



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y EL AGUA

GEOCIENCIAS

**Caracterización Geoquímica en la Amazonía Ecuatoriana:
Biodisponibilidad de metales pesados en suelos agrícolas del cantón**

Carlos Julio Arosemena Tola

Proyecto de investigación previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN GEOCIENCIAS

AUTOR

YANDRY AGUSTIN BERMELLO GUADAMUD

Tena - Ecuador

2024



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y EL AGUA
GEOCIENCIAS

**Caracterización Geoquímica en la Amazonía Ecuatoriana:
Biodisponibilidad de metales pesados en suelos agrícolas del cantón
Carlos Julio Arosemena Tola**

**Proyecto de investigación previo a la obtención del Título de:
INGENIERO EN GEOCIENCIAS**

AUTOR: YANDRY AGUSTIN BERMELLO GUADAMUD
TUTOR: MSc SANTIAGO VICENTE BALCÁZAR LOAIZA

Tena - Ecuador

2024

Carrera de geociencias

Declaración de derecho de autor, autenticidad y responsabilidad

Tena, 03 de septiembre de 2024

Yo, Yandry Agustin Bermello Guadamud con documento de identidad 0941955056, declaro que los resultados obtenidos en la investigación que presento en este documento final, previo a la obtención del título Ingeniero en Geociencias, son absolutamente inéditos, originales, auténticos y personales.

En virtud de lo cual, el contenido, criterios, opiniones, resultados, análisis, interpretaciones, conclusiones, recomendaciones y todos los demás aspectos vertidos en el presente documento, son de mi autoría y de mi absoluta responsabilidad.



Yandry Agustin Bermello Guadamud

CI: 0941955056

Carrera de geociencias

Autorización de publicación en el repositorio institucional

Tena, 03 de septiembre de 2024

Yo, Yandry Agustin Bermello Guadamud con documento de identidad 0941955056 en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “Caracterización Geoquímica en la Amazonía Ecuatoriana: Biodisponibilidad de metales pesados en suelos agrícolas del cantón Carlos Julio Arosemena Tola”, de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN, reconozco a favor de la Universidad Regional Amazónica Ikiam una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Así mismo autorizo a la Universidad Regional Amazónica Ikiam para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el Repositorio Institucional de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.



Yandry Agustin Bermello Guadamud

CI: 0941955056

Carrera de geociencias

Certificado de dirección de trabajo de titulación

Tena, 03 de septiembre de 2024

Certifico que el trabajo de titulación: “Caracterización Geoquímica en la Amazonía Ecuatoriana: Biodisponibilidad de metales pesados en suelos agrícolas del cantón Carlos Julio Arosemena Tola”, aprobado bajo el mecanismo de titulación de: artículo, fue realizado por Yandry Agustin Bermello Guadamud, bajo mi dirección.

El mismo ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad Regional Amazónica Ikiam, para su entrega y defensa.



Santiago Vicente Balcázar Loaiza

C.I: 1105644759

Tutor

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas y organizaciones que hicieron posible la realización de esta tesis.

En primer lugar, agradezco a mi asesor Santiago Balcázar y al técnico de laboratorio de Geociencias Anderson Guamán por su guía, paciencia y valiosa orientación durante todo el proceso de investigación. Su experiencia y conocimientos han sido fundamentales para la culminación de este trabajo.

Agradezco también a todos los profesores de la facultad de ciencias de la tierra y el agua, quienes compartieron su sabiduría y fomentaron mi pasión por el conocimiento y la investigación en el campo de las Geociencias.

Mi gratitud se extiende a la fundación Maquita Cushunchic por brindarme el apoyo necesario para llevar a cabo esta investigación. Sin su colaboración, este trabajo no hubiera sido posible.

A mis amigos de estudio y de vida, Joao Calle, Miguel Herrera, Paul Quiñonez, Tania Mier, Paul Panta, David Portillo, Michelle Cabrera, Maria José Auquilla, etc. gracias por su constante apoyo, discusiones enriquecedoras y amistad. Su compañerismo ha sido una fuente de motivación y aprendizaje.

DEDICATORIA

A la región amazónica, cuya entropía ha sido el motivo de esta investigación. A sus bosques, ríos caudalosos y comunidades que luchan día a día por preservar este invaluable patrimonio natural. Que este trabajo contribuya, aunque sea modestamente, a la conservación y protección de este ecosistema único en el mundo.

Dios, a ti, que has guiado mis pasos y me has brindado la fuerza necesaria en cada momento de este arduo camino, dedico este esfuerzo. Sin tu luz, nada de esto sería posible.

También dedico esta tesis con todo mi corazón a mis padres, Elizabeth Guadamud y Agustín Bermello, por su amor y apoyo incondicional. Ellos me han inculcado los valores del esfuerzo y la perseverancia, sirviendo cada día como ejemplo a seguir.

A mi hermana, Elizabeth Bermello, por siempre creer en mí y celebrar mis logros. Ella ha sido una mujer inspiradora que me enseñó el verdadero significado de la fortaleza y la resiliencia.

También dedico esta tesis a mi sobrina Ariana y a mi sobrino Emiliano. Su inocencia y alegría me han inspirado a seguir adelante, a pesar de la distancia que nos separó durante mi etapa universitaria. Espero que al leer esto, encuentren la inspiración necesaria para alcanzar sus propias metas en la vida.

Y finalmente, a todos aquellos que creen en la importancia de la investigación y la conservación, este trabajo es para ustedes.

I. TABLA DE CONTENIDO

Portada

DECLARACIÓN DE DERECHO DE AUTOR, AUTENTICIDAD Y RESPONSABILIDAD	II
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL	III
CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN	IV
AGRADECIMIENTO	V
DEDICATORIA.....	VI
I. TABLA DE CONTENIDO	VII
II. ÍNDICE DE TABLAS	VIII
III. ÍNDICE DE FIGURAS	IX
IV. RESUMEN	X
V. ABSTRACT	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. METODOLOGÍA.....	8
3. RESULTADOS	15
4. DISCUSIÓN	21
5. CONCLUSIONES	24
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

II. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción del muestreo aplicado	9
Tabla 2. Resultados físico-químicos de las fincas para la caracterización del suelo.....	15
Tabla 3. Resultados de la prueba estadística descriptiva para caracterizar la diferencia entre fincas.	16

III. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de puntos de muestreo. Los puntos rojos en el mapa indican los sitios de muestreo dentro del cantón Arosemena Tola, los cuales están situados a una distancia relativa de 200 a 500 metros de fuentes hídricas.	6
Figura 2. Cambios en la cobertura de las fincas agrícolas debido a la minería. Imágenes obtenidas de Sentinel Hub EO Browser servicio Planet NICFL.	7
Figura 3. Diseño de muestreo en zigzag en la finca FGM.....	9
Figura 4. Metodología extracción secuencial de Tessier.....	12
Figura 5. Diagrama de dispersión con las condiciones eh y pH.....	17
Figura 6. Diagrama de Pourbaix para As y Cr. Fuente: (Takeno, 2005).....	18
Figura 7. Diagrama de Pourbaix para Pb y Zn. Fuente: (Takeno, 2005).....	19
Figura 8. Extracción secuencial de Tessier para Plomo (Pb).	20
Figura 9. Gráficas de la concentración en mg/kg de los elementos Cr, Zn, As, Pb para cada una de las fincas agrícolas. El valor de referencia expresado en la línea negra es el límite permisible según la normativa ecuatoriana del acuerdo ministerial No.097-A (MAATE, 2015). El valor de fondo geoquímico expresado en l a línea roja obtenido de Moulatlet et al. (2023)	23

IV. RESUMEN

Este estudio se centra en la caracterización geoquímica de suelos agrícolas en el cantón Carlos Julio Arosemena Tola, en la Amazonía ecuatoriana, con el objetivo de determinar la concentración y biodisponibilidad de metales pesados (Cr, As, Zn y Pb) en fincas con y sin intervención minera. Se realizaron muestreos y análisis de laboratorio que incluyeron la medición de parámetros fisicoquímicos como pH, conductividad eléctrica, Eh y carbono orgánico total (COT). La concentración de metales pesados se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), así como extracciones secuenciales de Pb según el método de Tessier. Los resultados indicaron que no existen diferencias significativas en las concentraciones de metales entre las fincas intervenidas y las de control. Además, la especiación de los metales y la falta de diferencias significativas sugieren un posible origen natural de estos, aunque se debe resaltar la ausencia de un fondo geoquímico local que respalde esta conclusión. No obstante, la presencia de especies biodisponibles de Pb, Zn y As en las fincas estudiadas plantea riesgos potenciales para los cultivos debido a la posible bioacumulación.

Palabras clave: Amazonía, metales pesados, suelos agrícolas, biodisponibilidad, minería.

