

Determinación de elementos mayores en sedimentos provenientes de zonas afectadas por actividades petroleras en Ecuador

Cristina Gabriela Pérez Naranjo¹, Laurence Maurice^{2,3*}, Valeria Ochoa-Herrera¹, Fausto López^{2,4},
David A. Egas¹, Christelle Lagane^{2,3}, Philippe Besson²

¹Universidad San Francisco de Quito, Colegio de Ciencias e Ingeniería, Diego de Robles y Vía Interoceánica, 17-1200-841. Quito, Ecuador.

²OMP-GET, Géosciences Environnement Toulouse, Université de Toulouse III-CNRS-IRD 14 av. E. Belin, 31400 Toulouse, France.

³IRD, GET, F-31400 Toulouse.

⁴Université de Toulouse, GET, F-31400 Toulouse.

*Autor principal/Corresponding author, e-mail: laurence.maurice@ird.fr

Editado por/Edited by: Cesar Zambrano, Ph.D.

Recibido/Received: 2015/10/15. Aceptado/Accepted: 2015/11/10.

Publicado en línea/Published on Web: 2015/12/30. Impreso/Printed: 2015/12/30.

Analysis of major cations in bottom sediments from oil impacted Rivers, in the Ecuadorian Amazon

Abstract

Heavy metal pollution is one of the biggest problems of great concern at the global, regional and local levels due to mining and oil activities, because those elements constitute a threat to aquatic biota and human health. The major elements and heavy metals tend to accumulate in sediments, which act as secondary sources of contamination, and this process is closely related to the redox conditions, the particle size distribution of the sediments and the amount of sedimentary organic matter. Therefore, the aim of this work conducted in the frame of the MONOIL Research Program between France and Ecuador, is to determine the concentration of major elements (K, Mg, Na, Fe, Mn and Al) in the fine fraction of sediments, particles $<4 \mu\text{m}$, collected in the basins of the Aguarico, Napo and Esmeraldas Rivers, which are areas affected by the oil industry in Ecuador. Concentrations of major elements in the fine fraction are then compared to concentrations in the bulk, which was determined in the same sampling points in a previous work. Environmental parameters in surface waters such as temperature, dissolved oxygen (DO), pH, conductivity and oxide reduction potential (ORP) were determined *in situ* in each sampling point. The isolation of the fine fraction was carried out based on Stokes' law after a homogenization, quartering and dissolution of the sediment in distilled water. Mineralization in sediments was performed by a triacid attack with HCl, HNO₃ and HF. The major elements were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS). The ranges of major elements in the fine fraction of sediments were: Fe: 18-49, Al: 26-59, K: 3-15, Mg: 3-13, Na: 1-11 and Mn: 0.38-0.89 mg g⁻¹; while concentrations in the bulk sediment concentrations were: Fe: 25-49, Al: 45-82, K: 5-20, Mg: 4-16, Na: 3-24 and Mn: 0.43-1.28 mg g⁻¹. In the sediment samples of the Northern Ecuadorian Amazon rivers, 43 % Na, 93 % Fe, 70 % Mg, 62 % Mn and 94 % K are associated with the fine fraction. The concentrations of Mg, Na and Mn in bottom sediments are influenced by oil activities, while Fe, K and Al concentrations depend on the natural origin of sediments. However, downstream up to the border with Peru, no significant increase in the concentrations of major elements in relation to the control points, upstream of the ZIL, the Local Area of influence of oil activities, was observed.

Keywords. Sediments, grain size, major elements, Amazonia, Ecuador, oil activities.

Resumen

La contaminación por metales pesados debido a la actividad petrolera es uno de los problemas de mayor preocupación a nivel mundial, regional y local, porque constituyen un peligro para la biota acuática y la salud humana. Los elementos mayores y metales pesados tienden a acumularse en los sedimentos, los cuales actúan como recursos secundarios de contaminación. Estos están íntimamente relacionados con las condiciones redox, la distribución del tamaño de las partículas en los sedimentos y la cantidad de materia orgánica sedimentaria. Por tanto, el objetivo de este proyecto realizado dentro del marco del programa de Investigación Franco-Ecuatoriano MONOIL, es determinar la concentración de los elementos mayores (K, Mg, Na, Fe, Mn y Al) en la fracción fina de sedimentos colectados en las cuencas de los ríos Aguarico, Napo y Esmeraldas, que constituyen áreas de influencia de la zona petrolera en el Ecuador, y compararlos con las concentraciones analizadas en el *bulk* de cada muestra en estudios anteriores. Los parámetros ambientales *in situ* que se determinaron en cada punto de muestreo fueron temperatura, oxígeno disuelto, pH, conductividad y potencial de óxido reducción. La separación de la fracción fina, partículas $<4 \mu\text{m}$, de los sedimentos se realizó en base a la ley de Stokes tras un proceso de homogenización, cuarteo y disolución en agua destilada. La mineralización de los sedimentos se realizó por un ataque triácido con HCl, HNO₃ y HF. Los elementos mayores se determinaron por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS). Los rangos de los elementos mayores encontrados en la fracción fina de sedimentos fueron Fe: 18-49, Al: 26-59, K: 3-15, Mg: 3-13, Na: 1-11 y Mn: 0.38-0.89 mg g⁻¹. Mientras que las concentraciones en el *bulk* de los sedimentos fueron Fe: 25-49, Al: 45-82, K: 5-20, Mg: 4-16, Na: 3-24 y Mn: 0.43-1.28 mg g⁻¹. En las muestras analizadas, el 43 % del Na, el 93 % del Fe, el 70 % de Mg, el 62 % de Mn y el 94 % de K están asociados con la fracción fina de los sedimentos. Las concentraciones de Mg, Na y Mn están influenciadas por las actividades petroleras mientras que el contenido de Fe, K y Al está relacionado con el origen natural de los sedimentos. Sin embargo, aguas abajo, hasta la frontera con Perú, no se observa un incremento significativo en las concentraciones de elementos mayores en relación a los puntos de control, aguas arriba de la ZIL, Zona de Influencia Local de las actividades petroleras.

Palabras Clave. Sedimentos, granulometría, elementos mayores, Amazonía, actividades petroleras, Ecuador.

Introducción

En las últimas décadas, la contaminación de cuerpos de agua dulce con metales pesados es un tema de preocupación debido a la amenaza que representan en la vida acuática y en la salud humana [1, 2]. En sistemas hídricos, los sedimentos son grandes reservorios de todos los contaminantes incluyendo los metales pesados [3–5]. Estos elementos contribuyen significativamente a la contaminación del agua, aire y suelo [2, 6] debido a su toxicidad, persistencia, bioacumulación, biomagnificación, ciclos biogeoquímicos y el riesgo ecológico que representan [1, 5, 7–10].

En sistemas acuáticos, los metales pesados no son biodegradables [9] y se pueden acumular en las partículas suspendidas por procesos físicos (sorción, adsorción), químicos (precipitación, coprecipitación y formación de complejos orgánicos) y biológicos (organismos planctónicos). Dichas partículas, posteriormente precipitan y se incorporan en los sedimentos [4, 7, 8, 11]. Más del 90 % de los metales pesados están asociados con el material particulado suspendido [3], por su gran área superficial disponible para procesos de adsorción [12], por su afinidad por los contaminantes orgánicos [13] y por la capacidad de intercambio catiónico que presentan [14].

Los oxihidróxidos de Fe y Mn, la materia orgánica y las arcillas, particularmente abundantes en sedimentos y suelos de la cuenca Amazónica son los principales soportes de contaminantes ya que funcionan como un recubrimiento de las partículas minerales [8, 14–17]. Los metales pesados se transfieren del agua a los sedimentos o viceversa bajo ciertas condiciones físico-químicas y por diferentes procesos como intercambio iónico, sustitución de un metal, adsorción y disolución [18]. Así, cambios en el pH, temperatura y potencial redox pueden ocasionar la liberación de los contaminantes de una fase sólida a una fase líquida, provocando la contaminación de los sistemas acuáticos [4, 8] o el ingreso de los contaminantes a la cadena trófica [2, 13].

Los metales pesados provienen de fuentes naturales y antropogénicas situadas a lo largo de los sistemas acuáticos. Entre las fuentes naturales están la lixiviación de las rocas, la erosión de los suelos y las actividades volcánicas [19]. Por otro lado, las fuentes antrópicas constituyen la descarga de aguas residuales industriales, aguas servidas, combustión de combustibles fósiles, escorrentía proveniente de la agricultura, deposición atmosférica e industria petrolera [3, 8, 20]. Las actividades petroleras generan grandes impactos ambientales en la biodiversidad tanto a nivel local como global en las etapas de exploración, perforación, explotación o producción, transporte, industrialización petrolera y refinación [21].

En los últimos 40 años la actividad extractiva en la Amazonía Ecuatoriana ha sido la mayor fuente de ingresos económicos del país [22]. Las actividades petroleras han provocado la deforestación de aproximadamente 2 millones de hectáreas; el derrame de más de 65 000 ba-

riles de crudo en bosques, ríos y esteros y la contaminación de la matriz ambiental con metales pesados provenientes de aguas de formación [23]. Además, debido a prácticas poco amigables con el medio ambiente se han generado una gran cantidad de pasivos ambientales (piscinas de desechos, derrames de petróleo, fosas) como resultado de fugas desde los pozos, rupturas del oleoducto y combustión de gas [22].

Los contaminantes asociados con las actividades petroleras pueden ser orgánicos como compuestos derivados de hidrocarburos, inorgánicos como las sales de las aguas de formación (Ca^{2+} , Mg^{+} y Na^{+}) y elementos trazas [21]. Los lodos de producción y las aguas de formación contienen altos contenidos de sales y metales pesados como Cd, Pb, Hg, As, Co, Cu, Fe, Se, Mn, Mo, Sb, Ba, Mg, Ag, Tl, Ti, Sn, Zn, Cr y V. Estos pueden originar distintas enfermedades como problemas digestivos, renales, cardíacos, respiratorios, dérmicos y cerebrales. De la misma manera, puede causar problemas reproductivos como mal formaciones, abortos y cáncer.

Algunos metales como el Mn y Cu son micronutrientes esenciales y cumplen una serie de funciones bioquímicas en todos los organismos vivos; sin embargo, si estos elementos exceden ciertos límites de concentración tanto en agua como en sedimentos pueden afectar negativamente al ecosistema y a la salud humana [24, 25]. Así también, elementos como el Cu, Zn, Co y Fe no se consideran peligrosos a menos de que sobrepasen los límites permisibles, pues estos son esenciales para la vida animal. Por el contrario, elementos como el Cd, Cr, As, Hg y Pb son elementos tóxicos para los organismos vivos [5].

La exposición del petróleo no se limita al área cercana de contaminación, pues los componentes más pesados tienden a depositarse en sedimentos por su afinidad con la materia orgánica asociada a las arcillas y de esta forma contaminar las fuentes de agua o ingresar a la cadena trófica aguas abajo [23]. Los metales pesados se encuentran libres, o en formas coloidales, asociados a compuestos orgánicos. Por tanto, es importante analizar los metales pesados en sedimentos, en la biota y en los seres humanos [26]. En los últimos años, el análisis de sedimentos ha constituido una excelente herramienta para estudiar la contaminación por metales pesados en hidrosistemas [27], debido a que los sedimentos permiten evaluar a largo plazo los cambios ocurridos en la cuenca de drenaje [28]. Sin embargo, en Ecuador los estudios realizados sobre el análisis de la calidad de los sedimentos son escasos con unas pocas excepciones como en la región Litoral o Costa, donde se han analizado metales pesados en sedimentos en los ríos de la zona costera como el estero el Salado (Guayas), y el río Cañas (Manta), entre otros [10].

La mayoría de estudios se han realizado en el *bulk* de los sedimentos sin considerar que el factor principal que controla la acumulación de metales pesados es la granulometría [29]. Por lo tanto, en el presente estudio se bus-

ca determinar las concentraciones de elementos mayores en la fracción fina de sedimentos, partículas $<4\mu\text{m}$, en muestras provenientes de la cuenca Amazónica petrolera y de zonas de influencia de la refinera de Esmeraldas y compararlas con las concentraciones totales en el *bulk*. Los objetivos específicos son: i) determinar las concentraciones de elementos mayores (K, Mg, Na, Fe, Mn y Al) en la fracción fina de sedimentos; ii) comparar las concentraciones de elementos mayores en la fracción fina de sedimentos con análisis previos realizados en el *bulk* de los sedimentos, iii) determinar si las concentraciones de elementos mayores se encuentran dentro de los límites máximos permisibles establecidos en la normativa ambiental internacional, ya que el país aún no cuenta con normativa ambiental para sedimentos y iv) determinar si la zona de influencia de actividades petroleras en la Amazonía ecuatoriana tiene un efecto sobre las concentraciones en elementos mayores en los sedimentos.

Este estudio se desarrolla en el marco del Programa franco-ecuatoriano MONOIL "Monitoreo ambiental, Salud, Sociedad y Petróleo en el Ecuador" auspiciado por la Agencia Nacional Francesa de Investigación, ANR-2013-SENV-0002 (2014-2017).

Área de estudio

Geología, Hidrología y Meteorología

La cuenca amazónica es el mayor sistema hidrográfico a nivel mundial, por tanto es la reserva más grande de agua dulce en el planeta [30]. Esta se caracteriza por una gran llanura central rodeada por montañas y se extiende desde los Andes hasta el océano Atlántico [31]. Este sistema drena un área extensa, aproximadamente de 6 112 000 km², con un caudal promedio del Río Amazonas de 200 000 m³s⁻¹ [32]. Esta cuenca es diversa en el clima y en el tipo de rocas y debido a la extensa llanura de inundación recibe a varios tributarios. La cuenca del Amazonas por su extensión geográfica presenta una fuerte variabilidad espacial en las lluvias y en los regímenes climáticos e hidrológicos, dando lugar a severas inundaciones y fuertes sequías que son perjudiciales para las comunidades que habitan cerca de los cuerpos de agua [33].

