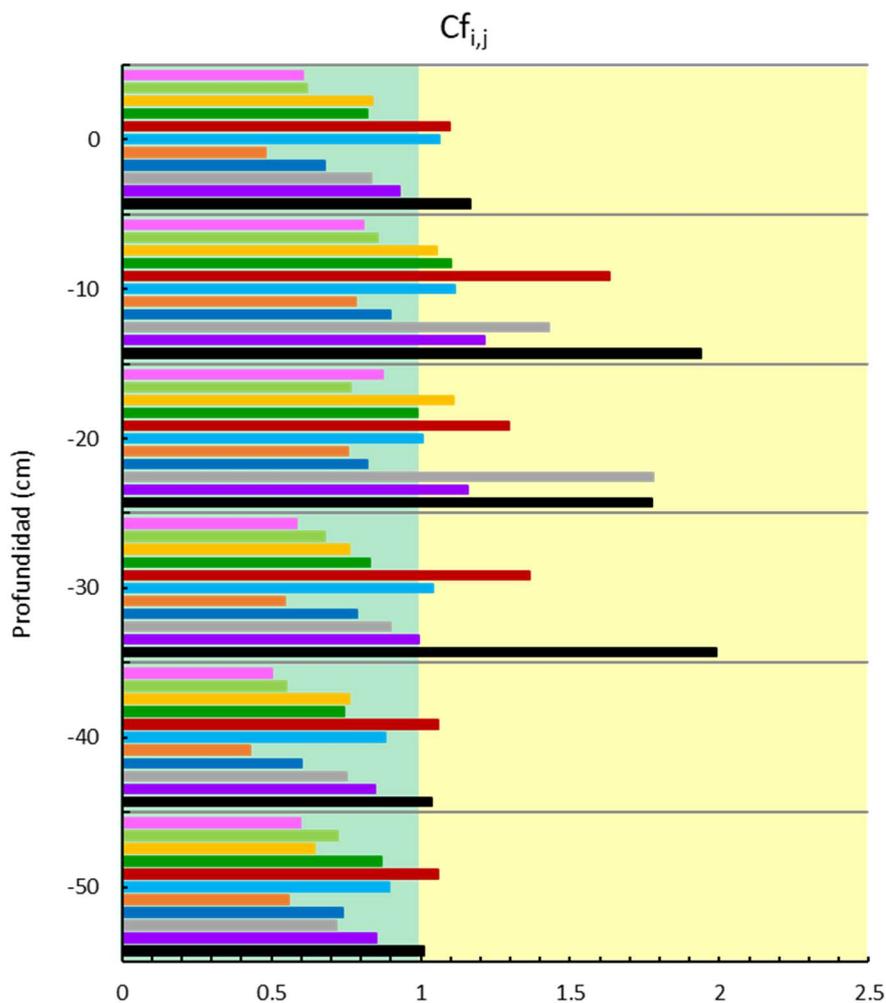
Fig. 61. Perfil de los índices de contaminación únicos y su clasificación. $Cf_{i,j}$: $Cf_{i,j} < 1$ baja contaminación, $1 < Cf_{i,j} < 3$ contaminación moderada; $Igeo_{i,j}$: $Igeo_{i,j} < 0$ no contaminado, $0 < Igeo_{i,j} < 1$ no contaminado-moderadamente contaminado; $Ef_{i,j}$: $Ef_{i,j} < 1$ Sin enriquecimiento, $1 < Ef_{i,j} < 3$ enriquecimiento menor. Contaminantes: ● As, ● Ba, ● Cd, ● Co, ● Cr, ● Cu, ● Mo, ● Ni, ● Pb, ● V, ● Zn. En cada profundidad, se muestra el gráfico de barras con los valores de cada elemento. Se ha utilizado el mismo código de color para representar los elementos estudiados.

Además, para una mejor visualización de los índices, en las Figuras 62, 63 y 64, se muestran las gráficas de barras para los tres índices individuales, $Cf_{i,j}$, $Ef_{i,j}$ y $Igeo_{i,j}$, junto con los valores de cada índice a las diferentes profundidades en las tablas mostradas. Los valores obtenidos se comparan con cada criterio de índice facilitando la identificación del nivel de contaminación a través de un código de color. Se observa una

tendencia general de los valores de $Cf_{i,j}$ (Fig. 61, Fig. 62) con valores más altos entre -10 cm y -30 cm, y una ligera disminución en la capa superficial. Los valores de $Cf_{i,j}$ son inferiores a 2 para todos los elementos y profundidades, mostrando una contaminación moderada ($1 < Cf_{i,j} < 2$) por As y Mo en todas las profundidades. El Cu hasta -30 cm; Ba, Cd y Pb a -10 cm y -20 cm y Ni a -10 cm, superan el valor de $Cf_{i,j}=1$, proporcionando una clasificación de "contaminación moderada" a estas profundidades.

El índice $I_{geo,i,j}$ sólo clasifica como clase de contaminación 1, "entre contaminada y medianamente contaminada" las profundidades -10, -20 y -30 cm por As, -20 cm por Cd y -10 cm por Mo. El resto de los potenciales contaminantes clasifican a los sedimentos en la clase 0 como "no contaminados" (Fig. 61, Fig. 63).

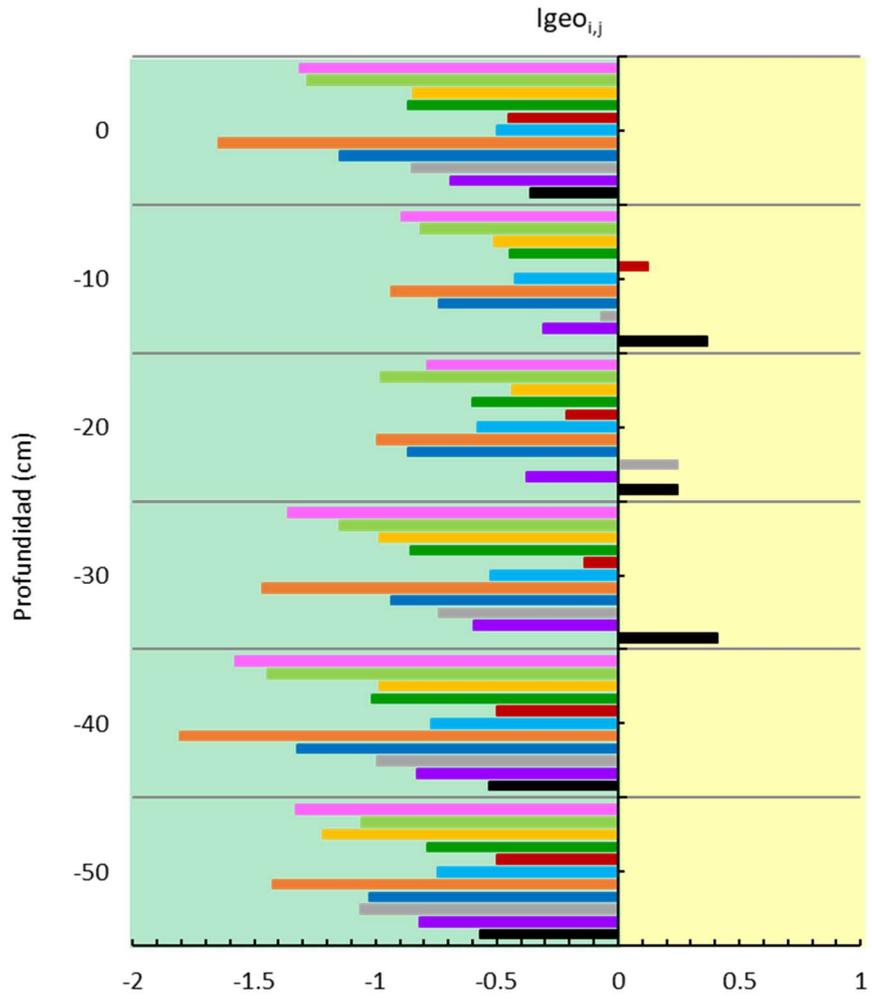
Los valores de $Ef_{i,j}$ obtenidos son inferiores a 2 para todos los elementos y profundidades, excepto para As a -10 cm y -30 cm con $Ef_{i,j} = 2.04$ y $Ef_{i,j} = 2.10$ respectivamente, mostrando un "bajo enriquecimiento". El As, Cu y Mo a todas las profundidades, Ba a -10 a -50 cm de profundidad, Ni a -10, -20, -40 y -50 cm de profundidad, Cd a -10, -20 y -40 cm de profundidad y Pb a -20 y -40 cm de profundidad muestran $Ef_{i,j} > 1$ ("menor enriquecimiento"). Además, se observa que Pb y Cd presentan un comportamiento irregular en relación con el índice $Ef_{i,j}$ (Fig. 61, Fig. 64).



	-50	-40	-30	-20	-10	0
Zn	0.598	0.503	0.585	0.871	0.809	0.604
V	0.721	0.550	0.678	0.763	0.855	0.618
Pb	0.645	0.759	0.760	1.11	1.05	0.837
Ni	0.870	0.742	0.828	0.990	1.10	0.823
Mo	1.06	1.06	1.37	1.30	1.63	1.10
Cu	0.896	0.881	1.04	1.00	1.12	1.06
Cr	0.560	0.429	0.543	0.755	0.784	0.479
Co	0.737	0.601	0.785	0.822	0.899	0.678
Cd	0.720	0.752	0.898	1.78	1.43	0.832
Ba	0.850	0.845	0.994	1.16	1.21	0.930
As	1.01	1.04	1.99	1.78	1.94	1.17

Fig. 63. Perfil y valores del índice de contaminación $Cf_{i,j}$

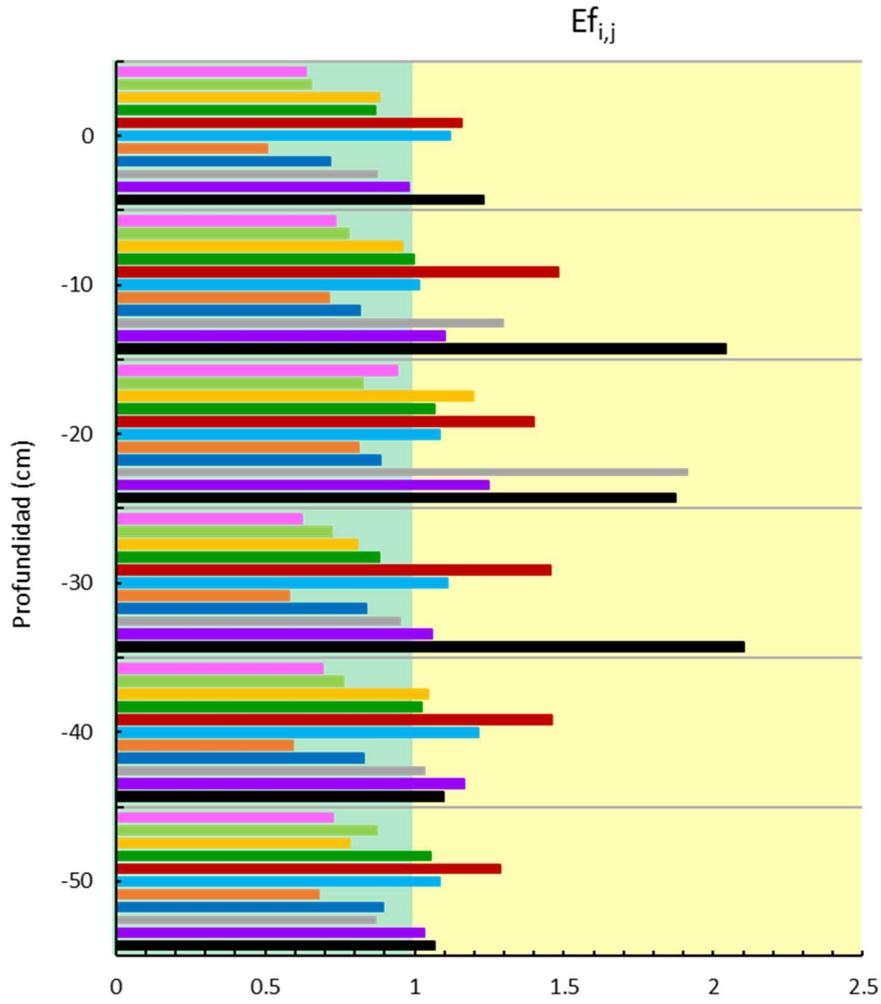
ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION



	-50	-40	-30	-20	-10	0
Zn	-1.33	-1.58	-1.36	-0.784	-0.890	-1.31
V	-1.06	-1.45	-1.15	-0.975	-0.812	-1.28
Pb	-1.22	-0.983	-0.981	-0.435	-0.509	-0.842
Ni	-0.785	-1.02	-0.857	-0.600	-0.448	-0.867
Mo	-0.501	-0.501	-0.135	-0.212	0.121	-0.452
Cu	-0.744	-0.768	-0.528	-0.578	-0.427	-0.498
Cr	-1.42	-1.80	-1.47	-0.99	-0.94	-1.65
Co	-1.02	-1.32	-0.934	-0.867	-0.738	-1.14
Cd	-1.06	-1.00	-0.740	0.244	-0.070	-0.850
Ba	-0.819	-0.828	-0.594	-0.376	-0.308	-0.690
As	-0.569	-0.531	0.409	0.243	0.368	-0.362

Fig. 63. Perfil y valores del índice de contaminación $I_{geo_{i,j}}$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION



	-50	-40	-30	-20	-10	0
Zn	0.725	0.693	0.623	0.940	0.735	0.637
V	0.874	0.759	0.722	0.824	0.776	0.652
Pb	0.781	1.05	0.809	1.20	0.957	0.883
Ni	1.06	1.02	0.882	1.07	1.00	0.868
Mo	1.29	1.46	1.45	1.40	1.48	1.16
Cu	1.09	1.21	1.11	1.08	1.01	1.12
Cr	0.679	0.592	0.578	0.814	0.712	0.505
Co	0.894	0.828	0.836	0.887	0.817	0.716
Cd	0.872	1.04	0.956	1.92	1.30	0.878
Ba	1.03	1.16	1.06	1.25	1.10	0.981
As	1.07	1.10	2.10	1.87	2.04	1.23

Fig. 64. Perfil y valores del índice de contaminación $E_{f_{i,j}}$.

Los índices individuales muestran al As y Mo y en menor medida al Cu, Ba, Cd, Ni y Pb, como elementos con concentraciones superiores a los valores de referencia, clasificando algunas profundidades con cierto grado de contaminación y enriquecimiento con respecto a la línea base geoquímica y al elemento de referencia; sin embargo, en todos los casos solo se alcanzan los valores más bajos indicativos de cierta contaminación y enriquecimiento.

Dicha contaminación es multielemental debido a varios elementos potencialmente tóxicos que probablemente provienen de posibles descargas de aguas residuales de actividades de exploración y explotación de petróleo (Ba, Ni, Mo) (Agah et al., 2012; Chatterjee et al., 2007; Davoodi et al., 2017; Ghanavati et al., 2019; Ogunlaja et al., 2019; Pratte et al., 2019; Sadeghi et al., 2019; Yang et al., 2015) actividades domésticas, agrícolas e industriales como acuicultura, quema de residuos, todas ellas fuentes potenciales de As, Cu, Cd y Pb, (Bissen & Frimmel, 2003; Chavez et al., 2015; Coral-Carrillo & Oviedo-Costales, 2022; Dai et al., 2019; Y. Hu et al., 2016; Marrugo-Negrete et al., 2017).

Además, hay que tener en cuenta que este punto de muestreo, el centro de la laguna de Limoncocha recoge las escorrentías de la zona que está influenciada por la actividad humana. Dado que la laguna de Limoncocha es una fuente importante de alimentos para la comunidad, su salud y bienestar pueden verse comprometidos por sustancias tóxicas en los sedimentos de la laguna. Adicionalmente, la contaminación de los sedimentos tendrá un efecto negativo en la conservación del medio ambiente y la preservación de la zona como centro turístico, generando elementos asociados a la identidad comunitaria y su vínculo con la cultura Kichwa.

Los sentimientos y relaciones que se establecen con la reserva biológica en general y con la laguna en particular, se están fortaleciendo a través de actividades de turismo comunitario, así como de conservación y cuidado del medio ambiente, especialmente entre niños y jóvenes. (Mestanza et al., 2019), encontraron que entre la comunidad existen diferentes apreciaciones respecto a la importancia de la laguna: mientras unos valoran la reserva como fuente de alimentación, otros la valoran como fuente de trabajo a través del turismo y la recreación. En ambos casos, la incidencia de sustancias tóxicas en los sedimentos pondrá en peligro la sostenibilidad del área y, en todo caso, perjudicará a los habitantes nativos y visitantes de Limoncocha.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

Como complemento a los índices individuales, se han aplicado los siguientes índices integrados de contaminación al testigo de sedimento: **i)** Grado de contaminación modificado, mCd_j , basado en valores de fondo ya que integra $Cf_{i,j}$; **ii)** Cociente de Enriquecimiento Medio, MEQ_j , basado en $Ef_{i,j}$ que considera un elemento de referencia; **iii)** Índice de riesgo ecológico potencial, RI_j , que tiene en cuenta la respuesta tóxica de cada elemento estudiado, y **iv)** Índice de riesgo tóxico, TRI_j basado en guías de calidad de sedimentos (SQG).

La Figura 65 muestra la distribución vertical y los valores obtenidos para cada uno de los índices integrados a las diferentes profundidades del testigo de sedimento. Los cuatro índices aplicados indican “grado de contaminación nulo o muy bajo” considerando los valores límite de cada índice (Fig. 65).

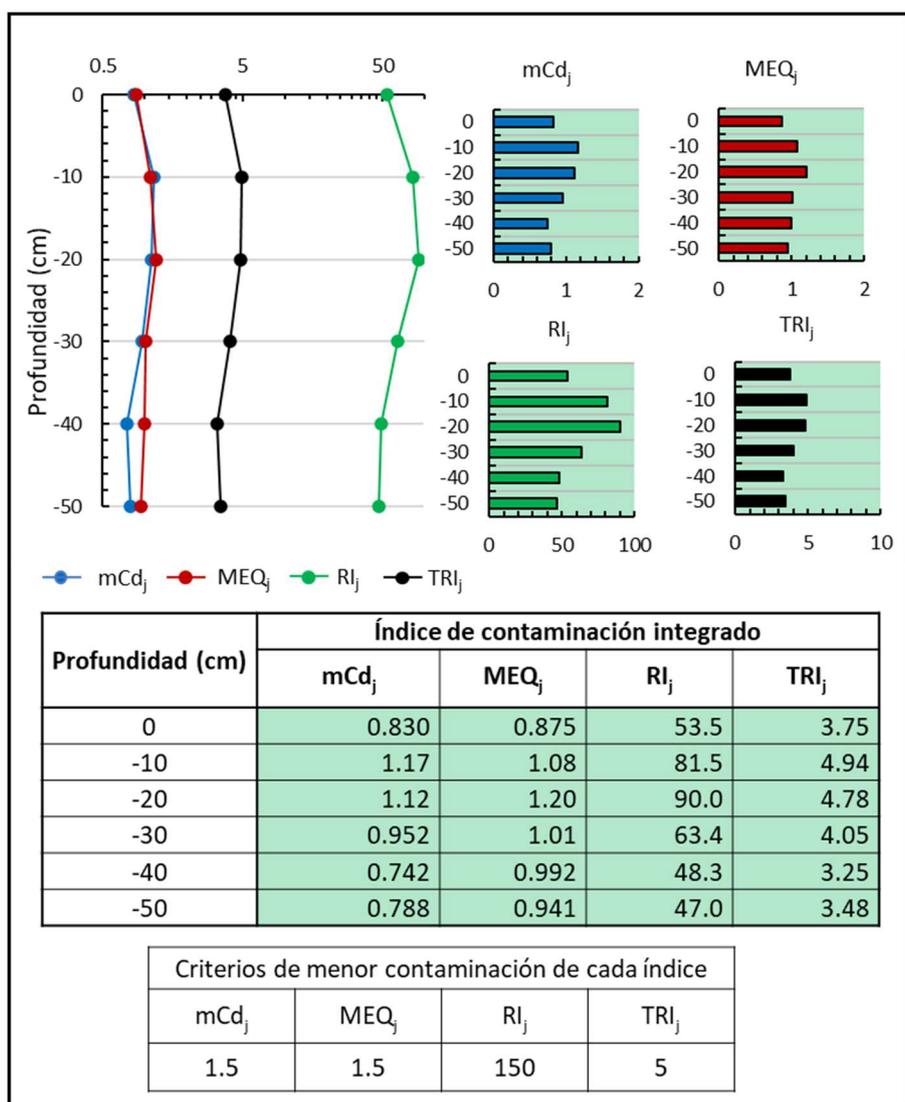


Fig. 65. Perfil y valores de los índices integrados de contaminación mCd_j , MEQ_j , RI_j y TRI_j

3.8.5. Radionúclidos y tasa de sedimentación en el testigo de sedimento

En la Tabla 53 se muestran las concentraciones de los radionúclidos medidos en el testigo de sedimento. Las concentraciones de actividad de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K están dentro de los rangos proporcionados por UNSCEAR (UNSCEAR, 2000, 2008), World Soil (Bowen, 1979) y UCC (Rudnick & Gao, 2014)

Tabla 53. Actividad en Bq kg^{-1} en diferentes espesores del testigo de sedimento con incertidumbres dadas como 1σ y promedio global y rangos de concentración de radiación de fondo natural en suelos

Profundidad (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$	^{226}Ra	$^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$	^{40}K	^{232}Th
	Bq kg^{-1}				
1	49.8 ± 10.4	25.1 ± 4.1	24.7 ± 10.4	293.9 ± 23.8	20.9 ± 1.8
5	61.9 ± 13.5	31.3 ± 3.6	30.5 ± 13.5	445.1 ± 35.9	26.0 ± 2.2
9	69.3 ± 9.9	32.7 ± 3.6	36.5 ± 9.9	525.0 ± 42.5	30.2 ± 2.7
13	69.0 ± 15.1	35.4 ± 4.4	33.6 ± 15.1	442.4 ± 35.7	29.4 ± 2.5
17	59.8 ± 12.6	32.3 ± 3.8	27.6 ± 12.6	402.7 ± 32.4	25.7 ± 2.2
21	55.8 ± 12.9	34.6 ± 4.0	21.2 ± 12.9	426.8 ± 34.4	25.0 ± 2.2
25	45.6 ± 9.8	33.3 ± 3.9	12.3 ± 9.8	395.7 ± 31.9	22.9 ± 2.0
33	44.5 ± 9.6	30.8 ± 3.6	13.7 ± 9.6	408.8 ± 32.9	20.9 ± 1.8
37	42.7 ± 9.6	33.8 ± 3.8	8.9 ± 9.6	403.8 ± 32.5	25.1 ± 2.1
39	41.0 ± 10.1	34.8 ± 3.9	6.3 ± 9.6	398.6 ± 32.1	22.1 ± 1.9
41	47.3 ± 10.3	36.9 ± 4.0	10.4 ± 9.	399.9 ± 32.2	25.0 ± 2.1
42	41.9 ± 10.9	32.6 ± 3.7	9.4 ± 10.3	407.7 ± 32.8	21.5 ± 1.9
44	---	32.0 ± 3.6	---	386.9 ± 31.2	20.2 ± 1.8
46	38.4 ± 8.6	26.8 ± 3.3	11.6 ± 8.6	397.3 ± 32.0	19.7 ± 1.7
50	42.0 ± 9.4	32.5 ± 3.4	9.6 ± 9.4	379.1 ± 30.5	22.9 ± 2.0
Range this work	38.4 – 69	25 – 37	---	294 – 525	20 – 30
Average this work	47.8	32.3	---	407.6	23.8
World average ^(a)	---	32 (17-60)	---	420 (140–850)	45 (11-64)
World soil ^(b)	---	30 (7-180)	---	440 (0.2-1200)	37 (4-78)
UCC ^(c)	---	33	---	720	43

^(a) (UNSCEAR, 2000, 2008)

^(b) (Bowen, 1979)

^(c) (Rudnick & Gao, 2014)

Los resultados de las concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ^{226}Ra y $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ (Fig. 66) muestran ligeras variaciones de ^{226}Ra ($32.2 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$), así como que no se ha alcanzado el equilibrio secular a la profundidad estudiada. El perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ no muestra una

disminución exponencial con la profundidad en los 50 cm muestreados, comportamiento esperable en una desintegración radiactiva simple. El perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ obtenido en el presente trabajo se puede subdividir en tres tramos: uno hasta los 9 cm en el que la concentración decrece hacia la superficie, otro tramo central, en el que la concentración decrece con la profundidad siguiendo una curva exponencial y, un tercer tramo en que la concentración permanece prácticamente constante.

