

NIVELES DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LAS ZONAS DE PLAYAS TURÍSTICAS DE LA GUAJIRA, NORTE DE COLOMBIA

LEVELS OF HEAVY METALS IN SURFACE SEDIMENTS OF THE AREAS OF TOURIST BEACHES OF LA GUAJIRA, NORTHERN COLOMBIA

Carlos Doria Argumedo*

Recibido: 12 de junio de 2018

Aceptado: 8 de octubre de 2018

Resumen

Se determinó la concentración de ocho metales pesados (cromo, cadmio, vanadio, cinc, plomo, níquel, mercurio y cobre) en sedimentos superficiales de seis de sitios de las playas turísticas de La Guajira para conocer los niveles de línea base y contaminación. La concentración se estableció mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica (CVAAS, GFAAS, FLAAS), utilizando un espectrofotómetro ICE 3000 Thermo Electron Corporation con llama aire-acetileno. Las concentraciones de los metales pesados en los sedimentos del área de estudio oscilaron entre los siguientes valores: cromo, 0.086-1.058 mg/kg; cadmio, 0.0098-0.0028 mg/kg; vanadio, 0.046-0.829 mg/kg; cinc, 0.250-0.630 mg/kg; plomo, 0.055-0.124 mg/kg; níquel, 0.080-1.220 mg/kg; mercurio, 0.00015-0.00027 mg/kg, y cobre, 0.030-0.1 mg/kg. Las correlaciones significativas entre los metales sugieren la existencia de fuentes de orígenes similares. La estimación del nivel de contaminación con el *índice de geoacumulación* indica que no existe contaminación. Las concentraciones de cromo, cinc y níquel se encuentran por debajo de un nivel de contaminación ligera en los sedimentos que puede ser tolerado por la mayoría de las especies bentónicas, aunque no se puede descartar una contribución antropogénica relacionada con el vertimiento de aguas servidas, la minería y la descarga de los ríos.

Palabras clave: sedimentos superficiales, playas turísticas, metales pesados, La Guajira.

Abstract

Heavy metals (Cr, Cd, V, Zn, Pb, Ni, Hg, Cu) were determined in surface sediments in six sites of the tourist beaches of La Guajira to establish baseline and contamination levels. The metals were determined by means of the atomic absorption technique (CVAAS, GFAAS, FLAAS) using an ICE 3000 Thermo Electron Corporation spectrophotometer with air-acetylene flame. The concentrations of heavy metals in the sediments of the study area varied: Cr, 0.086- 1,058 mg/kg; Cd, 0.00098-0,0002.84 mg/kg; V, 0.046-0,829mg/kg; Zn, 0.250-0,630 mg/kg; Pb, 0.055-0.124 µg/kg;

* Magíster en Química. Grupo de investigación Territorios Semiaridos del Caribe, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Guajira, Riohacha, Colombia. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6442-4449>. cdoria@uniguajira.edu.co

Ni, 0.080-1.220 mg/kg; Hg, 0.0015-0.0027 mg/kg, and Cu, 0.030-0.10 mg/kg. Statistically significant correlations between metals suggest sources of similar origins. The estimation of the level of contamination by means of the Geoaccumulation Index indicates that there is no marine pollution. The concentrations of Cr, Zn and Ni They are below a level of light pollution in the sediments, which can be tolerated by most benthic species, although the anthropogenic contribution related to the dumping of wastewater, mining and the discharge of wastewater can not be ruled out.

Keywords: sediment surface, tourist beaches, heavy metals, La Guajira

INTRODUCCIÓN

Las zonas de playa de La Guajira colombiana tienen ecosistemas ricos, diversos y productivos, que sostienen actividades como la pesca, el turismo, la navegación, el desarrollo portuario y la explotación minera y en las que existen asentamientos urbanos e industriales. Además, son hábitats de alimentación, anidación y descanso de especies marinas y sitios de recolección artesanal de recursos marinos que benefician los asentamientos humanos y las actividades turísticas (García, 2013).

La contaminación marina se define como la introducción directa o indirecta de sustancias en el medio marino que deteriora los recursos vivos, pone en peligro la salud humana, altera actividades marinas como la pesca, reduce el valor recreativo y afecta la calidad del agua de mar (Cifuentes, Torres y Frías, 2003). Los fenómenos naturales y antropogénicos, entre los que se encuentran la sedimentación, las anomalías climáticas, la acumulación de contaminantes y basuras, la interrupción de los flujos bioenergéticos, la sobreexplotación de los recursos marinos, la utilización de artes de pesca altamente destructivas y las actividades turísticas, son considerados los causantes del mayor deterioro en los ecosistemas marinos costeros del país (Garay et ál., 2012). Por otro lado, las aguas naturales son receptoras de residuos de operaciones industriales que contienen metales en forma de disolución. Igualmente, la escorrentía agrícola, los residuos mineros y las aguas descargadas en el alcantarillado doméstico incrementan las concentraciones de metales en las aguas naturales (Orozco, Pérez, González, Rodríguez y Alfayete, 2005). Según el estudio de Invenmar y el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2011), de las 157 empresas que descargan sus efluentes residuales a las aguas marinas y costeras del Caribe y el Pacífico, el 20.4 % de las empresas realizan la actividad de deposición de aguas residuales y el 24.2 % son industrias relacionadas con manejo de carnes (3.8%), productos pesqueros (4.5 %), cría de animales (7.6 %), cultivos (3.8 %) y servicios conexos al suministro de combustible (4.5 %).

Desde el punto de vista de la contaminación, las áreas costeras de la región Guajira presentan una constante alteración de sus propiedades naturales como consecuencia del vertimiento continuo de desechos domésticos e industriales. La contaminación por metales pesados es una de las formas más peligrosas para los ecosistemas acuáticos (Perales, Garrido y Ramírez, 2012). Estos metales son elementos poco o nada biodegradables, que tienden a acumularse en los tejidos de animales y vegetales acuáticos y permanecen en ellos por largos períodos, desencadenando procesos de biomagnificación y acciones toxicodinámicas, las cuales generan alteraciones metabólicas, mutaciones y transformaciones anatómicas en las especies animales, incluido el hombre. En este sentido, el desconocimiento de la concentración y distribución de los metales en las zonas de playas turísticas de La Guajira puede contribuir al deterioro de la calidad hídrica y poner en riesgo la vida acuática y la población que consume productos marinos y derivados de la pesca y tiene contacto primario con las actividades recreativas en las zonas de playas.