La cuenca oriental ecuatoriana se ubica entre las latitudes N 0° 20' y S 4° 30' y las longitudes W 78° y W 75°. Esta cuenca ocupa un área de 135 600 km², correspondiente a tan sólo el 2.2 % de la cuenca amazónica total, y está constituida por la vertiente oriental de los Andes y por la planicie amazónica. La cordillera oriental ecuatoriana presenta un fuerte relieve y desciende de 6 000 m hasta 500 m en tan sólo 100 km. En las pendientes se pueden encontrar rocas eruptivas y capas de cenizas volcánicas, mientras que en el piedemonte existen formaciones aluviales cuaternarias, areniscas y calizas de la edad paleozoica o mesozoica. Las precipitaciones se incrementan desde la cordillera hasta la planicie amazónica alcanzando valores promedio de 3 000 mm año⁻¹,

cuyos regímenes son más regulares que en los Andes [34].

En Ecuador las principales cuencas hidrográficas orientales son Napo, Santiago y Pastaza. El río Napo es la cuenca más grande e importante en la región Amazónica, con un caudal promedio de 2 100 m³s⁻¹. Esta cuenca tiene una exportación anual de 63x10⁹m³ de flujo hídrico y 24x10³ toneladas de flujo sólido proveniente de la remoción de sedimentos fluviales finos situados en las llanuras del pie de monte [34]. La cuenca del Napo tiene su origen en las vertientes de los volcanes Cotopaxi y Antisana y en los ríos que nacen en las montañas del Chalupas, Llanganates y en la cordillera de los Guacamayos [35]. Los principales afluentes del río Napo son los ríos Aguarico, Misahuallí, Suno, Payamino, Coca, Jivino, Tiputini y Yasuní. Esta cuenca tiene una superficie de drenaje de 26 900 km², una extensión de aproximadamente 450 km desde su fuente hasta la frontera con Perú y una superficie de 31 410 km²; cubriendo más del 20 % del Oriente ecuatoriano [36]. Este cuerpo de agua se caracteriza por un régimen turbulento y la presencia de altas pendientes y velocidades [36] y de llanuras de inundación.

Los ríos amazónicos de acuerdo a las características físico-químicas se clasifican en tres categorías que son ríos de aguas blancas, aguas negras y aguas claras [37]. Los ríos de aguas blancas son aquellos que transportan grandes cantidades de partículas arcillosas y sedimentos desde los Andes (60-200 mg L⁻¹), tienen pH neutros, altos contenidos de nutrientes y cationes mayores [31, 38-40]. Por otro lado, los ríos de aguas negras contienen gran cantidad de materia orgánica disuelta y particulada (7-10 mg L⁻¹) [38], bajas concentraciones de cationes mayores (<10 mg L⁻¹), no contienen sedimentos suspendidos, son pobres en nutrientes [31, 39] y su pH es ácido (4-5). No obstante, su color se debe a la lixiviación del humus. A diferencia de ello, los ríos de aguas claras drenan los escudos y constituyen aquellos tributarios que tienen aguas transparentes, pH alcalino y drenan por áreas deficientes en nutrientes [31].

Localización de los puntos de muestreo

La zona de estudio comprende tres provincias Orellana, Sucumbíos (Figura 1) y Esmeraldas (Figura 2), donde las actividades petroleras son relevantes; actividades de extracción, producción y transporte en las dos primeras y de refinación en la tercera. Por lo tanto, se consideraron dos subcuencas en la región Amazónica, la cuenca del río Aguarico y la del río Napo, y una subcuenca en la provincia de Esmeraldas como se muestra en las Figuras 1 y 2 respectivamente.

En el marco del programa MONOIL se realizaron dos campañas de muestreo previas. La primera se realizó en julio de 2012 y la segunda en los meses de julio y agosto del 2013. Las dos campañas de monitoreo se centraron en puntos fuertemente contaminados como son los pozos de producción y las piscinas de residuos petroleros

y se recolectaron muestras de aguas, sedimentos, suelo y productos vegetales.

El presente estudio corresponde a la tercera campaña de monitoreo realizada del 8 al 14 de diciembre del año 2014. Durante esta campaña se colectaron muestras de aguas y sedimentos, aguas arribas y aguas abajo de áreas afectadas por actividades petroleras. Seis muestras de sedimentos fueron colectadas en la cuenca del río Aguarico, el cual recibe aguas de los Campos Libertador y Shushufindi, alcanzando hasta Nuevo Rocafuerte y desembocando en el río Napo. Asimismo, ocho muestras de sedimentos se recogieron en la cuenca del río Napo, la cual recoge aguas de los campos Sacha y Auca. Por último, se recolectaron cuatro muestras en la cuenca del río Esmeraldas, dos en el río Teaone, una en un punto de control 38 km aguas arriba de la zona de la refinería y otra aguas abajo proveniente del río Esmeraldas, en el estuario.

Materiales y Métodos

Las muestras de sedimentos se colectaron en los márgenes de los ríos, usando guantes sin polvo y se colocaron en bolsas de polietileno cerradas herméticamente. Dichas muestras fueron congeladas a una temperatura de -18° y posteriormente liofilizadas. En cada punto de muestreo se midieron parámetros físico-químicos del agua como pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto y potencial redox con un multiparámetro YSI 556 MPS. Así mismo en el campo se tomaron las coordenadas geográficas de cada punto de muestreo con un GPS utilizando el sistema Universal Transverse de Mercator (UTM-WGS 84).

La extracción de la fracción fina y la digestión de las muestras se realizaron en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad San Francisco de Quito (LIA-USFQ). Mientras que el análisis de elementos mayores en la fracción fina de los sedimentos se realizó por Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (AAS) en el Laboratorio de Química Analítica de la USFQ. Por su parte, el análisis de elementos mayores en el *bulk* de los sedimentos se realizó en el laboratorio de "Géosciences Environnement Toulouse" (GET) por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y por Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

La limpieza del material de vidrio y de plástico se realizó con ácido clorhídrico (HCl) al 10 % por una semana a temperatura ambiente. Mientras que los envases de teflón se limpiaron con agua regia (mezcla de HNO_3 68 % y HCl 37 % en una proporción de 1:2) sobre una placa caliente a una temperatura de 120°C . Dichos recipientes se emplearon para la mineralización de las muestras con el propósito de evitar la contaminación de las mismas.

La extracción de la fracción fina se realizó en función del protocolo desarrollado por Laurence Maurice y Damien Guillaume (Investigadores del GET-Toulouse). Es-

Constituyente	LKSD-3 (%)	Constituyente	LKSD-3 [mg g^{-1}]
Al_2O_3	12.50	Al	66.15
Fe_2O_3	5.70	Fe	39.87
MgO	2.00	Mg	12.06
Na_2O	2.30	Na	17.06
K_2O	2.30	K	18.26
MnO	0.20	Mn	1.55

Tabla 1: Concentraciones certificadas de elementos mayores expresados en porcentaje de óxidos y en [mg g^{-1}] en el CRM (Certified Reference Material).

ta separación granulométrica consiste en la sedimentación en medio líquido (agua destilada) en base a la ley de Stokes (Ec. 1).

$$v = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\mu} \quad (1)$$

Donde:

v : Velocidad (ms^{-1}).

r : Radio de la esfera (m).

g : Gravedad (ms^{-2}).

$\Delta(\rho)$: Diferencia entre la densidad de la esfera y la densidad del líquido (kg m^{-3}).

μ : Viscosidad del fluido (Pa s).

Para esto se dejó sedimentar una masa conocida de sedimentos (20 g) en un volumen específico de agua destilada (500 mL). Posteriormente, dicha solución fue homogenizada en el ultrasonido y en base a la ley de Stokes se determinó el volumen de la muestra de agua con sólidos en suspensión que se requería tomar para asegurar el aislamiento de partículas inferiores a $4 \mu\text{m}$. Previo al proceso de sedimentación los sedimentos liofilizados se sometieron a un proceso de homogenización, cuarteo y trituración. Las muestras de la fracción fina recuperada se colocaron sobre cajas Petri y para el proceso de secado se sometió a luz infrarroja por un período de 48 horas hasta que la masa de las muestras se estabilizó.

Para la mineralización, aproximadamente 100 mg de las muestras de sedimentos trituradas y homogenizadas se mineralizaron por un ataque triácido: ácido nítrico (HNO_3 68 %), ácido fluorhídrico (HF 40 %) y ácido clorhídrico (HCl 37 %) en una proporción de 1:3/2:9/2 respectivamente, sometidas a una temperatura de 120°C en una placa caliente bajo campana de extracción. Así también se emplearon ultrasonidos para asegurar la desagregación de las partículas. El ácido nítrico tiene un fuerte poder oxidante, se emplea para mineralizar la materia orgánica y no interfiere en el análisis de los elementos mayores. Es importante asegurarse que el HF se haya eliminado completamente, caso contrario este puede formar complejos muy estables con los iones interfiriendo en los ensayos. La mineralización se realizó varias veces dependiendo del tipo de sedimento hasta que no exista material refractario. Una vez digeridas las

Parámetros	Elementos							*N
	K	Mg	Fe	Na	Mn	Al		
Precisión	Min. (%)	0.016	0.010	0.030	0.954	0.206	0.020	3
	Máx. (%)	0.575	0.034	0.219	1.440	1.425	0.205	
	Prom. (%)	0.219	0.020	0.103	1.131	0.673	0.093	
	σ	0.003	0.0001	0.001	0.003	0.007	0.001	
Reproducibilidad	Min. (%)	23.124	14.855	-9.935	1.215	21.928	3.483	
	Máx. (%)	41.352	38.430	7.635	9.030	30.458	21.182	
	Prom. (%)	34.397	23.195	-0.497	5.516	26.511	14.113	
	σ	0.099	0.132	0.089	0.040	0.043	0.094	
Límite de detección (mg/L)	0.007	0.047	0.003	0.008	0.003	0.196		
Límite de cuantificación (mg/L)	0.025	0.158	0.009	0.026	0.010	0.653		

*N es el número de blancos y CRMs utilizados

Tabla 2: Precisión, reproducibilidad (% mínimos, máximos, promedio y desviación estándar), límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de las mediciones por Espectrometría de Absorción Atómica (USFQ, Ecuador).

Parámetros	Elementos							*N
	K	Mg	Fe	Na	Mn	Al		
Precisión	Prom. (%)	4.703	1.283	2.646	1.129	2.103	2.521	5
	σ	0.039	0.036	1.029	0.060	2.919	1.542	
Reproducibilidad	Prom. (%)	-0.312	9.175	-2.485	-1.825	-3.583	-7.578	
Límite de detección (mg/L)	0.021	0.004	0.002	0.091	0.053	0.006		
Límite de cuantificación (mg/L)	0.070	0.015	0.008	0.305	0.176	0.020		

*N es el número de blancos y CRMs utilizados

Tabla 3: Precisión, reproducibilidad, límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de las mediciones por ICP-OES e ICP-MS (GET, Toulouse, Francia).

muestras, el residuo se recuperó en una matriz de ácido nítrico al 2 % v/v y se realizaron dos diluciones a partir de las soluciones patrones.

La digestión se realizó en sets de nueve muestras incluyendo 1 blanco, con el propósito de descartar o verificar cualquier tipo de contaminación puntual del entorno o de los reactivos y 2 CRMs (Certified Reference Material) con el fin de calcular la precisión y la reproducibilidad de las mediciones (Tabla 2). El CRM empleado fue el LKSD-3, correspondiente a sedimentos de lagos Canadienses, debido a la similitud de su matriz con las muestras de sedimentos analizados en este estudio. Las concentraciones certificadas de los elementos mayores en el CRM utilizado se presentan en la Tabla 1.

Las fórmulas empleadas para determinar el límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), precisión, reproducibilidad y recuperación se presentan a continuación:

$$\text{Límite de detección} = 3 \times \sigma \text{ blancos} \quad (2)$$

$$\text{Límite de cuantificación} = 10 \times \sigma \text{ blancos} \quad (3)$$

$$\text{Precisión (\%)} = \frac{\sigma \text{ CRMs}}{\text{Promedio de la concentración CRMs}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Reproducibilidad} = \frac{\text{Concentración media de CRM}}{\text{Concentración certificada CRM}} - 1 \quad (5)$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{Concentración obtenida de análisis}}{\text{Concentración certificada}} \times 100 \quad (6)$$

En las Tablas 2 y 3 se presentan los límites de detección (LD), límites de cuantificación (LC), precisión y reproducibilidad para los seis elementos mayores analizados (K, Mg, Na, Fe, Mn y Al) por Espectrometría de Absorción Atómica en la USFQ (Ecuador) y por ICP-OES (K, Mg, Na) e ICP-MS (Al, Fe, Mn) en GET (Toulouse, Francia), respectivamente.

Finalmente, los elementos mayores como Na, K, Mg, Fe, Mn y Al se determinaron por espectrometría de absorción atómica. El Espectrómetro de Absorción Atómica que se empleó para la determinación de los elementos mayores es un BUCK SCIENTIFIC 205 AAS.

Elemento	Rango dinámico [mg L ⁻¹]
K	0.03-3
Mg	0.005-1.5
Na	0.005-1
Fe	0.05-5
Mn	0.03-2.5
Al	2.00-50

Tabla 4: Rango dinámico utilizado para los análisis de elementos mayores por Espectrometría de Absorción Atómica.

Todos los elementos a excepción del Al se determinaron utilizando una llama aire/acetileno. Mientras que para la determinación del Aluminio se utilizó una llama óxido nitroso/acetileno. Las soluciones madre multi-elementales se prepararon a partir de soluciones madre mono-elementales de 1000 mg L⁻¹, en función del rango dinámico del Espectrómetro de Absorción Atómica (Tabla 4); para el potasio (0.5-3.0 mg L⁻¹), magnesio (0.5-1.5 mg L⁻¹), manganeso (0.5-2.5 mg L⁻¹), hierro (0.5-5.0 mg L⁻¹), aluminio (2.0-15.0 mg L⁻¹) y sodio (0.5-1.0 mg L⁻¹). El blanco correspondía a una solución de ácido nítrico al 2 %.