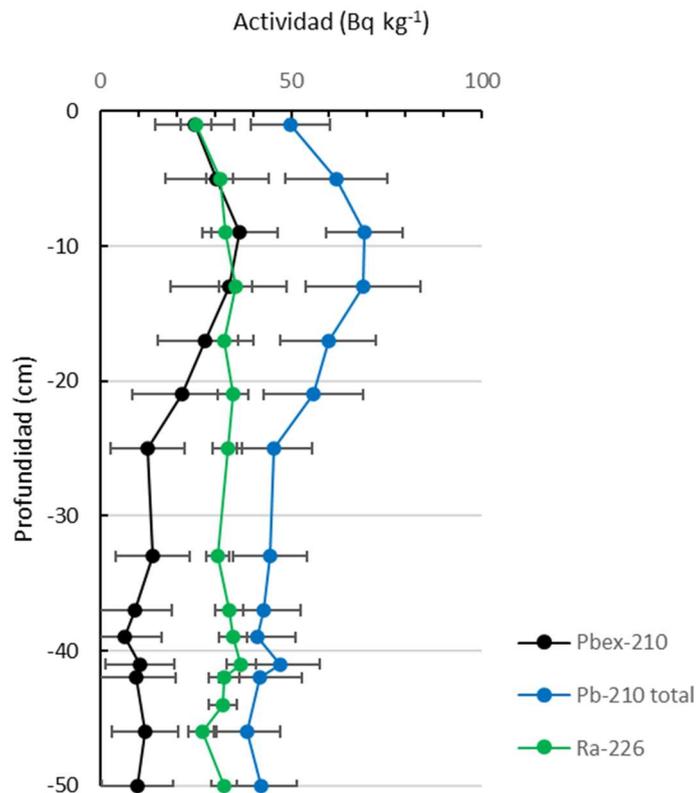


Fig. 66. Perfil de profundidad de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, ^{226}Ra y $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ en el testigo de sedimento de la laguna Limoncocha

En la sección superficial del testigo [0 cm-9 cm], se produce un aumento en la concentración de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ a -9 cm. Corresponde a la incorporación de nuevo material rico en areniscas con menores concentraciones de isótopos radiactivos, debido a inundaciones puntuales o periódicas con diferentes materiales. Podría pensarse que desde esa profundidad hasta la superficie se ha arrastrado material con menores concentraciones de todos los elementos analizados. La concentración de ^{40}K está presente en el material terrestre en una proporción fija de 0.0115% del K total dependiendo del tipo de material.

Por lo tanto, los primeros 9 cm pueden estar formados por un material diferente al resto del testigo. La mayoría de los elementos tienen la misma evolución que los radionúclidos con una disminución de concentración de -10 cm a la superficie de As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y una disminución de -20 cm de Cd y Zn (Fig. 60). Los resultados indican que puede haberse dado un fenómeno continuo que se ha producido cíclicamente con otro material (el perfil es descendente y no plano), causado probablemente por las conexiones subterráneas entre el río Napo y la laguna Limoncocha. Tras los eventos de inundación relevantes, cada aproximadamente 2 años, las aguas de la laguna ascienden unos tres metros, pero sin inundar la laguna como en períodos anteriores, recuperando el nivel del agua a su estado normal. Se pueden aducir varias razones para ese comportamiento. Por un lado, las nuevas infraestructuras nacionales, principalmente las carreteras, han podido actuar como pantallas ante posibles avenidas del río. Por otro lado, el agua del río Napo ha disminuido su caudal generándose bancos de arena que han hecho que el río en ciertos lugares ya no sea navegable. Como consecuencia, cuando el caudal del río crece, arrastra los arenales que se acumulan en las riberas, actuando como barreras de contención del desbordamiento del agua del río. Finalmente, la Laguna cuenta con corrientes subterráneas que mantienen conectados río y Laguna, de manera que en las últimas décadas el espejo de agua de la laguna se eleva hasta 3 metros sobre lo normal, sin que exista una conexión directa visible entre los dos cuerpos de agua. Jarrín-V et al., 2017 muestra que, en toda la parte sur de la laguna, en la margen izquierda del río Napo, el agua subterránea tiene menos de 5 m de profundidad y puede constituir la conexión entre el río y la laguna en épocas de grandes lluvias y avenidas. Estos eventos de inundación cíclica, junto con los procesos de bioturbación, pueden haber causado la removilización y resuspensión de los sedimentos, proporcionando los perfiles de radionúclidos y elementos obtenidos. Varios autores como Baskaran & Naidu, 1995; Eakins & Morrison, 1978; Koide et al., 1973; Robbins & Edgington, 1975; Santschi et al., 2001; Turner & Delorme, 1996 entre otros, han descartado los datos de las capas más superficiales de los testigos de sedimento para obtener la solución gráfica del flujo másico de sedimentos. Los principales argumentos mostrados por esos autores para justificar la presentación y el tratamiento de sus datos incluyeron la invalidez de la acumulación en estado estacionario causada por la bioturbación, el flujo turbulento y

los problemas de un muestreo adecuado del testigo de sedimento sin pérdidas de material ni heterogeneidades.

En la sección más profunda [39 cm- 50 cm] del testigo, el $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ es constante y todo lo medido para radionúclidos y elementos es constante, pero no cero. El exceso constante de ^{210}Pb indicaría un proceso de mezcla y/o resuspensión del mismo material de forma que en esos centímetros sea siempre el mismo. Este tramo final parece mezclado y no se alcanza el equilibrio entre ^{226}Ra y ^{210}Pb . Autores como Harb, 2008; Mabit et al., 2014; San Miguel et al., 2004 indican situaciones similares, ya sea porque el testigo es demasiado corto para alcanzar la profundidad de equilibrio (profundidad en la que el $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ está en equilibrio con el $^{226}\text{Ra}_{\text{soportado}}$) o porque las incertidumbres analíticas son muy grandes. Aunque en esta sección del testigo solo hay datos de concentración de elementos en dos secciones (-39 cm y -50 cm), se observa un ligero aumento de Cr, Ni, Zn, Co, P y V a -50 cm, así como de los elementos conservativos Al y Fe que pueden indicar una entrada de material terrígeno; además, estas últimas capas presentan una mayor densidad con respecto a las capas más superficiales.

Los eventos hidrológicos y climatológicos locales de origen natural como inundaciones pueden estar relacionados con la removilización observada que conduce a perfiles planos de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ (Cigagna et al., 2021; Matamet & Bonotto, 2019). Dado que no existen registros escritos de procesos relacionados con cambios hidrológicos en la laguna, se realizaron entrevistas a pobladores de la Comunidad de Limoncocha. Aparte de los episodios de El Niño en Ecuador (Aguilar Pesantes et al., 2019; Garreaud et al., 2009) los contactos verbales con los habitantes de la zona confirman la inundación cíclica de la laguna en los últimos años.

Considerando la sección intermedia [9 cm - 39 cm] del testigo estudiado, las concentraciones de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ disminuyen a un ritmo constante (Ver Fig. 67a). Dada la incertidumbre en conocer el $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ inicial de la capa superficial, la aplicación del modelo de flujo constante/tasa de sedimentación constante (CF-CSR) proporciona un buen ajuste ($R^2= 0.950$) de la disminución exponencial de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ con la profundidad y una tasa de acumulación de sedimentación (SAR) de $0.56 \pm 0.03 \text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$ (Fig. 67b y c). En esta sección, los elementos objeto de estudio alcanzan los valores más altos a lo largo del testigo (Fig. 60) con un menor enriquecimiento de As, Mo, Cu, Ba, Cd, Ni y Pb respecto a la línea base geoquímica (Fig. 61).

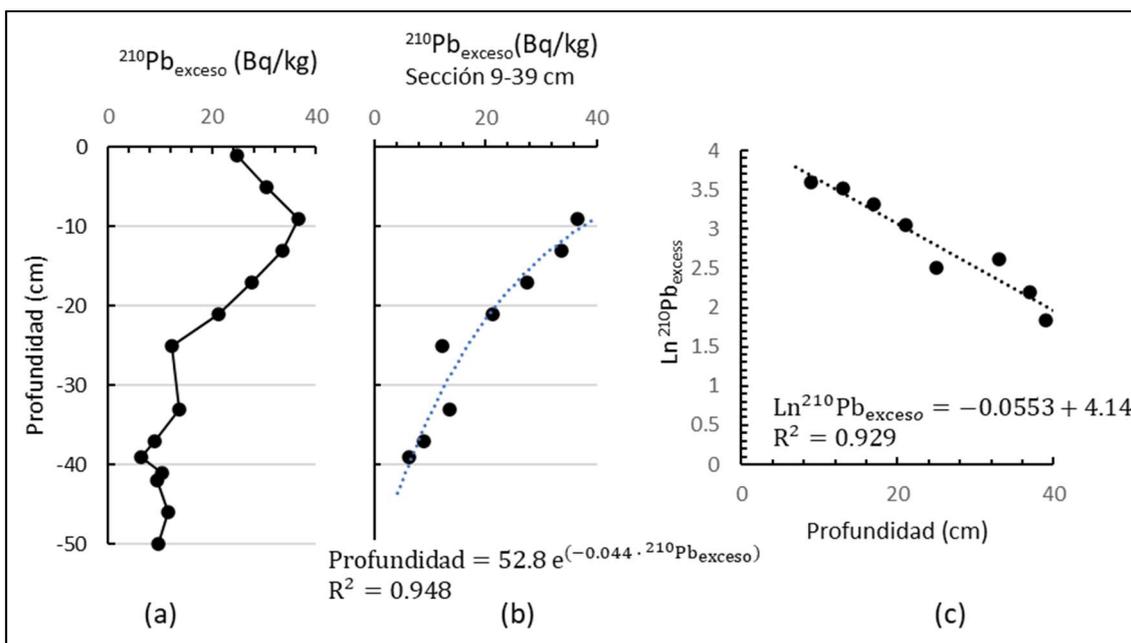


Fig. 67. a) Perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ en todo el testigo, b) $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ graficado frente a la profundidad del testigo en la sección 9-39 cm y, c) datos experimentales ajustados al modelo CF-CSR para obtener la tasa de sedimentación en la sección intermedia del testigo.

Con el fin de validar la tasa de sedimentación obtenida y reducir la incertidumbre que se introduce al aplicar el modelo CF-CSR a una única sección del testigo, se ha comprobado la evolución de la masa acumulada con la profundidad, obteniendo un perfil lineal a lo largo de todo el testigo de sedimento (Fig. 68a). El perfil de $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}})$ respecto a la masa acumulada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) muestra un buen ajuste lineal (Fig. 67c), permitiendo obtener un valor de la tasa de masa acumulada (MAR) de $1.17 \pm 0.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ en la sección intermedia [9 cm-39 cm] del testigo. Asumiendo este valor de MAR constante en las secciones inicial y final del testigo, es decir, a lo largo de todo el testigo, su aplicación a las tres secciones diferenciadas permite estimar las edades de las capas y la tasa de sedimentación en cada una de ellas, en función de la profundidad de masa alcanzada en cada capa, como se muestra en la Figura 68. Las tasas de sedimentación (SAR) obtenidas a partir de la tasa de masa acumulada (MAR) coinciden con la tasa de sedimentación obtenida por el modelo CF-CSR en la sección intermedia del testigo de sedimento.

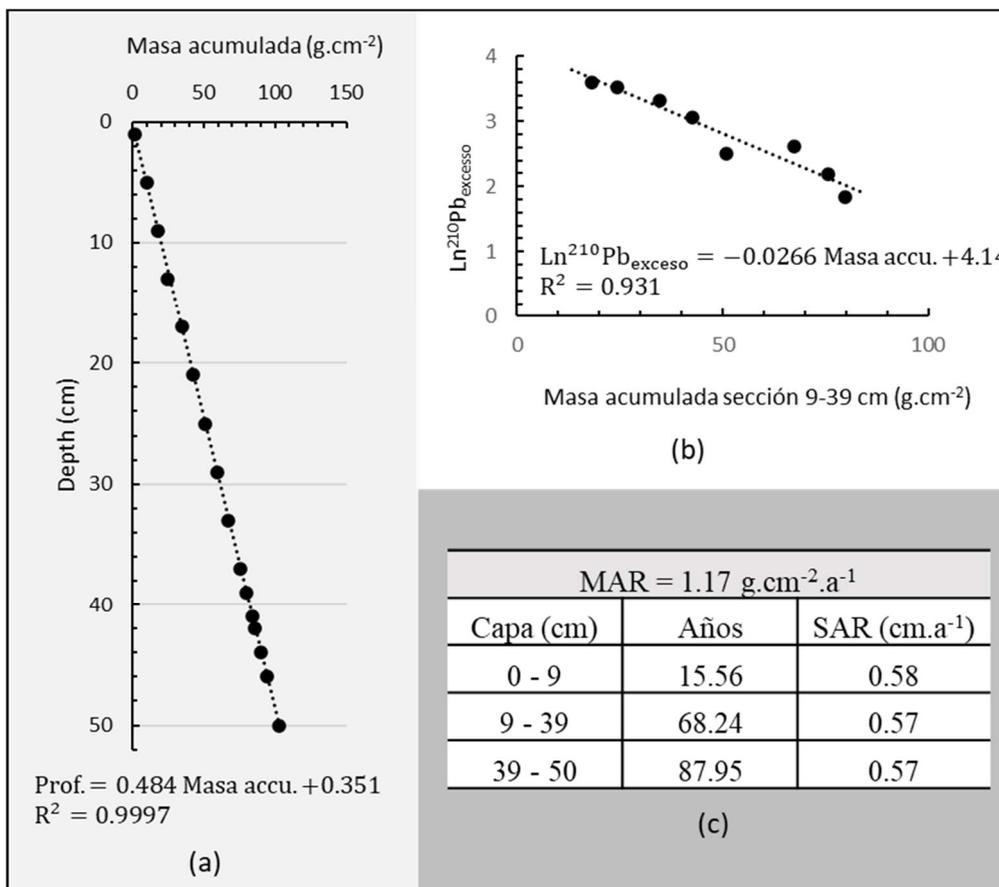


Fig. 68. a) Perfil de masa acumulada en todo el testigo, b) ln ²¹⁰Pb_{exceso} frente a la masa acumulada en la sección 9-39 cm, y c) SAR calculado en cada sección del testigo.

Como resumen de los tres tramos estudiados en el testigo de sedimento, la Figura 69 muestra la datación más plausible con los posibles eventos ocurridos en los tramos en estudio. Los valores de los índices de contaminación individual e integrado comparados con los límites indicativos de contaminación en cada caso se incluyen también en la Figura 69. Como se ha mencionado, la incertidumbre en los datos de radionúclidos, así como las composiciones mezcladas de las muestras estudiadas, hace que la incertidumbre de la datación sea alta. Sin embargo, los valores obtenidos muestran fenómenos referenciados y observados en la zona que permiten estimar los eventos ocurridos en la laguna de Limoncocha.

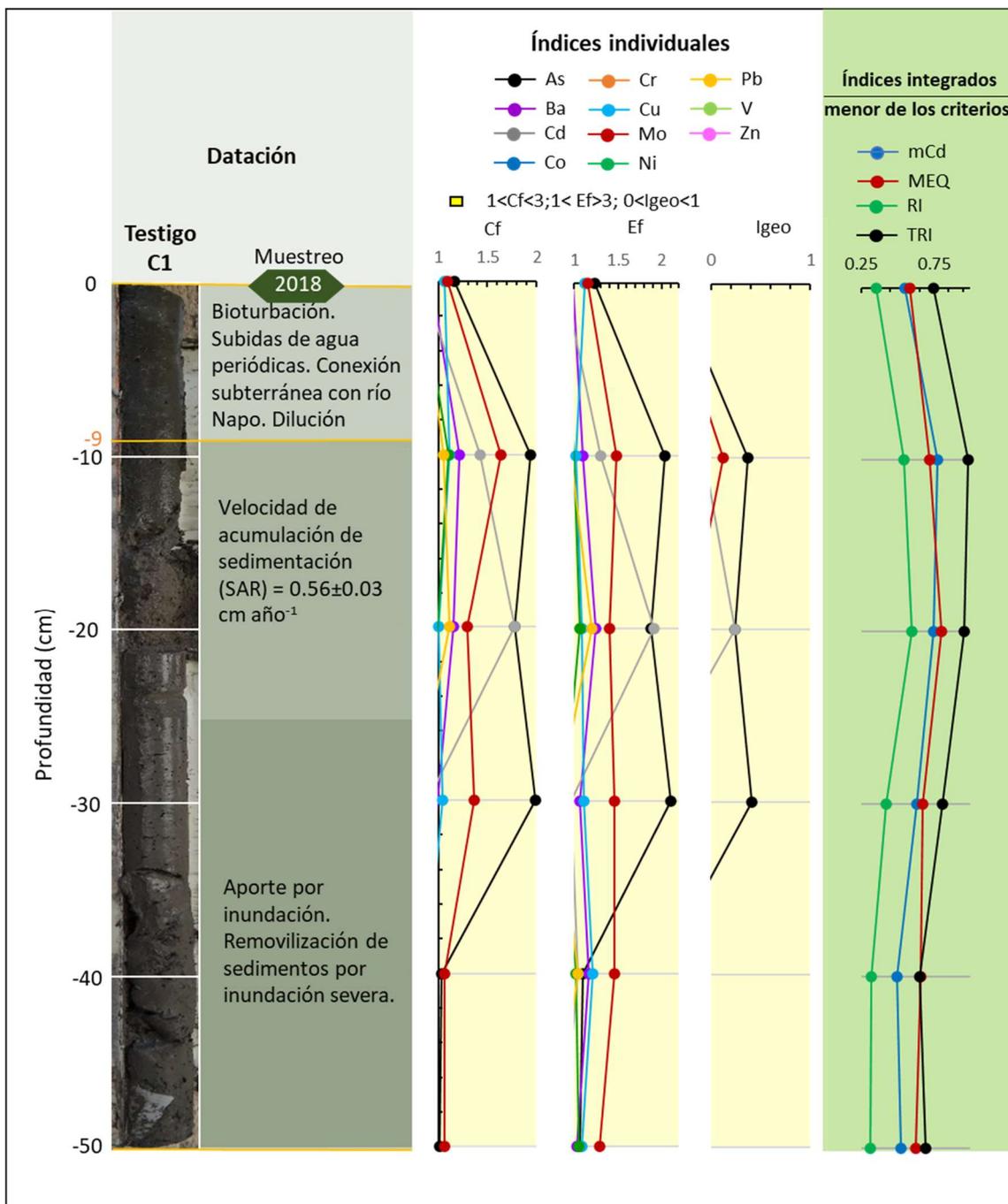


Fig. 69. Datación junto con eventos plausibles ocurridos en los tramos en estudio y los valores de los índices de contaminación individual e integrado comparados con los límites inferiores indicativos de contaminación en cada caso.

A modo de conclusión de esta sección de la tesis doctoral, se destaca que los perfiles de concentración de los elementos potencialmente tóxicos en el testigo del centro de la laguna de Limoncocha permiten diferenciar dos tendencias. Por un lado, Al, As, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb y Zn con concentraciones mínimas a -40 cm que se mantienen constantes hasta -50 cm. Por otro lado, Co, Cu, P, Si y V con una tendencia no definida en la concentración con la profundidad y variación de concentración entre $\pm 12\%$ y \pm

22.5% a lo largo del testigo. Sin embargo, en todos los elementos estudiados, las concentraciones disminuyen entre -10 cm y la superficie y los valores máximos están entre -10 cm y -30 cm. Los valores mínimos alcanzados a una profundidad de -50 cm son superiores a los valores de concentración de sedimentos superficiales analizados previamente, por lo que las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en las muestras más profundas no pueden considerarse como valores de fondo geoquímico de la laguna.

Los índices individuales de contaminación $Cf_{i,j}$, $Ef_{i,j}$ y $Igeo_{i,j}$ muestran a los elementos As y Mo, así como al Cu, Ba, Cd, Ni y Pb en menor medida, como elementos con concentraciones superiores a los valores de referencia. Esto implica un cierto grado de contaminación y enriquecimiento respecto a la línea base, aunque en todos los casos sólo alcanzan los valores más bajos indicativos de cierta contaminación. La contaminación antropogénica detectada puede provenir de posibles vertidos de aguas residuales de actividades petroleras, domésticas, agrícolas e industriales de acuicultura. Los cuatro índices integrados aplicados mCd_j , MEQ_j , RI_j y TRI_j indican "grado de contaminación nulo o muy bajo", "no enriquecimiento de categoría 1", "potencial de riesgo bajo" y "riesgo no tóxico" respectivamente.

El perfil de $^{210}Pb_{exceso}$ obtenido se puede subdividir en tres tramos diferenciados que pueden asociarse a diferentes procesos naturales y/o antropogénicos. Una sección superficial [0 cm - 9 cm] con aumento de $^{210}Pb_{exceso}$ hasta -9 cm donde se podría haber producido un aporte de material de menor densidad debido a las avenidas subterráneas del cercano río Napo. Un tramo más profundo [39 cm - 50 cm] con un perfil de $^{210}Pb_{exceso}$, constante de radionúclidos y de los elementos estudiados, donde se podría haber producido resuspensión por inundación. Una sección intermedia [9 cm - 39 cm] con una disminución exponencial de $^{210}Pb_{exceso}$ con la profundidad que permite aplicar el modelo CF-CSR, obteniendo una tasa de sedimentación promedio de $0.56 \pm 0.03 \text{ cm.a}^{-1}$. El análisis de la tasa de masa acumulada confirma esta relación y permite una estimación de la datación del testigo de sedimento.

Los resultados obtenidos pueden considerarse datos útiles para alimentar modelos mecánicos aplicados a la movilidad y transporte de metales en masas de agua; también pueden mejorar las estimaciones de la contribución a la contaminación desde

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

los sedimentos y proporcionar información sobre los mecanismos de las interacciones sedimento-agua.

Como trabajo futuro se propone el muestreo de testigos de sedimentos en diferentes puntos de la laguna Limoncocha, tanto cercanas como alejadas de las posibles fuentes de aporte de contaminantes como son los ríos tributarios o lugares cercanos a la población con el fin de corroborar los resultados obtenidos.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la tesis doctoral se resumen en Conclusiones globales, aplicables tanto a sedimentos como a suelos y en Conclusiones específicas para sedimentos y Conclusiones específicas para suelos.

4.1. CONCLUSIONES GLOBALES

1. Los sedimentos analizados muestran valores de materia orgánica entre 0.1%-0.9%, densidades reales entre 1.1 g/mL - 1.6 g/mL, siendo mayoritariamente de tipo franco. Los suelos con materia orgánica entre 1.7 % - 6.1 %, densidades entre 2.1 g/mL - 2.5 g/mL son mayoritariamente de tipo franco. El análisis de conglomerados de las características fisicoquímicas de sedimentos genera tres **agrupaciones**: desembocadura de los ríos, cabeceras de los ríos y el resto de sitios. Las agrupaciones de suelos se generan en función del **grado de intervención antrópica**.
2. El análisis de los índices de contaminación y del riesgo potencial de elementos contaminantes muestra una gran **amplitud de índice de contaminación** y una **disparidad de criterios de clasificación** en algunos de ellos. Concretamente en el índice de carga contaminante, $Cf_{i,j}$, donde se utilizan principalmente tres criterios diferentes. Observándose que principalmente en los estudios de zonas protegidas, se utiliza el criterio propuesto por (Chen et al., 2007) que es el más restrictivo. Por esa razón, es necesario la utilización de un conjunto de índices simples e integrados, lo que permite una mejor clasificación del grado de contaminación y riesgo potencial de la zona de estudio.
3. Adicionalmente a los elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P y Si, se han determinado los **niveles y distribución espacial de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn**, en sedimentos y suelos de la Reserva Biológica Limoncocha (RBL), un humedal Ramsar de importancia internacional. El análisis de datos **no muestra variaciones significativas** del contenido de elementos potencialmente tóxicos en **sedimentos y suelos entre las estaciones seca y húmeda**.