Se desarrolló esta investigación teniendo en cuenta los procesos geoquímicos que ocurren en los suelos inundados, los vertimientos de las aguas servidas desde los núcleos poblacionales y las actividades primarias, agroindustriales e industriales que se desarrollan en las zonas aledañas al área de estudio, con el propósito de conocer la presencia y distribución espacial de los metales pesados en zonas turísticas de la costa sur y media de La Guajira que se derivan de la acción antropogénica. Los 344 804 habitantes radicados en la cuenca del río Ranchería generan 43.260 m³/día de aguas residuales domésticas cargadas con 2.955 t/año de materia orgánica (Doria y Vivas, 2016). Por su parte, los porcentajes de plaguicidas usados en los cultivos de la zona son: banano, 7 %; café, 5 %; hortalizas, 5 %; algodón, 4 %; maíz, 4 %, y frutales, 3 %. Los grupos de plaguicidas de mayor uso corresponden a fungicidas (compuestos inorgánicos, ditiocarbamatos, benzimidazoles, triazoles y diazoles, diazinas, morfollinas, entre otros) y herbicidas (triazinas, amidas, carbamatos, dinitroanilinas, derivados de la urea, sulfonilúreas, biperilidos, hormonales del grupo fenoxi, entre otros). A este gasto se suman los aportes relacionados con el uso de plaguicidas para la protección de cultivos proscritos y los residuos mineros derivados de la extracción de yeso, barita, oro, mármol, arcilla, caliza y sal (Corporación Autónoma Regional de La Guajira, 2012).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los sitios de muestreo correspondieron a las playas de las poblaciones de Dibulla, Camarones, Riohacha, Mayapo, Manaure y el cabo de la Vela, las cuales presentan la mayor afluencia turística. Estas poblaciones se encuentran ubicadas en el departamento de La Guajira (11° 33' 0" N, 72° 54' 0" O), cuya superficie total es de 20848 km², superficie que tiene 1458 km² de área costera y 789 km de línea de costa (Corpoguajira, 2012) (ver figura 1). En cada playa se establecieron dos estaciones de muestreo definidas como un factor fijo, para un total de 24 puntos de monitoreo. Por otro lado, además de la cantidad de turistas, las desembocaduras de ríos Palomino, Tapias, Jerez y Ranchería fueron otro factor influyente en la definición y escogencia de los sitios de muestreo.

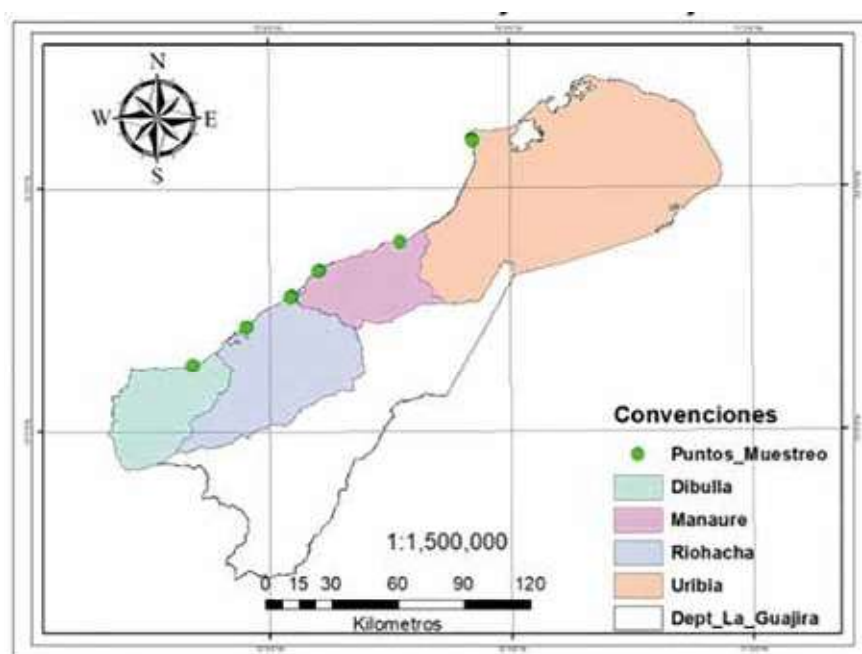


Figura 1. Playas de La Guajira, estaciones de muestreo en la zona de estudio.

Las muestras fueron tomadas durante cuatro campañas de muestreo, en dos épocas climáticas, sequía y lluvia, en el período de marzo a noviembre del 2015. La colecta de cada muestra de sedimento se realizó a 5 cm de la capa superficial, con una draga tipo Van Veen y a una distancia aproximadamente de 100 m de la orilla de la playa, tomando en cuenta el lugar de presencia de los bañistas. Siguiendo los parámetros propuestos por el Instituto Geográfico Agustín Codazzi (2006), las muestras fueron transportadas al laboratorio en bolsas de polietileno previamente rotuladas, para la determinación de metales pesados y parámetros químicos (pH, Eh, nutrientes y materia orgánica).

Las muestras fueron lavadas con agua desionizada, secadas en bandejas plásticas a 40 °C y tamizadas por una malla de Nylon de 50 μm . Se tomaron tres réplicas de cada muestra de un gramo (peso seco), a la que se le adicionó 10 mL de una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico (en relación de 6:2). Las muestras fueron sometidas a digestión durante 2 horas, tiempo suficiente para su digestión completa y para la determinación de las concentraciones totales de los metales en sedimentos (Barros, 2017). La cuantificación de los metales pesados (cromo, cadmio, vanadio, cinc, plomo, níquel, mercurio y cobre) se realizó por espectrometría de absorción atómica (CVAAS, GFAAS, FLAAS), utilizando un espectrofotómetro ICE 3000 Thermo Electron Corporation con llama aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio (método estandarizado para la determinación de metales pesados), en el que se encontró valores de desviación estándar muy bajos. Para garantizar el correcto desempeño de los procedimientos analíticos utilizados, se evaluaron cinco características analíticas: linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y de cuantificación (el análisis siguió los criterios propuestos por el IDEAM [2001]).

Linealidad

Para determinar el intervalo de concentraciones en el que el sistema cumple la ley de Beer (o intervalo óptimo de concentraciones) se procedió a construir la curva de Ringbom de cada analito. Para ello se midió la señal de respuesta para una serie de soluciones patrones con las siguientes concentraciones: 0.05 mg/L, 0.075 mg/L, 0.10 mg/L, 0.125 mg/L, 0.150 mg/dL y 0.250 mg/L. En la preparación de la solución *stock* de cada analito (1 mg/L) se partió de un estándar certificado con concentración de 1000 mg/mL.

Para la construcción de las curvas de calibración se siguieron las recomendaciones de Taylor (1993):

- Se prepararon seis soluciones patrones con concentraciones espaciadas de forma uniforme a lo largo del intervalo de concentración de interés, según la curva de Ringbom. El intervalo de concentración abarcó valores por debajo, entre y sobre el intervalo lineal.
- Las soluciones patrones se prepararon y leyeron por triplicado. El procedimiento se repitió de forma independiente tres veces para evaluar estadísticamente la regresión lineal del sistema.
- Con el promedio de los datos obtenidos se procedió a realizar la curva de calibración mediante un análisis de regresión por el método de los mínimos cuadrados y se determinaron las características de desempeño del método en estudio.

Para comprobar si el modelo lineal simple se ajusta o no al estudio de la relación entre la absorbancia y la concentración, se determinó la ecuación de la recta y se calcularon los parámetros de la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación (r) y el coeficiente de determinación (r^2) de la línea de regresión o curva de calibración ajustada mediante el método de los mínimos cuadrados.