Resultados y Discusión

En este trabajo de investigación se analizaron 14 muestras de sedimentos colectadas aguas arriba y aguas abajo de la Zona de Influencia Local (ZIL) de las actividades petroleras en las cuencas de los ríos Napo y Aguarico, en diciembre de 2014, en el marco del Programa MONOIL. La ZIL es el área de impacto socio-ambiental afectada por la actividad petrolera asignada por el PRAS desde 2008, en base a la localización de los pasivos sociales y ambientales en la Amazonía Ecuatoriana. Así

Referencia	% Fracción fina (Ley de Stokes)	% Fracción fina (Laser)
M14-01	5.48	7.50
M14-02	7.52	10.75
M14-03	25.25	11.63
M14-06	42.96	17.93
M14-07	28.45	12.36
M14-08	40.75	25.31
M14-09	17.43	8.74
M14-10	13.33	15.63
M14-13	10.31	10.77
M14-17	13.93	9.44
M14-18	26.54	13.45
M14-19	19.78	19.10
M14-20	20.59	15.11
M14-24	27.31	10.97
M14-25	2.04	13.12
M14-26	33.58	17.10
M14-27	13.21	9.42
M14-28	19.15	10.50

Tabla 5: Fracción fina recuperada en los sedimentos muestreados en la región Amazónica y en la cuenca de Esmeraldas del 8 al 14 de diciembre del 2014 (Programa MONOIL).

también, se estudiaron cuatro muestras de sedimentos tomadas aguas arriba y aguas abajo de los puntos de descarga de la Refinería de Esmeraldas (Figura 1 y Figura 2). Estas muestras fueron congeladas en el campo y luego liofilizadas para preservar sus características químicas [41].

Durante este estudio, se extrajo la fracción fina de los sedimentos correspondiente a las partículas de arcilla o partículas inferiores a 4 μm, según la caracterización realizada por Henderson [42]. En la actualidad, no existen métodos estandarizados para la extracción de la fracción fina, por tanto se empleó una metodología desarrollada por L. Maurice y colaboradores, con el propósito de obtener resultados fiables. Los análisis de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, en la USFQ) presentan una buena precisión, no obstante no muestran buena reproducibilidad porque esta supera el 10 % para todos los elementos a excepción del Na y Fe (Tabla 2). Esto se debe a que los porcentajes de recuperación de los elementos analizados oscilan entre el 71 % y 123 %, por tanto las concentraciones de elementos mayores medidas fueron ajustadas en función del CRM. Por el contrario, los análisis realizados por ICP-OES e ICP-MS en Francia (laboratorio GET) muestran una buena reproducibilidad porque esta es inferior al 10 %, con porcentajes de recuperación que oscilan entre el 92 % y 109 % (Tabla 3).

Caracterización físico-química del agua

Los parámetros *in situ* que se midieron en los cuerpos de agua fueron pH, conductividad, temperatura, oxígeno disuelto y potencial de óxido reducción (Tabla 1). En las cuencas de los ríos Aguarico y Napo, las temperaturas varían entre 20 y 27°C. Estos se encuentran dentro del rango típico de temperatura para la región Amazónica, el mismo que oscila entre 16 y 28°C [43]. Sin embargo, en la cuenca del río Esmeraldas los ríos alcanzan temperaturas hasta 30°C debido a su poca profundidad en algunos sitios.

El pH de los ríos de las cuencas del Napo y Aguarico oscila entre 3.7 y 6.8 presentando valores de pH ácidos o neutros. Este parámetro se encuentra fuera del rango permisible por la Legislación Ecuatoriana, el cual varía entre 5 y 9 [44]. Valores bajos de pH permiten la movilización y la disponibilidad de compuestos tóxicos para plantas y organismos acuáticos [45]. Una disminución del pH provoca una disolución de carbonatos e hidróxidos minerales y un incremento de la desorción de cationes (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn). La acidez de los ríos se debe principalmente a la deposición atmosférica, o a las descargas de aguas residuales [45]. Sin embargo, hay que considerar que algunos ríos amazónicos, denominados “aguas negras”, como el Río Tiputini son naturalmente ácidos, debido a la solubilización de ácidos húmicos y fúlvicos provenientes de la erosión de los suelos forestales. Por tanto, un pH bajo no necesariamente significa contaminación antropogénica. Por otro lado, en la cuenca del río Esmeraldas el pH está entre

Código	Estación	Río	Temperatura (°C)	Conductividad ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH	O ₂ disuelto (mg L ⁻¹ , % sat)	ORP (mV)
M14-01	Puerto Napo	Napo	20.17	147.00	6.70	-	44.70
M14-02	Coca	Napo	24.83	129.00	6.40	-	23.80
M14-03	Dayuma	Rumiyacu	25.32	107.00	4.99	6.53/79.10	94.70
M14-06	Estación USFQ	Tiputini	25.20	37.00	4.30	6.30/76.70	116.50
M14-07	Guiyero	Tiputini	25.63	41.00	4.30	5.67/70.00	89.00
M14-08	Nuevo Rocafuerte	Tiputini	25.84	23.00	4.44	5.39/65.00	115.70
M14-09	Nuevo Rocafuerte	Napo	27.34	76.00	6.41	6.38/81.00	77.70
M14-10	Nuevo Rocafuerte	Aguarico	26.74	63.00	6.05	6.08/76.00	91.00
M14-13	Coca	Coca	22.10	140.00	6.66	7.92/91.00	80.00
M14-17	Y de Herbert	Aguarico	24.68	87.00	5.95	7.10/86.50	115.00
M14-18	Dureno	Dureno	25.08	80.00	3.73	6.01/73.00	134.00
M14-19	Shushufindi	Shushufindi	25.43	53.00	5.20	4.81/58.70	112.70
M14-20	La Victoria	La Victoria	25.06	88.00	5.40	5.45/66.00	80.00
M14-24	Lumbaqui	Aguarico	21.05	115.00	6.86	8.00/91.00	63.70
M14-25	REE Esmeraldas	Canal 2 REE	30.16	1446.00	7.41	8.28/110.60	19.50
M14-26	REE Esmeraldas	Teaone	29.95	1495.00	7.26	6.70/82.00	18.90
M14-27	Carlos Concha Torres	Teaone	26.88	428.00	8.01	8.91/111.60	58.30
M14-28	Estuario	Esmeraldas	26.85	2710.00	7.40	6.70/85.00	45.60

Tabla 6: Parámetros *in-situ* medidos en los ríos muestreados en la región Amazónica y en la cuenca de Esmeraldas del 8 al 14 de diciembre del 2014 (Programa MONOIL).

Código	C-org (%)	C-inorg (%)	N-org (%)	C	N
M14-01	0.19	0.16	0.02	0.35	0.03
M14-02	1.25	0.16	0.10	1.41	0.12
M14-03	0.39	0.04	0.04	0.43	0.06
M14-06	1.83	0.16	0.15	1.99	0.17
M14-07	1.74	0.16	0.11	1.90	0.13
M14-08	1.56	0.13	0.14	1.69	0.17
M14-09	0.87	0.09	0.06	0.96	0.08
M14-10	1.56	0.19	0.12	1.76	0.14
M14-13	0.69	0.09	0.05	0.79	0.06
M14-17	0.55	0.10	0.04	0.65	0.05
M14-18	3.54	0.39	0.27	3.93	0.31
M14-19	3.08	0.22	0.24	3.30	0.26
M14-20	1.95	0.20	0.15	2.15	0.18
M14-24	0.85	0.20	0.06	1.06	0.08
M14-25	9.18	1.01	0.88	10.18	1.07
M14-26	0.85	0.00	0.08	0.85	0.10
M14-27	1.64	0.00	0.20	1.37	0.18
M14-28	1.12	0.00	0.10	0.84	0.08

Tabla 7: Porcentajes de carbono y nitrógeno orgánico en el *bulk* de los sedimentos.

7 y 8 cumpliendo con la normativa ecuatoriana. Estos valores altos de pH se deben a la presencia de elevadas concentraciones de Mg y Na.

En la cuenca del río Napo, la conductividad oscila entre 23 (M14-08) y $147\mu S\ cm^{-1}$ (M14-01); en la cuenca del río Aguarico la conductividad registra valores entre 53 (M14-19) y $115\mu S\ cm^{-1}$ (M14-24) y en la cuenca del río Esmeraldas la conductividad fluctúa entre 428 (M14-27), Río Teaone aguas arriba) y $2\ 710\mu S\ cm^{-1}$ (M14-28) en el estuario. En el río Teaone, la conductividad se incrementa de 428 hasta $1\ 496\mu S\ cm^{-1}$ (M14-26), algunos metros aguas abajo de la refinería, debido a la descarga de efluentes enriquecidos en sales. En el Río Esmeraldas, valores elevados de conductividad se debe

Código	K (mg g ⁻¹)	Mg (mg g ⁻¹)	Na (mg g ⁻¹)
M14-01	20.39±0.67	10.81±0.57	18.84±0.37
M14-02	16.81±0.09	10.12±0.09	14.31±0.06
M14-03	5.48±0.05	4.36±0.03	3.82±0.05
M14-06	7.44±0.07	5.29±0.02	4.18±0.02
M14-07	6.56±0.08	4.97±0.05	4.10±0.05
M14-08	8.43±0.04	6.19±0.09	4.01±0.03
M14-09	15.47±0.28	13.59±0.15	19.87±0.06
M14-10	15.39±0.54	14.85±0.67	18.03±0.6
M14-13	14.96±0.02	15.88±0.06	22.39±0.00
M14-17	13.96±0.07	14.51±0.18	21.78±0.17
M14-18	8.09±0.28	8.86±0.29	13.21±0.47
M14-19	5.87±0.18	4.50±0.14	6.50±0.23
M14-20	5.76±0.14	6.35±0.13	9.67±0.20
M14-24	13.33±1.02	13.79±1.30	16.85±1.24
M14-25	5.19±0.09	14.49±0.23	9.44±0.14
M14-26	6.99±0.03	12.31±0.13	21.14±0.44
M14-27	6.10±0.13	13.24±0.05	21.36±0.02
M14-28	7.69±0.08	16.86±0.07	24.12±0.26

Tabla 8: Concentración promedio de elementos mayores en el Bulk de los sedimentos determinados por ICP-OES (GET, Toulouse).

a la presencia de altas concentraciones de sales, Na y Mg, debido a la entrada de aguas marinas en el estuario. Por otro lado, las conductividades encontradas en los ríos de la Amazonía están afectadas principalmente por la geología del área a través de la cual fluye el agua. Así, el granito está compuesto por materiales inertes que no se ionizan por ende se presentan bajas conductividades. Por el contrario, cuando el agua fluye por suelos arcillosos las conductividades son mayores debido a la presencia de materiales ionizables [45]. La EPA sugiere un rango de conductividad entre $150-500\mu S\ cm^{-1}$. Por tanto, los valores de conductividad en todos los sitios muestreados son superiores o inferiores a lo sugerido.

Código	Al (mg g ⁻¹)	Fe (mg g ⁻¹)	Mn (μg g ⁻¹)
M14-01	73.55±4.51	37.46±1.31	855.76±1.71
M14-02	71.98±0.74	39.08±0.43	880.68±1.25
M14-03	45.97±0.75	25.47±0.39	431.90±1.65
M14-06	62.89±0.44	31.70±0.16	595.97±0.88
M14-07	55.34±0.13	28.74±0.46	498.51±1.94
M14-08	72.07±0.88	35.54±0.56	719.54±1.72
M14-09	72.91±0.09	38.61±0.23	785.18±0.53
M14-10	73.07±0.69	39.51±0.48	862.21±0.83
M14-13	78.73±0.96	48.06±0.46	915.19±1.69
M14-17	74.44±1.77	41.96±0.59	720.14±1.90
M14-18	76.80±1.52	40.77±0.77	1275.54±2.51
M14-19	80.83±3.48	45.76±1.73	920.66±1.97
M14-20	81.87±1.71	49.58±1.23	754.63±1.97
M14-24	70.25±0.11	39.17±0.34	698.76±0.74
M14-25	72.24±0.84	32.28±0.23	745.20±0.52
M14-26	79.48±1.06	35.80±0.29	472.05±0.64
M14-27	75.09±0.74	48.53±0.46	538.71±0.99
M14-28	82.27±1.35	45.90±0.86	672.57±1.68

Tabla 9: Concentraciones de elementos mayores en el bulk de los sedimentos determinados por ICP-MS (GET, Toulouse).

El oxígeno disuelto (OD) oscila entre 4.8 y 8.9 mg L⁻¹, no obstante en la Legislación Ecuatoriana se establece que el OD no puede ser inferior a 6 mg L⁻¹ ni al 80 % de saturación [44]. Por tanto, únicamente para la cuenca del río Esmeraldas se cumple con la legislación ecuatoriana. El OD varía con la temperatura, a mayores temperaturas menores concentraciones de oxígeno disuelto. Sin embargo, las elevadas concentraciones de oxígeno disuelto, en el punto M14-25, a pesar de las altas temperaturas se debe a procesos de oxigenación artificial en la refinería de Esmeraldas previo a la descarga del agua industrial a cuerpos de agua, alcanzando hasta un 110 % de saturación. El OD es un excelente indicador de la cantidad de bacterias y animales acuáticos presentes en el área. El potencial de óxido reducción es inferior a 600 mV en todos los puntos de muestreo, por tanto se pueden considerar como ambientes pobres en oxígeno.

Caracterización química y granulométrica de los sedimentos

Extracción de la fracción fina

El análisis de la granulometría es indispensable en el estudio de los sedimentos porque la capacidad de adsorción de elementos metálicos depende principalmente del tamaño de las partículas. Así sedimentos ricos en arcillas y materia orgánica tienden a adsorber nutrientes o cationes en su superficie [14].