4. Tras el análisis de los fondos geoquímicos globales para sedimentos y suelos, se ha seleccionado los valores propuestos de la composición promedio de la corteza continental superior propuesta por (Rudnick y Gao, 2014), como **fondo geoquímico global para sedimentos** dado su carácter más globalizador; a estos valores se añaden los *Sediment Quality Guidelines*. Por otra parte, los valores propuestos por Taylor y McLennan (1995), Wedepohl, (1995) y Gao et al. (1998), se consideran como **fondo geoquímico global para suelos** dada su amplia utilización; a estos se añaden los valores propuestos por la Legislación del Ecuador para suelos. Estos serán considerados en el estudio de índices de contaminación de sedimentos y suelos.
5. La **línea base local** de los elementos potencialmente tóxicos estudiados se ha determinado mediante cuatro métodos tanto para sedimentos como para suelos, teniendo en cuenta, por un lado, el uso de tres **métodos estadísticos** como el método de frecuencia acumulada relativa, la técnica iterativa de 2σ y la técnica de 4σ de valores atípicos y por otro, el **uso de un elemento conservativo de referencia**. El análisis comparativo de las líneas base geoquímicas permitió concluir que el **método de frecuencia acumulada relativa**, utilizado para la determinación de los índices de contaminación, presenta mejores resultados estadísticos en cuanto a coeficientes de variación y estimadores no paramétricos. **Se seleccionó al aluminio** como elemento de referencia, considerando tanto su menor variabilidad de distribución frente a otros elementos de referencia potenciales, como la buena correlación lineal entre los índices de Factor de Contaminación y Factor de Enriquecimiento cuando se considera a este metal.
6. La línea base geoquímica local obtenida y el Al como elemento de referencia, se aplicaron con éxito para obtener diferentes índices de contaminación y evaluación de riesgos ecológicos potenciales en la zona de la RBL tanto para sedimentos como para suelos. Los resultados de los **índices individuales $C_{f,i,j}$, $I_{geo,i,j}$, y $E_{f,i,j}$** demostraron que la presencia de los elementos potencialmente tóxicos estudiados en el área de la RBL, es muy variada y depende en gran medida de los valores de fondo geoquímico considerados. De la misma manera, los **índices integrados aplicados (mCd_j , NPI_j , MEQ_j , $mNPI_j$, RI_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$ y TRI_j para sedimentos y mCd_j , NPI_j , MEQ_j , $mNPI_j$, RI_j , $mMPVq$ para suelos)** clasifican los puntos de muestreo de sedimentos y suelos en diferentes categorías según el índice

y el fondo geoquímico o línea base utilizados. Sin embargo, las agrupaciones basadas en el contenido de elementos potencialmente tóxicos a través del análisis estadístico PCA/HCA, en los índices individuales, así como en el análisis de índices integrados mediante la metodología SOM, muestran resultados complementarios. El **Cu y Cd** de las actividades agrícolas y las descargas de aguas residuales domésticas y el **Ni, Co, V y Mo** de las actividades de los campos petroleros clasifican los sedimentos y suelos como “contaminación y enriquecimiento moderados” con los sedimentos localizados en el **muelle de la laguna (SE1)**, en el **punto central de la laguna (SE2)** y el punto de muestreo de suelo localizado en la zona del **pozo Antiguo**, intensamente antropizada (SO1) como sitios prioritarios.

7. A pesar de la explotación petrolera, en primer lugar, la actividad agrícola, turística y la mala gestión de los residuos sólidos, los suelos y sedimentos de la RBL, no presentan **valores de contaminación** elevados, manteniéndose en **bajos y moderadamente bajos**, al igual que los sedimentos. Esta situación permite establecer que la RBL se encuentra con un buen manejo ambiental, social y económico, gracias a los diferentes actores que interactúan en la zona, desde la entidad de control como es el Ministerio de Ambiente, Agua y Transición Ecológica, como las organizaciones sociales ASOKIL, la academia UISEK y la empresa petrolera EP Petroecuador. Las sinergias y mutua vigilancia han permitido que luego de más de 30 años de asentamientos petroleros y humanos, la RBL conserve sus características fisicoquímicas y mantenga bajos valores de contaminación por As y metales pesados.

4.2. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS PARA SEDIMENTOS

1. Los índices individuales aplicados a sedimentos como de factor de contaminación ($Cf_{i,j}$) y factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) clasifican el sedimento con el mismo nivel de contaminación, desde “contaminación baja” y “no enriquecido” en el sitio remoto SE5 hasta “contaminación moderada” y “enriquecimiento menor” en los sitios restantes. Los elementos responsables de tal categorización son principalmente As, Cd y Zn, los cuales muestran una alta variabilidad y los valores más altos en el centro de la laguna. Las zonas más antropizadas y el centro de la laguna presentan un mayor

número de elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos que las zonas más alejadas. Los índices integrados de riesgo ecológico potencial (RI_j) obtienen los cocientes medios de $mPELq_j$ y $mERMq_j$ y TRI_j **y clasifican homogéneamente todas las estaciones** de sedimentos como de **“riesgo potencial bajo”** o **“nivel de riesgo de prioridad media-baja”**. Por el contrario, los índices NPI y mNPI diferencian tres grupos de estaciones, con el sitio en el **centro de la laguna** como “moderadamente contaminado”, el sitio remoto norte como “no contaminado” o en “límite de advertencia” y el resto sitios como “ligeramente contaminados”.

2. El análisis global de los índices integrados apunta a **Ni, Zn y Cu** como los contaminantes prioritarios porque ocasionalmente pueden estar asociados con efectos biológicos adversos en los sitios SE2, SE1 y SE6, que se clasifican como moderadamente contaminados. Los valores obtenidos muestran una **mezcla de fuentes potenciales** para la contaminación desde fuentes naturales de la corteza terrestre (*crustal*), hasta antropogénica, probablemente debido a actividades agrícolas y petroleras, así como a descargas de aguas residuales urbanas. La mayoría de las muestras de sedimentos presentan un **nivel de contaminación bajo-moderado y riesgo de prioridad media-baja**, lo que, sumado a la creciente presión humana en el humedal, recomienda el uso de índices para la evaluación y monitoreo continuo de la calidad de los sedimentos de la laguna Limoncocha.
3. El sitio SE1, junto al **muelle de la laguna** de Limoncocha, y el sitio SE2, ubicado en el **área central de la laguna**, presentan un riesgo potencial moderado y un nivel de riesgo de prioridad medio-bajo de ERM. Estos resultados, permiten concluir con dos cosas fundamentales, en primer lugar, la posible relación de la acción antropogénica en el muelle con las sustancias tóxicas analizadas, y en segundo lugar, el centro de la laguna, también llamada zona profunda, sería uno de los puntos idóneo para hacer control ambiental (junto al punto de concentraciones menores), ya que tanto corrientes naturales como el movimiento de los botes y canoas transportan los sedimentos a esta concavidad, acumulándose por sedimentación.
4. Los perfiles de concentración de los elementos estudiados en el testigo de sedimento del centro de la laguna de Limoncocha, permite diferenciar dos tendencias. Por un lado, Al, As, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb y Zn con concentraciones mínimas a -40 cm que se mantienen constantes hasta 50 cm. Por

otro lado, Co, Cu, P, Si y V con una tendencia de la concentración con la profundidad no definida y concentraciones que varían entre $\pm 12\%$ y $\pm 22.5\%$ a lo largo del testigo. Sin embargo, **en todos los elementos estudiados, las concentraciones disminuyen entre -10 cm y la superficie y los valores máximos están entre -10 cm y -30 cm.**

5. **Los valores mínimos alcanzados en el testigo de sedimento** a una profundidad de 50 cm son mayores que los valores de concentración de sedimentos superficiales analizados previamente, por lo que las concentraciones de los elementos en las muestras más profundas **no pueden considerarse como el fondo geoquímico de la laguna.**
6. Los índices de contaminación individuales en el testigo de sedimento, $C_{f_{i,j}}$, $I_{geo_{i,j}}$, y $E_{f_{i,j}}$, muestran **As y Mo**, así como Cu, Ba, Cd, Ni y Pb en menor medida, como elementos con concentraciones superiores a los valores de referencia. Esto implica un cierto grado de contaminación y enriquecimiento con respecto a la línea de base, aunque en todos los casos sólo alcanzan los valores más bajos indicativos de ciertos contaminación. La contaminación antropogénica detectada puede provenir de posibles aguas residuales urbanas, vertidos de actividades petroleras, agrícolas e industriales de acuicultura.
7. Los cuatro índices integrados aplicados al testigo de sedimento, mCd_j , MEQ_j , RI_j y TRI_j indican **“cero o muy bajo grado de contaminación”, “no enriquecimiento de categoría 1”, “bajo riesgo potencial” y “no riesgo tóxico”** respectivamente.
8. El perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ obtenido se puede subdividir en **tres tramos** que pueden deberse a diferentes procesos naturales y/o antropogénicos. **Sección superficial** (0–9 cm) con un aumento de ^{210}Pb en exceso hasta -9 cm donde un aporte de material de menor densidad podría haberse producido debido a las avenidas subterráneas del cercano río Napo. Una **sección más profunda** (39-50 cm) con perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$, radionúclidos y elementos estudiados constante, donde pudo haberse producido reelaboración y resuspensión por inundaciones. La **sección intermedia** (9–39 cm) con una disminución exponencial de $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ con la profundidad permite aplicar el modelo CF-CSR para obtener una **tasa de sedimentación promedio de $0.56 \pm 0.03 \text{ cm.a}^{-1}$** . El análisis de la tasa de masa de sedimento acumulada confirma esta relación y permite una estimación para la **datación del testigo de sedimentos.**

4.3. CONCLUSIONES ESPECÍFICAS PARA SUELOS

1. Al igual que para sedimentos, los resultados de los índices simples e integrados para suelos mostraron que la disposición de los **elementos potencialmente tóxicos** estudiados es muy **variada** y depende en gran medida del fondo considerado.
2. Los índices simples factor de contaminación ($Cf_{i,j}$) y factor de enriquecimiento ($Ef_{i,j}$) clasifican los sedimentos con el mismo nivel de contaminación, desde **“contaminación baja”** y **“no enriquecido”** hasta **“contaminación moderada”** y **“enriquecimiento menor”**. El **Mo, V y Zn** son los principales elementos responsables de caracterizar como **“contaminación moderada”** el mayor número de sitios.
3. Los índices integrados clasifican a los suelos en los mismos grupos. Colocan a **SO1-Pozo Antigo y SO6-Pozo Laguna, como “Contaminación moderada”**. Los sitios SO1 y SO6 coinciden en que ambos han sido tomados cerca de una zona de intervención humana. El índice de riesgo potencial ecológico, Rl_j clasifica a todos los sitios con un riesgo ecológico bajo. Sin embargo, el índice $Er_{i,j}$ encuentra valores para el Cd que clasifican a los sitios SO1-Pozo Antigo, SO3-Instituto y SO6-Pozo Laguna como de **“riesgo potencial moderado”**, lo cual es una advertencia con respecto a los efectos potenciales de este metal. El índice $mMPVq_j$, basado en la legislación del Ecuador clasifica los sitios SO1- Pozo Antigo, SO5-Sendero Caimán y SO6-Pozo Laguna como de **“mala calidad del suelo, pero todos los usos de suelos permitidos”**. El V, Cu y Ba son los elementos responsables de esta clasificación. Los demás sitios se clasifican como de **“buena calidad del suelo”**.
4. El sitio de suelo altamente antropizado SO1, **Pozo Antigo**, muestra una **“contaminación moderada”**, un **“riesgo ecológico potencial moderado”** respecto del Cd y una **“mala calidad del suelo”** debido a **V, Cu y Ba** siendo una preocupación especial en términos de calidad y usos de la tierra. Este punto se caracteriza, como su nombre lo indica en ser un pozo petrolero en desuso, pero adicionalmente, la población ha interactuado tanto con la colocación de piscinas para la cría y reproducción de peces para el consumo humano, como para la explotación agrícola a su alrededor, produciéndose en este caso en particular una sinergia que justifica los resultados obtenidos.

5. En lo que respecta al **Pozo Laguna**, el valor de **V** presenta “mala calidad del suelo”, y “calidad media” en lo que respecta a **Ba, Co, Cu, Ni, Zn**, lo que es importante debido a que muestran afectación propia de la actividad petrolera, y es de especial importancia para determinar los usos de tierra adecuados. Al encontrarse cerca de un pozo petrolero operativo, es poco probable su explotación agrícola, ganadera o piscícola, sin embargo, se debe evitar que la población de este tipo de usos a los suelos de los alrededores del pozo. La aplicación de una zona de amortiguamiento alrededor de este y otros pozos productivos, actuará de manera preventiva para preservar la salud de la comunidad.

5. CONSIDERACIONES FINALES

5. CONSIDERACIONES FINALES

Este capítulo recoge las ***principales contribuciones*** del trabajo, tanto desde el punto de vista científico, como de gestión, dado que puede constituir una herramienta para establecer pautas para los estudios ambientales de lagos y lagunas, así como de humedales y zonas de riqueza biológica relevante. Este capítulo también recoge los posibles ***trabajos futuros*** que han podido irse detectando a lo largo de la realización de la presente tesis doctoral. Finalmente, se recogen las ***publicaciones y comunicaciones a Congresos*** derivados del trabajo de investigación de la presente Tesis Doctoral

5.1. PRINCIPALES CONTRIBUCIONES DE LA TESIS DOCTORAL

Hasta donde se conoce en el momento de elaboración de esta tesis doctoral, no existen informes previos sobre niveles y distribución en sedimentos y suelos de elementos potencialmente tóxicos en la Reserva Biológica Limoncocha, más allá de estudios puntuales que incluyen lugares específicos de suelo y sobre todo calidad de agua de la laguna. El presente trabajo establece por primera vez una base geoquímica local y valores de indicadores de contaminación y de potencial riesgo ecológico. En este sentido, el presente trabajo constituye la base para un programa de evaluación y seguimiento de la calidad de los sedimentos y suelos en el área de estudio, proporcionando información oportuna y de referencia a las partes interesadas para la protección de los humedales y restauración de los mismos en el contexto de una planificación socioambiental más amplia, en pro del desarrollo sostenible de la Reserva Biológica de Limoncocha (RBL).

Esto se hace de especial interés dado que en el área objeto de estudio se ha detectado que entre la comunidad existen valoraciones diferentes con respecto a la importancia de la laguna: mientras unos valoran la reserva como fuente de alimentación, otros la valoran como fuente de trabajo a través del turismo y la recreación, impulsando una mayor actividad antropogénica en la zona. Los datos presentados en el presente trabajo permitirán a los actores involucrados en la RBL, mantener una evaluación constante de los suelos y sedimentos de la RBL, pudiendo contrastarlos para detectar cambios

mínimos o relevantes de las características antes mencionadas, ante los cambios futuros de actividad en la zona.

Los resultados obtenidos del testigo de sedimentos serán datos útiles para alimentar modelos mecanísticos aplicados a la movilidad y transporte de metales en las masas de agua implicadas, particularmente la laguna de Limoncocha; también pueden mejorar las estimaciones de la contribución a la contaminación por sedimentos y proporcionar información sobre las explicaciones mecanísticas de las interacciones sedimento-agua.

5.2 TRABAJOS FUTUROS

En base al trabajo desarrollado y a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, los siguientes aspectos son considerados para futuras investigaciones:

- Utilización de un mayor número de campañas de monitoreo en mayor número de puntos de suelo y sedimentos superficiales, para evaluar la evolución de la contaminación en esta zona de alta riqueza social, ambiental y económica.
- Muestreo de testigos sedimentarios en diferentes puntos de la laguna Limoncocha, tanto cerca como lejos de las posibles fuentes de entrada de contaminantes como ríos afluentes o cerca de la población con el fin de corroborar los resultados obtenidos en cuanto a datación.
- El análisis del contenido de Al a diferente porcentaje de fracción fina para mejorar la normalización, así como la investigación de la especiación y biodisponibilidad de elementos potencialmente tóxicos en el sedimento de la laguna de Limoncocha.
- Determinación de la especiación y la fracción biodisponible de elementos por extracción secuencial o procedimientos de sulfuros ácidos volátiles.
- Aplicación de modelos mecanísticos de balance de materia utilizando los valores obtenidos en la presente tesis doctoral, junto con los datos de concentraciones en aguas de la laguna y de sus tributarios, así como los datos de concentraciones de partículas sedimentables medidos en el área de la Reserva.

5.3 PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

A continuación, se muestran las referencias de las publicaciones científicas y las comunicaciones a congresos internacionales obtenidas con la presente Tesis Doctoral.

5.3.1 Publicaciones científicas

- Coral-Carrillo, K., Drouet, J. C., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., Viguri Fuente, J. R., **2021**. Spatial distribution and level of contamination of potentially toxic elements in sediments and soils of a biological reserve wetland, northern Amazon region of Ecuador. *Journal of Environmental Management*, 289. JIF-2021: 8.91; 34/279, Q1 in Environmental Sciences.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112495>
- Coral-Carrillo, K., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., Viguri Fuente, J.R., **2022**, Geochemical baseline establishment, contamination level and ecological risk assessment of metals and As in the Limoncocha lagoon sediments, Ecuadorian Amazon region. *Journal of Soils and Sediments* 22, 293-315. JIF-2021: 3.536; 18/39, Q2 in Soil Sciences.
<https://doi.org/10.1007/s11368-021-03084-w>
- Coral-Carrillo, Katty, Ruiz-Gutiérrez, G., Gómez-Arozamena, J., Viguri, J.R., **2023**. Sedimentation Rate and Contamination Levels Profile of Potentially Toxic Elements in the Limoncocha Lagoon RAMSAR Wetland in the Ecuadorian Amazon *Environments* 10, no. 1:2. SJR-2021: 0.65; Q2 in Ecology, Evolution, Behaviour and Systematics
<https://doi.org/10.3390/environments10010002>

5.3.2. Comunicaciones a congresos internacionales

Katty Coral Carrillo; Araceli Rodríguez-Romero; Antonio Tovar-Sánchez; Gema Ruiz-Gutiérrez; Berta Galán Corta; Javier R. Viguri Fuente, Ecological risk assessment of metals and As in the Limoncocha lagoon sediments, a Ramsar site in the Ecuadorian Amazon region. *CICTA2021, 9th Iberoamerican Congress on Contamination and Environmental Toxicology*. November 29th, December 2nd, **2021** - Blumenau -SC– Brazil. Abstract Book. Electronic Edition,
https://www.cicta2021.com/CICTA_2021_abstracts3.pdf, pp: 261-262.

6. BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abadi, M., Zamani, A., Parizanganeh, A., Khosravi, Y., & Badiee, H. (2019). Distribution pattern and pollution status by analysis of selected heavy metal amounts in coastal sediments from the southern Caspian Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(3), 144. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7261-2>
- Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B. D., & Rodríguez-Sierra, C. J. (2006). Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, 141(2), 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.037>
- Abraham, G. M. S., & Parker, R. J. (2008a). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3), 227–238. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., & Stanzione, D. (2005). Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere*, 61(6), 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.001>
- Adimalla, N., & Li, P. (2019). Occurrence, health risks, and geochemical mechanisms of fluoride and nitrate in groundwater of the rock-dominant semi-arid region, Telangana State, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(1–2), 81–103. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1480353>
- Agah, H., Hashtroudi, M. S., & Baeyens, W. (2012). Trace Metals and Major Elements in Sediments of the Northern Persian Gulf. *Journal of the Persian Gulf*, 3(7), 45–58. <http://jpg.inio.ac.ir/article-1-59-en.html>
- Aghadashi, V., Neyestani, M. R., Mehdinia, A., Riyahi Bakhtiari, A., Molaei, S., Farhangi, M., Esmaili, M., Rezai Marnani, H., & Gerivani, H. (2019). Spatial distribution and vertical profile of heavy metals in marine sediments around Iran's special economic energy zone; Arsenic as an enriched contaminant. *Marine Pollution Bulletin*, 138, 437–450. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.033>
- Aguilar Pesantes, A., Peña Carpio, E., Vitvar, T., María Mahamud López, M., & Menéndez-Aguado, J. (2019). A Multi-Index Analysis Approach to Heavy Metal

- Pollution Assessment in River Sediments in the Ponce Enrriquez Area, Ecuador. *Water*, 11(3), 590. <https://doi.org/10.3390/w11030590>
- Agurto Dimitri, & Coral-Carrillo Katty. (2016). Evaluación de la concentración de mercurio, aluminio y cobre en aguas, suelos y sedimentos de la reserva biológica limoncocha para establecer la línea base, 2015- 2016. Universidad Internacional SEK.
- Ahmadi Doabi, S., Karami, M., & Afyuni, M. (2019). Heavy metal pollution assessment in agricultural soils of Kermanshah province, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 78(3), 70. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8093-7>
- Ahmed, N., Masood, S., Ahmad, S., Bashir, S., Hussain, S., Hassan, W., Khandekar, R. I., Hussain, B., & Ali, M. A. (2019). Soil Management for Better Crop Production and Sustainable Agriculture. In *Agronomic Crops* (pp. 47–71). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9783-8_4
- Algül, F., & Beyhan, M. (2020). Concentrations and sources of heavy metals in shallow sediments in Lake Bafa, Turkey. *Scientific Reports*, 10(1), 11782. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68833-2>
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Alloway, B. J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In En B. Alloway, *Heavy Metals in Soils* (pp. 11–50). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2
- Aloupi, M., & Angelidis, M. O. (2001). Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, 52(1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00255-5](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00255-5)
- Alvarado Alfredo, & Forsythe Warren. (2005). Variación de la densidad aparente en órdenes de suelos de costa rica. *Agronomía costarricense*, 29(1), 85–94.
- Alvarado, S., Cordova, J., & López, M. (2017). Metodología de Análisis fisicoquímico de suelos. In En INIAP, *Metodología de Análisis fisicoquímico de suelos, tejido vegetal y aguas* (pp. 25–37). INIAP, Instituto Nacional de investigaciones Agropecuarias.

- Álvarez-Guerra, M., Ballabio, D., Amigo, J. M., Bro, R., & Viguri, J. R. (2010). Development of models for predicting toxicity from sediment chemistry by partial least squares-discriminant analysis and counter-propagation artificial neural networks. *Environmental Pollution*, 158(2), 607–614. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.007>
- Alvarez-Guerra, M., González-Piñuela, C., Andrés, A., Galán, B., & Viguri, J. R. (2008). Assessment of Self-Organizing Map artificial neural networks for the classification of sediment quality. *Environment International*, 34(6), 782–790. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.01.006>
- Álvarez-Guerra, M., Viguri, J. R., Casado-Martínez, M. C., & DelValls, T. A. (2007a). Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part I, application of sediment quality guidelines in the Bay of Santander. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3(4), 529–538. https://doi.org/10.1897/IEAM_2006-055.1
- Alves Martins, M. V., Zaaboub, N., Aleya, L., Frontalini, F., Pereira, E., Miranda, P., Mane, M., Rocha, F., Laut, L., & El Bour, M. (2015). Environmental Quality Assessment of Bizerte Lagoon (Tunisia) Using Living Foraminifera Assemblages and a Multiproxy Approach. *PLOS ONE*, 10(9), e0137250. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0137250>
- Andrades, M., Moliner, A., & Masaguer, A. (2015). *Prácticas de Edafología: Métodos Didácticos para análisis de suelos*.
- Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Levizou, E., Shahid, M., Niazi, N. K., Vithanage, M., Ok, Y. S., Bolan, N., & Rinklebe, J. (2019). A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? - A review. *Environment International*, 127, 819–847. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.039>
- Appleby, P. G., & Oldfield F. (1978). The calculation of Lead-210 dates assuming constant rate of supply ²¹⁰Pb to sediment. *CATENA*, 1–8.
- Araújo, D. F., Ponzevera, E., Briant, N., Knoery, J., Sireau, T., Mojtahid, M., Metzger, E., & Brach-Papa, C. (2019). Assessment of the metal contamination evolution in the Loire estuary using Cu and Zn stable isotopes and geochemical data in sediments.

Marine Pollution Bulletin, 143, 12–23.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.034>

Arcega-Cabrera, F., Noreña-Barroso, E., & Ocegüera-Vargas, I. (2014). Lead from hunting activities and its potential environmental threat to wildlife in a protected wetland in Yucatan, Mexico. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 100, 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.11.002>

Arias, R., Barona, A., Ibarra-Berastegi, G., Aranguiz, I., & Elías, A. (2008). Assessment of metal contamination in dredged sediments using fractionation and Self-Organizing Maps. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.048>

Arisekar, U., Shakila, R. J., Shalini, R., Jeyasekaran, G., Keerthana, M., Arumugam, N., Almansour, A. I., & Perumal, K. (2022). Distribution and ecological risk assessment of heavy metals using geochemical normalization factors in the aquatic sediments. *Chemosphere*, 294, 133708. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133708>

Armas MF, & Lasso S. (2011). Plan de Manejo de la Reserva Biológica Limoncocha. In Ministerio de Ambiente del Ecuador (pp. 24–35).