Exactitud

Para la exactitud se realizaron dos pruebas: una para verificar la ausencia de interferencias en el procedimiento analítico mediante el método de adición de patrón. Como criterio de aceptación, se consideró una recuperación satisfactoria entre 97 y 103 %. Se prepararon tres soluciones que contenían cada una 1 mL de muestra previamente tratada conforme al método analítico en estudio y se les adicionó un volumen fijo de soluciones patrones de diferentes concentraciones: 0.050 mg/L, 0.100 mg/L y 0.150 mg/L, a las cuales se les determinó el porcentaje de recuperación por medio de la ecuación 1:

$$\% R = \frac{\text{concentración calculada}}{\text{concentración teórica}} \times 100 \quad (1)$$

La otra prueba se realizó para tener una primera aproximación de la eficiencia del proceso de extracción por medio de un material de referencia certificado (material de referencia certificado de metales en suelo marca ERA, Lote D039540), por medio del cual se prepararon cinco muestras (0.05, 0.10, 0.25, 0.50 y 1 mg/L) que fueron tratadas según el proceso de extracción.

La recuperación media alcanzada para cada analito >98 % indica que el método propuesto tiene la exactitud necesaria para considerarlo adecuado para las determinaciones en cada caso.

Precisión

Se analizaron 10 muestras para tres niveles de concentración: bajo (0.05 mg/L), medio (0.25 mg/L) y alto (1.00 mg/L), a partir de los cuales se determinó la desviación estándar relativa. Los resultados obtenidos estuvieron en los rangos 18.5-19.1 %, 9.20-13.4 % y 9.50-11.3 %, respectivamente. Según la FDA (2003), la desviación estándar relativa debe ser menor del 20 % para concentraciones de nivel bajo y menor del 15 % para las concentraciones medias y altas. Por lo tanto, se concluye que para los tres niveles se cumplen las especificaciones y que el método es repetible bajo las condiciones dadas.

Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LOD) se determinó con el análisis de 10 repeticiones del blanco a partir de 10 muestras (solución preparada bajo las mismas condiciones que la curva de calibración sin adición de solución *stock*, es decir, una concentración 0 para cada analito) y posteriormente se calculó con la ecuación 2:

$$\text{LOD} = X + (3 \cdot \text{SD}) \quad (2)$$

Donde X es la media de la respuesta instrumental del blanco y SD es la desviación estándar de la respuesta instrumental del blanco.

El límite de cuantificación (LOQ) se determinó a partir de los mismos resultados de las mediciones de blanco con las que se estableció el límite de detección, que se calculó con la ecuación 3:

$$\text{LOQ} = X + (10 \cdot \text{SD}) \quad (3)$$

En la tabla 1 se encuentran los resultados de los límites de detección y cuantificación.

Tabla 1. Resultados de las características de desempeño de los métodos analíticos correspondientes a los metales

Metal	r	Desviación estándar (mg/kg)	Coefficiente de variación (%)	% de recuperación	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Zn	0.998	0.04	0.5	98.7	0.0002	0.0008
Cr	0.998	0.05	0.9	102.9	0.095	0.12
V	0.999	0.06	0.4	102.6	0.0056	0.0087
Ni	0.998	0.03	1.5	102.8	0.094	0.12
Cd	0.999	0.07	1.4	99.3	0.0018	0.0043
Hg	0.999	0.04	1.5	99.1	0.010	0.045
Cu	0.999	0.08	2.3	103.0	0.10	0.68
Pb	0.999	0.05	1.0	99.1	0.0010	0.0065

Para complementar el análisis de los sedimentos, contrastado con referencias internacionales de calidad ambiental de sedimentos, se determinaron el índice de enriquecimiento (IE) y el índice de geoacumulación (Igeo). El IE permite evaluar el grado de contaminación por enriquecimiento de metales traza, calculando la proporción entre el valor de la muestra de sedimento y el valor de referencia o criterios de riesgos (Ávila Ferreira, Salgueiro y Farinha, 2008).

$$IE = \frac{\text{concentración metal muestra}}{\text{concentración de referencia}} \quad (4)$$

Para estimar dichos factores se utilizó como referencia el Fe y la concentración en la corteza terrestre continental superior, con lo que se establecen 4 niveles (ver tabla 2) de enriquecimiento con respecto al fondo (Taylor, 1964).

Tabla 2. Niveles de enriquecimiento

Nivel	Intervalo	Enriquecimiento
1	IE <1	No enriquecidos
2	>1 y <2	Débilmente enriquecidos
3	>2 y <10	Enriquecidos
4	>10	Fuertemente enriquecidos

Por su parte, el Igeo permite estudiar la contaminación antropogénica en los sedimentos en el área de estudio mediante la ecuación de Müller (1979):

$$Igeo = \text{Log}_2 Cn/1.5Bn \quad (5)$$

Donde Cn es la concentración media del elemento muestreado y Bn es el contenido promedio en sedimentos de referencia (ver tabla 3). El valor 1.5 corresponde al factor de corrección en estudios anteriores (Taylor, 1964).

Tabla 3. Valores Bn según media de referencia Bowen

Metal traza	Niveles bases (mg/kg)
Cobre	45
Zinc	95
Plomo	20
Cadmio	0.3
Níquel	68
Cromo	90
Vanadio	130
Mercurio	0.4

Para establecer la variación entre las épocas climáticas y las diferencias entre los niveles de metales pesados presentes en los sedimentos se aplicó un análisis estadístico descriptivo, un análisis de distribución de los datos y un análisis multivariado. El estudio usó cinco modelos de análisis: a) prueba de rechazo de Chauvenet; b) pruebas de medias normales y covarianza y medias desconocidas *t*-Student; c) coeficiente de correlación lineal y series de tiempo para el caso de las concentraciones en los diferentes períodos de monitoreo; d) análisis de correlación entre la concentración de los metales, y e) análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) con las concentraciones en los diferentes sitios de monitoreo, con el objeto de determinar posibles asociaciones y rotación Varimax mediante el software IBM SPSS Statistics Base versión 21.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de pH en los sedimentos no mostraron mayores cambios (ver tabla 4). Se presentó un rango muy estrecho debido a la capacidad *buffer* del sistema carbonato/bicarbonato/ácido carbónico (Taylor, 1993). El rango de valores estuvo entre 8.19 (± 0.75) unidades de pH. Las mayores variaciones se presentaron en Riohacha (7.95-8.35; $\bar{X} = 8.17$) debido a su condición de zona de mezcla, lo que denota, por una parte, la intrusión salina y, por otra, los aportes de las aguas residuales y de aguas fluviales, especialmente del río Ranchería en épocas de lluvia. En cuanto a los nutrientes (ver tabla 4), no se encontró variación temporal significativa entre las dos épocas de muestreo ($\text{NH}_4^+ = 0.84$, $\text{NO}_3^- = 0.15$, $\text{PO}_4^{3-} = 0.063$, $p > 0.05$).

Se realizó un análisis de varianza con el fin de encontrar diferencias significativas entre épocas. El análisis muestra que las concentraciones no fueron estadísticamente diferentes ($p > 0.05$) en los periodos seco y húmedo para todas las estaciones. La secuencia de la concentración de los metales pesados hallados en el sedimento de la zona costera de La Guajira fue: Fe > Zn > Cr > Ni > V > Pb > Cu > Cd > Hg (ver tabla 5).