V. ABSTRACT

This study focuses on the geochemical characterization of agricultural soils in the Carlos Julio Arosemena Tola canton, in the Ecuadorian Amazon, with the aim of determining the concentration and bioavailability of heavy metals (Cr, As, Zn, and Pb) on farms with and without mining intervention. Sampling and laboratory analyses were carried out, including the measurement of physicochemical parameters such as pH, electrical conductivity, Eh, and total organic carbon (TOC). The concentration of heavy metals was determined using X-ray fluorescence (XRF), as well as sequential extractions of Pb according to the Tessier method. The results indicated that there are no significant differences in metal concentrations between the intervened and control farms. Furthermore, the speciation of the metals and the lack of significant differences suggest a possible natural origin, although the absence of a local geochemical background to support this conclusion must be highlighted. Nonetheless, the presence of bioavailable species of Pb, Zn, and As in the studied farms poses potential risks to crops due to possible bioaccumulation.

Keywords: Amazon region, heavy metals, agricultural soils, bioavailability, mining.

Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana

<http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/>

Caracterización Geoquímica en la Amazonía Ecuatoriana: Biodisponibilidad de metales pesados en suelos agrícolas del cantón Carlos Julio Arosemena Tola

Yandry Agustin Bermello-Guadamud¹

¹Universidad Regional Amazónica-Ikiam, Via Muyuna km7, San Juan de Tena, Napo, Ecuador.

1. INTRODUCCIÓN

En la región de la Amazonía, reconocida por su biodiversidad y ecosistemas, la interacción entre el desarrollo económico y su impacto ambiental es un tema de relevancia global. Dentro de esta región se encuentra el cantón Arosemena Tola, en Ecuador, donde la minería y la agricultura son pilares de la economía local. Aunque estas actividades son esenciales para el sustento de la comunidad, también presentan el desafío de mantener un equilibrio que permita preservar la riqueza natural de la Amazonía. (Rivera-Rhon & Bravo-Grijalva, 2023)

La preocupación por el medio ambiente en Arosemena Tola se intensifica debido a la contaminación de sus fuentes de agua, como lo ocurrido en el sector de Yutzupino, un área cercana afectada por actividades de minería ilegal. Estas actividades no solo ponen en peligro la biodiversidad, sino que también pueden contaminar la composición natural del agua y del suelo, que a menudo son utilizados para la agricultura del cantón. Diversos artículos (Capparelli et al., 2020, 2021; Colectivo de Geografía Crítica de Ecuador, 2016; Maap, 2022; Moulatlet et al., 2023) resaltan los impactos ambientales en la región amazónica.

Entre los diversos contaminantes que afectan el suelo, los metales pesados (MP) emergen como un problema de gran relevancia debido a su alta toxicidad y persistencia ambiental. Estos metales pueden afectar zonas de cultivo, poniendo en riesgo la seguridad alimentaria (FAO, 2019; Romero-Crespo et al., 2023). Sin embargo, es fundamental estudiar el origen de estos metales, ya que pueden provenir tanto de fuentes naturales como de actividades antropogénicas, como la minería metalífera y las prácticas agrícolas no reguladas.

El suelo es una matriz compleja compuesta por minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. Desde una perspectiva geoquímica, el suelo actúa como un sistema dinámico donde ocurren numerosos procesos químicos que afectan la movilidad y biodisponibilidad de nutrientes y MP (Vila, 2018).

La biodisponibilidad y la especiación de metales son conceptos fundamentales en la evaluación geoquímica y la toxicología de suelos. La biodisponibilidad se refiere a la fracción de un contaminante presente en el medio ambiente que está disponible para ser absorbido por un organismo, mientras que la especiación de MP alude a las diferentes formas geoquímicas en que un metal puede existir en el ambiente, desde estados libres hasta compuestos complejos (Chaney, R. L., Mielke, H.W., Sterrett, 1989; Reeder et al., 2006; Vila, 2018).

Estos conceptos son esenciales, ya que la toxicidad y el impacto ambiental de un MP en el suelo dependen no solo de su concentración total, sino también de su forma química y biodisponibilidad para los organismos vivos. Factores como el pH del suelo, la presencia de materia orgánica, la actividad microbiana y las condiciones redox influyen significativamente en la especiación de metales, alterando su movilidad, biodisponibilidad y, por ende, su toxicidad (Chaney, R. L., Mielke, H.W., Sterrett, 1989; Reeder et al., 2006; Vila, 2018).

La caracterización de la biodisponibilidad de MP en suelos se realiza a través del análisis multicriterio, y su enfoque dependerá del objetivo de la investigación. Para inferir indirectamente las condiciones de biodisponibilidad y especiación de los metales, es importante determinar las concentraciones de los metales en las diferentes fracciones del suelo, así como las características fisicoquímicas del medio, como el pH, conductividad, materia orgánica y Eh (potencial redox), (Vila, 2018). Estos parámetros proporcionan una visión integral de las condiciones del suelo y su capacidad para retener y liberar metales, lo que permite inferir con mayor precisión la biodisponibilidad y especiación de los metales presentes en el suelo.

Por ejemplo, el pH y Eh determinan la especiación química del plomo (Pb), influyendo directamente en su absorción por las plantas y su posterior acumulación en la cadena alimentaria. La especie de plomo iónico (Pb^{2+}) es altamente soluble y biodisponible, lo que facilita su absorción por las raíces de las plantas y su acumulación en los tejidos vegetales (Li et al., 2018).

La presencia de Pb^{2+} en entornos agrícolas representa un contaminante ambiental de gran preocupación. Este metal pesado puede ser absorbido y acumulado por las plantas. Al consumir los frutos de estas plantas contaminadas, el Pb^{2+} se introduce y se acumula en el cuerpo humano mediante procesos de bioacumulación y biomagnificación (Chaney, R. L., Mielke, H.W., Sterrett, 1989; Collin et al., 2022; Romero-Crespo et al., 2023; Zhao et al., 2022). Este MP tiene el potencial de afectar negativamente varios sistemas del cuerpo, como el neurológico, esquelético, reproductivo, hematopoyético, renal y cardiovascular (Gautam et al., 2014).

Para una evaluación más precisa de las especies y, por ende, de la biodisponibilidad de los metales, es fundamental utilizar extracciones secuenciales. Estas técnicas permiten fraccionar los metales en el suelo en diferentes fases o fracciones, como la fracción intercambiable, la fracción asociada a carbonatos, la fracción asociada a óxidos de hierro y manganeso, la fracción orgánica y la fracción residual (Tessier et al., 1979; Vila, 2018; Vilar et al., 2003). Estas fracciones proporcionan una visión detallada de la especiación de los metales y su potencial biodisponibilidad.

Existen varias metodologías de extracción secuencial que se utilizan comúnmente para fraccionar metales en el suelo. Entre las más conocidas se encuentran los métodos de Tessier y Referencia de la Comunidad Europea (BCR), que se diferencian por el número de fases en su extracción (Vilar et al., 2003). Se considera que las tres primeras fases (intercambiable, metales asociados a carbonatos, metales asociados a óxidos de hierro y manganeso) representan el mayor riesgo para la biota, ya que estos metales están más fácilmente disponibles para los organismos y pueden ser absorbidos por ellos. Por lo tanto, se denominan fases biodisponibles (Tessier et al., 1979).

En el cantón Carlos Julio Arosemena Tola, en la región amazónica, el problema central radica en que las terrazas aluviales son fincas que, en ocasiones, son arrendadas a mineros para la obtención de oro, quienes luego las devuelven a sus propietarios. La presencia de MP en suelos agrícolas donde se cultivan productos como yuca y plátano (principalmente consumidos a nivel local) (GADMCJA, 2020) representa una seria preocupación para la seguridad alimentaria.

A pesar de la importancia ecológica de la región y la coexistencia de actividades mineras y agrícolas, no se han realizado estudios sobre la biodisponibilidad de estos metales. Este vacío en la investigación resalta la necesidad de conocer los riesgos asociados de la contaminación por MP.

El presente estudio se focalizo en cuatro fincas que se encuentran localizadas en las comunidades de Morete Cocha, Santa Mónica, Costa Azul, y San Jorge. El objetivo es caracterizar la concentración y biodisponibilidad de metales pesados (Pb, Cr, As y Zn) en suelos agrícolas, con el fin de observar si existe o no, riesgo potencial para los cultivos en fincas con intervención minera comparadas con fincas control.

1.1 Área de estudio

Las fincas seleccionadas como área de estudio están ubicadas en el cantón Carlo Julio Arosemena Tola, en la provincia de Napo-Ecuador (Figura 1), la actividad económica del catón se resume a la actividad minera y agrícola. Las actividades agrícolas en el catón se realizan con el método de cultivo chakra, una técnica tradicional que aprovecha las terrazas aluviales para el cultivo de una variedad de productos agrícolas. Estas dos prácticas, arraigadas en la cultura local, forman parte de las principales actividades económicas de subsistencia de la población.