La fracción fina extraída según la Ley de Stokes oscila entre el 5 y 42 %, esto concuerda con lo encontrado en otros estudios en ambientes similares donde los porcentajes de arcilla recuperados varían entre el 23 y 52 % [46]. En el proceso de extracción de la fracción fina surgieron anomalías como la formación de agregados arcillosos debido a las cargas eléctricas existentes. Estos agregados son resistentes a la dispersión porque gran parte de las sustancias húmicas se encuentran adheridas a la parte mineral de los sedimentos formando complejos órgano-minerales con las arcillas [9]. Otro factor que

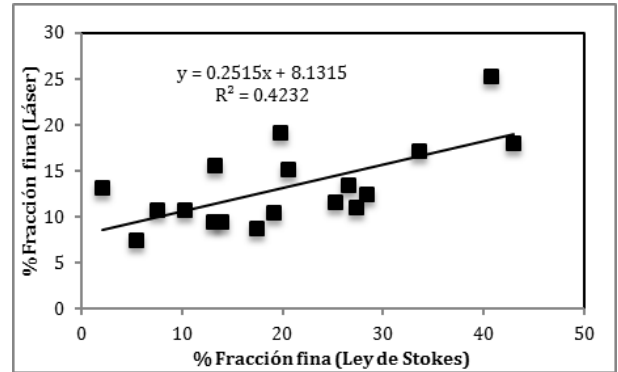


Gráfico 1: Comparación entre la fracción fina (partículas <4μm) extraída por la ley de Stokes y la determinada por Granulometría Láser.

afecta el proceso de sedimentabilidad es la salinidad, porque esta incita a la formación de flóculos de partículas finas acelerando el proceso de sedimentación [47]. Este fenómeno se evidenció en las muestras provenientes de la Refinería de Esmeraldas. Por tanto, se requiere utilizar pre-tratamientos y agentes dispersantes, como el H₂O₂ o metafosfato de sodio, con el propósito de eliminar la materia orgánica, las sales solubles y los agregados y de esta forma dispersar las partículas de arcilla. Cabe indicar que en este estudio se empleó una desagregación de las partículas vía ultra-sonidos sin ningún tipo de dispersante debido a que estos pueden interferir en la determinación de los elementos mayores, lo cual imposibilitó la completa dispersión del sedimento.

Análisis realizados por Richter y Svartz sugieren que es importante la destrucción de la materia orgánica cuando el contenido de carbono orgánico es superior al 0.3 % [48]. Pues, estudios previos demostraron que se obtiene una suficiente dispersión con el ultrasonido tras la eliminación de la materia orgánica [49]. Es por ello que el método en función de la ley de Stokes funciona únicamente para la muestra M14-01 cuyo contenido de carbono orgánico es del 0.19 % (Tabla 5). De manera general, la fracción fina extraída en base a la ley de Stokes excede en un 42 % a la fracción fina determinada por Granulometría Láser (Gráfico 1). Por tanto, la fracción fina extraída corresponde principalmente a partículas de arcilla.

Para el análisis de la granulometría con el granulómetro láser se emplea hexametafosfato de sodio como agente dispersante para obtener una pasta homogénea. Sin embargo, este análisis únicamente permite conocer la distribución de los tamaños de partículas presentes en los sedimentos, más no permite extraer la fracción fina para análisis químicos posteriores. Por tanto, la metodología en base a ley de Stokes es una buena aproximación para el análisis de partículas inferiores a 4 μm. Este método desarrollado para la extracción de la fracción fina permite determinar el porcentaje en masa de cada tamaño de partícula que está en la suspensión sedimento-agua. Una de las suposiciones es que todas las partículas son esféricas con una densidad uniforme, las cuales sedimentan libremente en un fluido no turbulento a temperatura constante. No obstante, para lograr una buena efi-

Código	K (mg g ⁻¹)	Mg (mg g ⁻¹)	Na (mg g ⁻¹)	Al (mg g ⁻¹)	Fe (mg g ⁻¹)	Mn (mg g ⁻¹)
M14-01	15.566	7.932	8.994	26.556	24.608	0.721
M14-02	12.540	7.761	4.922	40.884	32.294	0.893
M14-03	3.001	3.314	2.091	45.710	25.390	0.418
M14-06	4.036	4.045	2.899	56.340	31.520	0.534
M14-07	5.505	3.720	2.111	37.630	28.580	0.387
M14-08	5.155	3.875	1.689	34.406	35.460	0.464
M14-09	12.733	10.478	8.905	58.251	30.755	0.582
M14-10	12.891	8.953	7.217	46.185	23.485	0.744
M14-13	14.851	9.885	8.728	41.916	33.155	0.739
M14-17	12.659	13.730	9.222	59.408	31.347	0.587
M14-18	5.302	6.272	5.608	47.817	40.380	0.770
M14-19	3.125	5.322	2.189	42.264	41.920	0.748
M14-20	3.455	4.163	3.759	44.806	49.260	0.677
M14-24	9.584	8.593	9.970	47.074	25.171	0.593
M14-25	3.225	11.823	7.054	36,501	18.879	0.625
M14-26	5.180	11.295	11.806	35,197	21.097	0.378
M14-27	4.404	7.576	10.260	31,198	47.990	0.418
M14-28	5.913	13.016	10.464	34,171	45.600	0.631

Tabla 10: Geoquímica de los elementos mayores en la fracción fina de los sedimentos (partículas <4 μ m) determinados por AAS (USFQ, Ecuador).

ciencia del proceso la muestra de sedimento debe estar completamente dispersa en agua.

El tamaño del grano determinado por el granulómetro láser indica que la mayoría de los sedimentos analizados se encuentran dominados por partículas entre 4 y 63 μ m (promedio 54.4 %), a excepción de las muestras M14-03 y M14-17 provenientes de las cuencas de los ríos Aguarico y Napo donde predominan las partículas gruesas, mayores a 63 μ m las cuales están dominadas por cuarzos [50]. Los sedimentos analizados tienen una alta cantidad de arcilla (promedio -13.2 %) y el 32.3 % corresponden a partículas superiores a 63 μ m (Gráfico 2). La variación de la granulometría de un sitio a otro indica las diferentes fuentes de las muestras de los sedimentos [51].

Carbono y Nitrógeno orgánico de los sedimentos

Las concentraciones de C-inorgánico fueron inferiores al 10 % en la mayoría de las muestras (Tabla 7). Sin embargo, en las muestras M14-24 y M14-01 dichas concentraciones fueron del 19 y 44 %, respectivamente. Mientras que para las muestras M14-10, M14-13 y M14-17 las concentraciones oscilaron entre 11 y 15 %. Las concentraciones de N-orgánico varían entre 0.02 % y 0.88 %. En la cuenca del río Napo y del río Aguarico se encontraron áreas con concentraciones medias de componentes orgánicos (C-orgánico >1.25 % y N-orgánico >0.10 %) y zonas de bajas concentraciones de materiales orgánicos (C-orgánico <0.87 % y N-orgánico <0.10 %). Por su parte, en la cuenca del río Esmeraldas se encontraron regiones con altas concentraciones de elementos orgánicos (C-orgánico >9 % y N-orgánico >0.8 %). Así como también zonas con concentraciones medias (C-orgánico >1.12 % y N-orgánico >0.10 %) y bajas de material orgánico (C-orgánico <0.85 % y N-orgánico <0.10 %).

De manera general, las muestras con altos contenidos

de arcilla (>10 %) presentan las concentraciones más altas de componentes orgánicos (Gráfico 3 y Gráfico 4). La relación del C-orgánico con la granulometría fina o limo (<4 μ m) no es significativa con un coeficiente de correlación de 0.17 (Gráfico 3). Mientras que el r^2 entre N-orgánico y la fracción fina es de 0.38.

Potasio y Sodio en sedimentos

El tamaño del grano influye en la cantidad de materiales orgánicos presentes, lo cual concuerda con estudios similares donde se encontraron que las concentraciones más altas de materia orgánica están asociadas con las partículas más finas tales como arcilla y limo [52]. Por tanto, conforme disminuye el tamaño del grano hay una mayor acumulación de material orgánico debido a su gran área superficial, gran capacidad adsorbente y gran capacidad de intercambio catiónico, funcionando como un atrapador de cationes metálicos [53]. Esto se debe a que las partículas limo-arcillosas tienden a cubrirse rápidamente con una capa de materia orgánica por las cargas negativas que tienen asociadas con sus estructuras [54]. Sin embargo, algunas muestras se comportan de forma contraria porque a pesar de tener altas concentraciones de arcilla presentan bajas concentraciones de elementos orgánicos. Esto puede estar dado por un efecto de dilución provocado por el ingreso abundante de material inorgánico (cuarzo), la baja cantidad de material orgánico que ingresa a estos cuerpos de agua o la menor producción primaria por la presencia de gran cantidad de material fino en suspensión [54].

La relación C:N de los sedimentos superficiales analizados se encontraron en un rango entre 7.6 (M14-27) y 13.6 (M14-24) (Tabla 7). Altos niveles de C:N se atribuyen a la gran influencia de los aportes fluviales de ríos locales, los cuales incrementan el aporte del sedimento

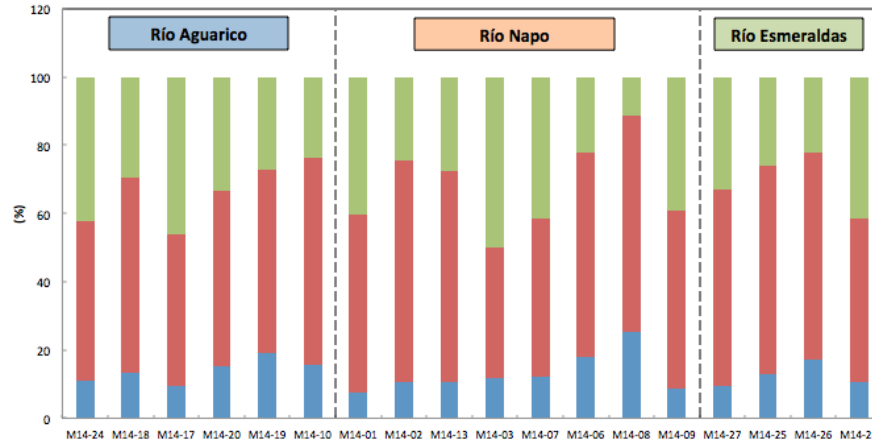


Gráfico 2: Distribución de la granulometría (por Láser) de las muestras para las fracciones superiores a 63µm (■), entre 4 y 63µm (■), e inferiores a 4µm (■).

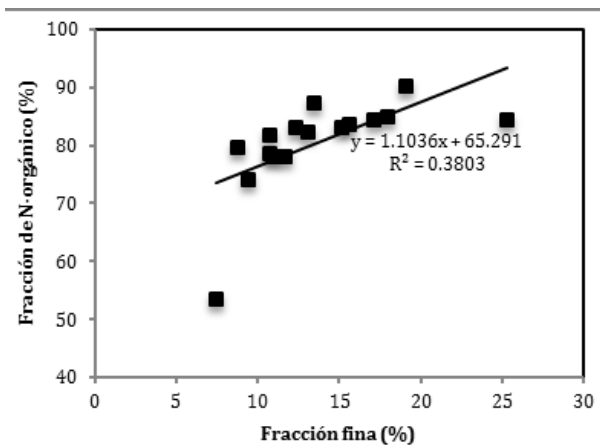


Gráfico 3: Relación de la fracción fina (<4µm) con la fracción de N-orgánico.

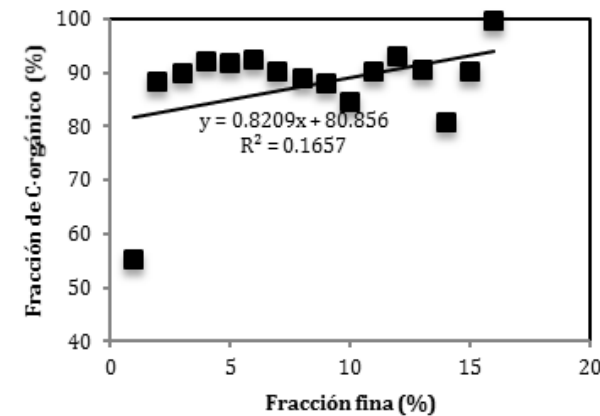


Gráfico 4: Relación de la fracción fina (<4µm) con la fracción de C-orgánico.

terígeno, la descomposición del detrito orgánico en la columna de agua o la degradación de compuestos nitrogenados. Por el contrario relaciones C:N bajas indican que existe una menor producción planctónica primaria [54].

Elementos mayores en los sedimentos

Las concentraciones de los elementos mayores decrecen en el orden Al >Fe >Na >K >Mg >Mn. Las mayores concentraciones de Mn, Al y Fe se encontraron en

la cuenca del río Aguarico. Mientras que en la cuenca del río Esmeraldas se encontraron altas concentraciones de Mg y Na. Por último, elevadas concentraciones de K se localizaron en la cuenca del río Napo. El Mg, K y Na se encuentran disponibles como cationes de intercambio, estos son adsorbidos en las cargas negativas de las partículas arcillosas y en la materia orgánica y se encuentran parcialmente disponibles en el medio. El Mg, Al y Fe están asociados con la estructura octahedral de las arcillas y por su baja movilidad geoquímica estos se encuentran en los sedimentos [31].

Los análisis realizados en el *bulk* muestran que en todas las muestras las concentraciones en la fracción fina son inferiores o iguales que las del *bulk* de los sedimentos. Así el 43 % del Na, el 93 % del Fe, el 70 % de Mg, el 62 % Mn y el 94 % de K están asociados con la fracción fina de los sedimentos (Gráfico 10 y Gráfico 11). Dichos porcentajes se obtuvieron a partir de los coeficientes de correlación determinados entre las concentraciones de los elementos mayores encontradas en el *bulk* en relación a las determinadas en la fracción fina.