Tabla 5. Resultado de análisis de los metales en el sedimento marino de las playas de La Guajira

Sitio	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	V (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Dibulla	0.55 + 0.44	0,096 + 0.035	0,00097 + 0.00063	0.080 + 0.040	0.47 + 0.21	0.00062 + 0.00025	0.00013 + 0.00007	0.000026 + 0.00009
Camarones	0.14+ 0.043	0.12 + 0.019	0.0015 + 0.0011	0.20 + 0.11	0.23 + 0.40	0.00056 + 0.00011	0.00007 + 0.0003	0.000060 + 0.00001
Riohacha	0.085 + 0.018	0.054 + 0.018	0.0011 + 0.00040	0.046 + 0.040	0.064 + 0.021	0.00025 + 0.00011	0.00005 + 0.00004	0.00008 + 0.00001
Mayapo	0.27 + 0.10	0.072 + 0.024	0.0015 + 0.00007	0.33 + 0.25	0.062 + 0.014	0.00036 + 0.00010	0.00004 + 0.00003	0.00008 + 0.00001
Manaure	0.18 + 0.067	0.095 + 0.051	0.0028 + 0.0022	0.82 + 0.64	0.098 + 0.027	0.00046 + 0.00012	0.00005 + 0.00003	0.00008 + 0.00001
Cabo de La vela	1.05 + 0.43	0.097 + 0.017	0.0027 + 0.0005	0.10 + 0.0039	0.18 + 0.0057	0.00036 + 0.00002	0.00003 + 0.00001	0.0012 + 0.00103

Nota. Concentración promedio \pm desviación estándar (n = 3).

Los datos obtenidos indican que solo en algunas zonas de playas las concentraciones de los metales son mayores en la época de lluvia que en la de sequía, pues en algunos casos el comportamiento es inverso. La mayor concentración de metales en la época de lluvias que en la de sequía se explica por las precipitaciones y el aumento de las escorrentías, las cuales transportan los materiales de los suelos hacia la cuenca baja de los tributarios del mar (Vivas-Aguas et ál., 2012). Los casos en que las concentraciones de metales en los sedimentos son más altas durante los periodos secos en comparación con los periodos de lluvia, como es el caso del Fe y Cu, puede deberse a la liberación de estos metales hacia la columna de agua, pues es conocido que los sedimentos no solo actúan como secuestradores de metales, sino que a veces funcionan como portadores de ellos (Rodríguez, Romero, Martínez, Fermín y Senior, 2012), lo que pudo haber ocurrido en este caso. Esto se debe a que durante los periodos secos las condiciones reductoras del metabolismo anaeróbico en los sedimentos por estancamiento de agua originan una disminución del pH, principalmente por la formación de H_2S metabólico; este gas, a una mayor temperatura, se difunde más fácilmente en la columna de agua y en contacto con el oxígeno disuelto forma H_2SO_4 (Delgado, 2012), contribuyendo a la acidificación del agua en este periodo. Otros aportantes a la acidez del agua en esta época pueden ser el CO_2 que se genera por la respiración de la productividad biológica y los iones amonio (NH_4^+) que son incorporados a la biomasa acuática. Esta disminución de pH y reducción del volumen de agua facilita la solubilización de los metales y concentra los iones y materiales en el sistema.

Los niveles de Cr encontrados oscilaron entre 0.060 y 1.429 mg/kg. El registro de las concentraciones es muy similar en todas las estaciones: distribución poco homogénea y no hay diferencias significativas entre las mismas (0.445, $p > 0.05$). Los promedios más altos se encontraron en las estaciones de Dibulla, Camarones y El Cabo de La Vela. Se observó mayor acumulación de Pb en la zona de Camarones; Vivas-Aguas et ál. (2011) señalan que el Pb es uno de los metales con mayor concentración en el agua de las costas de La Guajira, en un rango promedio de 0.0054 y 0.008 mg/L, específicamente, frente a Manaure y Dibulla. Los valores de Cd en el sedimento presentaron una distribución relativamente homogénea en cada una de las estaciones; no obstante, no fueron halladas diferencias significativas entre los puntos monitoreados (0.275, $p > 0.05$). Los valores de V presentaron una distribución relativamente homogénea en cada una de las zonas, excepto para Manaure; sin embargo, fueron halladas diferencias significativas entre los puntos monitoreados (0.01, $p = 0.05$). El Zn presentó un intervalo de concentraciones de 0.250-0.650 mg/kg, con una distribución relativamente homogénea, lo que puede asociarse con la finura de

las partículas y/o al contenido de materia orgánica en los sedimentos superficiales de estas zonas (Moore y Ramamoorthy, 1984). El Ni estuvo presente en concentraciones muy bajas, entre 0.070 y 2.420 mg/kg, con un promedio de 0.29 mg/kg. El Cu tuvo valores que oscilaron entre menos del límite de detección hasta 0.1 mg/kg, con un promedio de 0.058 mg/kg. Las mayores concentraciones de cobre se encontraron en las zonas Dibulla y Camarones. Dentro del grupo de metales considerados en este estudio, el Hg fue el metal que presentó las menores concentraciones, desde menos del límite de detección hasta 0.0043 mg/kg, las cuales se presentaron de manera uniforme en todas las zonas de monitoreo.

Los índices de enriquecimiento calculados para los metales traza en este estudio siguen la siguiente secuencia: Zn > Cr > Ni > V > Pb > Cu > Cd > Hg (ver tabla 6). Se puede ver claramente que en todas las zonas de playas turísticas de La Guajira el Igeo indicó que no existe contaminación (tabla 7).

Tabla 6. Índices de enriquecimiento para las concentraciones de especies metálicas obtenidas en sedimento de las playas turísticas de La Guajira

Metal	IE
Cr	0.086
Pb	0.020
Cd	0.0004
V	0.060
Cu	0.013
Ni	0.064
Zn	0.097
Hg	0.000047

Tabla 7. Índices de geoacumulación para los diferentes elementos metálicos presentes en el sedimento de las playas turísticas de La Guajira

Metal	Concentración (mg/kg)	Igeo	Clasificación
Cr	0.38	-8.46	No contaminado
Pb	0.090	-8.38	No contaminado
V	0.26	-9.22	No contaminado
Cd	0.00018	-7.96	No contaminado
Cu	0.058	-10.17	No contaminado
Ni	0.28	-8.47	No contaminado
Zn	0.43	-8.35	No contaminado
Hg	0.00021	-11.48	No contaminado

Las altas proporciones de NH_4^+ en el sedimento encontradas en las estaciones de Dibulla, Camarones y Riohacha muestran que la fuente de afectación podría ser de tipo orgánico. La concentración significativa de NH_4^+ en el sedimento es evidencia del impacto de los centros poblados sobre la calidad del agua marino-costera debido al vertimiento de aguas residuales domésticas. Al respecto, Garbanatti, González, Antón y Mallea (2005) informaron que la principal fuente de nutrientes en las aguas de la zona costera de La Guajira es el vertimiento de aguas servidas y/o la descarga de los ríos. La asociación de los parámetros que se representan en la figura 2 indica que en el factor 1 las variables pH, MO, NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- corresponden estadísticamente a variables

asociadas y dependientes. Se presentan correlaciones medianamente significativas entre el pH y MO (0.618), MO y NO_3^- (0.433) y NO_2^- y NO_3^- (0.663), pero muy significativa con PO_4^{-3} (0.973).