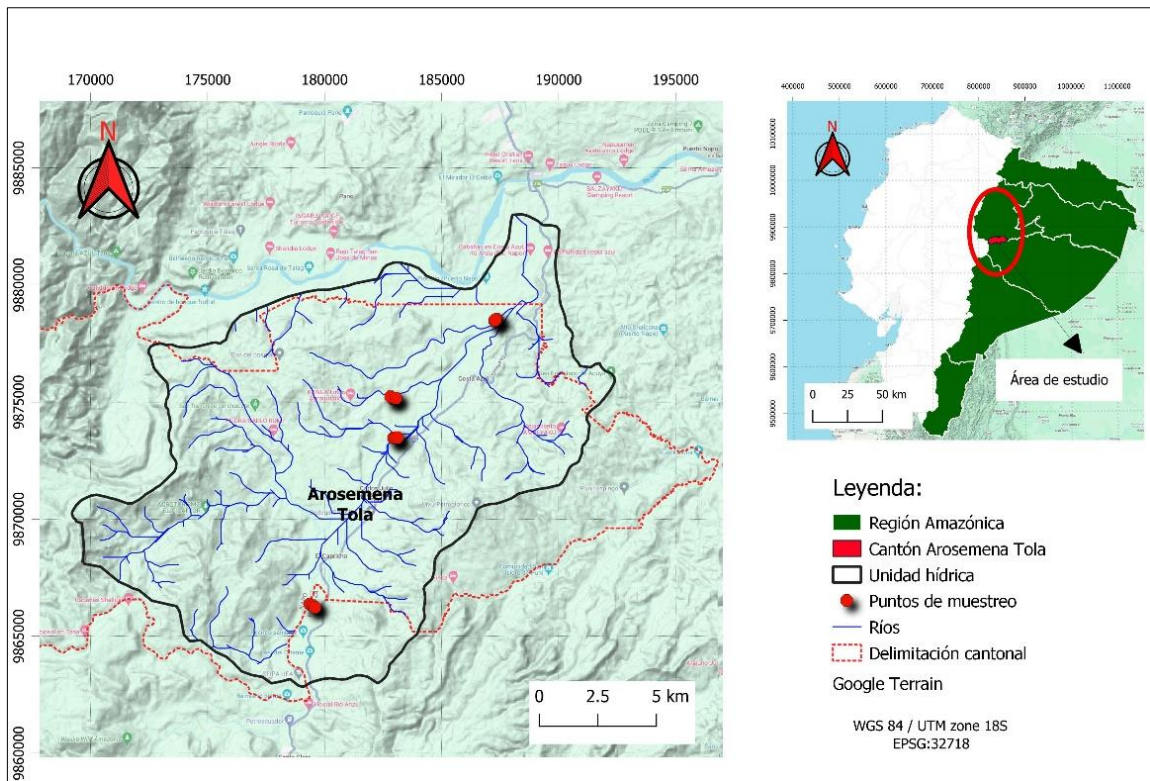


Figura 1. Ubicación de puntos de muestreo. Los puntos rojos en el mapa indican los sitios de muestreo dentro del cantón Arosemena Tola, los cuales están situados a una distancia relativa de 200 a 500 metros de fuentes hídricas.

Para llevar a cabo esta investigación, se enfocó el estudio en cuatro fincas agrícolas (Figura 2). De estas fincas, se seleccionaron dos como fincas control, es decir, que no han sido afectadas por actividades mineras. Las otras dos fincas han experimentado alteraciones de remoción en el suelo debido a actividades de mineras.

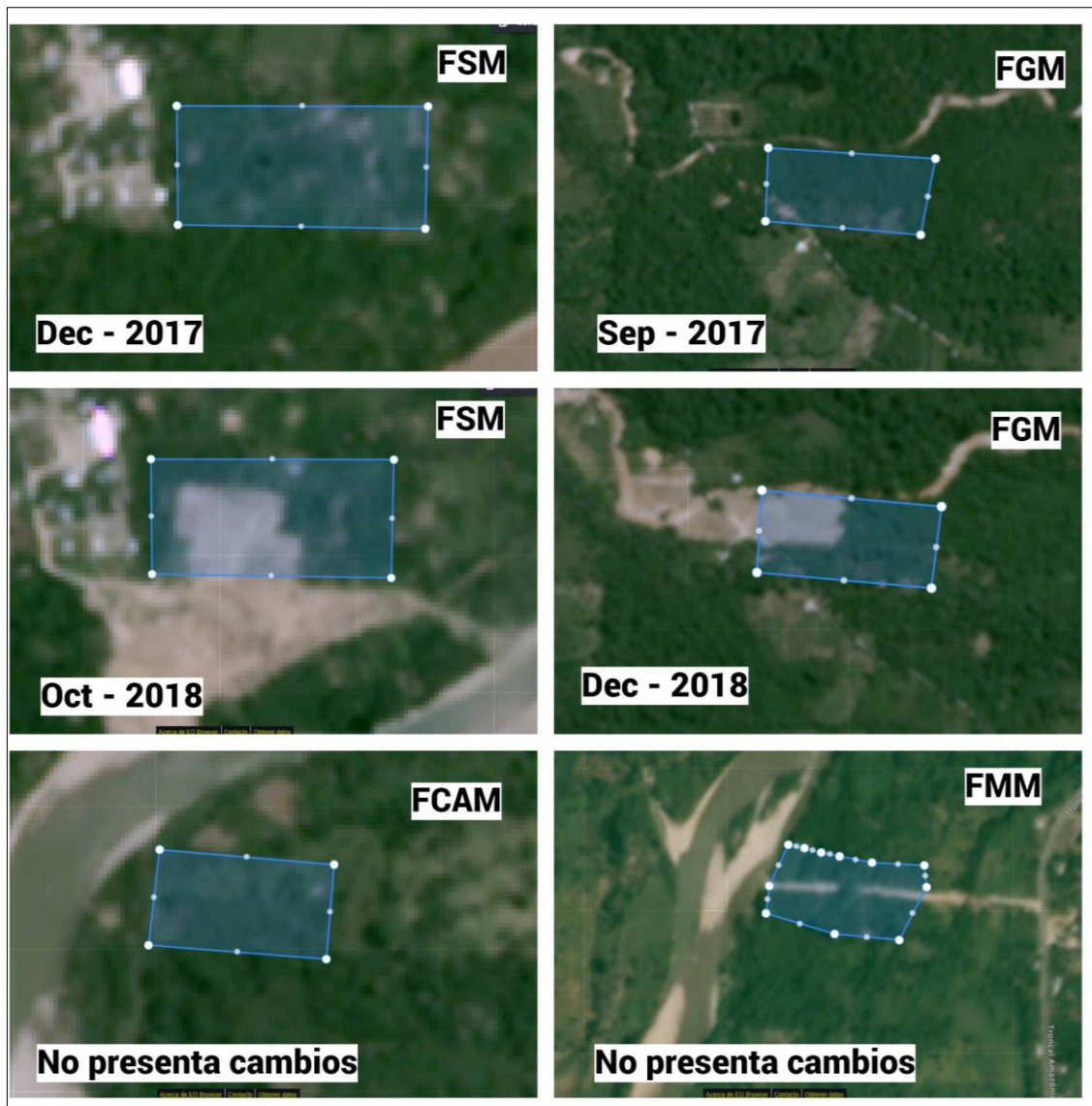


Figura 2. Cambios en la cobertura de las fincas agrícolas debido a la minería. Imágenes obtenidas de Sentinel Hub EO Browser servicio Planet NICFI.

En la figura 2, se pueden observar los cambios en la cobertura vegetal ocasionados por la actividad minera en las cuatro fincas seleccionadas para el estudio. En las etiquetas se muestra la temporalidad de la finca FSM, se puede observar cambios entre diciembre de 2017 y octubre de 2018. De igual forma, se observa la finca FGM, que también presenta cambios entre septiembre de 2017 y diciembre de 2018. Las etiquetas FCAM y FMM corresponden a las fincas de control, donde no se observan cambios en la cobertura vegetal.

2. METODOLOGÍA

2.1 Muestreo realizado

Se seleccionaron tres áreas de cultivo dentro de cada finca para el muestreo, las cuales fueron elegidas de forma aleatoria y cada parcela se muestreo en un área de 10 x10 y se cubrió el 75% del área cultivada. En cada una de estas áreas, se recogió una muestra compuesta de un kilogramo, formada por cinco submuestras tomadas a intervalos de un metro. Las submuestras se obtuvieron siguiendo la técnica de zigzag para asegurar una representación adecuada del área de cultivo (Jang, 2010). Las submuestras se combinaron utilizando el método de cuarteo para formar una muestra compuesta en cada caso (Wei et al., 2023). Este proceso se repitió tres veces en cada una de las tres áreas de cultivo seleccionadas dentro de cada finca (ver Tabla 1).