Se puede observar que en las cabeceras de los ríos Napo, Aguarico y Teaone, las concentraciones en elementos mayores en los sedimentos son en su mayoría elevadas, en comparación a los puntos más abajo, en la llanura. Esto se debe principalmente a la erosión de las rocas que forman parte de los Andes, el piedemonte andino. Esta Sierra es bastante joven y es sometida a una intensa erosión debido a la climatología tropical local. Además, la acidez del agua lluvia favorece la lixiviación de las capas geológicas enriquecidas en elementos químicos mayores y trazas. Mientras tanto, en la llanura Amazónica, los ríos reciben aguas y sedimentos de tributarios forestales, diluyendo la señal andina.

Aluminio y Hierro

El Fe y el Al son los componentes químicos mayores de los sedimentos [51]. Las concentraciones de Al son casi el doble de las concentraciones de hierro para todos los casos (Gráfico 5). Esto se debe a que el Al es el segundo metal más abundante y constituye el 8.1 % de la corteza terrestre. Existe una tendencia en la distribución

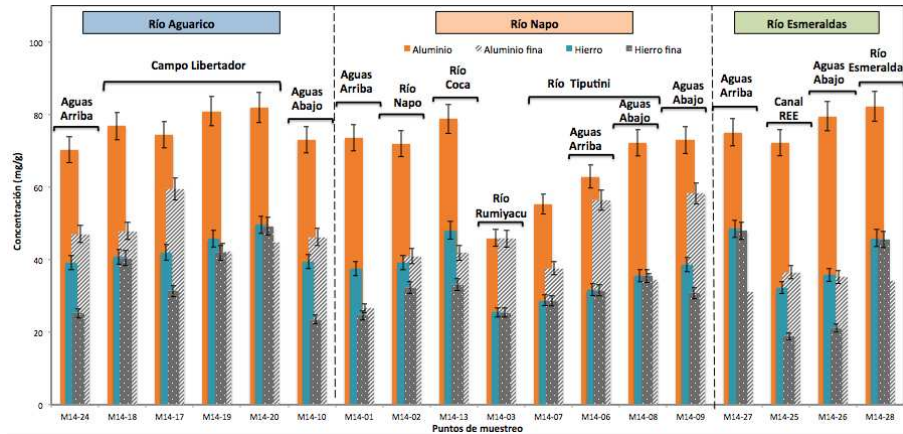


Gráfico 5: Concentraciones de Aluminio y Hierro en la fracción fina y en el bulk de sedimentos, en las cuencas de los Ríos Aguariño, Napo y Esmeraldas.

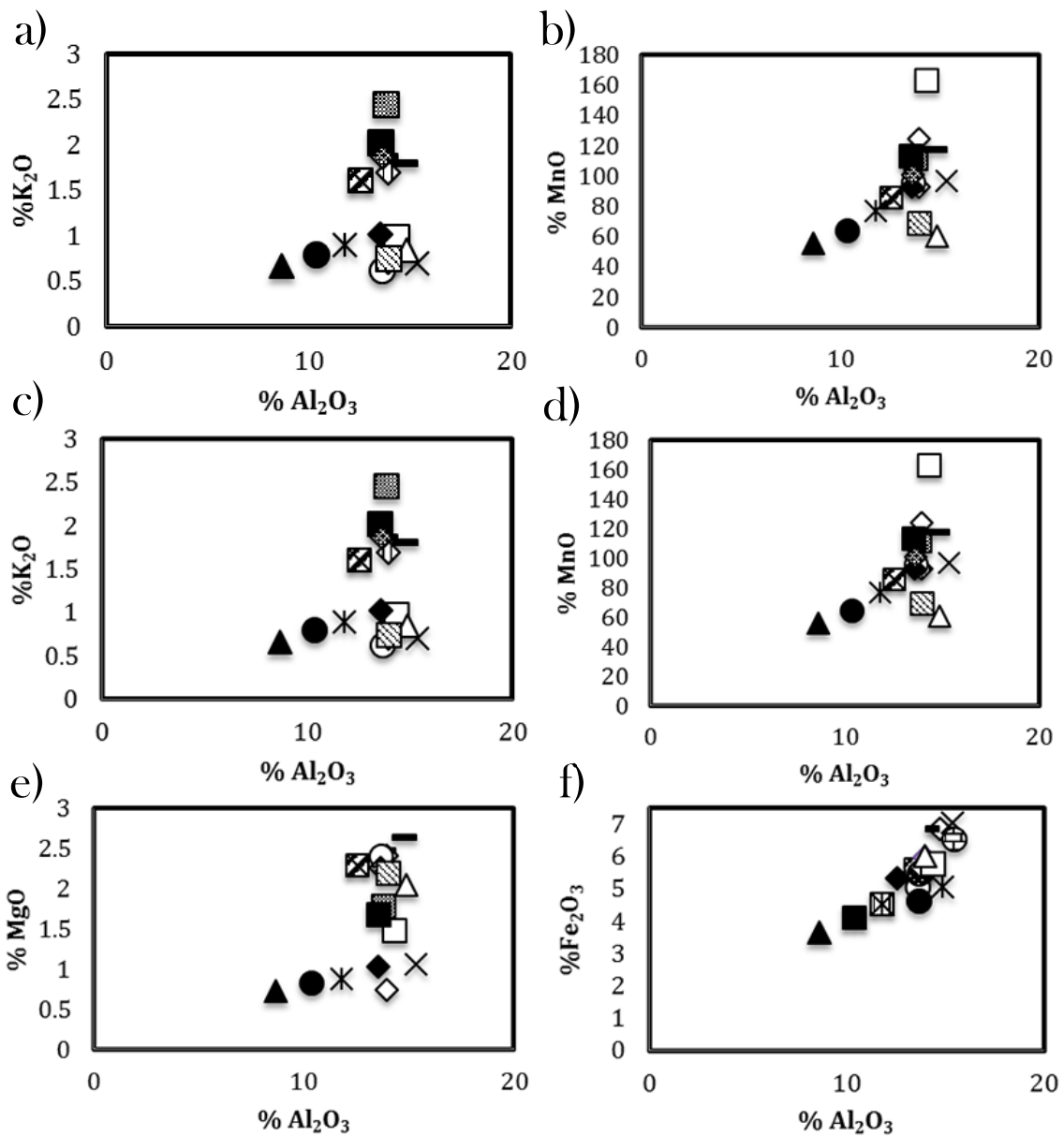


Gráfico 6: Diagramas de variación de los elementos mayores en el bulk de los sedimentos. (■) M14-01, (▣) M14-02, (▲) M14-03, (×) M14-06, (●) M14-07, (◆) M14-08, (⊙) M14-09, (○) M14-10, (—) M14-13, (◻) M14-18, (◊) M14-19, (×) M14-20, (⊗) M14-24, (◌) M14-25, (△) M14-26, (◡) M14-27, (◡) M14-28.

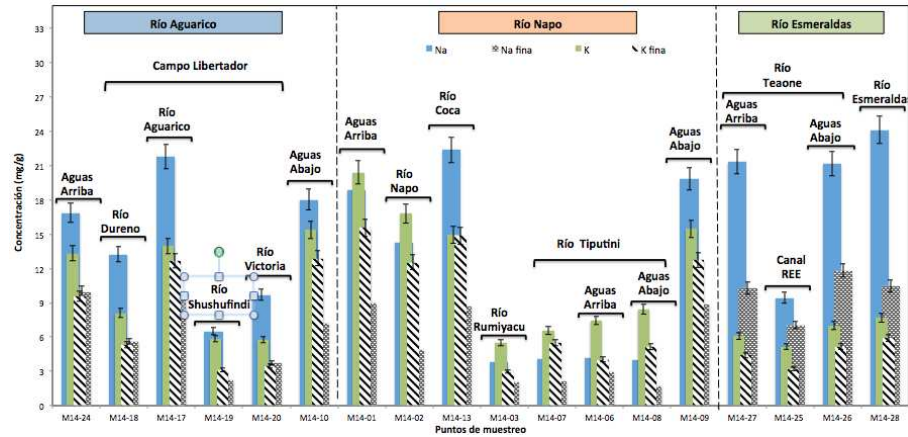


Gráfico 7: Concentraciones de Sodio y Potasio en la fracción fina y en el bulk de sedimentos, en la cuenca de los Ríos Aguarico, Napo y Esmeraldas.

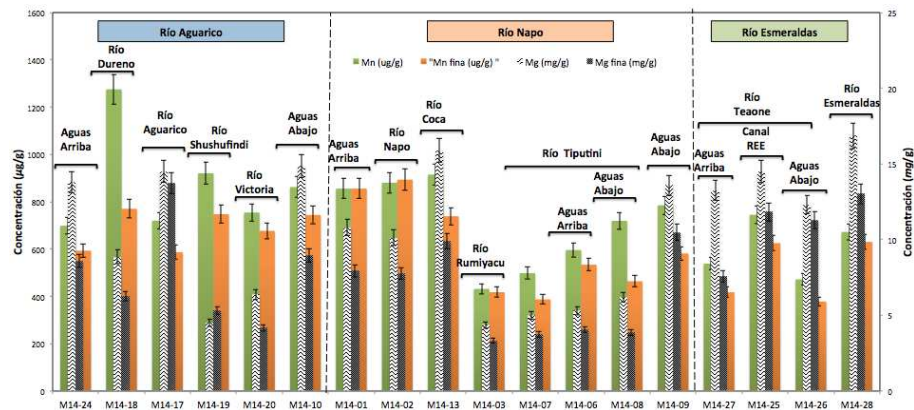


Gráfico 8: Concentraciones de Manganeso y Magnesio en la fracción fina y en el bulk de sedimentos, en la cuenca de los Ríos Aguarico, Napo y Esmeraldas.

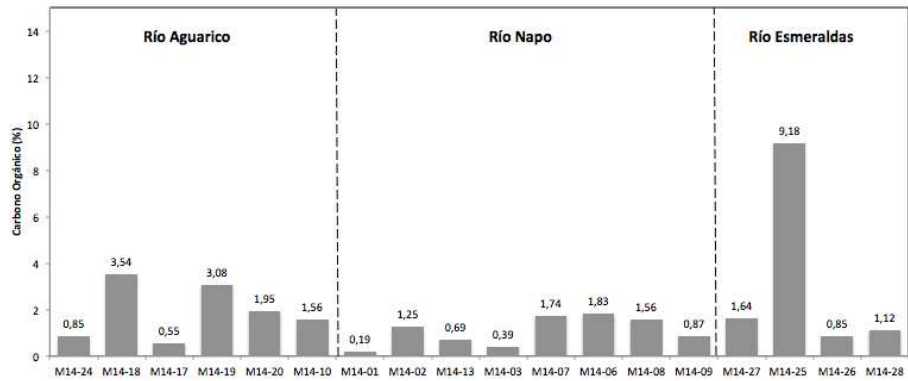


Gráfico 9: Contenido de C-orgánico en las cuencas de los ríos Aguarico, Napo y Esmeraldas.

de las concentraciones del Fe y Al, independientemente del cuerpo de agua muestreado. Esta tendencia está dada porque el Al proviene principalmente de fuentes naturales y es uno de los principales constituyentes de los silicatos que componen las arcillas minerales [55]. Así las concentraciones de Al encontradas en este estudio oscilan entre 4.58 y 8.2 %. No obstante, todavía no existen guías establecidas de los valores máximos permisibles para el Al en sedimentos para la protección de plantas y animales acuáticos. Sin embargo, la disolución del Al ocurre cuando los valores de pH son bajos, significando un riesgo en la vida acuática [50].

En la cuenca del Río Aguarico, los valores de Al y Fe aguas arriba y aguas abajo son muy similares. Las con-

centraciones de Al y Fe aguas arriba son de 70 y 39 mg g⁻¹, respectivamente, mientras que aguas abajo estas son de 73 y 39 mg g⁻¹. En el Campo Libertador (M14-20) se evidencian las concentraciones más altas de Al y Fe, con concentraciones de 82 y 48 mg g⁻¹, respectivamente.

En la cuenca del Río Napo, de igual manera, hay una similitud entre las concentraciones de aluminio encontradas en el Río Napo, aguas arriba y aguas abajo. Aguas arriba se presenta una concentración de Al de 73 mg g⁻¹ y de Fe de 37 mg g⁻¹. En el Río Coca (M14-13) se alcanzan las máximas concentraciones de Al y Fe, con valores de 78 y 48 mg g⁻¹, respectivamente. Por el contrario, el Río Rumiayacu presenta las concentracio-

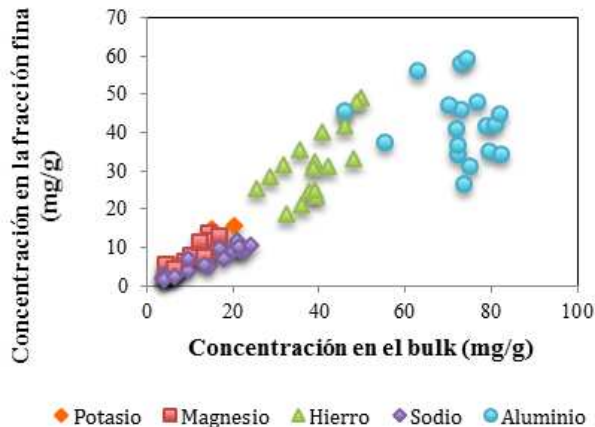


Gráfico 10: Concentración de los elementos mayores en la fracción fina vs el bulk de sedimentos.

nes más bajas de Al y Fe, con concentraciones de 45 y 25 mg g⁻¹. Aguas abajo, las concentraciones son para el Al, 72 mg g⁻¹, y para el Fe, 39 mg g⁻¹.

En el caso del Río Tiputini, aguas abajo se presentan mayores concentraciones de Al y Fe que aguas arriba. Aguas arriba las concentraciones para el Al son aproximadamente de 62 mg g⁻¹ y para el Fe alrededor de 30 mg g⁻¹. En cambio, aguas abajo, se alcanzan valores de 72 y 35 mg g⁻¹ para el Al y Fe, respectivamente. Las bajas concentraciones de Fe y Al en el río Tiputini se debe a que este es un río de aguas negras por tanto presenta bajos valores de pH y bajas concentraciones de cationes. Valores bajos de pH permiten que la solubilidad de Fe en agua se incremente y de esta manera el Fe asociado a los óxidos e hidróxidos ferrosos pase al agua, disminuyendo las concentraciones de Fe en los sedimentos. Tal es el caso de la muestra M14-03 cuyo pH es ácido (4.99) y presenta los valores más bajos de Fe.