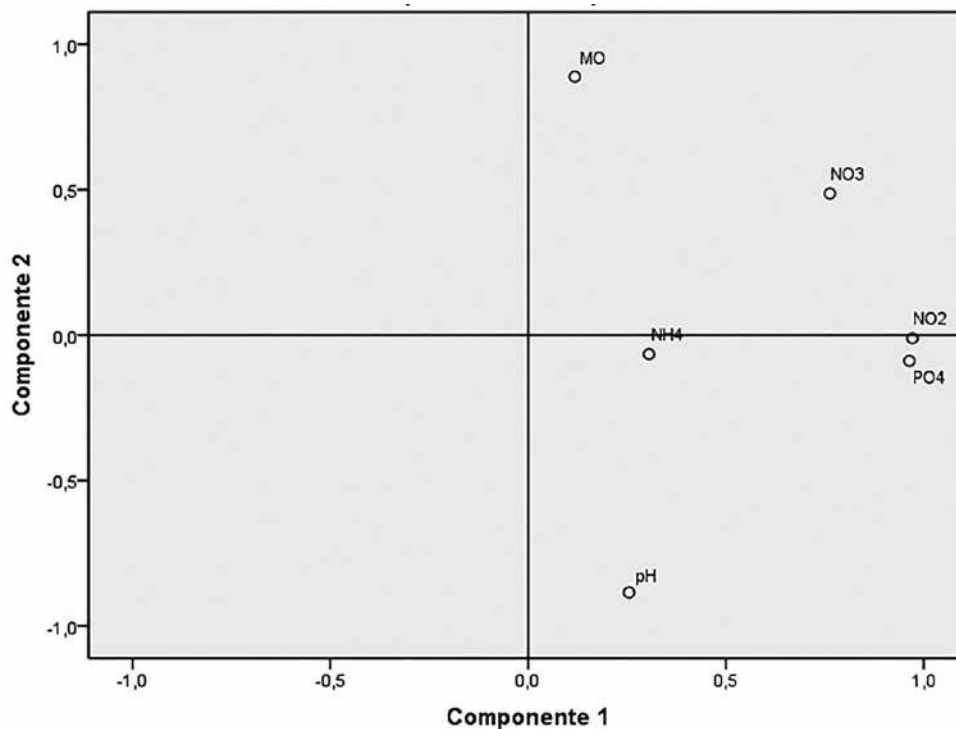


Figura 2. Matriz de factores rotados correspondiente a los parámetros químicos y nutrientes en el sedimento de las zonas de playas turísticas de La Guajira.

Las concentraciones de los metales se encuentran por debajo del valor informado para sedimentos no contaminados: Cr, 20 mg/kg; Pb, 5 mg/kg; Cd, 1mg/kg; Zn, 20 mg/kg; V, 2 mg/kg; Ni, 10 mg/kg; Cu, 10 mg/kg; Hg, 0.05 mg/kg (Sadiq, 1992). En la tabla 8 se comparan las concentraciones de metales en las playas de La Guajira con las reportadas en otras regiones cercanas y remotas del mundo.

Tabla 8. Concentración de metales traza de diversas zonas costeras, comparados con los niveles de las playas de La Guajira

Zona	Cu (mg/g)	Cr (mg/g)	Zn (mg/g)	Cd (mg/g)
Golfo de Cariaco de Venezuela (Bonilla y Lin, 1979)	0.11	0.084	0.087	0.053
Bahía de Barcelona, España (Mudarra, 2002)	0.013	*	0.10	*
Bahía Damas, España (Arúz, García, Rodríguez y Zarate, 2013)	0.0045	0.091	*	0.0027
Golfo de México (Rodríguez et ál., 2012)	0.027	0.054	0.16	*
Bahía Manatí de Cuba (Hernández y González, 1993)	0.039	*	0.027	*
Océano Pacífico Antártico (Gutiérrez-Galindo, Flores-Muñoz, Ortega-Lara y Villaescusa-Celaya, 1994)	0.0073	0.0023	0.16	*
Zonas de playas de La Guajira (este estudio)	0.00084	0.00035	0.00043	0.000018
Valor de referencia EPA (Hernández y González, 1993)	0.108	0.160	0.271	0.0042

*No hay registro

En la tabla se observa que la concentración de metales en la zona costera de La Guajira es entre 100 y 150 veces menor a las reportadas en zonas cercanas, como es el caso de Venezuela, Cuba y México. Una fuente importante de Cr en las playas de La Guajira puede ser producida por las descargas de desechos sin tratamiento generados por las poblaciones aledañas, especialmente en la zona de Riohacha y Dibulla. Según Vivas-Aguas et ál. (2012), el Cr presente en las aguas costeras de La Guajira se debe posiblemente a los aportes de los tributarios y las actividades antropogénicas desarrolladas cuenca arriba de los ríos que desembocan en el mar. La presencia de Pb en el sedimento refleja una influencia antropogénica en la acumulación de este metal en los ecosistemas marinos (Sadiq, 1992). En este caso, la presencia de Pb es probablemente consecuencia de un importante tráfico de embarcaciones (principalmente, con motores fuera de borda) utilizados por los pescadores de la zona, que se puede depositar y acumular en los sedimentos superficiales. De igual manera, los pescadores de la zona utilizan el plomo como lastre en sus aparejos y redes para pescar, por lo que gran cantidad de estos fragmentos metálicos van a parar a los sedimentos del fondo. La concentración de Cd se encuentran por debajo de estándares internacionales, como, por ejemplo, el 0.6 mg/kg establecido por la legislación canadiense (Sadiq, 1992).

Los niveles de Cd en las zonas de playa pueden ser causados por los residuos de las actividades humanas de las comunidades vertidos a las aguas sin ningún tipo de tratamiento (PNUMA, 2009). En la región de la cuenca media del río Ranchería y de los ríos Tapias, Palomino, Jerez y Cañas existe una gran actividad agrícola (cultivos de maíz, algodón, frutas, etc.), lo que supone la utilización de una cantidad elevada de pesticidas, herbicidas y abonos con contenidos de Cd (Vivas-Aguas et ál., 2011).

Las concentraciones de V en la playa de Manaure son muy elevadas en comparación con los demás sitios. La presencia de V en el litoral puede estar relacionada con actividades antropogénicas, consecuencia de la incorporación de material del suelo contaminado con derivados del petróleo o trabajos metalúrgicos en las minas de sal y carbón. Las concentraciones más altas de Ni se encontraron en la zona del cabo de la Vela y las mínimas en Camarones y Riohacha, las cuales pueden estar relacionadas a la textura del sedimento de partículas finas que constituyen el sedimento en estas zonas que acumulan grandes cantidades de Ni y otros metales pesados. Estos metales forman parte de la estructura de la materia orgánica acumulada en este tipo de sedimento (Vivas-Aguas et ál., 2012), los cuales pueden liberarse cuando esta materia se degrada, es adsorbida en dichas partículas, o forma parte de los óxidos de hierro y manganeso que se producen en el agua de mar y que se precipitan para formar los sedimentos superficiales, que es el posible aporte terrígeno y natural de este metal en dicho ecosistema (Quintero, Agudelo, Quintana, Cardona y Osorio, 2010).