Cada muestra compuesta se obtuvo de una profundidad de 0 a 40 cm, una capa crucial para el análisis, puesto que a esta profundidad coincide con la rizosfera, donde la actividad radicular y microbiana es máxima, lo que afecta la biodisponibilidad de MP. En esta zona, las raíces de las plantas y los microorganismos del suelo interactúan intensamente (Barra Caracciolo & Terenzi, 2021; Kurek & Majewska, 2014).

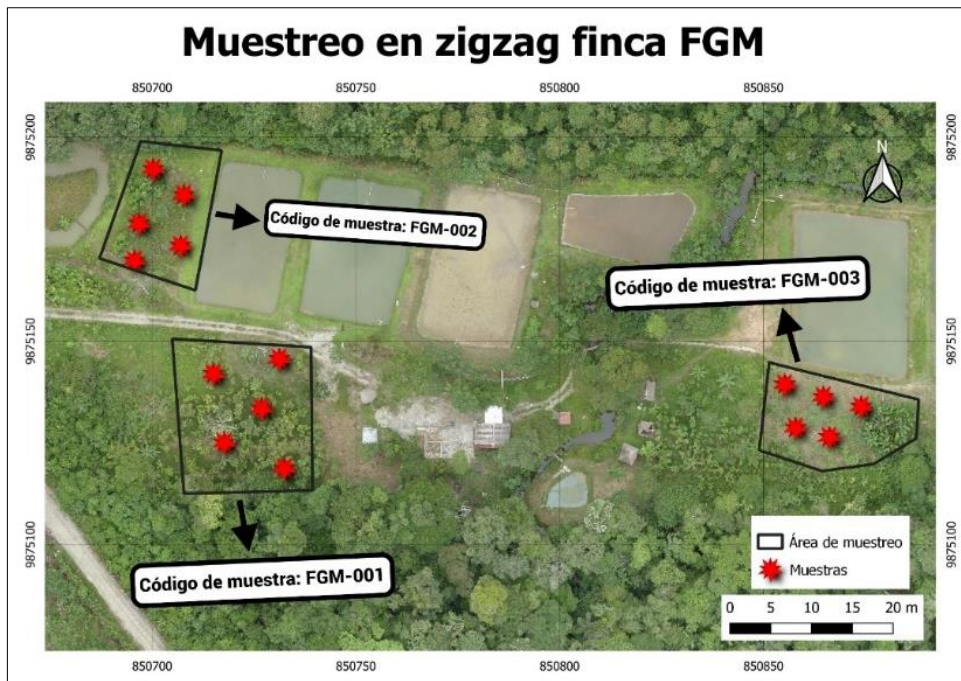


Figura 3. Diseño de muestreo en zigzag en la finca FGM.

La figura 3 muestra un ejemplo del diseño empleado para la recolección de muestras en la finca FGM. En la imagen, se pueden observar las áreas de muestreo en color negro, cada una marcada con puntos rojos que representan los sitios de muestreo. Cada conjunto de cinco puntos se combina para formar una muestra representativa de un área de 100 m².

Tabla 1. Descripción del muestreo aplicado

Fincas	Código de muestras	Característica del área muestreada	Total de muestras	Total de submuestras
Finca 1	FGM-001; FGM-002; FGM-003	Finca con historial minero	3	15
Finca 2	FSM-001; FSM-002; FSM-003	Finca con historial minero	3	15
Finca 3	FMM-001; FMM-002; FMM-003	Finca control, nula intervención minera	3	15
Finca 4	FCAM-001; FCAM-002; FCAM-003	Finca control, nula intervención minera	3	15
TOTAL	—	—	12	60

2.2 Fase de laboratorio

2.2.1 Preparación de muestra

Inicialmente, las muestras de suelo se sometieron a un proceso de secado a 60 grados centígrados por 48 horas para no alterar sus propiedades químicas (USGS, n.d.; Wei et al., 2023).

2.2.2 Parámetros fisicoquímicos

Para medir el pH, la conductividad eléctrica y el potencial redox de una muestra de suelo, se pesaron 30g de la muestra seca y se colocaron en un vaso de precipitación de 100ml. Se agregó agua destilada tipo 1 en una relación de 1 parte de suelo por 2.5 partes de agua destilada. La mezcla se colocó en un agitador magnético y se agitó durante 1 hora a 60rpm a temperatura ambiente. Posteriormente, se dejó reposar la mezcla por un mínimo de 2 horas. Finalmente, se realizaron las mediciones utilizando equipos previamente calibrados: un medidor combinado de pH/ORP para medir el pH y el potencial redox, y un conductímetro con celda de conductividad calibrada para medir la conductividad eléctrica (USGS, n.d.).

Para determinar carbono orgánico (COT) del suelo, se siguió un procedimiento basado en la metodología optimizada descrita por Wang et al. (2011). Se pesaron aproximadamente 8g de la muestra de suelo seca y se colocaron en un crisol previamente tarado. El crisol con la muestra se calentó a 105°C durante 12 horas para eliminar la humedad residual. Luego, se calentó la muestra a 500°C durante 12 horas para determinar el carbono orgánico. Por último, el crisol más la muestra se colocó en un desecador para que se enfrié, sucesivamente se procedió a obtener el peso final.

2.2.3 Detección de la concentración de metales

La metodología descrita para analizar la presencia de MP en muestras de suelo comienza con el tamizado del suelo a un tamaño menor de 63 micras este paso es crucial porque las

partículas más finas son más reactivas y pueden contener concentraciones más altas de MP (Jang, 2010; Sandström et al., 2022; Vila, 2018; Xia et al., 2022). Después del tamizado, se prepararon cápsulas con el suelo a 63 micras. Para la detección de MP, se utilizó FRX con un espectrómetro portátil de marca Titan S1 bajo condiciones de laboratorio. La FRX es una técnica analítica que emplea rayos X para excitar los átomos en una muestra, provocando que emitan fluorescencia en longitudes de onda específicas para cada elemento presente. Esta técnica no destructiva permite una identificación y cuantificación rápida del contenido total de metales en el suelo (Jang, 2010; Xia et al., 2022). Se decidió hacer la caracterización de Cr, Zn, Pb y As debido a su alta toxicidad. Posteriormente, se escogió el Pb para realizar la fase de biodisponibilidad mediante la extracción secuencial de Tessier.

2.2.4 Extracción secuencial método de Tessier

La metodología de especiación secuencial química propuesta por Tessier et al. (1979); Vilar et al. (2003) fue utilizada en la investigación para comprender cómo está distribuido y disponible el plomo en el suelo. Este método se basó en la simulación de las condiciones físico-químicas de las matrices ambientales y consideró cinco fases que representaban diferentes asociaciones de los MP con los diversos constituyentes del suelo, cada una con distintas energías de enlace. Estas cinco fases fueron:

- Intercambiable
- Metales asociados a carbonatos
- Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso
- Metales asociados a materia orgánica
- Metales residuales

La metodología se aplicó de forma secuencial sobre una misma porción de muestra (Figura 3). Cada fase representó una fracción específica de los MP presentes en el suelo, y se obtuvieron a medida que se llevó a cabo el proceso secuencial (Tessier et al., 1979). Se utilizó espectrofotometría de absorción atómica para analizar las muestras de la

extracción secuencial, empleando un equipo de absorción atómica modelo PerkinElmer Analyst 200. Esta técnica permite la determinación precisa de la concentración de MP. Este método se basa en la absorción de luz por los átomos libres de un elemento en estado gaseoso, permitiendo identificar y cuantificar los MP en cada fracción del suelo con alta sensibilidad y exactitud (Vila, 2018).