En la cuenca del Río Esmeraldas, aguas arriba, se alcanzan concentraciones de Al y Fe de 75 y 48 mg g⁻¹, respectivamente. Altos valores de pH (8), explican la existencia de elevadas concentraciones de Fe. Las concentraciones más altas de Al se encuentran en el río Esmeraldas con concentraciones de 82 mg g⁻¹, mientras que la concentración de hierro es similar al de las otras muestras, 46 mg g⁻¹. Aguas abajo las concentraciones de Al son de 79 mg g⁻¹ mientras que la concentración del Fe es de 36 mg g⁻¹. Las concentraciones de Fe en general se mantienen en todos los casos entre 25-45 mg g⁻¹, mientras que las de Al oscilan entre 70-80 mg g⁻¹.

Las concentraciones de Al asociadas a la fracción fina, ley de Stokes, fueron muy bajas, esto se debe principalmente al método analítico, puesto que varios estudios sugieren que el Al está ligado directamente a la fracción fina de los sedimentos [49]. Por tanto se esperaba que las concentraciones de Al sean similares en el bulk y en la fracción fina. Después de los análisis realizados, los blancos de los reactivos presentaban altas concentraciones de Al lo cual perjudica la confiabilidad de los resultados.

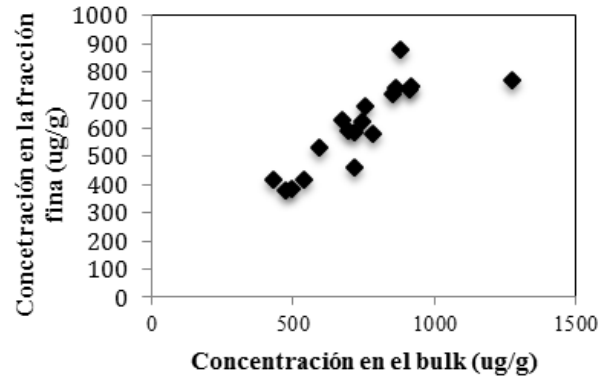


Gráfico 11: Concentración del Mn en la fracción fina vs el bulk de sedimentos.

Las concentraciones de Al están correlacionadas positivamente con otros elementos mayores como el Mg, Fe, Mn y K, lo cual concuerda con estudios previos donde se encontraron las mismas relaciones [56]. En el caso del óxido de hierro con el óxido de aluminio la relación es muy alta y positiva con un coeficiente de correlación de 0.82 y con un coeficiente de determinación del 67%. Esta fuerte correlación se debe a que los sedimentos son el resultado de la lixiviación de las rocas donde existe muy poco fraccionamiento entre los metales y el aluminio. Esto indica que el Fe y el Al están asociados a las fases minerales filosilicatadas [57]. En el caso de los óxidos de Manganeseo y de Magnesio en función del óxido de aluminio (Gráfico 6), las relaciones son moderadas con coeficientes de correlación de Pearson de 0.48 y 0.54 respectivamente. Por último, la relación del óxido de Al con el óxido de K es muy baja con un coeficiente de Pearson de 0.18 y con un coeficiente de determinación del 3%.

Las elevadas correlaciones del Fe₂O₃ y MgO con el Al₂O₃ sugiere el probable origen litogénico de la mayoría de elementos mayores estudiados debido a su asociación con las fases sólidas de aluminosilicatos [58, 59]. Los óxidos de aluminio pueden retener elementos porque proveen sitios de adsorción en función del pH [50].

Las concentraciones de Fe están asociados directamente con la fracción fina (Gráfico 5), porque dichas concentraciones en la fracción fina son similares a las encontradas en el bulk de los sedimentos. El Fe es un buen indicador de fuentes de entradas naturales y antropogénicas [60]. Sin embargo, en este estudio los puntos de control (M14-24, M14-01 y M14-27) presentan concentraciones elevadas de Fe. Esto permite evidenciar claramente el origen volcánico de los sedimentos o el incremento de la erosión en la cuenca, permitiendo el aporte de la roca madre con cantidades considerables de elementos mayores a los cuerpos de agua [62]. Así, la afinidad de los óxidos de Fe por los metales son los responsables de las fuertes asociaciones entre el Fe y Mn con el Al, lo cual concuerda con estudios anteriores donde también se encontraron correlaciones positivas. Las variaciones en las concentraciones de Fe se debe principalmente a los cambios en las condiciones de pH [50].

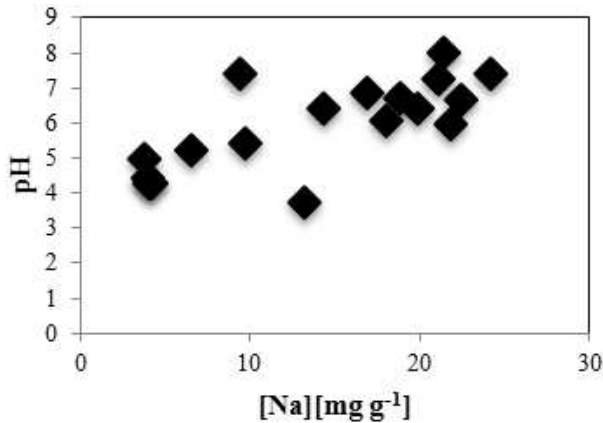


Gráfico 12: Variación del pH en función de la concentración de Sodio en la fracción fina de sedimentos.

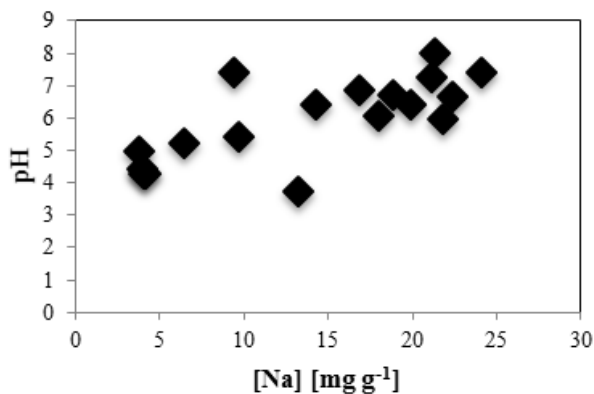


Gráfico 13: Cambio del pH con la concentración de Na en el *bulk*.

Según la NOAA, cuando las concentraciones de Fe son de 20 $[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ se presentan bajos efectos en la vida acuática y en la salud humana y cuando las concentraciones son de 40 $[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ los efectos son severos. No obstante en nuestro estudio, se encontraron concentraciones de Fe de hasta 48 $[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$, excediendo los límites establecidos en las guías de calidad de los sedimentos en un 15 % (Gráfico 16). Es así que las muestras M14-13, M14-17, M14-18, M14-19, M14-20, M14-27 y M14-28 superan las concentraciones máximas permisibles a las cuales se muestran efectos severos. Por tanto, a pesar de que el Fe es un metal esencial para los seres vivos porque interviene en las funciones biológicas y bioquímicas, en altas concentraciones puede tener efectos secundarios en el ecosistema.

De manera general, las concentraciones de Na son mayores que las de K porque las arcillas potásicas tienden a degradarse dando lugar a la sustitución del K por el Na [63]. El Potasio es un elemento alcalino [55], cuyas concentraciones porcentuales oscilan entre 0.3 y 1.56 % en la fracción fina, comparables con el *bulk* donde dichos porcentajes fluctúan entre 0.5 y 2 %. La mayor concentración de K se encuentra en la muestra M14-01 proveniente del río Napo, aguas arriba de la ZIL, en Puerto Napo. Altos contenidos de K están asociados con porcentajes elevados de filosilicatos y feldespatos [17]. La concentración más baja de K se encontró en la muestra M14-03 proveniente del río Tiputini porque este se ca-

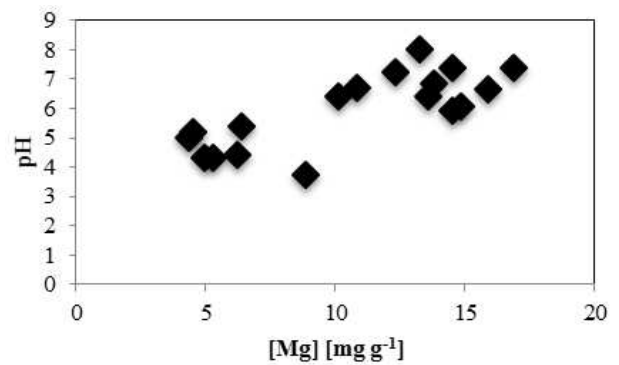


Gráfico 14: Concentración de Magnesio en función del pH en el *bulk* de los sedimentos.

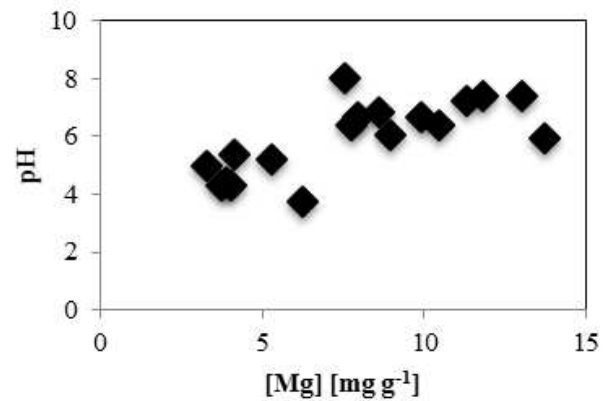


Gráfico 15: Relación de la concentración de Magnesio en la fracción fina con el pH.

racteriza por tener rocas graníticas que aportan con sedimentos de grano grueso debido a la composición cuarítica [50]. De hecho, en los análisis realizados con el granulómetro laser se encontró que en la muestra M14-03 predominan las partículas mayores a $63\ \mu\text{m}$. Por otro lado, los porcentajes de Na en la fracción fina fluctúan entre 0.17 y 1.19 %, mientras que en el *bulk* estos varían entre 0.38 y 2.5 %. El 43 % del Na está asociado con la fracción fina de sedimentos y este presenta una correlación positiva fuerte con el pH (Gráfico 12 y Gráfico 13) tanto en la fracción fina como en el *bulk*. En estos gráficos se muestra que conforme se incrementa el pH lo hace también la concentración de sodio.

En la cuenca del Río Aguarico, las concentraciones de K y Na aguas arriba oscilan entre 13-17 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. En el Campo Libertador, se observa una variación en la concentración de elementos mayores en las 4 muestras. Las muestras M14-20 y M14-19 presentan concentraciones muy bajas inferiores a $10\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. No obstante, las concentraciones máximas de Na y K se alcanzan en el río Aguarico (M14-17), con concentraciones de aproximadamente 22 y $14\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para el Na y K respectivamente. Altas concentraciones de Na están asociadas con el vertido de las aguas de formación que contienen altos contenidos de NaCl [64]. Aguas abajo se registran concentraciones un poco más altas de Na a las encontradas aguas arriba, con concentraciones de aproximadamente 15 y $18\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

En la cuenca del Río Napo, aguas abajo se presentan

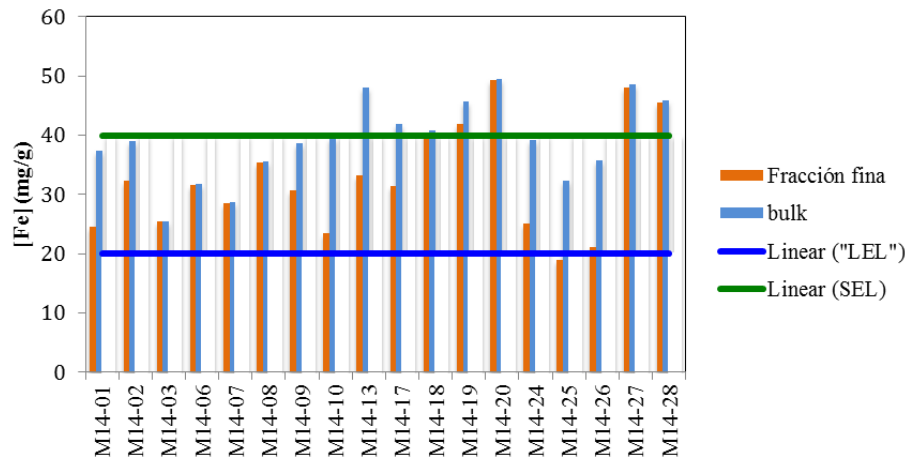


Gráfico 16: Límites máximos permisibles (LEL: nivel de efecto mínimo para la vida acuática; SEL: nivel de efecto severo para la vida acuática, según la normativa NOAA) para las concentraciones de Fe en la fracción fina y en el *bulk* de los sedimentos.