Moore y Ramammorthy (1984) señalan que el Ni se utiliza en la producción de fertilizantes con fosfato para fines agrícolas, lo que debe ser considerado como una importante fuente antrópica. Al respecto de los sedimentos superficiales del golfo de Santa Fe, Márquez (2001) reportó un promedio de Cu total de 3.96 mg/kg, valor muy superior a los promedios determinados para este estudio. Mudarra (2002) reportó un promedio de Cu total de 0.99 mg/kg para los sedimentos superficiales de la ensenada de Puerto Escondido en el departamento de Córdoba; igualmente, el autor sugiere que no existe contaminación en dicho ecosistema y que las concentraciones moderadamente bajas encontradas se deben al posible aporte terrígeno y natural de este metal en dicho ecosistema.

El Cu presente en los sedimentos es fundamentalmente litogénico, ya que este metal se encuentra en los sedimentos que forman parte de la estructura reticular de los compuestos minerales silicatos y arcillas. Los valores de Hg son muy inferiores a los límites establecidos en las legislaciones norteamericana y canadiense, relativas al mantenimiento de la calidad de los sedimentos marinos para prevenir alteraciones en la biota (Bonilla y González, 1992). En la tabla 8 se puede observar que las concentraciones de metales de las zonas de playas de La Guajira son muy inferiores a las reportadas en otros sitios costeros del mundo.

En términos generales, la dinámica de metales pesados en los diferentes sitios está sujeta a variaciones espaciales y temporales, que son resultado de los cambios en la magnitud de la escorrentía terrestre, la erosión del suelo y las fuentes de contaminación metálica. Los bajos valores de metales Cd, Ni y Hg en las playas pueden ser el resultado de la mezcla de sedimentos contaminados de las aguas continentales con sedimentos marinos relativamente limpios (Ceballos, 2009). El análisis de varianza muestra que las concentraciones no tienen diferencias estadísticamente significativas ($p > 0.05$) en los periodos seco y húmedo para todas las estaciones. En la tabla 9 se puede observar que en algunas zonas de playas las concentraciones de los metales son mayores en la época de lluvia que en la de sequía, aunque en ciertos casos el comportamiento es inverso. Los casos en los que las concentraciones de metales en los sedimentos son más altas durante los periodos secos en comparación con los periodos de lluvia, como es el caso del Fe y Cu, pueden estar relacionados con la capacidad de los sedimentos de portar metales, lo que forma quelatos o secuestradores de ellos (Ravanelli, Turbertini, Valcher y Martioni, 1997).

Tabla 9. Valores de los metales en las épocas de lluvia y sequía en el sedimento de las playas de La Guajira

Metal	Sequía (mg/kg)	Lluvia (mg/kg)
Cr	0.43 + 0.09	0.33 + 0.27
Pb	0.087 + 0.036	0.093 + 0.034
V	0.28 + 0.14	0.24 + 0.18
Cd	0.0019 + 0.0017	0.0016 + 0.0010
Cu	0.0007 + 0.0006	0.000059 + 0.00004
Ni	0.00010 + 0.00009	0.000050 + 0.000018
Zn	0.45 + 0.21	0.000043 + 0.000013
Hg	0.21 + 0.10	0.000018 + 0.000007

Nota. Concentración promedio \pm desviación estándar ($n=3$).

Aunque las correlaciones desde el punto de vista estadístico son poco significativas entre los metales Pb y V ($r = 0.503$), Pb y Zn ($r = 0.731$), Pb y Fe ($r = 0.521$), Pb y Cu ($r = 0.636$), Zn y Fe ($r = 0.723$), Zn y Cu ($r = 0.777$), Fe y Cu ($r = 0.791$) (ver tabla 9), se puede asegurar que existe la posibilidad de que los metales provengan de fuentes de orígenes similares. Los metales pesados como Zn, Cu y Fe son parte esencial de organismos marinos, por lo cual se encuentran altas concentraciones en los sedimentos (Cardwell, Hawker y Greenway, 2002). Hg, Ni, Cd, Pb y V pueden ser de origen antrópico e introducidos por actividades como minería, agricultura, descarga de aguas residuales, entre otras (Hernández, Cerecedo, Moreno, Alcalá y Puga, 2008). Los sedimentos disminuyen la movilidad y favorecen la acumulación de algunos compuestos orgánicos persistentes y metales pesados en el fondo de los sistemas acuáticos; además, constituyen reservorios y fuentes importantes de materiales orgánicos e inorgánicos que pueden ser intercambiados con la columna de agua (Palacio, 2007).

El análisis de correlación de Pearson muestra una relación positiva significativa entre Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Fe y MO en sedimentos. Por el contrario, para el pH se encontró una correlación negativa significativa para la mayoría de los metales (Cd, Zn, Fe y Cu), que concuerda con la disminución de la biodisponibilidad de los metales pesados en los sedimentos a medida que aumenta el pH (tabla 10).

Tabla 10. Matriz de correlaciones entre metales y parámetros fisicoquímicos de los sedimentos

	Cr	Pb	V	Cd	Ni	Zn	Fe	Cu	Hg	pH	MO
Cr	1										
Pb	0.268	1									
V	-0.084	0.503*	1								
Cd	0.125	-0.153	-0.112	1							
Ni	0.249	0.265	-0.134	0.243	1						
Zn	0.291	0.731**	0.293	-0.158	-0.110	1					
Fe	0.426*	0.521**	-0.162	-0.134	0.124	0.723**	1				
Cu	0.185	0.636**	0.245	-0.282	-0.073	0.777**	0.791**	1			
Hg	-0.284	-0.112	-0.193	-0.105	0.091	-0.332	-0.195	-0.128	1		
Ph	0.153	-0.140	0.304	0.480*	0.240	-0.461*	-0.595**	-0.538**	0.200	1	
MO	0.041	-0.002	-0.184	-0.218	-0.114	0.370	0.496**	0.514*	0.056	-0.618**	1
Eh	0.223	0.422*	0.225	0.191	0.127	0.311	0.087	-0.051	-0.185	0.127	-0.062

*La correlación es significativa a nivel 0.05 (bilateral)

**La correlación es significativa a nivel 0.01 (bilateral)

En el plano ortogonal (ver figura 3), los metales Cu, Fe, Zn, Pb y Cr se correlacionan con la materia orgánica en forma positiva al primer componente, siendo alta la interacción entre Fe y Zn. El primer componente, a su vez, muestra un contraste entre pH, Eh, Cd, Ni y V con las demás variables. El segundo componente muestra una asociación entre Eh, pH, Cd, V y Ni, aunque el Hg no presenta correlación con ninguna de las variables. Esta asociación puede sugerir que los metales tienen como origen una misma fuente, que podría ser la descarga de aguas residuales a las zonas de las playas.