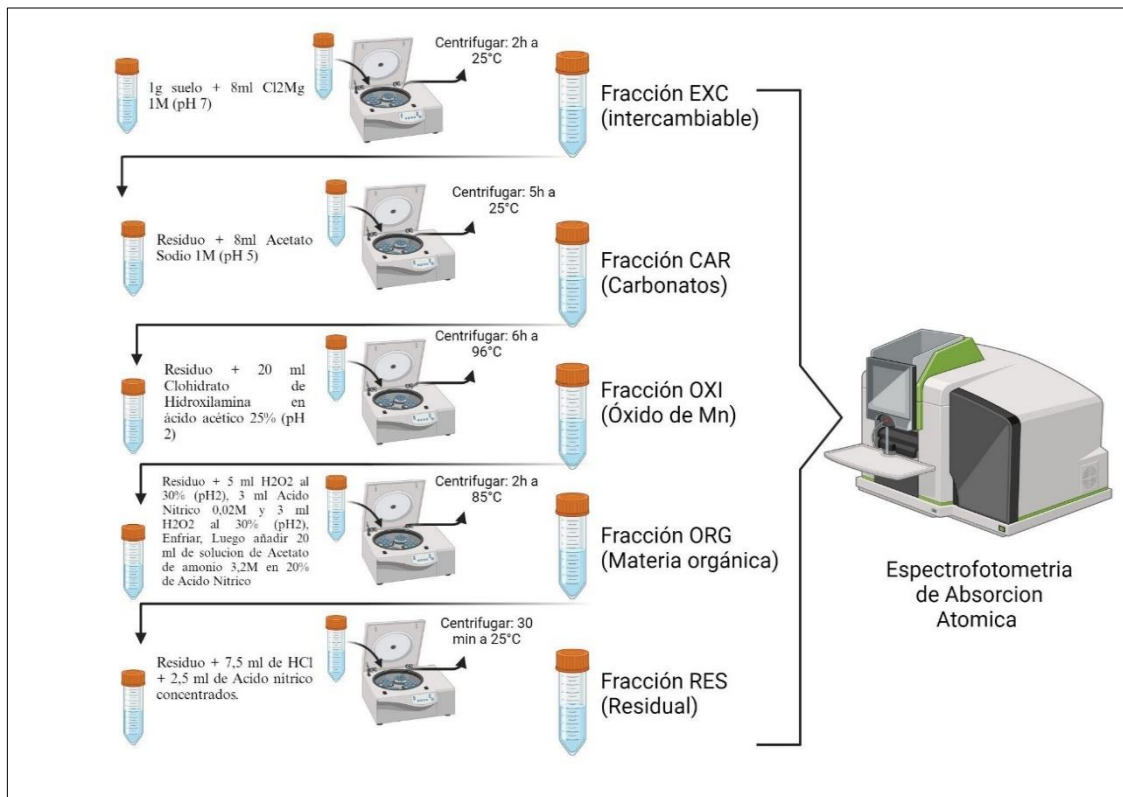


Figura 4. Metodología extracción secuencial de Tessier.

2.3 Interpretación de resultados

Para interpretar los resultados, se realizó inicialmente un análisis exploratorio de los datos utilizando técnicas estadísticas. Se emplearon medidas de estadística descriptiva, como la media y la mediana, para analizar la tendencia central, y la desviación estándar para evaluar la dispersión de los datos. Estas medidas permitieron resumir y describir las características principales de los datos, proporcionando una visión general de su distribución y variabilidad.

2.3.1 *Kruskal-Wallis*

Se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis para analizar las diferencias entre las fincas intervenidas por la minería y aquellas que no lo están. A diferencia del ANOVA, la prueba de Kruskal-Wallis no asume una distribución normal de los datos. Para verificar la normalidad de los datos, se aplicó la prueba de Shapiro-Wilk. La estadística de la prueba de Kruskal-Wallis (H) se calculó utilizando la siguiente fórmula y se implementó en el software R:

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{n_i} - 3(N+1)$$

donde N es el número total de observaciones en todos los grupos, k es el número de grupos, R_i es la suma de los rangos en el grupo i, y n_i es el tamaño del grupo i. El valor de H se comparó con una distribución chi-cuadrado (χ^2) con k-1 grados de libertad para determinar si las diferencias observadas entre los grupos eran estadísticamente significativas.

Para el análisis de Kruskal-Wallis, los datos de concentraciones de metales (Cr, As, Zn, Pb) se agruparon según las categorías de las fincas: FGM, FSM, FCAM y FMM. Cada muestra dentro de estas categorías representaba una observación individual.

2.3.2 *Diagramas de Pourbaix*

Los diagramas de Pourbaix permitieron inferir la estabilidad y especiación de los MP según el pH y el potencial redox (Eh). Se utilizó el atlas de Takeno (2005) sobre diagramas de Pourbaix, quien empleó el software FACTSAGE, un programa de termodinámica computacional utilizado para calcular y modelar equilibrios de fases y reacciones químicas. A través de la caracterización detallada de los MP y los parámetros químicos, se determinó el potencial de solubilidad y movilidad de estos contaminantes. Los diagramas de Pourbaix facilitaron la identificación de las condiciones bajo las cuales los MP son más propensos a precipitar o disolverse, proporcionando información crucial

sobre su biodisponibilidad y riesgo de toxicidad para las plantas. Selección del valor de fondo geoquímico.

2.3.3 Selección del valor de fondo geoquímico

En este estudio, se propone utilizar los valores de fondo geoquímico de Pb, Cr, Zn y As, reportados por Moulatlet et al. (2023) debido a la falta de datos específicos de fondo geoquímico para la región de Arosemena Tola. Los valores de fondo reportados por Moulatlet et al. para áreas no afectadas por actividades mineras en la cuenca del Amazonas son los siguientes:

- Plomo (Pb): 15.6 mg/kg
- Cromo (Cr): 7.32 mg/kg
- Zinc (Zn): 53.2 mg/kg
- Arsénico (As): 0.27 mg/kg

3. RESULTADOS

3.1 Parámetros físico químicos del suelo

En el presente estudio, muestra los resultados de las concentraciones de los cuatro metales seleccionados (Cr, As, Zn, Pb), determinados mediante FRX, así como el COT. También se midieron parámetros como el pH, la conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$) y el potencial de reducción-oxidación (Eh en V) en muestras de suelo provenientes de las fincas FGM, FSM, FCAM y FMM.

Tabla 2. Resultados físico-químicos de las fincas para la caracterización del suelo.

Fincas	pH	($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Eh (V)	Cr (mg/kg)	As (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	COT (%)
FGM-001	5.32	35.9	0.10	159,00	10,33	125,67	13,00	0.25
FGM-002	5.25	19.86	0.09	147,00	9,33	133,00	16,00	0.43
FGM-003	5.15	18.77	0.10	148,00	8,00	118,00	15,33	0.27
FSM-001	5.49	14.32	0.08	146,67	8,00	119,00	12,67	1.24
FSM-002	5.39	19.72	0.09	155,00	11,67	145,33	14,00	0.99
FSM-003	5.23	29.3	0.09	136,00	9,33	125,33	12,67	1.46
FCAM-001	5.98	24.4	0.06	163,00	9,33	127,00	16,00	0.51
FCAM-002	6.06	22.5	0.06	159,33	13,33	140,33	9,33	0.85
FCAM-003	5.61	40.5	0.08	138,67	10,00	128,00	12,33	0.74
FMM-001	5.41	34.3	0.09	147,33	12,33	118,67	12,00	0.75
FMM-002	5.52	13.92	0.09	151,00	10,33	120,00	14,67	0.76
FMM-003	5.43	22.9	0.09	149,33	8,67	129,00	19,00	0.98

El pH de los suelos mostró una media de 5.45, con una mediana de 5.42 y una desviación estándar de 0.28, lo que sugiere una distribución uniforme de los datos. En contraste, la conductividad eléctrica tuvo una media de 25.65, una mediana de 22.7 y una desviación estándar de 8.14, indicando una considerable variabilidad en la conductividad de los suelos. El Eh presentó una media de 0.085, con una mediana de 0.09 y una desviación

estándar de 0.016. Estos resultados sugieren que, mientras el pH y el Eh son relativamente homogéneos, la conductividad eléctrica es heterogénea (Tabla 4).

En cuanto a las concentraciones de MP, los valores de Cr, As, Zn y Pb se detallan en la Tabla 4. Los resultados indican una distribución uniforme de estos metales con ligeras variaciones entre fincas. Las medidas estadísticas (media, mediana, desviación estándar y moda) reflejan tendencias centrales y distribuciones específicas, mostrando la homogeneidad o variabilidad de las concentraciones.

Las medias de las concentraciones de MP están estrechamente alineadas con las medianas, lo que sugiere una distribución simétrica. La baja desviación estándar en relación con las medias indica una variabilidad moderada en los niveles de MP. Además, no se observa una variación significativa en la tendencia central de los datos entre las fincas, lo que sugiere una distribución homogénea de estos elementos en los suelos estudiados.

Tabla 3. Resultados de la prueba estadística descriptiva para caracterizar la diferencia entre fincas.

	pH	(us/cm)	Eh	Cr	As	Zn	Pb
Media	5.45	25.65	0.085	151.09	9.97	126.67	13.82
Mediana	5.42	22.70	0.09	149.165	9.67	126.165	13.84
Desviación Estándar	0.28	8.14	0.016	5.79	1.43	5.44	1.84
Moda	No hay	No hay	0.09	159.00	9.33	125.67	12.67

3.2 Comparación de MP en suelos de fincas agrícolas intervenidas y de control

Se determinó que las variables Cr, Zn, Pb y As no están normalmente distribuidas (Shapiro-Wilk, $p < 0.05$) por lo que se empleó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis. Los resultados de la prueba de Kruskal-Wallis no mostraron diferencias significativas entre los grupos de muestras para las variables Cr, Zn, As y Pb. En concreto, los valores de H-statistic y p-valor fueron 1.47 ($p = 0.688$) para Cr, 1.66 ($p = 0.646$) para Zn, 2.08 ($p = 0.556$) para As y 1.81 ($p = 0.612$) para Pb. Estos resultados y los de las medidas de

tendencia central sugieren que las concentraciones de Cr, Zn, As y Pb no varían de manera significativa entre los diferentes tipos de fincas muestreadas.