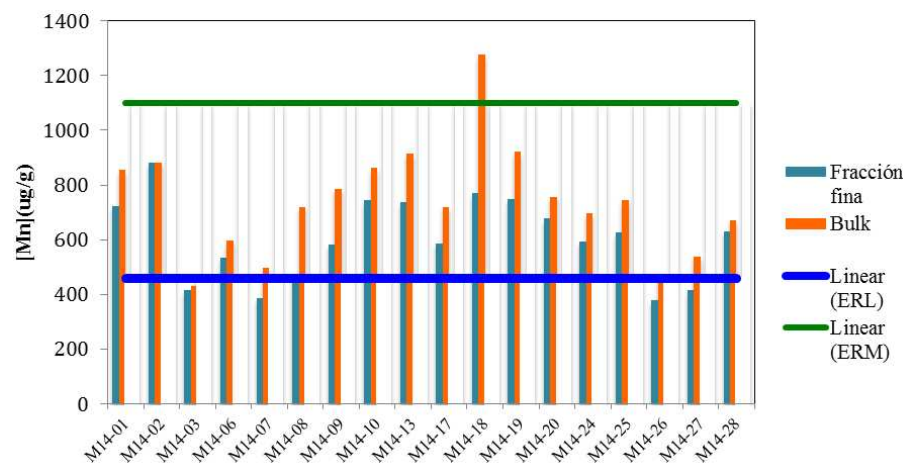


Gráfico 17: Límites máximos permisibles (ERL: nivel de efecto mínimo para la vida acuática; ERM: nivel de efecto severo para la vida acuática, según la normativa NOAA) para las concentraciones de Mn en la fracción fina y en el *bulk* de los sedimentos.

concentraciones de Na similares a las encontradas aguas arriba, 19 mg g^{-1} . Por el contrario, para el K las concentraciones encontradas aguas arriba, 20 mg g^{-1} , son superiores a las determinadas en aguas abajo, 15 mg g^{-1} . Las mayores concentraciones de Na se registran en el río Coca, 22 mg g^{-1} , las cuales pueden estar asociadas con las aguas de formación que contienen altos contenidos de NaCl [64]. Así también, altas concentraciones de sodio en los ríos amazónicos están asociados con un alto grado de salinidad de los cuerpos de agua. Las mayores concentraciones de K se localizan en el Río Napo con una concentración de 17 mg g^{-1} . En el río Tiputini y Rumiyacu las concentraciones de Na y K son muy bajas, menores a 10 mg g^{-1} . Sin embargo, se puede observar que aguas abajo existe una mayor concentración de Na y K que aguas arriba. Bajas concentraciones de Na y K en el río Tiputini se debe a que éste es un río de Aguas Negras, es decir contiene bajas concentraciones de cationes mayores ($<10 \text{ mg L}^{-1}$).

En la cuenca del Río Esmeraldas, las concentraciones de Na y K aguas abajo y aguas arriba son similares (21 y 7 mg g^{-1}). Las mayores concentraciones de K y Na se encontraron en el río Esmeraldas, con concentraciones de aproximadamente 8 y 24 mg g^{-1} , respectivamente.

Elevadas concentraciones de Na y K se puede atribuir a la influencia del estuario y de los efluentes de la REE, cuyas concentraciones de NaCl son elevadas. Las concentraciones más bajas de Na y K se encontraron en la muestra M14-25, tomada en el canal de la refinera con concentraciones de 9 y 5 mg g^{-1} , respectivamente.

Magnesio y Manganeso

Las concentraciones porcentuales de Mg en el *bulk* de los sedimentos oscilan entre 0.44 y 1.86% , mientras que en la fracción fina estas varían entre 0.33 y 1.37% . El 70% de Mg está asociado a la fracción fina, porque esta está constituida principalmente por minerales arcillosos que contienen Na y Mg en su estructura octaédrica [31] (Gráfico 5). Las concentraciones máximas y mínimas de Mn se encontraron en el Campo Libertador y en el río Rumiyacu, con valores de 1275 y $430 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Mientras que las mayores concentraciones de Mg se registraron en el río Esmeraldas (17 mg g^{-1}), y las concentraciones más bajas en el río Rumiyacu (4 mg g^{-1}). De manera general, el Mg tiende a encontrarse en mayores concentraciones en sitios cercanos a la desembocadura del río [58]. Elevadas concentraciones de Mg en los ríos Amazónicos puede atribuirse a la presencia de rocas carbonáticas, o al vertido de aguas de forma-

ción [31].

Por otro lado, el Mn es un elemento que está asociado con actividades humanas, como son las actividades petroleras [55]. Este a diferencia de los demás elementos analizados es un microelemento, por tanto las concentraciones encontradas son inferiores en tres órdenes de magnitud. Los sedimentos analizados se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de Mn, cuyos porcentajes varían entre 0.04 y 0.12 % en el *bulk* de los sedimentos, mientras que en la fracción fina estos oscilan entre 0.04 y 0.09 %. Los valores de Mn en el *bulk* y en la fracción fina son bastante similares, por ende el Mn está directamente asociado con la fracción fina específicamente con la fase carbonatada [31]. Esto se debe a que la materia orgánica disuelta, de forma particular los ácidos húmicos mejoran la adsorción de Mn_{2+} [31]. Al ser los cuerpos de agua analizados, ambientes hidrodinámicos y biológicamente activos, están en condiciones de oxidación. Por tanto, un alto potencial de óxido reducción mejora la disponibilidad de Mn en los sedimentos [31].

En la cuenca del Río Aguarico, las muestras tomadas aguas arriba y aguas abajo contienen concentraciones similares de Mg, con concentraciones de aproximadamente 14 mg g^{-1} . En el Campo Libertador, se observa una variación en la concentración de las 4 muestras. La muestra M14-17 alcanza la máxima concentración de Mg, con concentraciones de aproximadamente 14 mg g^{-1} . Mientras que la muestra M14-19 presenta las concentraciones mínimas, concentraciones alrededor de 5 mg g^{-1} . Las concentraciones de Mn aguas arriba y en el Río Aguarico coinciden con valores de $700 \mu\text{g g}^{-1}$. Las mayores concentraciones de Mn se presentan en el río Dureno con concentraciones que alcanzan los $1\ 275 \mu\text{g g}^{-1}$. Por último, aguas abajo las concentraciones de Mn presentan una leve tendencia al incremento de sus concentraciones, $860 \mu\text{g g}^{-1}$.

En la cuenca del Río Napo, a diferencia del anterior, aguas abajo se presentan mayores concentraciones de Mg que aguas arriba, con concentraciones aproximadas de 11 y 14 mg g^{-1} . Por el contrario, las concentraciones de Mn aguas abajo ($785 \mu\text{g g}^{-1}$) son inferiores a las determinadas aguas arriba ($850 \mu\text{g g}^{-1}$). Las concentraciones de Mg y Mn encontradas aguas arriba son bastante similares a las encontradas en el Río Napo, con concentraciones de 15 mg g^{-1} y $850 \mu\text{g g}^{-1}$ aproximadamente. Las mayores concentraciones de Mg y Mn se encuentran en el Río Coca, con concentraciones de 16 mg g^{-1} y $915 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. En la cuenca del río Tiputini las concentraciones de Mn y Mg son bajas, concentraciones inferiores a 10 mg g^{-1} para el Mg y menores a $800 \mu\text{g g}^{-1}$ para el Mn. Este hecho se atribuye principalmente a que el río Tiputini es un río de aguas negras y se caracteriza por presentar bajas concentraciones de cationes. Además se encontró que el pH presenta una correlación positiva fuerte con el Mg, es decir conforme se incrementa el pH, lo hace también la concentración (Gráfico 14 y Gráfico 15). Por tanto, a

bajos valores de pH se presentan bajas concentraciones de cationes.

En la cuenca del Río Esmeraldas, cerca al estuario predominan las concentraciones de Mg con concentraciones de aproximadamente 17 mg g^{-1} . Las elevadas concentraciones de Mg encontradas en el río Esmeraldas se pueden atribuir a la influencia del agua de mar. En el canal de la refinera los valores de Mg, 15 mg g^{-1} , son mayores que aguas arriba. Las concentraciones de Mg y Mn aguas abajo son similares a las encontradas aguas arriba, con concentraciones de 14 mg g^{-1} y $500 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Las concentraciones de Mg y Mn encontradas aguas abajo (Río Teone) son inferiores que las encontradas en el canal de la REE debido a un proceso de dilución, ya que el canal de la REE aporta con elevadas concentraciones de Mg a la cuenca del río Esmeraldas. Las concentraciones de Mn en el canal de la REE coinciden con las del río Esmeraldas, con valores de $750 \mu\text{g g}^{-1}$.

Las concentraciones de Mn se compararon con las guías de calidad de los sedimentos propuestas por la NOAA y únicamente la muestra M14-03 se encuentra en concentraciones inferiores a los efectos en el rango bajo (Gráfico 17). Mientras que la muestra M14-18, presenta efectos que sobrepasan en un 23.95 % los niveles máximos permisibles en el rango alto. Por el contrario, todas las muestras restantes presentan efectos en el rango bajo. El Mn presenta una correlación positiva con el Fe y con el Al, debido a que este elemento está asociado con los aluminosilicatos. El Mn al igual que el Fe están contenidos en los oxihidróxidos de hierro y manganeso asociados con los minerales de arcilla [62]. Esto se puede evidenciar en las gráficas Gráfico 10 y Gráfico 11, donde el 71 y 83 % están asociados con la fracción fina para el Fe y Mn respectivamente.

Conclusiones

El proceso de extracción de partículas finas de sedimentos colectados en los márgenes de ríos Amazónicos es bastante adecuado para el análisis químico de elementos mayores ya que la mayoría de los contaminantes se asocian con esta fracción granulométrica. Las partículas arcillosas tienen una carga iónica neta negativa y tienden a atraer a la materia orgánica y a los elementos mayores [26] y trazas. La fracción arcillosa no sobrepasa el 32 % del *bulk* mientras la fracción limosa representa un promedio de 13.2 %. El carbono orgánico se encuentra en el rango comprendido entre 0.19 y 9.18 %, lo cual justifica su textura del sedimento arcilloso-limoso (Gráfico 9). No existe una correlación significativa entre C-org % y % de limo (láser) pero sí entre el N-orgánico y la fracción fina. Sin embargo, sedimentos con altos contenidos de carbono orgánico (>0.3 %) presentan una granulometría más fina. Existe un control por el tamaño de las partículas en la distribución de los elementos mayores; a medida que se incrementa el tamaño del grano disminuyen las concentraciones de elementos mayores porque las partículas finas tienen una mayor capacidad de

adsorción de cationes. En las muestras analizadas 43 % Na, 93 % Fe, 70 % Mg, 62 % Mn y 94 % K están asociados con la fracción fina de los sedimentos. No obstante, para el Al no se encontró ninguna relación entre la granulometría y su concentración debido a las limitaciones del método analítico empleado.

Las actividades petroleras desarrolladas en el Campo Libertador y que están próximas al río Aguarico contribuyen a incrementar las concentraciones de Na y Mn, lo cual puede estar asociado con el vertimiento de aguas de formación ricas en NaCl y otros elementos traza. En tanto el Fe, K y Al dependen más bien del origen natural de los sedimentos es decir del material parental, de las rocas madres lixiviadas en la cordillera andina. En las aguas abajo, hasta la frontera con Perú, no se observa un incremento significativo en las concentraciones de elementos mayores en relación a los puntos de control, aguas arriba de la ZIL. Los elementos mayores se comportan de diferente manera dependiendo de sus fuentes, propiedades y condiciones hidrodinámicas de los cuerpos de agua. Las variaciones de las concentraciones de los elementos mayores analizados pueden atribuirse a las variaciones en las propiedades de los sedimentos [54]. La mayor parte de elementos mayores transportados están ligados a las fases sólidas de aluminosilicatos [65].

La fracción fina de los sedimentos se podría emplear en estudios posteriores como en la normativa ambiental ecuatoriana por ejemplo, para el análisis de metales pesados y elementos mayores complementariamente al análisis del *bulk* de los sedimentos. A pesar de que existen suficientes estándares y regulaciones de los límites máximos permisibles de elementos mayores y metales pesados en el agua, estos son muy limitados cuando se estudian en sedimentos. Para el Al, Na, K y Mg, no existen valores toxicológicos disponibles (EPA, 2008). Las concentraciones de Mn se compararon con las guías de calidad de los sedimentos propuestas por la NOAA y solo una muestra, el Río Rumiyacu en Dayuma, cumple con la normativa. De igual manera, se encontraron concentraciones de Fe de hasta 48 mg g^{-1} , excediendo los límites establecidos en las guías de calidad de la US-EPA de los sedimentos en un 15 %, desde los puntos de muestreo aguas arriba de la zona de influencia petrolera. Elevadas concentraciones de Fe y Mn pueden causar problemas estéticos en los cuerpos de agua y a pesar de ser contaminantes secundarios estos tienen pocos efectos adversos en la salud [62].

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Agencia Francesa de Investigación (ANR-2013-SENV-0002 (2014-2017) y la USFQ en el marco del Programa Franco-Ecuatoriano MONOIL. Expresamos nuestros agradecimientos a Sylvia Becerra, coordinadora en Francia del Programa MONOIL, y a todos los científicos y personas que participaron en este proyecto durante la recolección y análisis de muestras.

Referencias

- [1] Saygi, Y.; Yiğit, S. A. 2012. "Heavy metals in Yeniçağa Lake and its potential sources: Soil, water, sediment, and plankton". *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(3): 1379-1389. ISSN 01676369.
- [2] Tabari, S.; Saravi, S.; Bandany, G.; Dehghan, A.; Shokrzadeh, M. 2010. "Heavy metals (Zn, Pb, Cd and Cr) in fish, water and sediments sampled from Southern Caspian Sea, Iran". *Toxicology and industrial health*, 26: 649-656. ISSN 0748-2337.
- [3] Darvish, K.; Afkhami, M.; Mohammadzadeh, M.; Ehsanpour, M.; Chambari, S.; Aghaei, S.; Esmaeilzadeh, M.; Reza, M.; Lagzaee, F. 2015. "Bioaccumulation and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments and mullet *Liza klunzingeri* in the northern part of the Persian Gulf". *Marine Pollution Bulletin*, ISSN 0025-326X.
- [4] Gao, X.; Arthur, C. T.; Wang, G.; Xue, Q.; Tang, C.; Chen, S. 2010. "Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique". *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86(3): 369-378. ISSN 02727714.
- [5] Monroy, M.; Maceda-Veiga, A.; de Sostoa, A. 2014. "Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern". *The Science of the total environment*, 487: 233-44. ISSN 1879-1026.
- [6] Miranda, F.; Philippini, H.; de Freitas, A. 2001. "Speciation of heavy metals in estuarine sediments in the northeast of Brazil". *Environmental science and pollution research international*, 8(4): 269-274. ISSN 0944-1344.
- [7] Wang, J.; Lui, G.; Lu, L.; Zhang, J.; Liu, H. 2015. "Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China". *Catena*, 129: 30-38. ISSN 03418162.
- [8] Djordjević, L.; Živković, N.; Živković, L.; Djordjević, A. 2012. "Assessment of Heavy Metals Pollution in Sediments of the Korbevačka River in Southeastern Serbia". *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 21(7): 889-900. ISSN 1532-0383.
- [9] Lakhan, V. C.; Cabana, K.; Lavalley, P. D. 2002. "Heavy metal concentrations in surficial sediments from accreting and eroding areas along the coast of Guyana". *Environmental Geology*, 42: 73-80. ISSN 09430105.
- [10] Fernández-Cadena, J. C.; Andrade, S.; Sila-Coello, C. L.; de la Iglesia, R. 2014. "Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America". *Marine Pollution Bulletin*, ISSN 0025326X.
- [11] Leleyter, L.; Probst, J.; Depetris, P.; Haida, S.; Mortatti, J.; Rouault, R.; Samuel, J. 1999. "REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions". *Académie des sciences Elsevier*.