Arroyo Jenny. (2014). Remoción de vanadio del catalizador gastado, proveniente del craqueo catalítico de hidrocarburos en la Refinería Estatal Esmeraldas (REE) utilizando el método Demet IV. In Universidad Internacional SEK. UISEK. <http://repositorio.uisek.edu.ec/handle/123456789/1010>

Ateş, A., Demirel, H., Köklü, R., Çetin Doğruparmak, Ş., Altundağ, H., & Şengörür, B. (2020). Seasonal Source Apportionment of Heavy Metals and Physicochemical Parameters: A Case Study of Sapanca Lake Watershed. *Journal of Spectroscopy*, 2020, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/7601590>

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., & Lavaux, G. (2004). Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 19(5), 769–786. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.002>

Ayedun, H., Arowolo, T. A., Gbadebo, A. M., & Idowu, O. A. (2019). Elemental enrichment of sediments in an unprotected shallow groundwater of Lagos and Ogun States, Nigeria. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(2), 951–966. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0192-y>

- Ayşe, E., Arzu, T., Fatma, O. T., Nihan, O. zengin, Sudan, K., & Huuml seyin, S. B. (2007). Assessment of heavy metals in Lake Uluabat, Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 6(19), 2236–2244. <https://doi.org/10.5897/AJB2007.000-2351>
- Bárcena, J. F., Claramunt, I., García-Alba, J., Pérez, M. L., & García, A. (2017). A method to assess the evolution and recovery of heavy metal pollution in estuarine sediments: Past history, present situation and future perspectives. *Marine Pollution Bulletin*, 124(1), 421–434. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.070>
- Barhoumi, B., Beldean-Galea, M. S., Al-Rawabdeh, A. M., Roba, C., Martonos, I. M., Bălc, R., Kahlaoui, M., Touil, S., Tedetti, M., Driss, M. R., & Baci, C. (2019). Occurrence, distribution and ecological risk of trace metals and organic pollutants in surface sediments from a Southeastern European river (Someşu Mic River, Romania). *Science of The Total Environment*, 660, 660–676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.428>
- Barlas, N., Akbulut, N., & Aydoğan, M. (2005). Assessment of Heavy Metal Residues in the Sediment and Water Samples of Uluabat Lake, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 74(2), 286–293. <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0582-y>
- Baskaran, M., & Naidu, A. S. (1995). ²¹⁰Pb-derived chronology and the fluxes of ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs isotopes into continental shelf sediments, East Chukchi Sea, Alaskan Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21), 4435–4448. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00248-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00248-X)
- Begy, R.-C., Simon, H., Kelemen, S., & Preoteasa, L. (2018). Investigation of sedimentation rates and sediment dynamics in Danube Delta lake system (Romania) by ²¹⁰Pb dating method. *Journal of Environmental Radioactivity*, 192, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.06.010>
- Birch, G. F., Gunns, T. J., & Olmos, M. (2015). Sediment-bound metals as indicators of anthropogenic change in estuarine environments. *Marine Pollution Bulletin*, 101(1), 243–257. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.056>
- Birch, G. F., Lee, J. H., Tanner, E., Fortune, J., Munksgaard, N., Whitehead, J., Coughanowr, C., Agius, J., Chrispijn, J., Taylor, U., Wells, F., Bellas, J., Besada, V., Viñas, L., Soares-Gomes, A., Cordeiro, R. C., Machado, W., Santelli, R. E., Vaughan,

- M.,Steinberg, P. (2020). Sediment metal enrichment and ecological risk assessment of ten ports and estuaries in the World Harbours Project. *Marine Pollution Bulletin*, 155, 111–129. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111129>
- Birch, G. F., & Olmos, M. A. (2008). Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. In *ICES Journal of Marine Science* (Vol. 65, Issue 8, pp. 1407–1413). <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn139>
- Birch, G., & Lee, J.-H. (2020). The use of sedimentary metal data in predictive modelling of estuarine contamination, assessment of environmental condition and pollutant source identification (Narrabeen Lagoon, Sydney, Australia). *Environmental Science and Pollution Research*, 27(35), 43685–43699. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10279-0>
- Bishop, K. H., Lee, Y.-H., Munthe, J., & Dambrine, E. (1998). Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest. *Biogeochemistry*, 40(2/3), 101–113. <https://doi.org/10.1023/A:1005983932240>
- Bissen, M., & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(1), 9–18. <https://doi.org/10.1002/aheh.200390025>
- Bonachea, J., Bruschi, V. M., Hurtado, M. A., Forte, L. M., da Silva, M., Etcheverry, R., Cavallotto, J. L., Dantas, M. F., Pejon, O. J., & Zuquette, L. v. (2010). Natural and human forcing in recent geomorphic change; case studies in the Rio de la Plata basin. *Science of The Total Environment*, 408(13), 2674–2695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.004>
- Bowen H.J.M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York, 1-320.
- Brady, J. P., Ayoko, G. A., Martens, W. N., & Goonetilleke, A. (2015a). Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4563-x>
- Bravo, C., Torres, B., Alemán, R., Marín, H., Durazno, G., Navarrete, H., Tuniesky Gutiérrez, E., & Tapia, A. (2017). Indicadores morfológicos y estructurales de

calidad y potencial de erosión del suelo bajo diferentes usos de la tierra en la Amazonía Ecuatoriana. *Anales de Geografía de La Universidad Complutense*, 37(2). <https://doi.org/10.5209/AGUC.57725>

Brik, B., Aydi, A., Riahi, C., Sdiri, A., & Regaya, K. (2018). Contamination levels and vertical distribution of trace metals with application of geochemical indices in the sediment cores of the Bizerte Lagoon-Ichkeul lake complex in northeastern Tunisia. *Arabian Journal of Geosciences*, 11(2), 23. <https://doi.org/10.1007/s12517-017-3382-5>

Buat-Menard, P., & Chesselet, R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 42(3), 399–411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)

Cáceres Choque, L. F., Ramos, O. E., Valdez Castro, S. N., Choque Aspiazu, R. R., Choque Mamani, R. G., Fernández Alcazar, S. G., Sracek, O., & Bhattacharya, P. (2013). Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(12), 9979–9994. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3306-0>

Cai, L., Xu, Z., Bao, P., He, M., Dou, L., Chen, L., Zhou, Y., & Zhu, Y.-G. (2015). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.010>

Castro, J. E., Fernandez, A. M., Gonzalez-Caccia, V., & Gardinali, P. R. (2013). Concentration of trace metals in sediments and soils from protected lands in south Florida: background levels and risk evaluation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(8), 6311–6332. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3027-9>

Cerda Sindy. (2015). Diseño, implementación y evaluación del plan de educación ambiental destinado a combatir la deforestación en la parroquia limoncocha aplicado a jóvenes de 7º y 8º año de educación básica. Editorial Académica Española (13 Octubre 2015).

Çevik, F., Göksu, M. Z. L., Derici, O. B., & Findık, Ö. (2009). An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor,

- geoaccumulation index and statistical analyses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1–4), 309–317. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0317-3>
- Chai, M., Li, R., Ding, H., & Zan, Q. (2019). Occurrence and contamination of heavy metals in urban mangroves: A case study in Shenzhen, China. *Chemosphere*, 219, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.160>
- Chapman, P. M. (2008). Environmental risks of inorganic metals and metalloids: A continuing, evolving scientific odyssey. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14(1), 5–40. <https://doi.org/10.1080/10807030701790272>
- Chapman, P. M. (2018). Environmental quality benchmarks—the good, the bad, and the ugly. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3043–3046. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7924-2>
- Charzyński, P., Plak, A., & Hanaka, A. (2017). Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4801–4811. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8209-5>
- Chassiot, L., Francus, P., De Coninck, A., Lajeunesse, P., Cloutier, D., & Labarre, T. (2019). Dataset for the assessment of metallic pollution in the Saint-Charles River sediments (Québec City, QC, Canada). *Data in Brief*, 26, 104256. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104256>
- Chatterjee, M., Silva Filho, E. V., Sarkar, S. K., Sella, S. M., Bhattacharya, A., Satpathy, K. K., Prasad, M. V. R., Chakraborty, S., & Bhattacharya, B. D. (2007). Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environment International*, 33(3), 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.013>
- Chavez, E., He, Z. L., Stoffella, P. J., Mylavarapu, R., Li, Y., & Baligar, V. C. (2016). Evaluation of soil amendments as a remediation alternative for cadmium-contaminated soils under cacao plantations. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(17), 17571–17580. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6931-7>
- Chavez, E., He, Z. L., Stoffella, P. J., Mylavarapu, R. S., Li, Y. C., Moyano, B., & Baligar, V. C. (2015). Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador. *Science of The Total Environment*, 533, 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.106>

- Chen, C.-W., Lim, Y. C., Chen, C.-F., Ju, Y.-R., & Dong, C.-D. (2019). Spatial distribution and ecological risk assessment of sediment metals in a highly industrialized coastal zone southwestern Taiwan. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(15), 14717–14731. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2406-3>
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., & Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of The Total Environment*, 512–513, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.025>
- Chen, C. W., Kao, C. M., Chen, C. F., & Dong, C. di. (2007). Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66(8), 1431–1440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.030>
- Chetty, S., & Pillay, L. (2019). Assessing the influence of human activities on river health: a case for two South African rivers with differing pollutant sources. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(3), 168. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7308-4>
- Chiriboga, S., Luengo, F., & Leiva, J. (2013). Memoria histórica de la nacionalidad Kichwa amazónica de Limoncocha. UISEK. Quito, Ecuador.
- Christophoridis, C., Evgenakis, E., Bourliva, A., Papadopoulou, L., & Fytianos, K. (2020). Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(9), 2747–2769. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00509-x>
- Cigagna, C., Bonotto, D. M., & Camargo, A. F. M. (2021). Sedimentation rates by the ²¹⁰Pb chronological method in Itanhaém river watershed, southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(12), 819. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09593-y>
- Ciszewski, D., & Grygar, T. M. (2016). A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(7), 239. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2934-8>
- Colizza, E., Fontolan, G., & Brambati, A. (1996). Impact of a coastal disposal site for inert wastes on the physical marine environment, Barcola-Bovedo, Trieste, Italy. *Environmental Geology*, 27(4), 270–285. <https://doi.org/10.1007/BF00766697>

- Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales - INDECOPI. (1999). NORMA TECNICA NTP 339.131. Gravedad o Peso Especifico Relativo de Suelos.
- Condie, K. C. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104(1–4), 1–37. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E)
- Coral-Carrillo, K. (2013). Control de la contaminación de aguas residuales. UISEK.
- Coral-Carrillo, K., Carrillo, D., Oviedo, J. E., & Martínez Fresneda, M. (2020). Arsenic in waters, soils and sediments of the Limoncocha Biological Reserve - Ecuador for conservation purposes. *INNOVA Research Journal*, 158–169.
- Coral-Carrillo, K., Drouet, J. C., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., & Viguri Fuente, J. R. (2021). Spatial distribution and level of contamination of potentially toxic elements in sediments and soils of a biological reserve wetland, northern Amazon region of Ecuador. *Journal of Environmental Management*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112495>
- Coral-Carrillo, K., & Oviedo-Costales, J. E. (2022). Poder calorífico superior e inferior de los residuos sólidos urbanos de la parroquia limoncocha en la amazonia ecuatoriana. In *Medio ambiente: Preservación, salud y sobrevivência 2* (pp. 24–36). Atena Editora. <https://doi.org/10.22533/at.ed.7052222073>
- Coral-Carrillo, K., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., & Fuente, J. R. V. (2022). Geochemical baseline establishment, contamination level and ecological risk assessment of metals and As in the Limoncocha lagoon sediments, Ecuadorian Amazon region. *Journal of Soils and Sediments*, 22(1). <https://doi.org/10.1007/s11368-021-03084-w>
- Cordovez, B., & Coral-Carrillo, K. (1999). Caracterización y Evaluación de los Suelo y Sedimentos del sector y de la Laguna de Limoncocha.
- Costa, E. S., Sá, F., Gomes, L. E. O., Silva, C. A., Lima, A. T., Lehrback, B. D., & Neto, R. R. (2020). Can severe drought periods increase metal concentrations in mangrove sediments? A case study in eastern Brazil. *Science of The Total Environment*, 748, 142443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142443>
- Dai, L., Wang, L., Liang, T., Zhang, Y., Li, J., Xiao, J., Dong, L., & Zhang, H. (2019). Geostatistical analyses and co-occurrence correlations of heavy metals distribution with various types of land use within a watershed in eastern QingHai-Tibet Plateau,

- China. *Science of The Total Environment*, 653, 849–859. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.386>
- Damian, G. E., Micle, V., Sur, I. M., & Chirilă Băbău, A. M. (2019). From Environmental Ethics to Sustainable Decision-Making: Assessment of Potential Ecological Risk in Soils Around Abandoned Mining Areas-Case Study “Larga de Sus mine” (Romania). *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 32(1), 27–49. <https://doi.org/10.1007/s10806-019-09767-2>
- Davoodi, H., Gharibreza, M., Negarestan, H., Mortazavi, M. S., & Lak, R. (2017). Ecological risk assessment of the Assaluyeh and Bassatin estuaries (northern Persian Gulf) using sediment quality indices. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 192, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.05.003>
- de Andrade, L. C., Tiecher, T., de Oliveira, J. S., Andrezza, R., Inda, A. V., & de Oliveira Camargo, F. A. (2018). Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(1), 3. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6365-9>
- de Caritat, P., & Reimann, C. (2012). Comparing results from two continental geochemical surveys to world soil composition and deriving Predicted Empirical Global Soil (PEGS2) reference values. *Earth and Planetary Science Letters*, 319–320, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.12.033>
- Del Rio-Salas, R., Ayala-Ramírez, Y., Loredó-Portales, R., Romero, F., Molina-Freaner, F., Minjarez-Osorio, C., Pi-Puig, T., Ochoa-Landín, L., & Moreno-Rodríguez, V. (2019). Mineralogy and Geochemistry of Rural Road Dust and Nearby Mine Tailings: A Case of Ignored Pollution Hazard from an Abandoned Mining Site in Semi-arid Zone. *Natural Resources Research*, 28(4), 1485–1503. <https://doi.org/10.1007/s11053-019-09472-x>
- Du, J., Wang, Z., Du, J., Lin, W., Lu, B., Qi, Y., Gao, H., Wang, Y., & Yao, Z. (2021). Radionuclides in sediment as tracers for evolution of modern sedimentary processes in the Bohai Sea. *Regional Studies in Marine Science*, 48, 102061. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.102061>
- Duman, F., Aksoy, A., & Demirezen, D. (2007). Seasonal Variability of Heavy Metals in Surface Sediment of Lake Sapanca, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 133(1–3), 277–283. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9580-3>

- Dung, T. T. T., Linh, T. M., Chau, T. B., Hoang, T. M., Swennen, R., & Cappuyns, V. (2019). Contamination status and potential release of trace metals in a mangrove forest sediment in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(10), 9536–9551. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04355-3>
- Dung, T. T. T., Cappuyns, V., Swennen, R., & Phung, N. K. (2013). From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(4), 335–353. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1>
- Duodu, G. O., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2016). Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution*, 219, 1077–1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008>
- Eakins, J. D., & Morrison, R. T. (1978). A new procedure for the determination of lead-210 in lake and marine sediments. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 29(9–10), 531–536. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(78\)90161-8](https://doi.org/10.1016/0020-708X(78)90161-8)
- Ecuador PUCE, P. U. C. (2019). Bioweb-PUCE. <https://bioweb.bio/>
- Elias, M. S., Ibrahim, S., Samuding, K., Kantasamy, N., Rahman, S. A., & Hashim, A. (2019). Rare earth elements (REEs) as pollution indicator in sediment of Linggi River, Malaysia. *Applied Radiation and Isotopes*, 151, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.05.038>
- Elkady, A. A., Sweet, S. T., Wade, T. L., & Klein, A. G. (2015). Distribution and assessment of heavy metals in the aquatic environment of Lake Manzala, Egypt. *Ecological Indicators*, 58, 445–457. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.029>
- El-Metwally, M. E. A., Darwish, D. H., & Dar, M. A. (2021). Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of Lake Burullus, Egypt. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-06149-1>
- Engin, M. S., Uyanik, A., & Cay, S. (2017). Investigation of trace metals distribution in water, sediments and wetland plants of Kızılırmak Delta, Turkey. *International Journal of Sediment Research*, 32(1), 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.03.004>

- Escobar, Jaime; Restrepo, Juan Camilo; Martínez, J. I. (2005). La paleolimnología como herramienta para el estudio y manejo de embalses. *Gestión y Ambiente*, 8(2), 51–59.
- Evans, R. D., & Hakanson, L. (1992). Measurement and prediction of sedimentation in small Swedish lakes. *Hydrobiologia*, 235–236(1), 143–152. <https://doi.org/10.1007/BF00026207>
- Eze, P. N., & Kumahor, S. K. (2019). Gaussian process simulation of soil Zn micronutrient spatial heterogeneity and uncertainty – A performance appraisal of three semivariogram models. *Scientific African*, 5, e00110. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00110>
- FAO. (2019). Procedimiento operativo estándar para el análisis de carbono orgánico del suelo Walkley-Black. Washington: GLOSOLAN SOP Tech. (pp. 1–25).
- FAO, Organización de las Naciones unidas para la Alimentación y la Agricultura (2022, June 14). Portal de Suelos de la FAO. <https://www.fao.org/soils-portal/es/>
- Fang, X., Peng, B., Wang, X., Song, Z., Zhou, D., Wang, Q., Qin, Z., & Tan, C. (2019). Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan province, China. *Science of The Total Environment*, 689, 557–570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.330>
- Fei, X., Xiao, R., Christakos, G., Langousis, A., Ren, Z., Tian, Y., & Lv, X. (2019). Comprehensive assessment and source apportionment of heavy metals in Shanghai agricultural soils with different fertility levels. *Ecological Indicators*, 106, 105508. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105508>
- Feng, Y., Chenglin, L., & Bowen, W. (2019). Evaluation of heavy metal pollution in the sediment of Poyang Lake based on stochastic geo-accumulation model (SGM). *Science of The Total Environment*, 659, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.311>
- Fernandes, F., & Poleto, C. (2019). Geochemistry in Sediment Core for Zinc and Nickel Metals and Comparison between Indexes of Environmental References. *Journal of Environmental Engineering*, 145(3). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001495](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001495)

- Flores L., & Alcalá J. (2010). Manual de procedimientos analíticos. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Departamento de Edafología.
- Franzinelli, E., & Potter, P. E. (1983). Petrology, Chemistry, and Texture of Modern River Sands, Amazon River System. *The Journal of Geology*, 91(1), 23–39. <https://doi.org/10.1086/628742>
- Fural, Ş., Kükreçer, S., & Cürebal, İ. (2020a). Geographical information systems based ecological risk analysis of metal accumulation in sediments of İkiçetepeler Dam Lake (Turkey). *Ecological Indicators*, 119, 106784. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106784>
- Gałuszka, A., & Migaszkowski, Z. (2011). Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, 42(1), 7–17. <https://doi.org/10.2478/v10002-011-0002-y>.
- Gambrell, R. P. (1994). Trace and Toxic Metals in Wetlands-A Review. *Journal of Environmental Quality*, 23(5), 883–891. <https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300050005x>
- Gao, L., Wang, Z., Li, S., & Chen, J. (2018). Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China. *Chemosphere*, 192, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.110>
- Gao, S., Luo, T. C., Zhang, B. R., Zhang, H. F., Han, Y. W., Zhao, Z. D., & Hu, Y. K. (1998). Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11), 1959–1975. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00121-5)
- Gardner, C., Finlayson, C.M., (2018). Global Wetland Outlook: State of the World's Wetlands and Their Services to People Ramsar Convention on Wetlands. Global Wetland Outlook: State of the World's Wetlands and Their Services to People. Ramsar Convention Secretariat, Gland, Switzerland.
- Garreaud, R. D., Vuille, M., Compagnucci, R., & Marengo, J. (2009). Present-day South American climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 281(3–4), 180–195. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.10.032>
- Ghanavati, N., Nazarpour, A., & de Vivo, B. (2019). Ecological and human health risk assessment of toxic metals in street dusts and surface soils in Ahvaz, Iran. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(2), 875–891. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0184-y>

- Ghrefat, H. A., Abu-Rukah, Y., & Rosen, M. A. (2011). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafraïn Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178(1–4), 95–109. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1675-1>
- Gobierno Autónomo Descentralizado del Cantón Shushufindi. (2011). Plan de Ordenamiento Territorial (pp. 12–12).
- Gobierno Autónomo Descentralizado Rural de Limoncocha. (2015). Actualización del Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial Gobierno Autónomo Descentralizado Limoncocha, 2(2015), 517.
- Goher, M. E.-S., Farhat, H. I., Abdo, M. H., & Salem, S. G. (2014). Metal pollution assessment in the surface sediment of Lake Nasser, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40, 213–224.
- Guillama Barroso, G., Ramos Delgado, N. A., Sanjuan Galindo, R., Herrera Mendoza, R., Rivera Haro, J. A., & Quevedo Álvarez, O. (2022). Evaluación de la contaminación por As, Ni, Cu, Pb, Zn y Cr en sedimentos de la zona marino-costera asociada a la terminal marítima de nuevitas, cuba. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 38, 81–94. <https://doi.org/10.20937/rica.54080>
- Guo, X., Chen, L., Zheng, R., Zhang, K., Qiu, Y., & Yue, H. (2019). Differences in Soil Nitrogen Availability and Transformation in Relation to Land Use in the Napahai Wetland, Southwest China. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(1), 92–97. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-0013-0>
- Guo, G., Wu, F., Xie, F., & Zhang, R. (2012). Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China. *Journal of Environmental Sciences*, 24(3), 410–418. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60762-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60762-6)
- Guzmán, H. M., Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J. L., Encinas-Romero, M. A., Villalba-Atondo, A. I., & Encinas-Soto, K. K. (2019). Assessment of the impact on sediment quality from abandoned artisanal mine runoffs in a semi-arid environment (the Sonora River basin—Northwestern Mexico). *Environmental Earth Sciences*, 78(5), 145. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8131-5>
- Gyamfi, E., Appiah-Adjei, E. K., & Adjei, K. A. (2019). Potential heavy metal pollution of soil and water resources from artisanal mining in Kokoteasua, Ghana. *Groundwater*

- for Sustainable Development, 8, 450–456.
<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.007>
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(43), 975–1001.
- Hamad, R., Balzter, H., & Kolo, K. (2019). Assessment of heavy metal release into the soil after mine clearing in Halgurd-Sakran National Park, Kurdistan, Iraq. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1517–1536.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3597-3>
- Hamzeh, M., Ouddane, B., El-daye, M., & Halwani, J. (2013). Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine River estuary (docks basin). *Environmental Technology*, 34(9), 1107–1116.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.736539>
- Hans Wedepohl, K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Harb, S. (2008). Natural radioactivity and external gamma radiation exposure at the coastal Red Sea in Egypt. *Radiation Protection Dosimetry*, 130(3), 376–384.
<https://doi.org/10.1093/rpd/ncn064>
- He, J., Yang, Y., Christakos, G., Liu, Y., & Yang, X. (2019). Assessment of soil heavy metal pollution using stochastic site indicators. *Geoderma*, 337, 359–367.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.038>
- Hernandez Gonzalez, L. M., Rivera, V. A., Phillips, C. B., Haug, L. A., Hatch, S. L., Yeager, L. E., Chang, H., Alvarez, J., Gnaedinger, K. J., Miller, W. M., & Packman, A. I. (2019a). Characterization of soil profiles and elemental concentrations reveals deposition of heavy metals and phosphorus in a Chicago-area nature preserve, Gensburg Markham Prairie. *Journal of Soils and Sediments*, 19(11), 3817–3831.
<https://doi.org/10.1007/s11368-019-02315-5>
- Hernández-Crespo, C., & Martín, M. (2015). Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *CATENA*, 133, 206–214.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.05.013>

- Hossain Bhuiyan, M. A., Chandra Karmaker, S., Bodrud-Doza, M., Rakib, M. A., & Saha, B. B. (2021). Enrichment, sources and ecological risk mapping of heavy metals in agricultural soils of dhaka district employing SOM, PMF and GIS methods. *Chemosphere*, 263, 128339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128339>
- Hu, C., Yang, X., Dong, J., & Zhang, X. (2018). Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China: Their relation to the physiochemical properties of sediment. *Chemosphere*, 209, 848–856. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.113>
- Hu, J., Zhou, S., Wu, P., & Qu, K. (2017). Assessment of the distribution, bioavailability and ecological risks of heavy metals in the lake water and surface sediments of the Caohai plateau wetland, China. *PLoS ONE*, 12(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0189295>
- Hu, Y., Wang, D., & Li, Y. (2016). Environmental behaviors and potential ecological risks of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn) in multimedia in an oilfield in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(14), 13964–13972. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6589-1>
- Hu, Y., Liu, X., Bai, J., Shih, K., Zeng, E. Y., & Cheng, H. (2013). Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6150–6159. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1668-z>
- Huang, L., Pu, X., Pan, J.-F., & Wang, B. (2013). Heavy metal pollution status in surface sediments of Swan Lake lagoon and Rongcheng Bay in the northern Yellow Sea. *Chemosphere*, 93(9), 1957–1964. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.080>
- Huang, B., Guo, Z., Xiao, X., Zeng, P., & Peng, C. (2019). Changes in chemical fractions and ecological risk prediction of heavy metals in estuarine sediments of Chunfeng Lake estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 138, 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.015>
- Ibanga, L. B., Nkwoji, J. A., Usese, A. I., Onyema, I. C., & Chukwu, L. O. (2019). Hydrochemistry and heavy metals concentrations in sediment of Woji creek and Bonny estuary, Niger Delta, Nigeria. *Regional Studies in Marine Science*, 25, 100436. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2018.10.004>

- Imran, U., Ullah, A., & Shaikh, K. (2020). Pollution Loads and Ecological Risk Assessment of Metals and a Metalloid in the Surface Sediment of Keenjhar Lake, Pakistan. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(5), 3629–3641. <https://doi.org/10.15244/pjoes/117659>
- INIAP. (2002). Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias. Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias, 2, 1–9. <http://www.iniap.gob.ec/pruebav3/programas-y-servicios2/>
- Irabien, M. J., Cearreta, A., Leorri, E., Gómez, J., & Viguri, J. (2008). A 130 year record of pollution in the Suanes estuary (southern Bay of Biscay): Implications for environmental management. *Marine Pollution Bulletin*, 56(10), 1719–1727. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.07.006>
- Islam, Md., Uddin, M., Tareq, S., Shammi, M., Kamal, A., Sugano, T., Kurasaki, M., Saito, T., Tanaka, S., & Kuramitz, H. (2015). Alteration of Water Pollution Level with the Seasonal Changes in Mean Daily Discharge in Three Main Rivers around Dhaka City, Bangladesh. *Environments*, 2(4), 280–294. <https://doi.org/10.3390/environments2030280>
- ISO 10381-4 :2003. (2003). Soil quality -Sampling- Part 4: Guidance on the procedure for investigation of natural, near-natural and cultivated sites (1-13). International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland
- Ivanina, A. v., & Sokolova, I. M. (2015). Interactive effects of metal pollution and ocean acidification on physiology of marine organisms. *Current Zoology*, 61(4), 653–668. <https://doi.org/10.1093/czoolo/61.4.653>
- Jahan, S., & Strezov, V. (2019). Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators. *Scientific Reports*, 9(1), 1416. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38196-w>
- Jamshidi-Zanjani, A., Saeedi, M., & Li, L. Y. (2015). A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study. *Environmental Earth Sciences*, 73(5), 2115–2126. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3562-5>
- Jarrín, A., Salazar, J., & Martínez, M. (2017). Evaluación del riesgo a la contaminación de los acuíferos de la Reserva Biológica de Limoncocha, Amazonía. *Ambiente & Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 652–664.