3.3 Especiación de metales

El diagrama de dispersión presentado en la Figura 5, ilustra la relación entre el Eh y el pH de las muestras de suelo utilizados para comprar con los diagramas de Pourbaix. Los ejes del diagrama muestran un rango de valores de pH desde aproximadamente 5.1 hasta 6.1 y un rango de potencial redox entre 0.06 y 0.10 V. La mayoría de las muestras se agrupan en el rango de pH de 5.1 a 5.5 y Eh de 0.060 a 0.100 V, mientras que algunas muestras se encuentran en valores de pH más altos, cerca de 6, y presentan un Eh ligeramente más bajo, alrededor de 0.06 V. Estas observaciones sugieren que las condiciones del suelo son mayoritariamente ácidas y oxidantes, lo cual influye en la movilidad y disponibilidad de los MP en el ambiente.

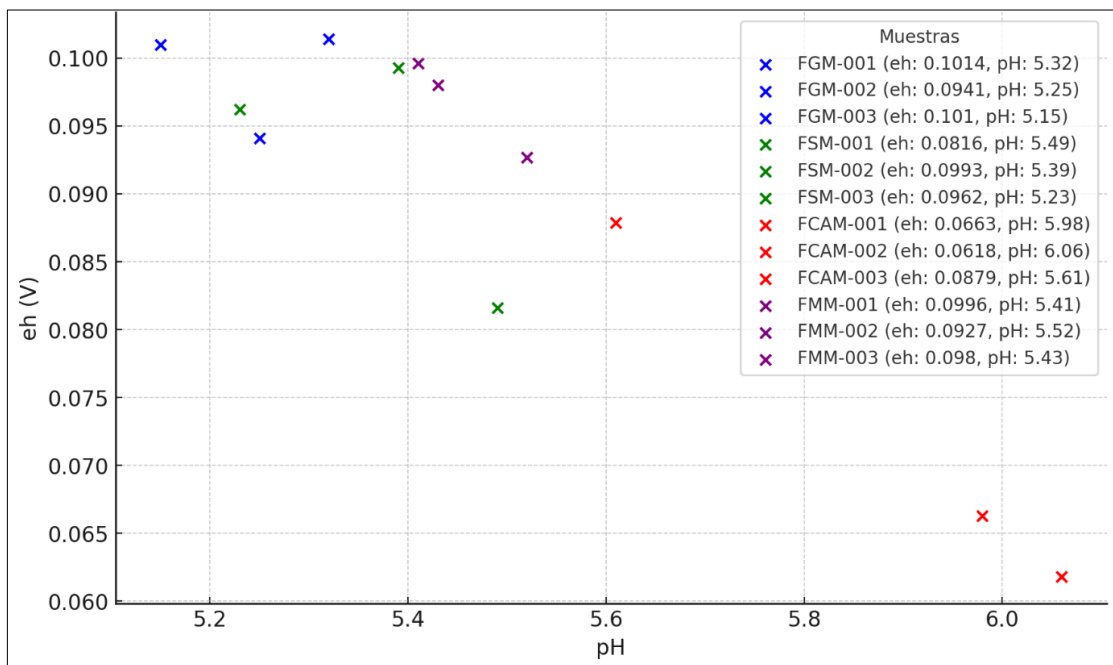


Figura 5. Diagrama de dispersión con las condiciones eh y pH.

La Figura 6 muestra los diagramas de Pourbaix para As y Cr, en estos diagramas, se representan las zonas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies químicas en función de Eh y del pH. En el diagrama de Pourbaix del As (izquierda), se observa que

en condiciones de Eh alrededor de 0 V y pH aproximadamente 5, el ácido metaarsenioso HAsO_2 es la especie predominante. Este punto de intersección está destacado con un círculo rojo. En el diagrama de Pourbaix del cromo (derecha), se muestra que en condiciones de Eh cercano a 0 V y pH aproximadamente 5, el hidróxido de cromo (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es la especie predominante, también señalado con un círculo rojo.

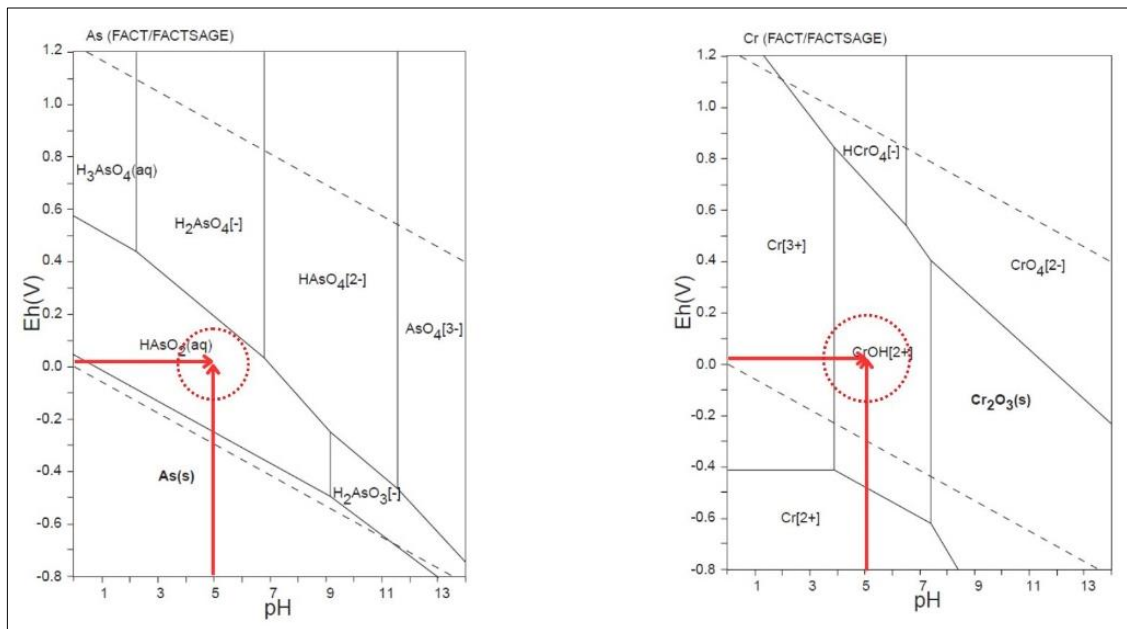


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para As y Cr. **Fuente:** (Takeno, 2005)

En el diagrama de Pourbaix (Figura 7) del plomo (izquierda) y Zinc (derecha) se observa que a un Eh cercano a 0 V y un pH alrededor de 5, las especie predominantes son Ion plomo Pb^{2+} e Ion zinc Zn^{2+} . Este punto está marcado con un círculo rojo.

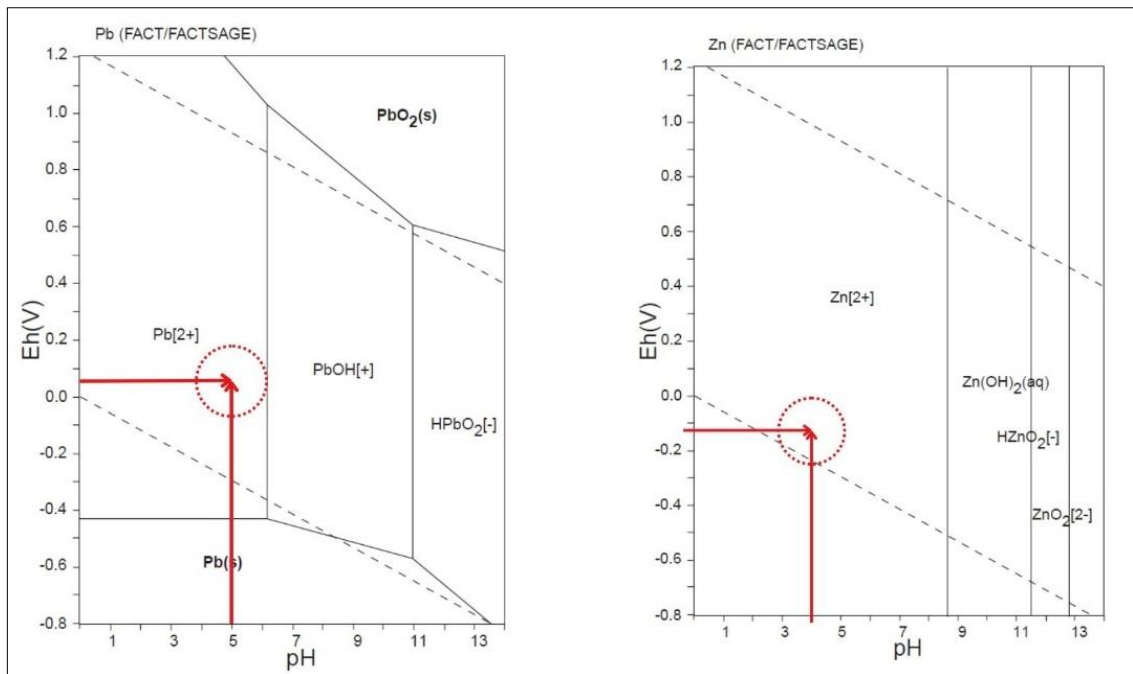


Figura 7. Diagrama de Pourbaix para Pb y Zn. **Fuente:** (Takeno, 2005)