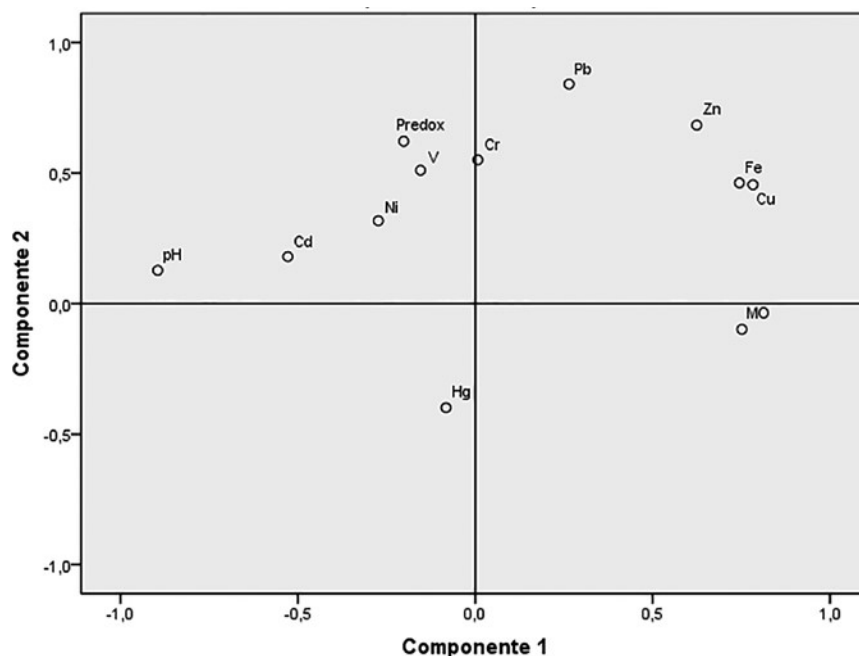


Figura 3. Correlaciones entre los metales y parámetros fisicoquímicos para los dos componentes principales del primer (F1) y segundo factor (F2) explicando el 80.82 % de la varianza.

La figura 4 muestra el dendograma de agrupación de metales y parámetros fisicoquímicos, en el que se pueden diferenciar tres grupos de asociaciones: el primer grupo asocia los contenidos de Cu, Hg, Zn, Ni, Cd, MO y pH; el segundo, los contenidos de Pb, Fe y Eh, y el último, los contenidos de Cr y V. Este análisis concuerda con lo indicado en el análisis de correlación y de componentes principales, e indica que los metales asociados pueden tener una misma procedencia, por lo que se correlacionan (ver tabla 9).

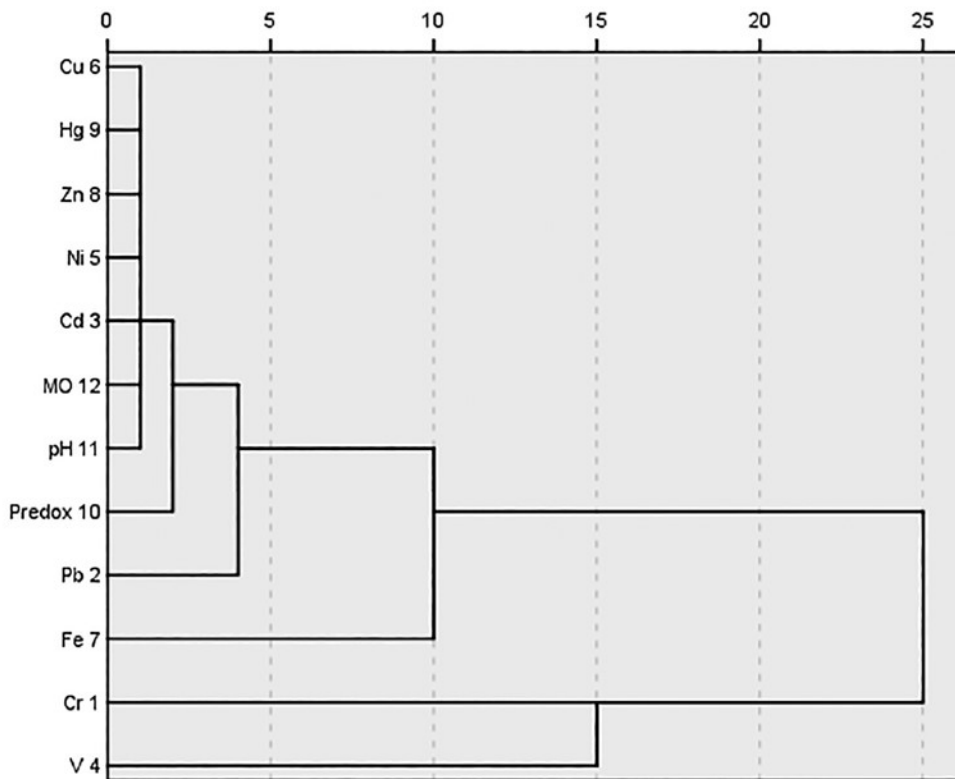


Figura 4. Dendograma de similitud que muestra la asociación entre los parámetros fisicoquímicos y metales en el sedimento.

El resultado del análisis de componentes principales es corroborado con los coeficientes de correlación lineal obtenidos a través de la matriz de correlación de Pearson, en la que se establecen relaciones muy significativas desde el punto de vista estadístico entre Cu y Fe ($r = 0.791$), Zn y Fe ($r = 0.723$), Pb y Zn ($r = 0.731$) y Zn y Cu ($r = 0.777$) (ver tabla 6), lo que sugiere fuentes de orígenes similares, como la remoción de tierra en las actividades mineras del carbón, las labores agrícolas, empleo de pesticidas, actividades pesqueras artesanales y residuos orgánicos marinos ricos en Cu, Zn y Fe. Se observa que los valores de IE para todos los metales son menores a 1, cifra que corresponde al nivel de “elementos no enriquecidos”, lo que indica que la concentración de estos metales en los sedimentos es propia de la corteza terrestre, es decir, se deriva de la composición de los suelos, sin que se descarte la contribución antropogénica descrita anteriormente. Según Ontario Ministry of the Environment (2008), Cr, Zn y Ni se encuentran en concentraciones por debajo de un nivel de contaminación ligera de los sedimentos, por lo que pueden ser toleradas por la mayoría de las especies bentónicas del sistema marino.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de Cr, Cd, V, Zn, Cu, Ni, Pb y Hg en los sedimentos superficiales de las playas turísticas de La Guajira están asociadas directamente al aporte terrígeno y natural de esos metales en dichos ecosistemas.

Los metales pesados en los sedimentos superficiales de las playas turísticas en La Guajira, de acuerdo a su concentración, se presentan en el siguiente orden: Zn > Cr > Ni > V > Pb > Cu > Cd > Hg.

Según el análisis comparativo de los valores reportados por Sadiq (1992) para sedimentos no contaminados, la concentración de todos los metales es inferior a estos valores, a excepción del hierro, lo que indica que los sedimentos presentan una contaminación por este metal.

El resultado del índice de geoacumulación indica que en las playas turísticas de La Guajira no hay contaminación antropogénica de metales (sin tener en cuenta el hierro), por lo que sus valores negativos podrían ser de origen litogénico o existir anomalías geoquímicas en la zona.

La fauna acuática y el sustrato de las playas de La Guajira presentan concentraciones no elevadas de metales pesados, en ninguno de los casos sobrepasan la normativa nacional e internacional; de tal forma que los metales pesados tienen niveles tolerables que no implican un riesgo para los organismos del ecosistema marino. Estos metales, al compararlos entre sí, no presentan diferencias estadísticamente significativas, se encuentran inmovilizados en el sedimento, especialmente el Ni, Cu y Hg, y no están biodisponibles en el agua debido al pH elevado (8-9).

Es probable que bajo el sedimento estudiado aún permanezca un sustrato original no removido que ocasione un aumento en las concentraciones de metales; igualmente, es probable que las actividades antrópicas cercanas continúen generando un impacto en estas zonas.