- Jarrín-V., P. S., Tapia Carrillo, L., & Zamora, G. (2017). Demografía y transformación territorial: medio siglo de cambio en la región amazónica de Ecuador/ Demography and territorial transformation: half a century of change in the Amazonian Region of Ecuador. *Eutopía, Revista de Desarrollo Económico Territorial*, 12, 81. <https://doi.org/10.17141/eutopia.12.2017.2913>
- Javed, T., Ahmad, N., & Mashiattullah, A. (2018). Heavy Metals Contamination and Ecological Risk Assessment in Surface Sediments of Namal Lake, Pakistan. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(2), 675–688. <https://doi.org/10.15244/pjoes/75815>
- Jayakumar S., & Singh Ajeet. (2017). Heavy metal contamination in sediments of Kanwarjheel wildlife sanctuary, Bihar, India. *Pollution Research*, 36, 48–58.
- Jiang, H. H., Cai, L. M., Wen, H. H., & Luo, J. (2020). Characterizing pollution and source identification of heavy metals in soils using geochemical baseline and PMF approach. *Scientific Reports*, 10(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63604-5>
- Jiang, F., Ren, B., Hursthouse, A., Deng, R., & Wang, Z. (2019). Distribution, source identification, and ecological-health risks of potentially toxic elements (PTEs) in soil of thallium mine area (southwestern Guizhou, China). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 16556–16567. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04997-3>
- Johnson, A., Högfors-Rönholm, E., Engblom, S., Österholm, P., Åström, M., & Dopson, M. (2022). Dredging and deposition of metal sulfide rich river sediments results in rapid conversion to acid sulfate soil materials. *Science of The Total Environment*, 813, 151864. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151864>
- Jordán López Antonio. (2006). *Manual de Edafología* (Universidad de Sevilla, Ed.; Vol. 1). Universidad de Sevilla.
- Joy, A., P P, A., R, R., Mathew, J., Mathew, A., & Gopinath, A. (2019). Spatial variation of trace element concentration and contamination assessment in the coral reef sediments of Lakshadweep Archipelago, Indian Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.003>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th Ed. CRC Press. CRC PressTaylor & Francis Group.

- Kalita, S., Sarma, H. P., & Devi, A. (2019). Sediment characterisation and spatial distribution of heavy metals in the sediment of a tropical freshwater wetland of Indo-Burmese province. *Environmental Pollution*, 250, 969–980. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.112>
- Karim, Z., Qureshi, B. A., & Mumtaz, M. (2015). Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi, Pakistan. *Ecological Indicators*, 48, 358–364. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.032>
- Kastratović, V., Jaćimović, Ž., Bigović, M., Đurović, D., & Krivokapić, S. (2016). Environmental status and geochemical assessment sediments of Lake Skadar, Montenegro. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(8), 449. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5459-0>
- Ke, X., Gui, S., Huang, H., Zhang, H., Wang, C., & Guo, W. (2017). Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. *Chemosphere*, 175, 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029>
- Keshav Krishna, A., & Rama Mohan, K. (2016). Distribution, correlation, ecological and health risk assessment of heavy metal contamination in surface soils around an industrial area, Hyderabad, India. *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 411. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5151-7>
- Keshavarzifard, M., Moore, F., & Sharifi, R. (2019). The influence of physicochemical parameters on bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in sediments of the intertidal zone of Asaluyeh region, Persian Gulf, Iran. *Geochemistry*, 79(1), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.geoch.2018.12.007>
- Khan, I., Aftab, M., Shakir, S., Ali, M., Qayyum, S., Rehman, M. U., Haleem, K. S., & Touseef, I. (2019). Mycoremediation of heavy metal (Cd and Cr)–polluted soil through indigenous metallotolerant fungal isolates. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(9), 585. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7769-5>
- Kingsford, R. T., Bino, G., Finlayson, C. M., Falster, D., Fitzsimons, J. A., Gawlik, D. E., Murray, N. J., Grillas, P., Gardner, R. C., Regan, T. J., Roux, D. J., & Thomas, R. F. (2021). Ramsar Wetlands of International Importance—Improving Conservation Outcomes. *Frontiers in Environmental Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.643367>

- Kohonen Teuvo. (1982). Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biological Cybernetics*, 43, 59–69.
- Koide, M., Bruland, K. W., & Goldberg, E. D. (1973). Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1171–1187. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90054-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90054-9)
- Kostka, A., & Leśniak, A. (2021). Natural and Anthropogenic Origin of Metals in Lacustrine Sediments; Assessment and Consequences—A Case Study of Wigry Lake (Poland). *Minerals*, 11(2), 158. <https://doi.org/10.3390/min11020158>
- Kowalska, J. B., Mazurek, R., & Zaleski, T. (2018). Índices de contaminación como herramientas útiles para la evaluación integral del grado de contaminación del suelo-A opinión. *Environ Geochem Health*, 40, 2395–2420.
- Kulikova, O., Mazlova, E., Terekhova, V., Karnaeva, A., Malina, N., & Smirnova, T. (2021). Surfactant-enhanced treatment of oil-contaminated Arctic tundra soil: Ecotoxicological assessment. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101570. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101570>
- Kumar, V., Sharma, A., Kaur, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., & Cerda, A. (2019). Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. *Chemosphere*, 216, 449–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.066>
- Kurun, A., Balkis, N., Erkan, M., Balkis, H., Aksu, A., & Erşan, M. S. (2010). Total metal levels in crayfish *Astacus leptodactylus* (Eschscholtz, 1823), and surface sediments in Lake Terkos, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 169(1–4), 385–395. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1181-5>
- Kutlu, B. (2018). Dissemination of heavy-metal contamination in surface sediments of the Uzunçayır Dam Lake, Tunceli, Turkey. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(8), 2182–2194. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1441703>
- Lécrivain, N., Aurenche, V., Cottin, N., Frossard, V., & Clément, B. (2018). Multi-contamination (heavy metals, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons) of littoral sediments and the associated ecological risk assessment in a large lake in France (Lake Bourget). *Science of The Total Environment*, 619–620, 854–865. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.151>

- Leflaive, J., Céréghino, R., Danger, M., Lacroix, G., & Ten-Hage, L. (2005). Assessment of self-organizing maps to analyze sole-carbon source utilization profiles. *Journal of Microbiological Methods*, 62(1), 89–102. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2005.02.002>
- Lewińska, K., & Karczewska, A. (2019). Antimony in soils of SW Poland—an overview of potentially enriched sites. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(2), 70. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7214-9>
- Li, J., Zuo, Q., Feng, F., & Jia, H. (2022). Occurrence and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals from Wuliangshuai Lake, Yellow River Basin, China. *Water*, 14(8), 1264. <https://doi.org/10.3390/w14081264>
- Li, Y., Zhou, H., Gao, B., & Xu, D. (2021). Improved enrichment factor model for correcting and predicting the evaluation of heavy metals in sediments. *Science of the Total Environment*, 755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142437>
- Li, B., Wang, H., Yu, Q., Wei, F., & Zhang, Q. (2020). Ecological Assessment of Heavy Metals in Sediments from Jianhu Lake in Yunnan Province, China. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(6), 4139–4150. <https://doi.org/10.15244/pjoes/118205>
- Li, R., Tang, X., Guo, W., Lin, L., Zhao, L., Hu, Y., & Liu, M. (2020). Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River. *Science of The Total Environment*, 714, 136779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136779>
- Li, H., Yang, J., Ye, B., & Jiang, D. (2019). Pollution characteristics and ecological risk assessment of 11 unheeded metals in sediments of the Chinese Xiangjiang River. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(3), 1459–1472. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0230-9>
- Li, L., Lin, G.-Z., Liu, H.-Z., Guo, Y., Ou, C.-Q., & Chen, P.-Y. (2015). Can the Air Pollution Index be used to communicate the health risks of air pollution? *Environmental Pollution*, 205, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.038>
- Li, R., Tang, C., Li, X., Jiang, T., Shi, Y., & Cao, Y. (2019). Reconstructing the historical pollution levels and ecological risks over the past sixty years in sediments of the Beijiang River, South China. *Science of The Total Environment*, 649, 448–460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.283>

- Linhua, S., & Songbao, F. (2019). Heavy Metals in the Surface Soil around a Coalmine: Pollution Assessment and Source Identification. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(4), 2717–2724. <https://doi.org/10.15244/pjoes/94052>
- Liu, Q., Jia, Z., Li, S., & Hu, J. (2019). Assessment of heavy metal pollution, distribution and quantitative source apportionment in surface sediments along a partially mixed estuary (Modaomen, China). *Chemosphere*, 225, 829–838. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.063>
- Lone, A. M., Shah, R. A., Achyuthan, H., & Fousiya, A. A. (2018). Geochemistry, spatial distribution and environmental risk assessment of the surface sediments: Anchar Lake, Kashmir Valley, India. *Environmental Earth Sciences*, 77(3). <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7242-8>
- Long, E. R., & MacDonald, D. D. (1998). Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. In *Human and Ecological Risk Assessment (HERA)* (Vol. 4, Issue 5, pp. 1019–1039). <https://doi.org/10.1080/10807039891284956>
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81–97. <https://doi.org/10.1007/BF02472006>
- Looi, L. J., Aris, A. Z., Yusoff, F. M., Isa, N. M., & Haris, H. (2019). Application of enrichment factor, geoaccumulation index, and ecological risk index in assessing the elemental pollution status of surface sediments. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(1), 27–42. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0149-1>
- López, J. (2005). Universidad de Sevilla. Manual de Edafología. <https://avdiaz.files.wordpress.com/2008/08/suelo-completo.pdf>
- López Pumalema, J., & Cunalata García, A. (2020). Reserva Biológica Limoncocha: Historia, turismo y biodiversidad. *Green World Journal*, 3(2), 006. <https://doi.org/https://www.greenworldjournal.com/doi-020-jl-2020>
- López-Blanco, C., Kenney, W. F., & Varas, A. (2017). Recent flood management efforts obscure the climate signal in a sediment record from a tropical lake. *Journal of Paleolimnology*, 58(4), 467–478. <https://doi.org/10.1007/s10933-017-0004-x>

- Lopez-Herrera y Cairo, F., Jimenez-Torres, H. D., Barcelo-Quintal, I. D., Zarate-Del Valle, P. F., Carbajal-Arizaga, G. G., de la Cruz-Hernandez, W., & Gomez-Salazar, S. (2019). Heavy metals on sediments of a Mexican tropical lake: chemical speciation, metal uptake capacity, and chemical states. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(12), 8423–8436. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02440-1>
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., & Kwapuliński, J. (1997). Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, & Soil Pollution*, 93(1–4), 347–365. <https://doi.org/10.1007/BF02404766>
- Loska, K., Wiechuła, D., & Korus, I. (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, 30(2), 159–165. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00157-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00157-0)
- Loska, K., & Wiechuła, D. (2003). Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51(8), 723–733. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00187-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00187-5)
- Luo, L., Mei, K., Qu, L., Zhang, C., Chen, H., Wang, S., Di, D., Huang, H., Wang, Z., Xia, F., Dahlgren, R. A., & Zhang, M. (2019). Assessment of the Geographical Detector Method for investigating heavy metal source apportionment in an urban watershed of Eastern China. *Science of the Total Environment*, 653, 714–722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.424>
- Luo, M., Kang, X., Liu, Q., Yu, H., Tao, Y., Wang, H., Niu, Y., & Niu, Y. (2022). Research on the geochemical background values and evolution rules of lake sediments for heavy metals and nutrients in the Eastern China Plain from 1937 to 2017. *Journal of Hazardous Materials*, 436, 129136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129136>
- Ma, L., Zhu, L., & Wang, J. (2021). Source Apportionment and Risk Assessment of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, and Mn) in Surface Sediments from the Dragon Lake, Bengbu, China. *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(3), 2203–2212. <https://doi.org/10.15244/pjoes/127869>

- Ma, H., Zeng, J., Chen, N., Zhang, X., Cosh, M. H., & Wang, W. (2019). Satellite surface soil moisture from SMAP, SMOS, AMSR2 and ESA CCI: A comprehensive assessment using global ground-based observations. *Remote Sensing of Environment*, 231, 111215. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2019.111215>
- Maanan, M., Saddik, M., Maanan, M., Chaibi, M., Assobhei, O., & Zourarah, B. (2015). Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecological Indicators*, 48, 616–626. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.09.034>
- MAATE, M. de A. ambiente y transición E. (2019). Ambiente y Transición Ecológica del Ecuador. <https://www.ambiente.gob.ec/areas-protegidas-3/>
- Mabit, L., Benmansour, M., Abril, J. M., Walling, D. E., Meusburger, K., Iurian, A. R., Bernard, C., Tarján, S., Owens, P. N., Blake, W. H., & Alewell, C. (2014). Fallout ²¹⁰Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediment budget investigations: A review. *Earth-Science Reviews*, 138, 335–351. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.06.007>
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- Machado, K. S., Ferreira, P. A., Rizzi, J., Figueira, R., & Froehner, S. (2017). Spatial and Temporal Variation of Heavy Metals Contamination in Recent Sediments from Barigui River Basin, South Brazil. *Environment Pollution and Climate Change*, 01(01). <https://doi.org/10.4172/2573-458X.1000108>
- Magesh, N. S., Tiwari, A., Botsa, S. M., & da Lima Leitao, T. (2021). Hazardous heavy metals in the pristine lacustrine systems of Antarctica: Insights from PMF model and ERA techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 412. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125263>
- Mahecha-Pulido, J. D., Trujillo-González, J. M., & Torres-Mora, M. A. (2015). Heavy metal content in agricultural soil from the Ariari region in the Meta department. *Orinoquia*, 19(1), 118–122.
- Mao, L., Ye, H., Li, F., Yang, M., Tao, H., & Wen, H. (2019). Enrichment assessment of Sb and trace metals in sediments with significant variability of background

- concentration in detailed scale. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3), 2794–2805. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3836-7>
- Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2010). Application of Self-Organizing Maps for PCDD/F Pattern Recognition of Environmental and Biological Samples to Evaluate the Impact of a Hazardous Waste Incinerator. *Environmental Science & Technology*, 44(8), 3162–3168. <https://doi.org/10.1021/es1000165>
- Maria Cavadas Morais Couto, C., Ribeiro, C., Ribeiro, A. R., Maia, A., Santos, M., Tiritan, M. E., Pinto, E., & Almeida, A. A. (2019). Spatiotemporal Distribution and Sources of Trace Elements in Ave River (Portugal) Lower Basin: Estuarine Water, Sediments and Indigenous Flora. *International Journal of Environmental Research*, 13(2), 303–318. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00174-z>
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., & Díez, S. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental Research*, 154, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.021>
- Matamet, F. R. M., & Bonotto, D. M. (2019). Identifying sedimentation processes in the Coata River, Altiplano of the Puno department, Peru, by the 210Pb method. *Environmental Earth Sciences*, 78(22), 641. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8662-9>
- Matschullat, J., Ottenstein, R., & Reimann, C. (2000). Geochemical background - Can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990–1000. <https://doi.org/10.1007/s002549900084>
- Mayanglambam, B., & Neelam, S. S. (2020). Geochemistry and pollution status of surface sediments of Loktak Lake, Manipur, India. *SN Applied Sciences*, 2(12), 2097. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03903-8>
- Mazurek, R., Kowalska, J., Gąsiorek, M., Zadrożny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., Kępka, W., Tymczuk, M., & Orłowska, K. (2017). Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, 168, 839–850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.126>
- Memoli, V., Esposito, F., Panico, S. C., De Marco, A., Barile, R., & Maisto, G. (2019). Evaluation of tourism impact on soil metal accumulation through single and

- integrated indices. *Science of the Total Environment*, 682, 685–691.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.211>
- Meng, K., Xu, M., Zhao, Y., Li, F., Xu, W., & Chen, Y. (2019). Accumulation, sources and pollution of heavy metals in the sediments of coastal tidal flats in the North Jiangsu Radial Sand Ridges, China. *Environmental Earth Sciences*, 78(5), 128.
<https://doi.org/10.1007/s12665-019-8125-3>
- Mestanza, C., Ubidia, M., Figueroa, H., Logroño, S., Pozo, E., & Vizuete, M. (2019). Limoncocha biological reserve lagoon: meanings from an anthropogenic perspective. *International journal of engineering sciences & research technology*, 6, 137–142. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3255944>
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J. L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., & Thévenot, D. R. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of The Total Environment*, 375(1–3), 204–231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>
- Ministerio de Ambiente del Ecuador. (2015). Reforma texto unificado legislación secundaria, Medio Ambiente, Libro VI, Decreto Ejecutivo 3516, Registro Oficial Suplemento 2, 31/03/2003. Anexo 1 del libro VI del texto unificado de legislación secundaria del ministerio del ambiente: norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua. Acuerdo Ministerial 097 A. Registro Oficial, 387 de 04 Nov 2015.
- Mohammadi, A., Mansour, S. N., Najafi, M. L., Toolabi, A., Abdolahnejad, A., Faraji, M., & Miri, M. (2022). Probabilistic risk assessment of soil contamination related to agricultural and industrial activities. *Environmental Research*, 203, 111837.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111837>
- Mohammadi, A., Hajizadeh, Y., Taghipour, H., Mosleh Arani, A., Mokhtari, M., & Fallahzadeh, H. (2018). Assessment of metals in agricultural soil of surrounding areas of Urmia Lake, northwest Iran: A preliminary ecological risk assessment and source identification. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(8), 2070–2087. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1438173>
- Moquet, J.-S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W. S. L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., & Guyot, J.-L.

- (2011). Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287(1–2), 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.005>
- Morillo, J., Usero, J., & Rojas, R. (2008). Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139(1–3), 329–337. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9839-3>
- Müller, G. (1969). Índice de geoacumulación en sedimentos del río Rin. *GeoDiario*, 2, 108–118.
- Muñoz, I., Martín-Torre, M. C., Galán, B., & Viguri, J. R. (2015). Assessment by self-organizing maps of element release from sediments in contact with acidified seawater in laboratory leaching test conditions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 748. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4970-z>
- Nadal, M., Kumar, V., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2006). Definition and GIS-based characterization of an integral risk index applied to a chemical/petrochemical area. *Chemosphere*, 64(9), 1526–1535. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.078>
- Nakagawa, K., Yu, Z.-Q., Berndtsson, R., & Hosono, T. (2020). Temporal characteristics of groundwater chemistry affected by the 2016 Kumamoto earthquake using self-organizing maps. *Journal of Hydrology*, 582, 124519. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124519>
- Nargis, A., Sultana, S., Raihan, M. J., Haque, M. E., Sadique, A. B. M. R., Sarkar, M. S. I., Un-Nabie, M. M., Zhai, W., Cai, M., & Habib, A. (2019). Multielement analysis in sediments of the River Buriganga (Bangladesh): potential ecological risk assessment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1663–1676. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1822-8>
- Narváez, I. (2004). *Derecho ambiental y temas de sociología*. FLACSO. www.flacsoandes.edu.ec
- Nascimento, J. R., Silveira, A. E. F., Bidone, E. D., & Sabadini-Santos, E. (2019). Microbial community activity in response to multiple contaminant exposure: a feasible tool for sediment quality assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(6). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7532-y>

- Navas, A., Valero-Garcés, B., Gaspar, L., & Palazón, L. (2011). Radionuclides and stable elements in the sediments of the Yesa Reservoir, Central Spanish Pyrenees. *Journal of Soils and Sediments*, 11(6), 1082–1098. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0401-0>
- Neira, F., Gómez, S., & Pérez, G. (2006). Sostenibilidad de los usos de subsistencia de la biodiversidad en un Área Protegida de la Amazonia Ecuatoriana: un análisis biofísico. *Ecuador Debate*, 67, 155–164.
- Neira, F., & Younes, N. (2011). Evaluación multicriterial de los usos de subsistencia de la biodiversidad por parte de una comunidad Kichwa en la Reserva Biológica Limoncocha. In E.F. FLACSO, F. Neira, & N. Younes (Eds.), *Retos y amenazas en Yasuní* (pp. 137–152). FLACSO.
- Neira Francisco, & Younes Nicolás. (2013). Evaluación multicriterial de los usos de subsistencia de la biodiversidad por parte de una comunidad kichwa en la Reserva Biológica Limoncocha. In FLACSO (Ed.), *Amenazas y retos en la gestión de la Reserva de Biosfera Yasuní* (pp. 133–148). FLACSO.
- Nemati, K., Bakar, N. K. A., Abas, Mhd. R., & Sobhazadeh, E. (2011). Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.039>
- Nemerow, N. L. (1991). *Stream, lake, estuary, and ocean pollution*. Environmental engineering series. 2nd Ed. Van Nostrand Reinhold, New York: United States.
- Newman, B. K., & Watling, R. J. (2019). Definition of baseline metal concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the south-eastern Cape coastline of South Africa. *Water SA*, 33(5). <https://doi.org/10.4314/wsa.v33i5.184089>
- Niu, S., Gao, L., & Wang, X. (2019). Characterization of contamination levels of heavy metals in agricultural soils using geochemical baseline concentrations. *Journal of Soils and Sediments*, 19(4), 1697-1707. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2190-1>
- Nodefarahani, M., Aradpour, S., Noori, R., Tang, Q., Partani, S., & Klöve, B. (2020). Metal pollution assessment in surface sediments of Namak Lake, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 45639–45649. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10298-x>

- Norambuena V., P., Luzio L., W., & Vera E, W. (2002). Comparación entre los métodos de la pipeta y bouyoucos y su relación con la retención de agua en ocho suelos de la zona altiplánica de la provincia de Parinacota, Chile. *Agricultura Técnica*, 62(1). <https://doi.org/10.4067/S0365-28072002000100015>
- Nowrouzi, M., & Pourkhabbaz, A. (2014). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 26(2), 99–105. <https://doi.org/10.3184/095422914X13951584546986>
- Ogunlaja, A., Ogunlaja, O. O., Okewole, D. M., & Morenikeji, O. A. (2019). Risk assessment and source identification of heavy metal contamination by multivariate and hazard index analyses of a pipeline vandalised area in Lagos State, Nigeria. *Science of the Total Environment*, 651, 2943–2952. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.386>
- Orani, A. M., Vassileva, E., Renac, C., Schmidt, S., Angelidis, M. O., Rozmaric, M., & Louw, D. (2019). First assessment on trace elements in sediment cores from Namibian coast and pollution sources evaluation. *Science of The Total Environment*, 669, 668–682. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.059>
- Ordoñez, C., Villalba, F., Coral-Carrillo, K., & Moreta, A. (2013). Caracterización geoquímica de sedimentos de la laguna limoncocha. In tesis de maestría. UISEK.
- Özmen, H., Külahcı, F., Çukurovalı, A., & Doğru, M. (2004). Concentrations of heavy metal and radioactivity in surface water and sediment of Hazar Lake (Elaziğ, Turkey). *Chemosphere*, 55(3), 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.003>
- Palansooriya, K. N., Shaheen, S. M., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Hashimoto, Y., Hou, D., Bolan, N. S., Rinklebe, J., & Ok, Y. S. (2020). Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. *Environment International*, 134, 105046. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105046>
- Pan, L., Wang, Y., Ma, J., Hu, Y., Su, B., Fang, G., Wang, L., & Xiang, B. (2018). A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(2), 1055–1069. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0513-1>

- Pandey, L. K., Park, J., Son, D. H., Kim, W., Islam, M. S., Choi, S., Lee, H., & Han, T. (2019). Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. *Science of the Total Environment*, 651, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.057>
- Pejman, A., Nabi Bidhendi, G., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2015). A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. *Ecological Indicators*, 58, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012>
- Pitacco, V., Mistri, M., Ferrari, C. R., Sfriso, A., Sfriso, A. A., & Munari, C. (2020). Multiannual Trend of Micro-Pollutants in Sediments and Benthic Community Response in a Mediterranean Lagoon (Sacca di Goro, Italy). *Water*, 12(4), 1074. <https://doi.org/10.3390/w12041074>
- Pratte, S., Bao, K., Shen, J., de Vleeschouwer, F., & le Roux, G. (2019). Centennial records of cadmium and lead in NE China lake sediments. *Science of The Total Environment*, 657, 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.407>
- Qingjie, G., Jun, D., Yunchuan, X., Qingfei, W., & Liqiang, Y. (2008). Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19(3), 230–241. [https://doi.org/10.1016/S1002-0705\(08\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0705(08)60042-4)
- Rahman, M. S., Hossain, M. B., Babu, S. M. O. F., Rahman, M., Ahmed, A. S. S., Jolly, Y. N., Choudhury, T. R., Begum, B. A., Kabir, J., & Akter, S. (2019). Source of metal contamination in sediment, their ecological risk, and phytoremediation ability of the studied mangrove plants in ship breaking area, Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin*, 141, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.032>
- Ramos-Miras, J. J., Gil, C., Rodríguez Martín, J. A., Bech, J., & Boluda, R. (2020). Ecological risk assessment of mercury and chromium in greenhouse soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(1), 313–324. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00354-y>
- RAMSAR. (2020). The list of wetlands of international importance. <https://www.ramsar.org/document/the-list-of-wetlands-of-international-importance-the-ramsar-list>
- Recalde, A., & Coral, K. (2018). Caracterización de las propiedades fisicoquímicas: densidad aparente, densidad real, porosidad, textura. In: Color, pH, conductividad

eléctrica y materia orgánica de los suelos de la Reserva Biológica Limoncocha. UISEK.