- [12] Clifton, J.; McDonald, P.; Plater, A.; Oldfield, F. 1999. "An investigation into the efficiency of particle size separation using Stokes' Law". *Earth Surface Processes and Landforms*, 24(8): 725-730. ISSN 01979337.
- [13] Burton, A. 2004. "Sediment quality criteria in use around the world". *Japanese Journal of Limnology (Rikusuigaku Zasshi)* 65: 117-134. ISSN 0021-5104.
- [14] Horowitz, A.; Elrick, K. 1988. "Interpretation of Bed Sediment Trace Metal Data: Methods for Dealing with the Grain Size Effect". ASTM STP 976: 114 - 128.
- [15] Bordas, F.; Bourg, A. 2001. "Modeling of the Results Obtained and Determination of Association Constants between the Metals and the Sediment". *Water, Air & Soil Pollut.* 128: 391-400.
- [16] Van Griethuysen, C.; de Lange, H. J.; Van den Heuvel, M.; de Bies, S. C.; Gillissen, F.; Koelmans, A. A. 2006. "Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes". *Applied Geochemistry*, 21(4): 632-642. ISSN 08832927.
- [17] El Bilalo, L.; Rasmussen, P. E.; Hall, G.; Fortin, D. 2002. "Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments". *Applied Geochemistry*, 17(9): 1171-1181. ISSN 08832927.
- [18] El Wahab, M. A.; Melegy, A.; Helal, S. 2011. "Distribution and Enrichment of Heavy Metals in Recent Sediments of Safaga Bay, Egypt". *Marine Georesources & Geotechnology*, 29(4): 364-375. ISSN 1064119X.
- [19] Hernández, M. T.; García, M.; Cañas, R.; Sardiñas, O. 1999. "Fracciones biodisponibles de arsénico, plomo, cadmio y mercurio en sedimentos de corrientes superficiales seleccionadas". *Cubana Hig Epidemiol.*, 37(3): 132-135.
- [20] Freije, A. M. 2014. "Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf: Review". *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 17: 90-100. ISSN 18153852.
- [21] Almeida, A. 2002. "Manual de monitoreo ambiental comunitario": 1 - 74. <http://www.cedip.edu.mx/graficacion/petroleros/ManualesdeperforaciondepozosGUIASPEMEX/Monitoreoambientaldelpetroleo.pdf>.
- [22] Becerra, S.; Paichad, E.; Sturma, A.; Maurice, L. 2013. "Living with oil contamination in Ecuador?: social perceptions of health risks and coping capacities". *Revista Lider*, 23: 102-120.
- [23] Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria "Manuel Amunarriz". 2000. "Impacto de la actividad petrolera en poblaciones rurales de la Amazonía Ecuatoriana". *Informe Yana Curí*: 12-13.
- [24] Mohammadi, S. Z.; Shamspur, T.; Baghelani, Y. M. 2014. "Determination of copper, nickel, manganese and cadmium ions in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous coprecipitation with Co(OH)₂". *Arabian Journal of Chemistry*: 1-6. doi:10.1016/j.arabjc.2014.11.054. ISSN 18785352.
- [25] American Public Health Society. 2012. "Standard Methods for the examination of water and wastewater". 22nd ed: APHA, Washington.
- [26] Lemaire, E.; Blanc, G.; Schäfer, J.; Coynel, A.; Etcheber, H. 2006. "Dissolved trace metal-organic complexes in the Lot-Garonne River system determined using the C18 Sep-Pak System". *Aquatic Geochemistry*, 12(1): 21-38. ISSN 13806165.
- [27] Castro, G.; Valdes, G.; Valdes, J. 2012. "Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23oS, norte de Chile". *Latin American Journal of Aquatic Research*, 40(2): 267-281. ISSN 0718560X.
- [28] Yuan, F.; Depew, R.; Soltis-Muth, C. 2014. "Ecosystem regime change inferred from the distribution of trace metals in Lake Erie sediments". *Scientific Reports*, 4: 7265. ISSN 2045-2322.
- [29] Zhang, S.; Wang, S.; Shan, X. 2002. "Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from Guanting Reservoir, Beijing". *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 37(4): 465-478. ISSN 10934529.
- [30] Carrasco, J. P. 1978. "El Tratado de Cooperación Amazónica". Nueva Sociedad: 19-25.
- [31] Vital, H.; Statterger, K. 2000. "Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River". *Chemical Geology*, 168(1-2): 151-168.
- [32] Calléde, J.; Guyot, J. L.; Ronchail, J.; L'Hôte, H.; Niel, H.; de Oliveira, E. "L'Amazonia O'bidos (Bre'sil). Etude statistique des débits et bilan hydrologique". *Hydrolog. Sci. J.*, 2(321-333): 47.
- [33] Espinosa, J. C.; Ronchail, J. C.; Guyot, J. L.; Santini, W. 2011. "La variabilidad hidrológica y climática reciente en la cuenca del río Amazonas: Un enfoque particular sobre los eventos hidrológicos extremos". *ResearchGate*.
- [34] Laraque, A.; Loup, J.; Pombosa, R. 2004. "Hidroclimatología del oriente e hidrosedimentología de la cuenca del Napo". La Cuenca Oriente: Geología y Petróleo. Travaux de l'Institut Français d'Etudes Andines.
- [35] Cueva, R. 2005. "Diagnóstico de los Recursos Naturales en el Territorio de Seis Comunidades Kichwas Asentadas en la Zona Noroccidental del Parque Nacional Yasuní, Río Napo, Orellana-Ecuador". *Wildlife Conservation Society*: 3-34.
- [36] Laraque, A.; Cerón, C. 2004. "Flux sédimentaires dans les bassins amazoniens d'Équateur". HYBAM, Quito: 271-274.
- [37] Sioli, H. 1950. "Das Wasser im Amazonasgebiet". *Forschungen und Fortschritte*: 274-280.
- [38] Neiff, J. J. 1999. "El Régimen De Pulsos En Ríos Y Grandes Humedales De Suramérica". *Tópicos sobre grandes humedales sudamericanos*: 99-149.

- [39] Parolin, P. 2002. "Bosques Inundados en la Amazonía Central: Su Aprovechamiento Actual y Potencial". *Ecología Aplicada*, 1: 111-114.
- [40] Zapata-Ríos, G.; Araguillín, E.; Jorgenson, J. 2006. "Caracterización de la Comunidad de Mamíferos no Voladores en las Estribaciones Orientales de la cordillera del Kutukú, Amazonía Ecuatoriana". *Wildlife Conservation Society*, 13(2): 227-238.
- [41] Hjorth, T. 2004. "Effects of freeze-drying on partitioning patterns of major elements and trace metals in lake sediments". *Analytica Chimica Acta*, 526(1): 95-102. ISSN 00032670.
- [42] Besoain, E. 1985. "Mineralogía de arcillas de suelos". Mineralogía de arcillas de suelos. Costa Rica - IICA: 264.
- [43] Encalada, A.; Guayasamín, J. M.; Sampedro, C.; Guevara, J.; Schrekinger, J.; Suárez, E.; Lessman, J.; Swing, K.; Mena, C. 2015. "Los ríos Andino-Amazónicos del Ecuador". Documento Interno Proyecto PEER USFQ: 1-47.
- [44] TULSMA. 2012. "Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua". <http://www.recaiecuador.com/BibliotecaAmbientaDigital/TULAS.pdf>/LIBROVIAnexo3.pdf.
- [45] EPA. 2012. "Water: Monitoring & Assessment". <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms54.cfm>.
- [46] Kraemer, F. B.; Chagas, C. I.; Paz, M.; Moretton, J. A. 2011. "La textura del suelo como factor regulador de la adsorción de escherichia coli en una cuenca de la pampa ondulada (Argentina)". *Revista Argentina de Microbiología*, 43(2): 87-93. ISSN 03257541.
- [47] Montero, M.; Sanz, E. 1998. "Composición de los sedimentos acumulados en embalses españoles". *Ingeniería Del Agua*, 5: 21-28.
- [48] Martín, R.; Svartz, H. 1984. "Análisis granulométrico de suelos en escala reducida". *Ciencia del Suelo*, Argentina: 1-8.
- [49] Lan, X.; Wang, H.; Li, R.; Lin, Z.; Shang, Z. 2007. "Major Elements Composition and Provenance Analysis in the Sediments of the South Yellow Sea". *Earth Science Frontiers*, 14(4): 197-203. ISSN 18725791.
- [50] Sultan, K.; Shazili, N. A. 2010. "Geochemical baselines of major, minor and trace elements in the tropical sediments of the Terengganu River basin, Malaysia". *International Journal of Sediment Research*, 25(4): 340-354. ISSN 10016279.
- [51] Adamu, C. I.; Nganje, T. N.; Edet, A. 2015. "Major and trace elements pollution of sediments associated with Abandoned Barite Mines in parts of Oban Massif and Mamfe Embayment, SE Nigeria". *Journal of Geochemical Exploration*, 151: 17-33. ISSN 03756742.
- [52] Solís, J.; Fernández, E. Velasco, F.; Carhuapoma, W. 2008. "Características geoquímicas de sedimentos del perfil Callao". *Boletín Del Instituto Del Mar Del Perú*, 26: 25-31.
- [53] Georgina, L.; Benítez, C.; Pérez, A.; Rojas, A.; García Márquez, Z. 2006. "Contenido de carbono orgánico y características texturales de los sedimentos del sistema costero lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas. - Organic carbon content and textural characteristics of sediments within the Chantuto-Panzacola coastal lagoons system". *C. Hidrobiológica*, 16(2): 127-136.
- [54] Rojas, N.; Silva, N. 2003. "Distribución espacial de la textura, carbono y nitrógeno en sedimentos recientes en canales y fiordos chilenos, Golfo Corcovado a Golfo Elefantes, Chile". *Cienc. Tecnol. Mar.*, 26(1): 15-31.
- [55] Chen, J.; Bouchez, J.; Gaillardet, J.; Louvat, P. 2014. "Behaviors of Major and Trace Elements During Single Flood Event in the Seine River, France". *Procedia Earth and Planetary Science*, 10: 343-348. ISSN 18785220.
- [56] Prasad, T. D.; Danso-Amoako, E. 2014. "Influence of Chemical and Biological Parameters on Iron and Manganese Accumulation in Water Distribution Networks". *Procedia Engineering*, 70: 1353-1361. ISSN 18777058.
- [57] Lozano-Soria, A.; Borrego, J.; López-González, N.; Carro, B. 2005. "Características geoquímicas y factores de enriquecimiento (FE) de los sedimentos estuarinos de la costa de Huelva (SW España)". *Geogaceta*, 38: 147-150. ISSN 0213683X.
- [58] Gredilla, A.; Stoichev, T.; Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S.; Rodríguez-Iruretgoiena, A.; de Moraes, P.; Arana, G.; de Diego, A.; Madariaga, J. M. 2015. "Spatial distribution of some trace and major elements in sediments of the Cávado estuary (Esposende, Portugal)". *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2): 305-311. ISSN 0025326X.
- [59] Delgado, J.; Nieto, J. M.; Boski, T. 2008. "Determinación de los valores de fondo regional en sedimentos Holocenos del estuario del río Guadiana (SW de España)". *Geogaceta*, 44(1): 235-238.
- [60] Marquéz, A.; Bonilla, J.; Martínez, G.; Senior, W.; Aguilera, D.; González, A. 2005. "Estudio Geoquímico de los Sedimentos Superficiales del Litoral". *Bol. Inst. Oceanogr.*, 44(2): 89-103.
- [61] Jirsa, F.; Gruber, M.; Stohanovic, A.I Omondi, S. O.; Mader, D.; Körner, W.; Schagerl, M. 2013. "Major and trace element geochemistry of Lake Bogoria and Lake Nakuru, Kenya, during extreme draught". *Chemie der Erde - Geochemistry*, 73(3): 275-282. ISSN 00092819.
- [62] Prasad, T. D.; Danso-Amoako, E. 2014. "Influence of Chemical and Biological Parameters on Iron and Manganese Accumulation in Water Distribution Networks". *Procedia Engineering*, 70: 1353-1361. ISSN 18777058.
- [63] Ingles, M.; Pueyo, J. 1984. "Aplicación de criterios geoquímicos al reconocimiento de medios hipersalinos en los materiales arcillosos terciarios de la Depresión Central Catalana". *Acta Geológica Hispánica*, 19(3): 207-213.
- [64] Moquet, J. S.; Maurice, L.; Crave, A.; Viers, J.; Arevalo, N.; Lagane, C.; Lavado-Casimiro, W.; Guyot, J. 2014. "Cl and Na Fluxes in an Andean Foreland Basin of the Peruvian Amazon: An Anthropogenic Impact Evidence". *Aquatic Geochemistry*, 20(6): 613-637. ISSN 1380-6165.

- [65] Manceau, A.; Marcus, M. A.; Tamura, N. 2002. "Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Sunchrotron X-Ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49: 341-428. <http://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>.