REFERENCIAS

- Arúz, D., García, A., Rodríguez, F., y Zarate, M. (2013). Nivel de contaminación y distribución espacial de metales pesados en sedimentos superficiales de Bahía Damas, isla Coiba. *Revista de I + D Tecnológico*, 9(2), 14-23.
- Ávila, P., Ferreira, E., Salgueiro, A., y Farinha, J. (2008). Geochemistry and mineralogy of mill tailings impoundments from the Panasqueira mine (Portugal): Implications for the surrounding environment. *Mine Water Environ*, 27(4), 210-224.
- Barros, O. (2017). *Contaminación de las aguas marinas de La Guajira por la presencia de metales* (tesis de maestría). Universidad de La Guajira, Riohacha, Colombia.
- Bonilla, J., y González, C. (1992). Algunos aspectos geológicos y características químicas en los sedimentos de la laguna de Piritu, estado Anzoátegui, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 31, 45-55.
- Bonilla, J., y Lin, A. (1979). Materia orgánica de los sedimentos superficiales del golfo de Paría y Cariaco, Venezuela. *Boletín. Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 18(1-2), 37-52.
- Cardwell, A., Hawker, D., y Greenway, M. (2002). Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere*, 48(7), 653-663.
- Ceballos, C. (2009). Estado de las playas en Colombia. En *Informe del estado de los Ambientes y Recursos Marinos y Costeros en Colombia año 2008* (pp. 149-156). Santa Marta, Colombia: Invemar.

- Cifuentes, J., Torres, P., y Frías, M. (2003). *El océano y sus recursos III. Las ciencias del mar: oceanografía física, matemáticas e ingeniería* (3ª edición). México D. F.: Editorial Fondo de Cultura Económica.
- Corporación Autónoma Regional de La Guajira. (2012). *Atlas ambiental del departamento de La Guajira*. Riohacha, Colombia: Corpoguajira
- Delgado, J. (2012). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca baja del río Guadiana* (tesis de maestría). Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Huelva, España
- Doria, C., y Vivas, J. (2016). Fuentes terrestres de contaminación en la zona costera de La Guajira, Colombia. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 7(1), 123-138.
- Food and Drug Administration. (2003). *Guidance for the Industry. Bioanalytical method validation*. EE. UU.: FDA.
- Garay, J., Martín, B., Ramírez, A., Vélez, A., Troncoso, W., Lozano, H., Acosta, J., Cadavid, B., Lancharos, A., Medina, O., y Rondón, M. (2012). *Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costeras de Colombia. Informe técnico 2010*. Santa Marta, Colombia: Invemar.
- Garbanatti, M., González, P., Antón, R., y Mallea, M. (2005). Características fisicoquímicas, capacidad buffer y establecimiento de la línea base ambiental del Río Grande, San Luis, Argentina. *Revista ecológica Austral*, 15(1), 59-71.
- García, R. (2013). *Determinación de la concentración microbiológica de la playa arenosa del municipio de Riohacha, La Guajira* (tesis de pregrado). Facultad de Ingeniería, Universidad de La Guajira, Riohacha, Colombia.
- Gutiérrez-Galindo, F., Flores-Muñoz, M., Ortega-Lara, V., y Villaescusa-Celaya, J. (1994). Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza Baja California (México)-California (EUA). *Ciencias Marinas*, 20(1), 105-124.
- Hernández, J., y González, H. (1993). Metales pesados en la Bahía de Manatí, Cuba. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-Invemar*, 22(1), 60-68.
- Hernández, Y., Cerecedo, M., Moreno, M., Alcalá, J., y Puga, S. (2008). Evaluación de la contaminación por metales pesados en embalses del estado de Chihuahua, México. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 4(2), 89-94.
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi. (2006). *Métodos analíticos del laboratorio de suelos*. Bogotá: IGAG
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (2001). *El medio ambiente en Colombia* (2ª edición). Bogotá: IDEAM
- Investigaciones Marinas y Costeras “José Benito Vives de Andreis” y Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2011). *Desarrollo de fundamentos para el fortalecimiento de los parámetros y los límites permisibles de los vertimientos puntuales a las aguas marinas de Colombia*. Santa Marta, Colombia: Invemar y MADS.
- Márquez, J. (2001). *Algunos aspectos de la condición ambiental, la calidad del agua y sedimentos del Golfo de Santa Fe* (tesis de maestría). Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

- Moore, J., y Ramamoorthy, S. (1984). *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*. New York: Springer-Verlog.
- Mudarra, O. (2002). *Hidroquímica de la ensenada de Puerto Escondido, estado Sucre, Venezuela* (tesis de maestría). Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Müller, G. (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau*, 79, 778-783.
- Ontario Ministry of the Environment. (2008). *Guidelines for identifying, assessing and managing contaminated sediments in Ontario: an integrated approach*. Recuperado de <http://www.ene.gov.on.ca/publications/6658e.pdf>.
- Orozco, C., Pérez, A., González, M., Rodríguez, F., y Alfayete J. (2005). *Contaminación ambiental. Una visión desde la química* (1ª edición). España: Editorial Thomson Editores Span.
- Palacio, P. (2007). *Ecotoxicología acuática* (1ª edición). Medellín, Colombia: Universidad de Antioquia.
- Perales, J., Garrido, C., y Ramírez, M. (2012). *Definición y desarrollo de controles de investigación para determinar la magnitud de la contaminación accidental y de los impactos producidos por episodios contaminantes en el litoral andaluz* (informe final). Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Cádiz, Cádiz, España.
- Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2009). *Perspectiva regional sobre las fuentes de contaminación de origen terrestre en la región del Gran Caribe* (informe técnico del PAC n.º 33). Kingston: PNUMA.
- Quintero, L., Agudelo, E., Quintana, Y., Cardona, S., y Osorio, A. (2010). Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. *Gestión y Ambiente*, 13(3), 51-64.
- Ravanelli, N., Turbertini, O., Valcher, S., y Martioni, W. (1997). Heavy metal distribution in sediment cores from western Ross Sea (Antarctica). *Water, Air and Soil Pollution*, 99(1-4), 697-704.
- Rodríguez, E., Romero, D., Martínez, G., Fermín, I., y Senior, W. (2012). Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. *Avances en Química*, 7(1), 57-63.
- Sadiq, M. (1992). *Toxic metal chemistry in marine environments*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Taylor, S. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust, a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8), 1273-1285.
- Taylor, P. (1993). The state of marine environment: a critique of the work and role of the Joint Group of Experts on Scientific Aspect of Marine Pollution (GESAM). *Mar. Poll. Bull.*, 26(3), 120-127.
- Vivas-Aguas, L., Tomic, M., Narváez, S., Cadavid, B., Bautista, P., Betancourt, J., Parra, J., Carvajalino, M., y Espinosa, L. (2011). *Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico colombiano 2010*. Santa Marta, Colombia: Redcam-Invemar.
- Vivas-Aguas, J., Espinosa, L., Sánchez, J., Cadavid, B., Bautista, P., Quintero, P., Betancourt, J., Parra, J., Parra, L., Cuadrado, I., e Ibarra, K. (2012). *Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico colombiano 2011*. Santa Marta, Colombia: Redcam-Invemar.