- Reimann, C., & de Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337(1–3), 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>
- Reimann, C., Fabian, K., & Birke, M. (2017). GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl Geochem*, 88, 302–318.
- Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2005). Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346(1–3), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>
- Reimann, C., & Garrett, R. G. (2005). Geochemical background—concept and reality. *Science of The Total Environment*, 350(1–3), 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>
- Ríos Danny, & Encina Arnulfo. (2020). Disponibilidad de micronutrientes en suelos del orden ultisol bajo diferentes usos y profundidades en Caaguazú, Paraguay [Master en Ciencias]. Universidad Nacional de Asunción.
- Rivadeneira, M. v, & Coral, K. (1998). Caracterización y Evaluación de aguas naturales de la Reserva de Limoncocha. UISEK. Quito, Ecuador.
- Robbins, J. A., & Edgington, D. N. (1975). Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(3), 285–304. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90198-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2)
- Rodríguez, H., & Rodríguez J. (2015). Métodos de análisis de suelos y plantas. In *Journal of applied microbiology* (Issue 3). Ed. Trillas. México.
- Rodríguez-Jorquera, I. A., Siroski, P., Espejo, W., Nimptsch, J., Choueri, P. G., Choueri, R. B., Moraga, C. A., Mora, M., & Toor, G. S. (2017). Latin American protected areas: Protected from chemical pollution? *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(2), 360–370. <https://doi.org/10.1002/ieam.1839>
- Rodríguez-Murillo, J. C., Almendros, G., & Knicker, H. (2011). Wetland soil organic matter composition in a Mediterranean semiarid wetland (Las Tablas de Daimiel, Central Spain): Insight into different carbon sequestration pathways. *Organic*

- Roldán, G., & Ramírez, J. J. (2008). *Fundamentos de limnología Neotropical*. 2º Ed. Editorial Universidad de Antioquia.
- Ronov, A. B., Yaroshevskiy, A. A., & Migdisov, A. A. (1991). Chemical constitution of the earth's crust and geochemical balance of the major elements. *International Geology Review*, 33(10), 941–1048. <https://doi.org/10.1080/00206819109465736>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry* 3, 1–64. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. Chapter 4.1. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 1–51). Elsevier. (This article is a revision of the previous edition article, 3,1–64,2003, Elsevier Ltd.) <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Sá, F., Longhini, C. M., Costa, E. S., da Silva, C. A., Cagnin, R. C., Gomes, L. E. de O., Lima, A. T., Bernardino, A. F., & Neto, R. R. (2021). Time-sequence development of metal(loid)s following the 2015 dam failure in the Doce river estuary, Brazil. *Science of The Total Environment*, 769, 144532. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144532>
- Saddik, M., Fadili, A., & Makan, A. (2019). Assessment of heavy metal contamination in surface sediments along the Mediterranean coast of Morocco. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(3), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7332-4>
- Sadeghi, P., Loghmani, M., & Afsa, E. (2019). Trace element concentrations, ecological and health risk assessment in sediment and marine fish *Otolithes ruber* in Oman Sea, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 140, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.048>
- Safari Sinegani, A. A., & Safari Sinegani, M. (2019). Chemical fractionation and bioavailability of Fe, Mn, Pb, and Cd in soils around Meyghan Lake, Arak, Iran. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(7), 3297–3308. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1725-8>
- Sahakyan, L., Tepanosyan, G., Maghakyan, N., Kafyan, M., Melkonyan, G., & Saghatelyan, A. (2019). Contamination levels and human health risk assessment of

- mercury in dust and soils of the urban environment, Vanadzor, Armenia. *Atmospheric Pollution Research*, 10(3), 808–816. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.12.009>
- Saher, N. U., & Siddiqui, A. S. (2019). Occurrence of heavy metals in sediment and their bioaccumulation in sentinel crab (*Macrophthalmus depressus*) from highly impacted coastal zone. *Chemosphere*, 221, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.008>
- Sakan, S. M., Dordević, D. S., Manojlović, D. D., & Predrag, P. S. (2009). Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3382–3390. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.013>
- Sakan, S., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., Sakan, N., & Đorđević, D. (2015). Evaluation of sediment contamination with heavy metals: the importance of determining appropriate background content and suitable element for normalization. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(1), 97–113. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9633-4>
- Sałata, A., Bąk, Ł. Z., Chmielowski, K., & Rabajczyk, A. (2019). Metal pollution of sediments in small water reservoirs in the Kielce Highland (South Eastern Poland). *Archives of Environmental Protection*, 45(2), 12–21. <https://doi.org/10.24425/aep.2019.127976>
- Saleem, M., Iqbal, J., & Shah, M. H. (2015). Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments - A case study from Mangla Lake, Pakistan. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 4, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.02.002>
- Saljnikov, E., Mrvić, V., Čakmak, D., Jaramaz, D., Perović, V., Antić-Mladenović, S., & Pavlović, P. (2019). Pollution indices and sources appointment of heavy metal pollution of agricultural soils near the thermal power plant. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(5), 2265–2279. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00281-y>
- Salomons W, & Förstner U. (1984). Metals in the hydrocycle. In Chapter 2: Interactions with ligands, particulate matter and organisms, pp.55. Springer-Verlag. Berlin.

- Sancho Fernando. (2020, January 19). Mapas Autoorganizados. <http://www.cs.us.es/~fsancho/?e=76>
- Sanmiguel, E., Bolivar, J., & Garciatenorio, R. (2004). Vertical distribution of Th-isotope ratios, ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra and ¹³⁷Cs in sediment cores from an estuary affected by anthropogenic releases. *The Science of The Total Environment*, 318(1–3), 143–157. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00367-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00367-X)
- Santschi, P. H., Presley, B. J., Wade, T. L., Garcia-Romero, B., & Baskaran, M. (2001). Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environmental Research*, 52(1), 51–79. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00260-9](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00260-9)
- Satapathy, S., Panda, C. R., & Jena, B. S. (2019). Risk-based prediction of metal toxicity in sediment and impact on human health due to consumption of seafood (*Saccostrea cucullata*) found in two highly industrialised coastal estuarine regions of Eastern India: a food safety issue. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(5), 1967–1985. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00251-4>
- Sawut, R., Kasim, N., Maihemuti, B., Hu, L., Abliz, A., Abdujappar, A., & Kurban, M. (2018). Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the vegetable bases of northwest China. *Science of The Total Environment*, 642, 864–878. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.034>
- Scientific European Federation of Osteopaths. (2022, June 15). Pruebas Post Hoc. Document. <https://www.scientific-european-federation-osteopaths.org/wp-content/uploads/2019/01/PRUEBAS-POST-HOC.pdf>
- Sha, Z., Wang, Q., Wang, J., Du, J., Hu, J., Ma, Y., Kong, F., & Wang, Z. (2017). Regional environmental change and human activity over the past hundred years recorded in the sedimentary record of Lake Qinghai, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9662–9674. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8327-0>
- Shaheen, S. M., Abdelrazek, M. A. S., Elthoth, M., Moghanm, F. S., Mohamed, R., Hamza, A., El-Habashi, N., Wang, J., & Rinklebe, J. (2019). Potentially toxic elements in saltmarsh sediments and common reed (*Phragmites australis*) of Burullus coastal lagoon at North Nile Delta, Egypt: A survey and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 649, 1237–1249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.359>

- Sharma, V. K., Rhudy, K. B., Koenig, R., & Vazquez, F. G. (1999). Metals in sediments of the Upper Laguna Madre. *Marine Pollution Bulletin*, 38(12), 1221–1226. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00166-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00166-6)
- Shaw, D. M., Dostal, J., & Keays, R. R. (1976). Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1), 73–83. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90195-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90195-2)
- Singh, A., & Jayakumar, S. (2017). Heavy metal contamination in sediments of Kanwarjheel wildlife sanctuary, Bihar, India. *Pollution Research*, 36.
- Skowronek, F., Sagemann, J., Stenzel, F., & Schulz, H. D. (1994). Evolution of heavy-metal profiles in river Weser Estuary sediments, Germany. *Environmental Geology*, 24(3), 223–232. <https://doi.org/10.1007/BF00766892>
- Sojka, M., Choiński, A., Ptak, M., & Siepak, M. (2021). Causes of variations of trace and rare earth elements concentration in lakes bottom sediments in the Bory Tucholskie National Park, Poland. *Scientific Reports*, 11(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80137-z>
- Soliman, N. F., Younis, A. M., & Elkady, E. M. (2019). An insight into fractionation, toxicity, mobility and source apportionment of metals in sediments from El Tamsah Lake, Suez Canal. *Chemosphere*, 222, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.009>
- Solomons, W., F. U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer - Verlag, 349–410.
- Song, Y., Choi, M. S., Lee, J. Y., & Jang, D. J. (2014). Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *Science of The Total Environment*, 482–483, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.068>
- Soto J., Soto-Velloso J.A., Ródenas C, Gelen A, Díaz O, Viguri JR, & Alcalde J. (2007). Estimación de tasas de erosión en torno a la bahía de Santander, España. *Ciencias de La Tierra y El Espacio.*, 7, 1031–1036.
- Stevanović, V., Gulan, L., Milenković, B., Valjarević, A., Zeremski, T., & Penjišević, I. (2018). Environmental risk assessment of radioactivity and heavy metals in soil of Toplica region, South Serbia. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(5), 2101–2118. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0085-0>

- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Teng, Y., Ni, S., Wang, J., & Niu, L. (2009). Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. *Environmental Geology*, 57(7), 1649–1660. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1446-2>
- Tian, K., Huang, B., Xing, Z., & Hu, W. (2017). Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. *Ecological Indicators*, 72, 510–520. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.08.037>
- Tnoumi, A., Angelone, M., Armiento, G., Caprioli, R., Crovato, C., de Cassan, M., Montereali, M. R., Nardi, E., Parrella, L., Proposito, M., Schirone, A., Spaziani, F., & Zourarah, B. (2022). Heavy metal content and potential ecological risk assessment of sediments from Khnifiss Lagoon National Park (Morocco). *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(5), 356. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10002-1>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1–4), 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Torres, E., Ayora, C., Canovas, C. R., García-Robledo, E., Galván, L., & Sarmiento, A. M. (2013). Metal cycling during sediment early diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage. *Science of The Total Environment*, 461–462, 416–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.014>
- Totubaeva, N., Tokpaeva, Z., Kojobaev, K., & Kurmanbekova, G. (2020). A Comparison of Various Ecological Indexes for Environmental Assessment of Vulnerable Mountain Ecosystems. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(4), 2879–2887. <https://doi.org/10.15244/pjoes/109721>
- Turekian Karl, & Wedepohl Karl. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Bulletin of the Geological Society of America*, 175–192.

- Turner, L. J., & Delorme, L. D. (1996). Assessment of ²¹⁰Pb data from Canadian lakes using the CIC and CRS models. *Environmental Geology*, 28(2), 78–87. <https://doi.org/10.1007/s002540050080>
- Tytła, M., & Kostecki, M. (2019). Ecological risk assessment of metals and metalloid in bottom sediments of water reservoir located in the key anthropogenic “hot spot” area (Poland). *Environmental Earth Sciences*, 78(5). <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8146-y>
- Uluturhan, E., Kontas, A., & Can, E. (2011). Sediment concentrations of heavy metals in the Homa Lagoon (Eastern Aegean Sea): Assessment of contamination and ecological risks. *Marine Pollution Bulletin*, 62(9), 1989–1997. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.019>
- Unidad de Protección Ambiental de Petroecuador. (2000). Aguas de formación y derrames de petróleo: La dimensión política en la problemática socioambiental petrolera. Narvaéz Q., Iván [autor]. Petroecuador, 134 pp.
- UNSCEAR. (2000). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Report to the General Assembly: Sources and Effects of Ionizing Radiation—Exposures from Natural Radiation Sources, Annex B; United Nations: New York, NY, USA, 2000
- UNSCEAR. (2008). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Report to General Assembly, with Scientific Annexes. Exposure of the Public and Workers from Various Sources of Radiation; United Nations: New York, NY, USA, 2008.
- US EPA. (2007). Method 3051A (SW-846). In Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and oils. (Vol. 3, Issue September). <https://www.epa.gov/hw-sw846>
- Ustaoglu, F., & Tepe, Y. (2019). Water quality and sediment contamination assessment of Pazarsuyu Stream, Turkey using multivariate statistical methods and pollution indicators. *International Soil and Water Conservation Research*, 7(1), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2018.09.001>
- Utete, B., Phiri, C., Mlambo, S. S., Maringapasi, N., Muboko, N., Fregene, T. B., & Kavhu, B. (2018). Metal accumulation in two contiguous eutrophic peri-urban lakes,

- Chivero and Manyame, Zimbabwe. *African Journal of Aquatic Science*, 43(1), 1–15.
<https://doi.org/10.2989/16085914.2018.1429249>
- Valdivieso, J., & Coral-Carrillo Katty. (2018). Determinación de la concentración de metales pesados mediante la caracterización de material particulado sedimentable en la reserva biológica LIMONCOCHA, Noviembre de 2016 a Junio 2017.
[https://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/2786/2/TESIS MPS VALDIVIESO KASTNER ESTEBAN J.pdf](https://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/2786/2/TESIS_MPS_VALDIVIESO_KASTNER_ESTEBAN_J.pdf)
- Valdiviezo-Rivera, J., Carrillo-Moreno, C., & Gea-Izquierdo, E. (2018). Annotated list of freshwater fishes of the Limoncocha Lagoon, Napo river basin, northern Amazon region of Ecuador. *Check List*, 14(1), 55–75. <https://doi.org/10.15560/14.1.55>
- Varol, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 355–364.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051>
- Varol, M. (2020). Use of water quality index and multivariate statistical methods for the evaluation of water quality of a stream affected by multiple stressors: A case study. *Environmental Pollution*, 266, 115417.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115417>
- Vesanto, J., & Alhoniemi, E. (2000). Clustering of the self-organizing map. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 11(3), 586–600.
<https://doi.org/10.1109/72.846731>
- Vieira, L. M., Rizzi, J., do Couto, E. v., Souza, D. C., Ferreira, P. A. L., Figueira, R., & Froehner, S. (2019). Historical Pollution of an Urban Watershed Based in Geochemical, Geoaccumulation, and EROD Activity in PLHC-1 Analyses in Sediment Cores. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(2), 191–205.
<https://doi.org/10.1007/s00244-018-0573-3>
- Wang, G., Hu, X., Zhu, Y., Jiang, H., & Wang, H. (2018). Historical accumulation and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of a drinking water lake. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(25), 24882–24894.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2539-4>

- Wang, M., Liu, J., & Lai, J. (2019). Metals Pollution and Ecological Risk Assessment of Sediments in the Poyang Lake, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(4), 511–518. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02577-2>
- Wang, N., Wang, X. C., Liu, H., Zheng, Y., Zhang, Y., Xiong, J., Pan, P., & Liu, Y. (2019). Speciation, Distribution and Risk Assessment of Metals in Sediments from a Water Body Replenished by Effluent from a Wastewater Treatment Plant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(4), 525–530. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02562-9>
- Wang, S., Wang, W., Chen, J., Zhao, L., Zhang, B., & Jiang, X. (2019). Geochemical baseline establishment and pollution source determination of heavy metals in lake sediments: A case study in Lihu Lake, China. *Science of the Total Environment*, 657, 978–986. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.098>
- Wang, W., Wang, S., Chen, J., Jiang, X., & Zheng, B. (2019). Combined use of diffusive gradients in thin film, high-resolution dialysis technique and traditional methods to assess pollution and bioavailability of sediment metals of lake wetlands in Taihu Lake Basin. *Science of the Total Environment*, 671, 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.053>
- Wang, Z., Xiao, J., Wang, L., Liang, T., Guo, Q., Guan, Y., & Rinklebe, J. (2020). Elucidating the differentiation of soil heavy metals under different land uses with geographically weighted regression and self-organizing map. *Environmental Pollution*, 260, 114065. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114065>
- Wang, Z., Zhou, J., Zhang, C., Qu, L., Mei, K., Dahlgren, R. A., Zhang, M., & Xia, F. (2019). A comprehensive risk assessment of metals in riverine surface sediments across the rural-urban interface of a rapidly developing watershed. *Environmental Pollution*, 245, 1022–1030. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.078>
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Wei, C., & Wen, H. (2012). Geochemical baselines of heavy metals in the sediments of two large freshwater lakes in China: Implications for contamination character and history. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(6), 737–748. <https://doi.org/10.1007/s10653-012-9492-9>

- Wenning RJ, Batley GE, Igersol CG, & Moore DW. (2005). Wenning RJ, Batley GE, Igersoll CG, Moore DW (Eds.) (2005) Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments. SETAC Press (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) (SETAC Press, Ed.; 5^a ed.).
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Guyot, J. L., Laraque, A., Bernal, C., & Kubik, P. W. (2011). Sediment production and transport from in situ-produced cosmogenic ¹⁰Be and river loads in the Napo River basin, an upper Amazon tributary of Ecuador and Peru. *Journal of South American Earth Sciences*, 31(1), 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2010.09.004>
- Wu, J., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., & Jiao, X. (2014). Evaluation of Soil Contamination Indices in a Mining Area of Jiangxi, China. *PLoS ONE*, 9(11), e112917. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0112917>
- Wu, X., & Tang, S. (2022). Comprehensive evaluation of ecological vulnerability based on the AHP-CV method and SOM model: A case study of Badong County, China. *Ecological Indicators*, 137, 108758. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108758>
- Xu, T., Weng, B., Yan, D., Wang, K., Li, X., Bi, W., Li, M., Cheng, X., & Liu, Y. (2019). Wetlands of International Importance: Status, Threats, and Future Protection. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(10), 1818. <https://doi.org/10.3390/ijerph16101818>
- Yang, L., Wang, L., Wang, Y., & Zhang, W. (2015). Geochemical speciation and pollution assessment of heavy metals in surface sediments from Nansi Lake, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(5), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4480-z>
- Yang, J., Wang, W., Zhao, M., Chen, B., Dada, O. A., & Chu, Z. (2015). Spatial distribution and historical trends of heavy metals in the sediments of petroleum producing regions of the Beibu Gulf, China. *Marine Pollution Bulletin*, 91(1), 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.023>
- Yaylali-Abanuz, G. (2019). Application of multivariate statistics in the source identification of heavy-metal pollution in roadside soils of Bursa, Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(12), 382. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-4545-3>
- Yin, D., Peng, F., He, T., Xu, Y., & Wang, Y. (2020). Ecological risks of heavy metals as influenced by water-level fluctuations in a polluted plateau wetland, southwest

- China. *Science of The Total Environment*, 742, 140319.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140319>
- Zaaboub, N., Martins, M. V. A., Dhib, A., Béjaoui, B., Galgani, F., el Bour, M., & Aleya, L. (2015). Accumulation of trace metals in sediments in a Mediterranean Lagoon: Usefulness of metal sediment fractionation and elutriate toxicity assessment. *Environmental Pollution*, 207, 226–237.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.033>
- Zhang, G., Bai, J., Zhao, Q., Lu, Q., Jia, J., & Wen, X. (2016). Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River Delta of China: Levels, sources and toxic risks. *Ecological Indicators*, 69, 331–339.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.04.042>
- Zhang, J., & Liu, C. L. (2002). Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China—Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(6), 1051–1070.
<https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0879>
- Zhang, L., Li, P., Gong, Z., & Li, X. (2008). Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2–3), 478–484.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.119>
- Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., & Shen, Z. (2012). Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. *Journal of Hazardous Materials*, 241–242, 164–172.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.023>
- Zhou, Y., Gao, L., Xu, D., & Gao, B. (2019). Geochemical baseline establishment, environmental impact and health risk assessment of vanadium in lake sediments, China. *Science of the Total Environment*, 660, 1338–1345.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.093>
- Zhuang, W., Wang, Q., Tang, L., Liu, J., Yue, W., Liu, Y., Zhou, F., Chen, Q., & Wang, M. (2018). A new ecological risk assessment index for metal elements in sediments based on receptor model, speciation, and toxicity coefficient by taking the Nansihu Lake as an example. *Ecological Indicators*, 89, 725–737.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.02.033>

- Zhuang, W., Ying, S. C., Frie, A. L., Wang, Q., Song, J., Liu, Y., Chen, Q., & Lai, X. (2019). Distribution, pollution status, and source apportionment of trace metals in lake sediments under the influence of the South-to-North Water Transfer Project, China. *Science of the Total Environment*, 671, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.306>
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., & Duce, R. A. (1974). Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science*, 183(4121), 198–200. <https://doi.org/10.1126/science.183.4121.198>

ANEXO

ANEXO**Índice:**

Tabla A1. Valor medio (mg/kg), desviación estándar (mg/kg) y coeficiente de variación (%) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada estación y sitio de muestreo de sedimentos	A3
Tabla A2. Valor medio (mg/kg), desviación estándar (mg/kg) y coeficiente de variación (%) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada estación y sitio de muestreo de suelos.....	A5
Tabla A3. Composición de suelos y sedimentos de áreas protegidas.....	A7
Tabla A4. Índices simples ($C_{f_{i,j}}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7)	A11
Tabla A5. Valores de los índices integrados: NPI_j , $mNPI_j$, RI_j , mCd_j , MEQ_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$, TRI_j en cada sitio de sedimento.....	A17
Tabla A6. Índices simples ($C_{f_{i,j}}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio en los suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha.....	A18
Figura A1. Distribución de la concentración (mg/kg) de los elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos de la laguna de Limoncocha y afluentes.....	A19

Tabla A1. Valor medio (mg/kg), desviación estándar (mg/kg) y coeficiente de variación (%) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada estación y sitio de muestreo de sedimentos