3.4 Extracción secuencial de Tessier

La Figura 10 muestra los resultados de la extracción secuencial para cuatro fincas seleccionadas (FSM-003, FGM-002, FCAM-002, FMM-001). Estas fincas se eligieron tras identificar las concentraciones más altas de Pb en varias muestras, determinadas mediante FRX. Posteriormente, se utilizó el método de Tessier para desglosar estas muestras en diferentes fracciones.

La muestra FCAM-002 presenta 15.31 mg/kg de Pb en la fracción intercambiable (EXC), sin presencia en las demás fracciones. La muestra FGM-002 tiene un 11.9 mg/kg en la fracción intercambiable y 1.97 mg/kg en la fracción residual (RES) de Pb. En la muestra FMM-001, la fracción intercambiable es de 18.82 mg/kg, mientras que en la muestra FSM-003, la fracción intercambiable es de 9.72 mg/kg y la fracción residual es de 3.56 mg/kg. No se detectaron porcentajes en las fracciones de carbonatos (CAR), óxidos de manganeso (OXI), y orgánica (ORG) en estas muestras específicas.

Estos resultados indican que los metales están predominantemente presentes en la fracción intercambiable, con algunas contribuciones menores en la fracción residual.

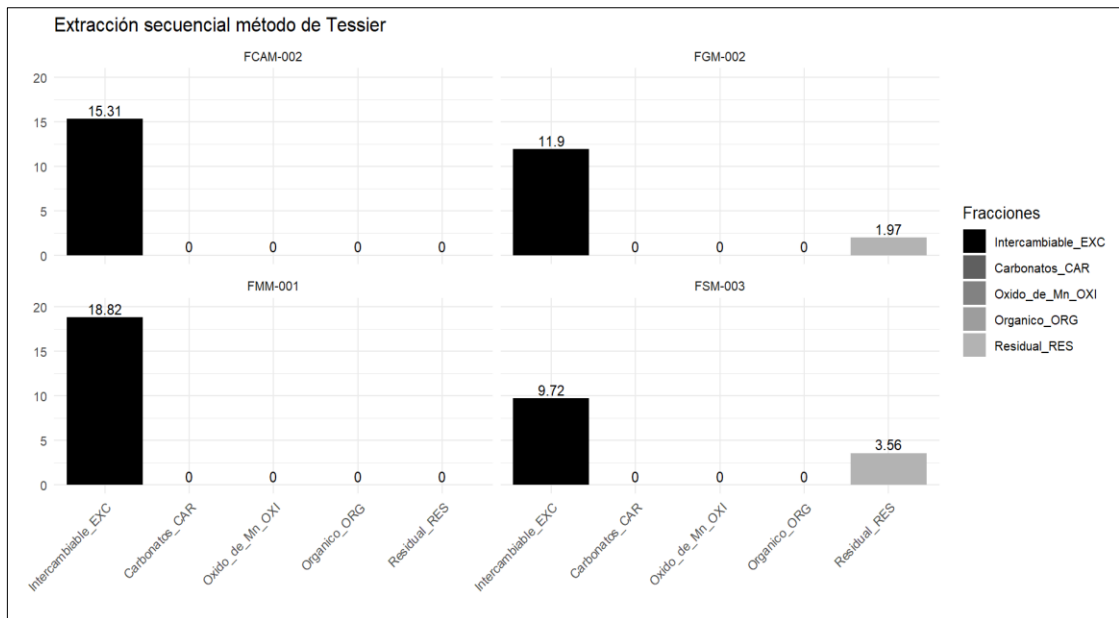


Figura 8. Extracción secuencial de Tessier para Plomo (Pb).

4. DISCUSIÓN

En este estudio exploratorio se caracterizó la concentración y biodisponibilidad de MP de Pb, Cr, As y Zn en suelos agrícolas de fincas con intervención minera y fincas control. La zona de estudio está geológicamente influenciada por el batolito de Abitagua, una intrusión ígnea rica en minerales. Al meteorizarse y erosionarse, el granito de Abitagua libera rocas con minerales cargados de MP, los cuales se dispersan hacia los ríos, arroyos y depósitos aluviales cercanos. Esto indica que una considerable cantidad de los MP en la zona proviene de esta formación geológica (Litherland & Viteri, 1994).

Los resultados del estudio no mostraron diferencias significativas en las concentraciones de estos metales entre ambos tipos de fincas. Sin embargo, se observó que la concentración de Cr en algunas fincas superó los límites permisibles establecidos, mientras que las concentraciones de As, Zn y Pb se mantuvieron dentro de los límites (figura 9). Es notable que algunas muestras de fincas control presentaron las mayores concentraciones de Pb, As, y Zn. En cuanto a la biodisponibilidad, se identificaron especies biodisponibles de Pb (Pb^{2+}), Zn (Zn^{2+}) y As ($HAsO_2$), mientras que el Cr ($Cr(OH)_2^+$) se encontró en una forma estable y no biodisponible. Esto indica que, a pesar de las altas concentraciones de Cr, su riesgo de biodisponibilidad es menor en comparación con los otros metales pesados analizados.

La concentración y la ausencia de diferencias significativas entre las fincas con intervención minera y las fincas de control sugieren que estos metales pesados son de origen natural. Sin embargo, no se cuenta con un fondo geoquímico local que permita comparar estos valores con los niveles naturales.

En este estudio, la concentración de MP se comparó con el fondo geoquímico propuesto por Moulatlet et al. (2023) (Figura 9) utilizado dentro de la región amazónica en estudios como Capparelli et al. (2020), el cual identifica el Cr con un 7.32 mg/kg, As 0.27 mg/kg, Pb 15.6 y Zn 53.2 mg/kg. En contraste, los resultados del presente estudio muestra una

media de 151.09 mg/kg (Tabla 3) para el Cr, superando los límites permisibles y el fondo geoquímico de Moulatlet et al. (2023).

La especie Cr (OH)₂⁺ encontrada para este metal en los resultados (Figura 6), se asocia a la fracción de óxidos e hidróxidos (Shahid et al., 2017), lo cual sugiere que la elevada concentración de Cr podría ser de origen natural, presente en las formaciones geológicas locales y no necesariamente atribuible a la actividad minera. De igual forma, es posible que las concentraciones de fondo geoquímico para Zn, As y Pb estén subestimadas según el estudio de Moulatlet et al. (2023) (Figura 6).

Sugerencias similares sobre MP fueron propuestas en otro estudio realizado en Ecuador, relacionado con la actividad minera del cantón Ponce Enríquez. En dicho cantón, la presencia de MP es una preocupación local; no obstante, los resultados del estudio evidenciaron que, tanto en el suelo como en los cultivos, la concentración de MP estaba por debajo de los límites permisibles (Ramos et al., 2022). El estudio de Ramos et al. (2022) sugiere que se investiguen los metales presentes en los suelos analizados, ya que podrían tener una fuente natural debido a la geología del cantón.

Por otra parte, aunque las concentraciones de Pb, Zn y As no superan el límite permisible, la biodisponibilidad de estos metales sugiere que pueden estar bioacumulándose en los cultivos o movilizándose a lo largo de la cuenca del río Anzu. Algunos estudios (Capparelli et al., 2020; Echevarría et al., 2023; Garcia, 2023; Jiménez et al., 2021) indican la presencia de estos MP en otras partes de la cuenca, pero no se encontró investigaciones específicas sobre la bioacumulación en cultivos.

La presencia de estos MP en las fincas agrícolas puede representar un riesgo para los cultivos, ya que es conocido cómo estos metales podrían incorporarse en toda la cadena alimentaria si son biodisponibles (Chaney, R. L., Mielke, H.W., Sterrett, 1989; Collin et al., 2022; Li et al., 2018; Romero-Crespo et al., 2023; Vila, 2018; Zhang et al., 2024).