	Diciembre 2018							Julio 2019						
	Sitio (Valor \pm DS (CV %))							Sitio (Valor \pm DS (CV %))						
	SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7
As	8.21 \pm 0.327 (3.99 %)	8.57 \pm 0.367 (4.28 %)	4.75 \pm 0.0187 (0.394 %)	3.25 \pm 0.500 (15.4 %)	2.65 \pm 0.925 (35.0 %)	3.17 \pm 0.626 (19.7 %)	2.59 \pm 0.044 (1.69 %)	6.33 \pm 2.80 (44.2 %)	8.32 \pm 0.385 (4.62 %)	3.94 \pm 0.0481 (1.21 %)	3.30 \pm 0.593 (17.9 %)	2.12 \pm 1.13 (53.3 %)	2.47 \pm 0.429 (17.4 %)	2.01 \pm 0.0717 (3.56 %)
Ba	331 \pm 22.7 (6.88 %)	334 \pm 11.9 (3.56 %)	296 \pm 6.13 (2.07 %)	289 \pm 17.9 (6.17 %)	191 \pm 54.4 (28.5 %)	537 \pm 64.8 (12.1 %)	453 \pm 6.11 (1.35 %)	294 \pm 15.5 (5.28 %)	328 \pm 0.0932 (0.0284 %)	288 \pm 70.9 (24.6 %)	315 \pm 13.4 (4.26 %)	173 \pm 42.8 (24.7 %)	466 \pm 29.9 (6.41 %)	428 \pm 40.1 (9.38 %)
Cd	0.516 \pm 0.155 (30.1 %)	0.460 \pm 0.0212 (4.62 %)	0.141 \pm 0.0310 (22.0 %)	0.270 \pm 0.0130 (4.80 %)	0.0628 \pm 0.0889 (141 %)	0.122 \pm 0.0347 (28.5 %)	0.254 \pm 0.0211 (8.29 %)	0.702 \pm 0.268 (38.2 %)	0.808 \pm 0.0632 (7.81 %)	0.431 \pm 0.0502 (11.7 %)	0.606 \pm 0.0265 (4.37 %)	0.293 \pm 0.119 (40.6 %)	0.341 \pm 0.0469 (13.8 %)	0.473 \pm 0.0597 (12.6 %)
Co	20.6 \pm 1.33 (6.46 %)	18.8 \pm 0.605 (3.21 %)	17.5 \pm 0.245 (1.40 %)	19.8 \pm 0.0800 (0.404 %)	12.4 \pm 2.92 (23.5 %)	24.8 \pm 6.09 (24.5 %)	20.5 \pm 0.655 (3.20 %)	19.0 \pm 4.13 (21.8 %)	18.4 \pm 0.669 (3.64 %)	20.7 \pm 2.77 (13.4 %)	20.9 \pm 0.627 (3.00 %)	10.3 \pm 1.58 (15.2 %)	23.2 \pm 3.65 (15.7 %)	19.7 \pm 0.257 (1.31 %)
Cr	30.4 \pm 3.08 (10.1 %)	29.3 \pm 2.93 (10.0 %)	30.5 \pm 0.763 (2.50 %)	37.0 \pm 0.912 (2.47 %)	20.8 \pm 5.44 (26.2 %)	40.1 \pm 0.804 (2.01 %)	46.3 \pm 0.100 (0.217 %)	33.1 \pm 5.75 (17.4 %)	39.5 \pm 4.19 (10.6 %)	36.3 \pm 5.78 (15.9 %)	44.5 \pm 0.211 (0.474 %)	22.8 \pm 2.89 (17.4 %)	45.9 \pm 0.509 (1.11 %)	47.9 \pm 0.927 (1.93 %)
Cu	101 \pm 5.79 (5.76 %)	105 \pm 1.15 (1.10 %)	95.1 \pm 32.0 (33.6 %)	66.4 \pm 5.71 (8.60 %)	76.9 \pm 31.4 (40.9 %)	67.2 \pm 11.9 (17.7 %)	89.5 \pm 8.09 (9.04 %)	98.0 \pm 35.4 (36.1 %)	110 \pm 2.76 (2.52 %)	97.2 \pm 12.6 (13.0 %)	89.9 \pm 2.94 (3.27 %)	68.2 \pm 18.4 (26.9 %)	76.8 \pm 11.9 (15.5 %)	92.3 \pm 15.1 (16.3 %)
Mo	3.30 \pm 0.578 (17.5 %)	4.37 \pm 0.744 (17.0 %)	2.24 \pm 0.0184 (0.821 %)	2.11 \pm 0.243 (11.5 %)	1.73 \pm 0.284 (16.4 %)	2.17 \pm 0.0683 (3.15 %)	2.19 \pm 0.964 (4.40 %)	3.53 \pm 1.54 (43.6 %)	4.28 \pm 0.0377 (0.880 %)	2.19 \pm 0.344 (15.7 %)	2.89 \pm 0.0801 (2.77 %)	2.10 \pm 0.0671 (3.19 %)	2.59 \pm 0.0193 (0.747 %)	2.36 \pm 0.169 (7.16 %)
Ni	24.0 \pm 2.83 (11.8 %)	23.9 \pm 0.789 (3.30 %)	20.3 \pm 0.227 (1.12 %)	19.4 \pm 0.845 (4.36 %)	14.5 \pm 1.96 (13.5 %)	25.4 \pm 1.77 (6.98 %)	23.5 \pm 0.0695 (0.296 %)	22.4 \pm 4.89 (21.9 %)	25.8 \pm 1.67 (6.46 %)	20.2 \pm 2.52 (12.5 %)	21.7 \pm 0.822 (3.79 %)	14.8 \pm 0.861 (5.83 %)	24.7 \pm 1.18 (4.78 %)	22.3 \pm 0.983 (4.40 %)

Tabla A1 Continuación. Valor medio (mg/kg), desviación estándar (mg/kg) y coeficiente de variación (%) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada estación y sitio de muestreo de sedimentos

	Diciembre 2018							Julio 2019						
	Sitio (Valor ± DS (CV %))							Sitio (Valor ± DS (CV %))						
	SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7
Pb	19.7 ± 3.32 (16.8 %)	22.1 ± 0.461 (2.09 %)	14.4 ± 0.150 (1.05%)	11.3 ± 2.57 (22.8 %)	7.42 ± 2.04 (27.5 %)	12.1 ± 1.08 (8.92 %)	10.4 ± 1.07 (10.3 %)	19.7 ± 3.32 (16.8 %)	22.1 ± 0.461 (2.09 %)	14.4 ± 0.150 (1.05 %)	11.3 ± 2.57 (22.8 %)	7.42 ± 2.04 (27.5 %)	12.1 ± 1.08 (8.92 %)	10.4 ± 1.07 (10.3 %)
V	136 ± 2.99 (2.21 %)	137 ± 6.87 (5.00 %)	125 ± 5.46 (4.36 %)	131 ± 1.74 (1.33 %)	102 ± 3.41 (3.35 %)	172 ± 6.71 (3.91 %)	147 ± 0.0108 (0.0073 6 %)	136 ± 2.99 (11.2 %)	137 ± 6.87 (5.84 %)	125 ± 5.46 (23.2 %)	131 ± 1.74 (0.298 %)	102 ± 3.41 (13.9 %)	172 ± 6.71 (7.24 %)	147 ± 0.0108 (0.0952 %)
Zn	88.1 ± 13.6 (15.4 %)	276 ± 61.6 (22.4 %)	74.2 ± 0.914 (1.23 %)	75.9 ± 1.98 (2.61 %)	75.8 ± 24.5 (32.3 %)	240 ± 193 (80.3 %)	87.1 ± 4.40 (5.05 %)	133 ± 27.4 (20.7 %)	145 ± 0.0794 (0.0546 %)	81.0 ± 16.9 (20.8 %)	128 ± 18.4 (14.4 %)	83.5 ± 16.2 (19.4 %)	255 ± 81.6 (32.0 %)	108 ± 23.6 (21.8 %)

Tabla A2. Valor medio (mg/kg), desviación estándar (mg/kg) y coeficiente de variación (%) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada estación y sitio de muestreo de suelos

	Diciembre 2018						Julio 2019					
	Sitio (Valor \pm DS (CV %))						Sitio (Valor \pm DS (CV %))					
	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6
As	5.36 \pm 2.74 (51.1 %)	1.89 \pm 0.160 (8.48 %)	1.40 \pm 0.00913 (0.653 %)	1.18 \pm 0.045 (3.82 %)	2.28 \pm 0.319 (14.0 %)	4.47 \pm 3.17 (70.8 %)	5.01 \pm 4.07 (81.2 %)	1.42 \pm 0.111 (7.82 %)	0.726 \pm 0.0112 (1.54 %)	0.362 \pm 0.0476 (13.2 %)	1.87 \pm 0.248 (13.3 %)	4.45 \pm 4.36 (97.9 %)
Ba	645 \pm 500 (77.5 %)	207 \pm 3.74 (1.81 %)	269 \pm 5.15 (1.92 %)	298 \pm 218.3 (6.14 %)	386 \pm 96.1 (24.9 %)	306 \pm 95.4 (31.2 %)	510 \pm 414 (81.0 %)	205 \pm 27.8 (13.6 %)	252 \pm 4.97 (1.98 %)	204 \pm 31.0 (15.2 %)	357 \pm 98.1 (27.5 %)	286 \pm 121 (42.2 %)
Cd	0.386 \pm 0.106 (27.6 %)	0.026 \pm 0.0250 (95.3 %)	0.407 \pm 0.0214 (5.25 %)	0.143 \pm 0.0479 (33.6 %)	0.107 \pm 0.0161 (15.1 %)	0.311 \pm 0.169 (54.3 %)	0.642 \pm 0.187 (29.1 %)	0.348 \pm 0.0283 (8.15 %)	0.668 \pm 0.0453 (6.78 %)	0.312 \pm 0.0328 (10.5 %)	0.372 \pm 0.0112 (3.02 %)	0.576 \pm 0.142 (24.7 %)
Co	16.9 \pm 2.13 (12.6 %)	12.9 \pm 0.171 (1.33 %)	13.8 \pm 0.700 (5.09 %)	12.6 \pm 0.478 (3.79 %)	18.8 \pm 5.79 (30.7 %)	16.3 \pm 0.493 (3.02 %)	16.7 \pm 1.91 (11.4 %)	15.9 \pm 0.206 (1.29 %)	12.4 \pm 0.357 (2.88 %)	7.27 \pm 2.48 (34.0 %)	19.0 \pm 2.75 (14.5 %)	14.9 \pm 0.810 (5.45 %)
Cr	34.6 \pm 6.34 (18.3 %)	21.0 \pm 0.826 (3.94 %)	26.8 \pm 2.40 (8.98 %)	20.5 \pm 1.20 (5.86 %)	30.9 \pm 13.5 (43.5 %)	34.3 \pm 0.474 (1.38 %)	45.0 \pm 3.83 (8.50 %)	38.0 \pm 0.264 (0.693 %)	31.0 \pm 0.582 (1.88 %)	14.0 \pm 5.59 (39.9 %)	45.5 \pm 1.77 (3.88 %)	34.6 \pm 0.611 (1.76 %)
Cu	71.0 \pm 15.0 (21.1 %)	48.6 \pm 1.16 (2.38 %)	51.6 \pm 12.7 (24.7 %)	83.2 \pm 14.6 (17.6 %)	66.5 \pm 3.34 (5.03 %)	55.1 \pm 1.65 (3.00%)	86.3 \pm 10.2 (11.8 %)	74.1 \pm 19.1 (25.7 %)	57.4 \pm 4.19 (7.29 %)	67.9 \pm 17.6 (25.9 %)	84.1 \pm 34.9 (41.5 %)	62.0 \pm 8.65 (14.0 %)
Mo	2.76 \pm 1.37 (49.5 %)	0.822 \pm 0.0684 (8.33 %)	1.04 \pm 0.0836 (8.05 %)	1.47 \pm 0.302 (20.6 %)	1.59 \pm 0.595 (37.4 %)	2.22 \pm 0.495 (22.3 %)	2.76 \pm 0.677 (24.3 %)	1.32 \pm 0.163 (12.4 %)	1.22 \pm 0.0574 (4.70 %)	0.848 \pm 0.200 (23.6%)	1.60 \pm 0.425 (22.3 %)	2.30 \pm 0.671 (29.2 %)
Ni	22.7 \pm 2.19 (9.63 %)	16.6 \pm 0.372 (2.24 %)	15.7 \pm 0.970 (6.18 %)	13.5 \pm 0.540 (4.00 %)	22.5 \pm 6.89 (30.6 %)	21.5 \pm 4.89 (22.8 %)	23.9 \pm 3.77 (15.7 %)	20.3 \pm 0.206 (1.01 %)	15.9 \pm 0.813 (5.13 %)	10.3 \pm 2.30 (22.4 %)	23.1 \pm 3.10 (13.4 %)	21.1 \pm 4.25 (20.1 %)
Pb	22.0 \pm 5.81 (26.4 %)	13.9 \pm 1.11 (8.00 %)	7.62 \pm 0.486 (6.38 %)	7.20 \pm 0.331 (4.60 %)	11.5 \pm 0.786 (6.86 %)	16.1 \pm 0.950 (5.89 %)	26.1 \pm 7.81 (29.9 %)	17.0 \pm 0.242 (1.43 %)	9.92 \pm 0.209 (2.11 %)	9.19 \pm 1.33 (14.5 %)	14.5 \pm 3.24 (22.4 %)	19.9 \pm 0.269 (1.35 %)
V	134 \pm 28.7 (21.5 %)	105 \pm 2.25 (2.14 %)	135 \pm 8.96 (6.61 %)	112 \pm 7.58 (6.79 %)	143 \pm 45.0 (31.4 %)	138 \pm 19.3 (14.0 %)	146 \pm 24.2 (16.6 %)	163 \pm 2.74 (1.68 %)	128 \pm 3.11 (2.43 %)	112 \pm 7.58 (6.79 %)	143 \pm 45.0 (31.4 %)	138 \pm 19.3 (14.0 %)

Tabla A2 Continuación. Valor medio (mg/kg), desviación estándar (mg/kg) y coeficiente de variación (%) de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en cada estación y sitio de muestreo de suelos

	Diciembre 2018						Julio 2019					
	Sitio (Valor \pm DS (CV %))						Sitio (Valor \pm DS (CV %))					
	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6
Zn	105 \pm 23.7 (22.5 %)	70.0 \pm 5.44 (7.76 %)	68.0 \pm 1.57 (2.31 %)	60.1 \pm 2.07 (3.44 %)	75.8 \pm 20.2 (26.6 %)	102 \pm 23.0 (22.5 %)	187 \pm 128 (68.5 %)	169 \pm 124 (173.6 %)	86 \pm 18.8 (21.8 %)	60.1 \pm 2.07 (3.44 %)	75.8 \pm 20.2 (26.6 %)	102 \pm 23.0 (22.5 %)

Tabla A3. Composición de suelos y sedimentos de áreas protegidas

Sedimentos/suelos de áreas protegidas	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Área protegida de manglares, Brasil. Sedimentos. (Costa et al., 2020)	2.04 – 4.89		0.17 – 0.48		10.6 – 41.9	27.7 – 60.6		22.9 – 47.5	9.39 – 52.9		37.5 – 88.3
UNESCO - territorio de la biosfera, China. Suelos. (Totubaeva et al., 2020)	–	–	0.22 – 0.84	–	–	14.8 – 26.2	–	–	20.2 – 38.3	–	47.8 – 74.8
Reserva Natural Wetland, China. Sedimentos. (Yin et al., 2020)			0.48 – 69.0						28.0 – 235		91.9 – 1190
Reserva Natural Wetland, China. Sedimentos. (Feng et al., 2019)	–	–	0.12 – 1.22	–	–	5.13 – 78.6	–	–	8.22 – 116	–	–
Conservación de la Naturaleza, Estados Unidos. Suelos. (Hernandez Gonzalez et al., 2019b)	–	–	–	–	–	0.61 – 130	–	–	1.20 – 160	–	1.60 – 320
Reserva Natural Wetland, China. Sedimentos. (Huang et al., 2019)	3.12 – 58.2	–	0.38 – 1.66	–	19.4 – 92.1	–	5.76 – 49.3	17.0 – 45.1	29.9 – 65.3	–	33.7 – 195
Reserva Natural Wetland, China. Sedimentos. (Kalita et al., 2019)	–	–	0.54 – 1.03	6.75 – 16.0	–	20.5 – 40.1	–	27.9 – 51.5	11.2 – 31.9	–	373 – 636
Zona de protección Ramsar, Turquía. Sedimentos. (Engin et al., 2017)	–	–	–	8.41 – 23.4	–	3.23 – 25.3	–	20.4 – 218	2.42 – 23.22	–	10.2 – 59.0
Reserva Natural Nacional, China. Sedimentos. (C. Hu et al., 2018)	8.86 – 23.6	–	1.74 – 23.4	–	24.5 – 58.6	18.3 – 23.3	–	–	20.0 – 54.3	–	289 – 458

Tabla A3 Continuación. Composición de suelos y sedimentos de áreas protegidas

Sedimentos/suelos de áreas protegidas	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Área protegida del río, China. Sedimentos (Ke et al., 2017)	3.43 – 17.6	–	0.40 – 2.70	–	18.2 – 57.2	7.90 – 41.1	–	9.23 – 35.3	7.23 – 15.2	–	26.7 – 93.4
Parque Nacional, Polonia. Suelos (Mazurek et al., 2017)	–	–	–	–	0038– 27.3	1.44 – 28.9	–	0.78 – 8.57	1.48 – 16.8	–	4.52 – 65.2
Humedal Ramsar, Irán. Sedimentos. (Jamshidi-Zanjani et al., 2015)	–	–	0.050 – 1.40	–	36.5 – 113	45.2 – 111	–	68.7 – 105	13.0 – 93.0	–	102 – 204
Parque Nacional y Reserva Nacional, Estados Unidos. Sedimentos y Suelos. (Castro et al., 2013b)	0.100 – 9.6	0.90 – 55.6	–	0.00 – 2.90	0.20 – 58.1	0.10 – 194	–	0.10 – 8.50	0.60 – 377	0.20 – 26.1	1.20 – 205
Humedal Ramsar, Turquía. sedimentos. (Ayşe et al., 2007)	–	–	0.12 – 11.6	–	0.055 – 22.2	–	–	0.29 – 64.0	0.057 – 11.3	–	2.88 – 193
19 lagos en Bory Tucholskie Parque Nacional, Polonia (Sojka et al., 2021)	0.15-3.63	8.24-30.9	0.072-2.473	0.08-1.04	0.2-2.96	0.16-5.35	0.07-3.67	0.58-5.31	0.14-14.6	0.79-8.34	13.7-105.3
Parque Nacional Wigry, Lago Wigry, Polonia (Kostka & Leśniak, 2021)	–	–	0.003-3.060	–	0.2-22.61	0.02-59.70	–	--	7.0-107.5	–	3.1-632.1
Humedal Ramsar, Lago Burullus, Egipto (El-Metwally et al., 2021)	–	–	0.01-0.59	–	–	5.80-52.21	–	9.41-44.53	0.39-8.44	–	20.51-97.94
Humedal Ramsar, Loktak lake, India (Mayanglambam & Neelam, 2020)	–	–	–	12-87	211-418	47-94	–	140-274	8-41	–	94-218

Tabla A3 Continuación. Composición de suelos y sedimentos de áreas protegidas

Sedimentos/suelos de áreas protegidas	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Humedal Ramsar. Lago Keenjhar, Pakistán (Imran et al., 2020)	6.50-12.30	–	0.23-0.32	–	6.5-14	2.5-4.9	–	3.7-8.2	3.9-5.7	–	–
Humedal Ramsar. Sacca de Goro. Italia (Pitacco et al., 2020)	6.7-10	–	0.3-0.5	–	77.4-157.5	–	–	83.9-113.9	28.6-43.5	–	–
Tres lagos Ramsar, Grecia (Christophoridis et al., 2020)	–	–	0.08-2.792	–	77.34- 144.3	7.19-37.97	–	6.29-57.95	16.06- 83.5	–	4.93-94.56
Wetland National nature reserve. Dongting Lake. China. (Huang et al., 2019)	3.12-58.2	–	0.380-1.66	–	19.4- 92.1	–	5.76-49.3	17.0-45.1	29.9-65.3	–	33.7-195
Humedal Ramsar, Deepor Beel de Assam, India (Kalita et al., 2019)	–	–	0.540-1.03	6.75-16.0	–	20.5-40.1	–	27.9-51.5	11.2-31.9	–	373-636
Sitio Ramsar, Delta del Kizilirmak, Humedal, Turquía (Engin et al., 2017)	–	–	–	7.54-30.22	–	3.23-67.21	–	20.4 -316.8	2.42-33.89	–	10.2-70.8
Reserva Natural Nacional, Humedal Caohai, China. (J. Hu et al., 2017)	8.86 – 23.6	–	1.74 – 23.4	–	24.5-58.6	18.3-23.3	–	–	20.0-54.3	–	289-458
Humedal Ramsar, Irán (Jamshidi-Zanjani et al., 2015)	–	–	0.0500-1.40	–	36.5- 113	45.2-111	–	68.7-105	13.0-93.0	–	102-204
Parque Nacional y Reserva Nacional, Florida, Estados Unidos. (Castro et al., 2013b)	0.100-9.6	0.900-55.6	–	0.00-2.90	0.200-58.1	0.100-194	–	0.100-8.50	0.600-377	0.2-26.1	1.20-205
Reserva de la Biosfera, Marismas del Odiel, España	22-791	–	0.15-8.5	–	13-119	190-2740	–	21-48	52-1580	–	230-3920

Tabla A3 Continuación. Composición de suelos y sedimentos de áreas protegidas

Sedimentos/suelos de áreas protegidas	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Parque Natural de los Humedales de Santoña, España	0-285	–	–	–	11-53	6-26	–	9-32	17-43	–	61-205
Humedal Ramsar, Lago Uluabat, Turquía	–	–	0.123-11.6	–	0.055-22.2	–	–	0.29-64.0	0.057-11.3	–	2.88-193
Investigación actual. Sedimentos	1.32- 8.83	143 - 583	0 - 0.891	9.23 - 29.1	17.0-48.6	54.6- 123	1.53-4.89	13.1-27.0	5.98-27.7	77.8-187	58.5 - 376
Investigación actual. Suelos	0.33 – 7.89	182 – 1100	0.0853- 0.774	5.52 – 22.9	10.1 – 47.7	42.6 – 109	0.707 – 4.77	8.66 – 27.4	6.96 – 31.6	38.0 – 180	58.6 – 277

- Ayşe, E., Arzu, T., Fatma, O. T., Nihan, O. zengin, Sudan, K., & Huuml seyin, S. B. (2007). Assessment of heavy metals in Lake Uluabat, Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 6(19), 2236–2244. <https://doi.org/10.5897/AJB2007.000-2351>
- Castro, J. E., Fernandez, A. M., Gonzalez-Caccia, V., & Gardinali, P. R. (2013). Concentration of trace metals in sediments and soils from protected lands in south Florida: background levels and risk evaluation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(8), 6311–6332. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3027-9>
- Christophoridis, C., Evgenakis, E., Bourliva, A., Papadopoulou, L., & Fytianos, K. (2020). Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(9), 2747–2769. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00509-x>
- Costa, E. S., Sá, F., Gomes, L. E. O., Silva, C. A., Lima, A. T., Lehrback, B. D., & Neto, R. R. (2020). Can severe drought periods increase metal concentrations in mangrove sediments? A case study in eastern Brazil. *Science of The Total Environment*, 748, 142443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142443>
- El-Metwally, M. E. A., Darwish, D. H., & Dar, M. A. (2021). Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of Lake Burullus, Egypt. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-06149-1>
- Engin, M. S., Uyanik, A., & Cay, S. (2017). Investigation of trace metals distribution in water, sediments and wetland plants of Kızılırmak Delta, Turkey. *International Journal of Sediment Research*, 32(1), 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.03.004>
- Feng, Y., Chenglin, L., & Bowen, W. (2019). Evaluation of heavy metal pollution in the sediment of Poyang Lake based on stochastic geoaccumulation model (SGM). *Science of The Total Environment*, 659, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.311>

- Hernandez Gonzalez, L. M., Rivera, V. A., Phillips, C. B., Haug, L. A., Hatch, S. L., Yeager, L. E., Chang, H., Alvarez, J., Gnaedinger, K. J., Miller, W. M., & Packman, A. I. (2019). Characterization of soil profiles and elemental concentrations reveals deposition of heavy metals and phosphorus in a Chicago-area nature preserve, Gensburg Markham Prairie. *Journal of Soils and Sediments*, *19*(11), 3817–3831. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02315-5>
- Huang, B., Guo, Z., Xiao, X., Zeng, P., & Peng, C. (2019). Changes in chemical fractions and ecological risk prediction of heavy metals in estuarine sediments of Chunfeng Lake estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, *138*, 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.015>
- Hu, C., Yang, X., Dong, J., & Zhang, X. (2018). Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China: Their relation to the physiochemical properties of sediment. *Chemosphere*, *209*, 848–856. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.113>
- Hu, J., Zhou, S., Wu, P., & Qu, K. (2017). Assessment of the distribution, bioavailability and ecological risks of heavy metals in the lake water and surface sediments of the Caohai plateau wetland, China. *PLoS ONE*, *12*(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0189295>
- Imran, U., Ullah, A., & Shaikh, K. (2020). Pollution Loads and Ecological Risk Assessment of Metals and a Metalloid in the Surface Sediment of Keenjhar Lake, Pakistan. *Polish Journal of Environmental Studies*, *29*(5), 3629–3641. <https://doi.org/10.15244/pjoes/117659>
- Irabien M.J., Rada M, Gómez J., Soto J, Mañanes A, & Viguri J.R. (2008). An Assessment of Anthropogenic Impact in a Nature Reserve: the Santoña Marshes (Northern Spain). Estudio del impacto humano en una Reserva Natural: las Marismas de Santoña (Cantabria, España). *Journal of Iberian Geology*, *34*, 235–242.
- Jamshidi-Zanjani, A., Saeedi, M., & Li, L. Y. (2015). A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study. *Environmental Earth Sciences*, *73*(5), 2115–2126. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3562-5>
- Kalita, S., Sarma, H. P., & Devi, A. (2019). Sediment characterisation and spatial distribution of heavy metals in the sediment of a tropical freshwater wetland of Indo-Burmese province. *Environmental Pollution*, *250*, 969–980. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.112>
- Ke, X., Gui, S., Huang, H., Zhang, H., Wang, C., & Guo, W. (2017). Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. *Chemosphere*, *175*, 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029>
- Kostka, A., & Leśniak, A. (2021). Natural and Anthropogenic Origin of Metals in Lacustrine Sediments; Assessment and Consequences—A Case Study of Wigry Lake (Poland). *Minerals*, *11*(2), 158. <https://doi.org/10.3390/min11020158>
- Mayanglambam, B., & Neelam, S. S. (2020). Geochemistry and pollution status of surface sediments of Loktak Lake, Manipur, India. *SN Applied Sciences*, *2*(12), 2097. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03903-8>
- Mazurek, R., Kowalska, J., Gąsiorek, M., Zadrozny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., Kępką, W., Tymczuk, M., & Orłowska, K. (2017). Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, *168*, 839–850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.126>
- Morillo, J., Usero, J., & Rojas, R. (2008). Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental Monitoring and Assessment*, *139*(1–3), 329–337. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9839-3>

- Pitacco, V., Mistri, M., Ferrari, C. R., Sfriso, A., Sfriso, A. A., & Munari, C. (2020). Multiannual Trend of Micro-Pollutants in Sediments and Benthic Community Response in a Mediterranean Lagoon (Sacca di Goro, Italy). *Water*, *12*(4), 1074. <https://doi.org/10.3390/w12041074>
- Sojka, M., Choiński, A., Ptak, M., & Siepak, M. (2021). Causes of variations of trace and rare earth elements concentration in lakes bottom sediments in the Bory Tucholskie National Park, Poland. *Scientific Reports*, *11*(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80137-z>
- Totubaeva, N., Tokpaeva, Z., Kojobaev, K., & Kurmanbekova, G. (2020). A Comparison of Various Ecological Indexes for Environmental Assessment of Vulnerable Mountain Ecosystems. *Polish Journal of Environmental Studies*, *29*(4), 2879–2887. <https://doi.org/10.15244/pjoes/109721>
- Yin, D., Peng, F., He, T., Xu, Y., & Wang, Y. (2020). Ecological risks of heavy metals as influenced by water-level fluctuations in a polluted plateau wetland, southwest China. *Science of The Total Environment*, *742*, 140319. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140319>

Tabla A4. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7).

		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	
$Cf_{i,j}$ Values ($Cf_{i,j} > 1.5$)	As	Mean	2.35	2.74	1.41	1.06	0.771	0.913	0.746
		Min	1.41	2.61	1.26	0.934	0.427	0.701	0.636
		Max	2.73	2.86	1.54	1.206	1.069	1.170	0.849
	Ba	Mean	0.982	1.04	0.920	0.951	0.573	1.58	1.38
		Min	0.890	1.02	0.749	0.871	0.450	1.40	1.26
		Max	1.09	1.08	1.06	1.02	0.722	1.83	1.44
	Cd	Mean	1.73	1.80	0.812	1.24	0.505	0.656	1.03
		Min	1.15	1.26	0.338	0.741	0.000	0.276	0.680
		Max	2.53	2.42	1.32	1.77	1.07	1.06	1.46
	Co	Mean	1.05	0.992	1.01	1.08	0.608	1.28	1.07
		Min	0.856	0.955	0.923	1.05	0.492	1.09	1.04
		Max	1.17	1.03	1.21	1.14	0.774	1.55	1.12
	Cr	Mean	0.882	0.956	0.928	1.13	0.604	1.19	1.31
		Min	0.784	0.757	0.833	1.01	0.471	1.10	1.28
		Max	1.03	1.18	1.12	1.24	0.688	1.28	1.35
	Cu	Mean	1.13	1.22	1.09	0.888	0.824	0.818	1.03
		Min	0.829	1.18	0.824	0.709	0.621	0.667	0.927
		Max	1.40	1.27	1.34	1.05	1.13	0.968	1.17
	Mo	Mean	1.45	1.84	0.940	1.06	0.814	1.01	0.966
		Min	1.04	1.63	0.826	0.822	0.651	0.901	0.901
		Max	1.96	2.08	1.03	1.25	0.913	1.10	1.05
	Ni	Mean	1.07	1.15	0.937	0.949	0.677	1.16	1.06
		Min	0.874	1.08	0.852	0.868	0.607	1.10	1.00
		Max	1.20	1.25	1.02	1.03	0.735	1.23	1.09
	Pb	Mean	1.54	1.81	1.10	1.00	0.640	0.957	0.818
		Min	1.29	1.62	1.049	0.703	0.445	0.840	0.721
		Max	1.83	2.06	1.19	1.32	0.819	1.02	0.939
V	Mean	1.02	1.11	1.01	1.04	0.727	1.35	1.10	
	Min	0.906	1.02	0.884	1.00	0.601	1.29	1.05	
	Max	1.06	1.20	1.23	1.07	0.805	1.45	1.14	
Zn	Mean	1.08	2.05	0.757	0.993	0.777	2.41	0.952	
	Min	0.766	1.42	0.674	0.727	0.571	1.01	0.820	
	Max	1.48	3.11	0.907	1.37	0.927	3.67	1.22	

Tabla A4 Continuación. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7).

		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	
Ef_{i,j} Values (Ef_{i,j} > 1.5)	As	Mean	2.32	2.73	1.41	1.055	0.750	0.911	0.744
		Min	1.53	2.66	1.15	0.935	0.486	0.654	0.619
		Max	2.65	2.88	1.61	1.18	0.977	1.08	0.885
	Ba	Mean	0.978	1.04	0.912	0.946	0.565	1.57	1.38
		Min	0.881	0.986	0.819	0.867	0.512	1.43	1.327
		Max	1.05	1.09	0.972	0.999	0.660	1.69	1.50
	Cd	Mean	1.70	1.79	0.816	1.24	0.487	0.650	1.03
		Min	1.18	1.26	0.353	0.739	0.000	0.299	0.709
		Max	2.33	2.32	1.45	1.74	0.946	0.991	1.35
	Co	Mean	1.05	0.991	1.01	1.08	0.603	1.28	1.07
		Min	0.928	0.913	0.877	1.04	0.540	1.03	0.961
		Max	1.11	1.10	1.10	1.15	0.707	1.46	1.16
	Cr	Mean	0.875	0.950	0.923	1.13	0.600	1.19	1.30
		Min	0.805	0.809	0.791	1.00	0.513	1.01	1.22
		Max	0.949	1.13	1.02	1.25	0.654	1.37	1.41
	Cu	Mean	1.11	1.21	1.09	0.884	0.809	0.817	1.03
		Min	0.899	1.12	0.782	0.706	0.677	0.723	0.991
		Max	1.28	1.31	1.40	1.06	1.03	1.03	1.08
	Mo	Mean	1.42	1.82	0.936	1.06	0.815	1.01	0.962
		Min	1.12	1.73	0.898	0.819	0.710	0.866	0.914
		Max	1.80	1.93	0.999	1.23	0.992	1.16	1.02
	Ni	Mean	1.06	1.15	0.933	0.944	0.677	1.16	1.06
		Min	0.948	1.05	0.886	0.865	0.629	1.03	0.985
		Max	1.16	1.19	0.989	1.01	0.745	1.26	1.13
	Pb	Mean	1.53	1.80	1.09	0.995	0.635	0.955	0.813
		Min	1.33	1.55	1.023	0.700	0.485	0.876	0.751
		Max	1.68	1.97	1.15	1.29	0.726	1.08	0.868
V	Mean	1.01	1.10	1.01	1.04	0.735	1.35	1.09	
	Min	0.975	1.02	0.893	0.997	0.532	1.22	0.973	
	Max	1.06	1.15	1.12	1.09	0.838	1.54	1.19	
Zn	Mean	1.067	2.07	0.752	0.988	0.797	2.45	0.957	
	Min	0.787	1.36	0.694	0.725	0.522	0.930	0.825	
	Max	1.36	3.33	0.828	1.34	1.05	3.98	1.31	

Tabla A4 Continuación. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7).

		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	
$Er_{i,j}$ Values ($Er_{i,j} > 40$)	As	Mean	23.5	27.4	14.1	10.61	7.71	9.13	7.46
		Min	14.1	26.1	12.6	9.34	4.27	7.01	6.36
		Max	27.3	28.6	15.4	12.1	10.7	11.7	8.49
	Cd	Mean	51.9	54.0	24.4	37.3	15.2	19.7	31.0
		Min	34.6	37.9	10.2	22.2	0.00	8.27	20.4
		Max	75.9	72.7	39.7	53.2	32.1	31.9	43.9
	Cr	Mean	1.76	1.91	1.86	2.26	1.21	2.38	2.61
		Min	1.57	1.51	1.67	2.02	0.941	2.19	2.56
		Max	2.06	2.36	2.24	2.48	1.38	2.57	2.70
	Cu	Mean	5.64	6.08	5.46	4.44	4.12	4.09	5.16
		Min	4.15	5.90	4.12	3.54	3.10	3.34	4.64
		Max	6.99	6.33	6.69	5.23	5.63	4.84	5.85
	Ni	Mean	5.36	5.75	4.68	4.75	3.38	5.79	5.30
		Min	4.37	5.40	4.26	4.34	3.03	5.52	5.00
		Max	6.00	6.24	5.08	5.15	3.67	6.15	5.44
	Pb	Mean	7.70	9.03	5.48	5.01	3.20	4.78	4.09
		Min	6.46	8.09	5.25	3.51	2.22	4.20	3.60
		Max	9.15	10.3	5.96	6.58	4.09	5.11	4.69
	Zn	Mean	1.08	2.05	0.757	0.993	0.777	2.41	0.952
		Min	0.766	1.42	0.674	0.727	0.571	1.01	0.820
		Max	1.48	3.11	0.907	1.37	0.927	3.67	1.22

Tabla A4 Continuación. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7).

		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	
PEL_{i,j} Values	As	Mean	0.428	0.497	0.255	0.193	0.140	0.166	0.135
		Min	0.256	0.474	0.230	0.170	0.078	0.127	0.116
		Max	0.496	0.520	0.280	0.219	0.194	0.213	0.154
	Cd	Mean	0.174	0.181	0.0817	0.125	0.051	0.066	0.104
		Min	0.116	0.127	0.0340	0.0746	0.00	0.0277	0.0684
		Max	0.255	0.244	0.133	0.178	0.108	0.107	0.147
	Cr	Mean	0.353	0.383	0.371	0.453	0.242	0.477	0.523
		Min	0.314	0.303	0.333	0.403	0.188	0.439	0.513
		Max	0.413	0.472	0.449	0.496	0.276	0.514	0.540
	Cu	Mean	0.504	0.544	0.488	0.397	0.368	0.365	0.461
		Min	0.371	0.527	0.368	0.317	0.277	0.298	0.414
		Max	0.625	0.566	0.598	0.467	0.503	0.432	0.523
	Ni	Mean	0.643	0.690	0.563	0.570	0.406	0.695	0.636
		Min	0.525	0.649	0.511	0.521	0.364	0.663	0.601
		Max	0.721	0.749	0.610	0.619	0.441	0.739	0.654
	Pb	Mean	0.227	0.266	0.161	0.148	0.094	0.141	0.121
		Min	0.190	0.238	0.155	0.104	0.066	0.124	0.106
		Max	0.270	0.303	0.176	0.194	0.121	0.151	0.138
	Zn	Mean	0.350	0.668	0.246	0.323	0.253	0.785	0.310
		Min	0.249	0.461	0.219	0.237	0.186	0.329	0.267
		Max	0.482	1.01	0.295	0.447	0.301	1.19	0.396

Tabla A4 Continuación. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7).

		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	
ERM_{i,j} Values	As	Mean	0.086	0.099	0.0511	0.0386	0.0280	0.0332	0.0271
		Min	0.0512	0.095	0.0459	0.0339	0.0155	0.0255	0.0231
		Max	0.0993	0.104	0.0560	0.0438	0.0388	0.0425	0.0309
	Cd	Mean	0.0677	0.0705	0.0318	0.0487	0.0198	0.0257	0.0404
		Min	0.0452	0.0494	0.0132	0.0290	0.00	0.0108	0.0266
		Max	0.0990	0.0948	0.0518	0.0694	0.0419	0.0415	0.0572
	Cr	Mean	0.219	0.238	0.230	0.281	0.150	0.296	0.325
		Min	0.195	0.188	0.207	0.250	0.117	0.272	0.319
		Max	0.256	0.293	0.279	0.308	0.171	0.319	0.335
	Cu	Mean	0.255	0.275	0.247	0.201	0.186	0.185	0.233
		Min	0.187	0.266	0.186	0.160	0.140	0.151	0.209
		Max	0.315	0.286	0.302	0.236	0.254	0.218	0.264
	Ni	Mean	0.463	0.497	0.405	0.410	0.293	0.501	0.458
		Min	0.378	0.467	0.368	0.375	0.262	0.477	0.433
		Max	0.519	0.540	0.440	0.445	0.318	0.532	0.471
	Pb	Mean	0.188	0.221	0.134	0.122	0.0783	0.117	0.100
		Min	0.158	0.198	0.128	0.0859	0.0544	0.103	0.0881
		Max	0.224	0.251	0.146	0.161	0.100	0.125	0.115
	Zn	Mean	0.409	0.779	0.288	0.377	0.295	0.916	0.361
		Min	0.291	0.538	0.256	0.276	0.217	0.384	0.311
		Max	0.563	1.18	0.344	0.521	0.352	1.39	0.462

Tabla A4 Continuación. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$, $ERM_{i,j}$ y $TRI_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio, mínima y máxima analizadas en los sedimentos de la laguna Limoncocha (sitios SE1-SE5) y afluentes (SE6-SE7).

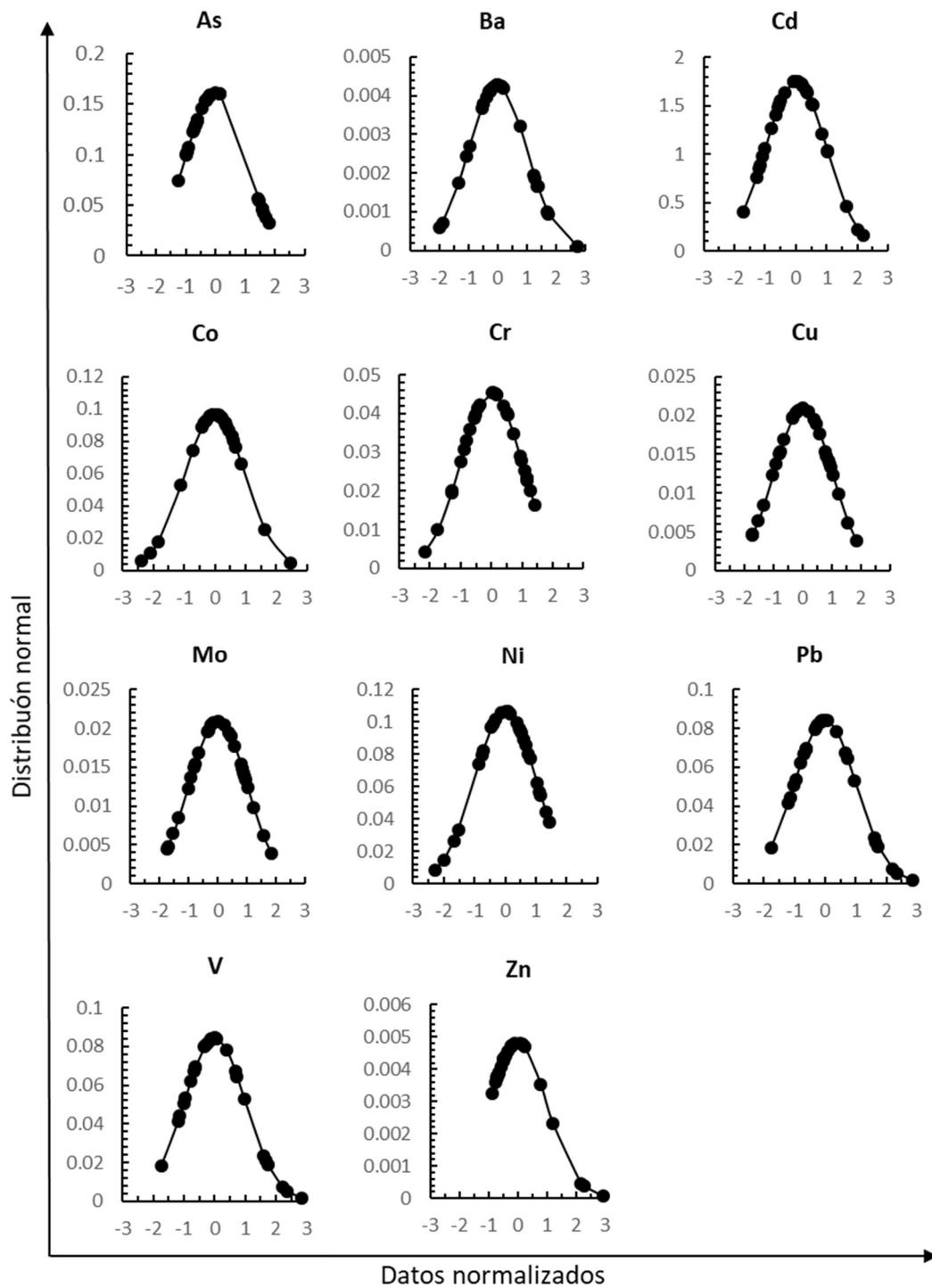
		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	
TRI_{i,j} Values	As	Mean	0.922	1.072	0.551	0.416	0.302	0.358	0.292
		Min	0.552	1.02	0.495	0.366	0.167	0.275	0.249
		Max	1.07	1.12	0.604	0.472	0.419	0.458	0.333
	Cd	Mean	0.733	0.763	0.344	0.527	0.214	0.278	0.438
		Min	0.489	0.536	0.143	0.314	0.00	0.117	0.288
		Max	1.07	1.03	0.561	0.752	0.454	0.450	0.620
	Cr	Mean	0.652	0.707	0.686	0.836	0.447	0.882	0.966
		Min	0.580	0.559	0.616	0.745	0.348	0.810	0.948
		Max	0.763	0.872	0.829	0.917	0.509	0.949	0.997
	Cu	Mean	2.00	2.16	1.94	1.57	1.46	1.45	1.83
		Min	1.47	2.09	1.46	1.26	1.10	1.18	1.64
		Max	2.48	2.24	2.37	1.85	2.00	1.72	2.07
	Ni	Mean	1.02	1.09	0.890	0.901	0.643	1.10	1.01
		Min	0.830	1.03	0.809	0.824	0.576	1.05	0.950
		Max	1.14	1.19	0.965	0.978	0.698	1.17	1.03
	Pb	Mean	0.448	0.526	0.319	0.291	0.186	0.278	0.238
		Min	0.376	0.471	0.305	0.204	0.129	0.244	0.210
		Max	0.533	0.598	0.347	0.383	0.238	0.298	0.273
	Zn	Mean	0.681	1.30	0.479	0.628	0.492	1.53	0.602
		Min	0.485	0.896	0.427	0.460	0.361	0.640	0.519
		Max	0.938	1.97	0.574	0.868	0.586	2.32	0.770

Tabla A5. Valores de los índices integrados: NPI_j , $mNPI_j$, RI_j , mCd_j , MEQ_j , $mPELq_j$, $mERMq_j$, TRI_j en cada sitio de sedimento.

	NPI_j	$mNPI_j$	RI_j	mCd_j	MEQ_j	$mPELq_j$	$mERMq_j$	TRI_j
SE1	1.90	1.88	97.0	1.30	1.28	0.383	0.241	6.45
SE2	2.21	2.20	106	1.52	1.51	0.461	0.311	7.61
SE3	1.22	1.22	56.7	0.993	0.990	0.310	0.198	5.20
SE4	1.15	1.14	65.4	1.04	1.03	0.315	0.211	5.17
SE5	0.757	0.750	35.6	0.684	0.679	0.222	0.150	3.74
SE6	1.91	1.93	48.3	1.21	1.21	0.385	0.296	5.87
SE7	1.23	1.22	56.6	1.04	1.04	0.327	0.221	5.37

Tabla A6. Índices simples ($Cf_{i,j}$ y $EF_{i,j}$), valor de $Er_{i,j}$ para cada elemento estudiado en cada sitio de sedimento a partir de las concentraciones promedio en los suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha.

$Cf_{i,j}$						
	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6
As	2.95	0.945	0.607	0.441	1.18	2.55
Ba	2.23	0.766	0.968	0.935	1.38	1.10
Cd	1.44	0.572	1.65	0.697	0.734	1.36
Co	1.12	0.959	0.871	0.663	1.26	1.04
Cr	1.24	0.963	0.943	0.564	1.25	1.13
Cu	1.20	0.971	0.862	1.20	1.19	0.927
Mo	1.90	1.61	1.02	1.38	1.17	1.52
Ni	1.20	0.955	0.816	0.615	1.18	1.10
Pb	1.75	1.15	0.655	0.612	0.969	1.35
V	1.05	1.02	1.00	0.653	1.17	0.990
Zn	1.42	1.28	0.830	0.951	1.12	1.11
$EF_{i,j}$						
	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6
As	2.87	0.945	0.609	0.447	1.18	2.57
Ba	2.16	0.763	0.972	0.942	1.38	1.10
Cd	1.42	0.564	1.66	0.696	0.777	1.36
Co	1.09	0.956	0.874	0.669	1.26	1.04
Cr	1.22	0.957	0.947	0.569	1.28	1.13
Cu	1.18	0.968	0.865	1.20	1.21	0.926
Mo	1.88	1.59	1.02	1.38	1.19	1.52
Ni	1.16	0.951	0.819	0.619	1.19	1.11
Pb	1.71	1.15	0.657	0.612	0.982	1.34
V	1.02	1.01	1.01	0.660	1.18	0.991
Zn	1.42	1.27	0.833	0.952	1.15	1.11
$Er_{i,j}$						
	SO1	SO2	SO3	SO4	SO5	SO6
As	29.5	9.45	6.07	4.41	11.8	25.5
Ba	43.3	17.2	49.4	20.9	22.0	40.8
Cd	2.48	1.93	1.89	1.13	2.50	2.25
Co	6.02	4.85	4.31	5.98	5.96	4.63
Cr	5.98	4.77	4.08	3.07	5.91	5.51
Cu	8.73	5.76	3.27	3.06	4.84	6.73
Mo	1.42	1.28	0.83	0.95	1.12	1.11
Ni	29.5	9.45	6.07	4.41	11.8	25.5
Pb	43.3	17.2	49.4	20.9	22.0	40.8
V	2.48	1.93	1.89	1.13	2.50	2.25
Zn	6.02	4.85	4.31	5.98	5.96	4.63



Equilibrio
1er premio Fotografía
Amazonía Viva 2020
Autor: Katty Coral



La Reserva Biológica de Limoncocha y su laguna, en la Amazonia Ecuatoriana, es una zona de especial interés ecológico, identitaria de la cultura Kichwa, pero sometida a una creciente presión antropogénica. El establecimiento de una base geoquímica local de metales y As, así como la obtención de valores de indicadores de contaminación y de potencial riesgo ecológico, proporciona la base para un programa de evaluación y seguimiento de la calidad de los sedimentos y suelos en el área de estudio. El conocimiento generado mediante este trabajo supone una referencia para las partes involucradas en la protección de la zona que facilitará la consecución de un uso sostenible a largo plazo de los recursos naturales terrestres y de agua dulce, tal como establece el ODS 15 de Naciones Unidas.

Limoncocha Biological Reserve and its lagoon, in the Ecuadorian Amazon, is an area of special ecological interest, identity of the Kichwa culture, but under an increasing anthropogenic pressure. The establishment of a local geochemical baseline of metals and As as well as the obtaining of pollution indices provides contamination and ecological risk assessment of studied elements. These constitute the basis for an management and monitoring program of sediments and soils quality in the studied area. The knowledge generated through this work represents a reference for the stakeholders involved in the protection of the area enabling the achievement of long-term sustainable use of terrestrial and freshwater natural resources, as established by the United Nations SDG 15.