En particular, el presente estudio destaca la biodisponibilidad del Pb [2+], analizado mediante la extracción secuencial de Tessier (ver Figura 8), lo cual representa un riesgo

para los cultivos, ya que al encontrarse en una fracción intercambiable es biodisponible (Collin et al., 2022; Li et al., 2018; Tessier et al., 1979). Los resultados de biodisponibilidad del Zn y As, analizados con los diagramas Pourbaix (figura 6 y 7), deben considerarse con la limitación de que no se conoce la fracción exacta a la cual están asociados. Por lo tanto, aunque las especies son de relevancia, existe esta limitación.

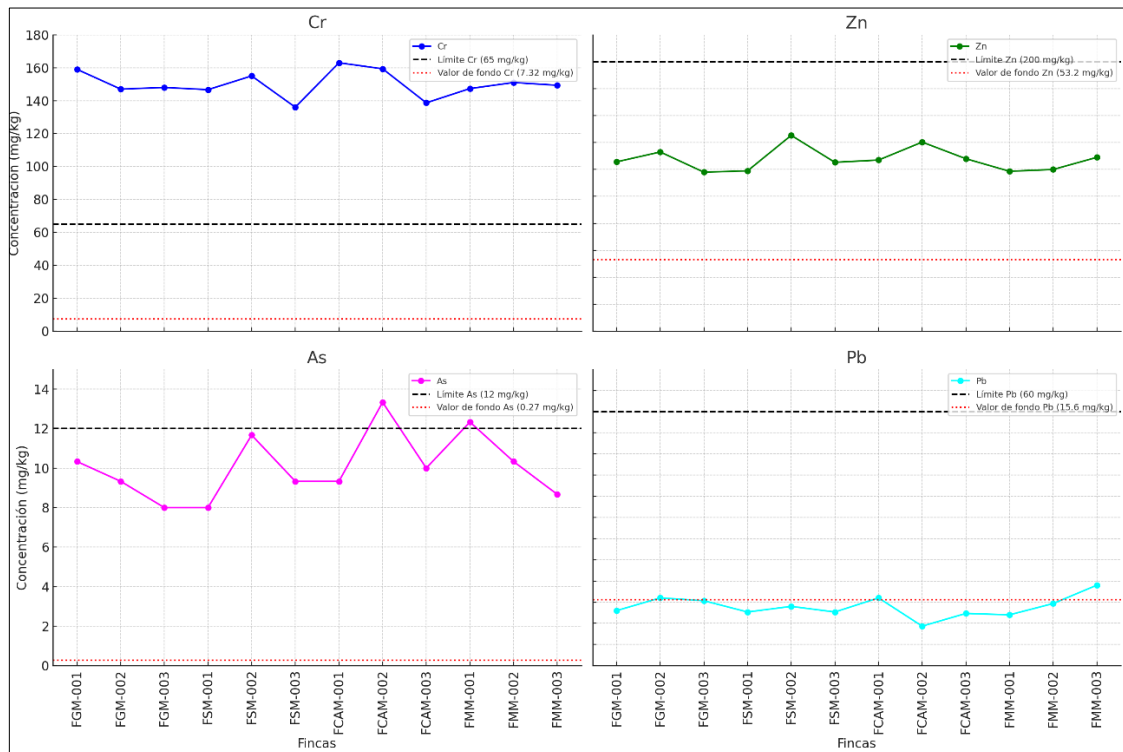


Figura 9. Gráficas de la concentración en mg/kg de los elementos Cr, Zn, As, Pb para cada una de las fincas agrícolas. El valor de referencia expresado en la línea negra es el límite permisible según la normativa ecuatoriana del acuerdo ministerial No.097-A (MAATE, 2015). El valor de fondo geoquímico expresado en la línea roja obtenido de Moulatlet et al. (2023)

4.1 Recomendaciones

Dado que no se detectaron diferencias significativas en las concentraciones de elementos mediante el análisis estadístico, se subraya la necesidad de realizar estudios de difracción de rayos X (DRX) para analizar la composición de los suelos e identificar los minerales presentes. Además, se recomienda llevar a cabo estudios de extracción secuencial y análisis isotópicos para mejorar la interpretación geoquímica del origen de los MP en las fincas de control (FCAM; FMM) y en las fincas intervenidas por minería (FGM; FSM).

5. CONCLUSIONES

En este estudio se caracterizó la concentración y biodisponibilidad de MP en suelos agrícolas de fincas con intervención minera y fincas control en el cantón Carlos Julio Arosemena Tola, Ecuador. Los resultados obtenidos permiten concluir que no se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de Cr, As, Zn y Pb entre las fincas con intervención minera y las fincas control. La concentración de Cr en algunas fincas control superó los límites permisibles establecidos, mientras que las concentraciones de As, Zn y Pb se mantuvieron dentro de los límites. La especiación del Cr mostró que este metal se encuentra en su forma menos tóxica Cr (III), mientras que el As se encuentra en su forma más tóxica As (III). El Zn está en su forma común Zn^{2+} y el Pb en su forma soluble Pb^{2+} . La extracción secuencial de Tessier confirmó la biodisponibilidad de Pb en todas las fincas, indicando que este metal está predominantemente presente en la fracción intercambiable. La presencia de Pb^{2+} , Zn^{2+} y As ($HAsO_2$) en formas biodisponibles sugiere un riesgo potencial para los cultivos y la salud humana debido a la posibilidad de bioacumulación y biomagnificación a lo largo de la cadena alimentaria. La concentración y la falta de diferencias significativas entre las fincas con intervención minera y las fincas control pueden sugerir que estos MP pueden ser de origen natural; sin embargo, no se cuenta con un fondo geoquímico local que pueda confirmar esta afirmación de manera concluyente

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barra Caracciolo, A., & Terenzi, V. (2021). Rhizosphere microbial communities and heavy metals. *Microorganisms*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/microorganisms9071462>
- Capparelli, M. V., Moulatlet, G. M., Abessa, D. M. de S., Lucas-Solis, O., Rosero, B., Galarza, E., Tuba, D., Carpintero, N., Ochoa-Herrera, V., & Cipriani-Avila, I. (2020). An integrative approach to identify the impacts of multiple metal contamination sources on the Eastern Andean foothills of the Ecuadorian Amazonia. *Science of the Total Environment*, 709, 136088. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136088>
- Chaney, R. L., Mielke, H.W., Sterrett, S. B. (1989). Speciation, mobility and bioavailability of soil lead. *Environmental Geochemistry and Health*, 11(January 1989), 105–129.
- Colectivo de Geografía Crítica de Ecuador. (2016). *Avance del extractivismo aluvial de oro en la provincia de Napo*. 127, 1–23.
- Collin, S., Baskar, A., Geevarghese, D. M., Ali, M. N. V. S., Bahubali, P., Choudhary, R., Lvov, V., Tovar, G. I., Senatov, F., Koppala, S., & Swamiappan, S. (2022). Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects in plants: A review. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 3(June), 100064. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100064>
- Echevarría, G., Lujan, N. K., Cuesta, F., Ríos-touma, B., Valdiviezo-rivera, J., & Fernando, S. (2023). *Abiotic and biotic factors influencing heavy metals pollution in fisheries of the Western Amazon* *Science of the Total Environment* *Abiotic and biotic factors influencing heavy metals pollution in fisheries of the Western Amazon*. November. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168506>
- GADMCJA, G. A. D. M. del cantón C. J. A. (2020). *Plan de desarrollado y ordenamiento territorial del cantón Carlos Julio Arosemena Tola*.
- García, Y. (2023). *Potencial bioacumulador de metales pesados en tres especies forestales en un área de extracción minera, Yutzupino - provincia de Napo* [Universidad Estatal Amazónica]. <https://repositorio.uea.edu.ec/handle/123456789/1051>
- Gautam, R. K., Sharma, S. K., Mahiya, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). CHAPTER 1. Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. *Heavy Metals In Water*, 1–24. <https://doi.org/10.1039/9781782620174-00001>
- Jang, M. (2010). Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(3), 207–216. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9276-z>
- Jiménez, S., Segovia, K., Martínez, M., Ortega, M., Bolonio, D., García, I., & Salgado, B. (2021). *Human Health Risk Assessment for Exposure to Potentially Toxic Elements in Polluted Rivers in the Ecuadorian Amazon*.
- Kurek, E., & Majewska, M. (2014). Microbially Mediated Transformations of Heavy Metals in Rhizosphere. *Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation*, 1–244.

- <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0730-0>
- Li, H. B., Li, M. Y., Zhao, D., Zhu, Y. G., Li, J., Juhasz, A. L., Cui, X. Y., Luo, J., & Ma, L. Q. (2018). Food influence on lead relative bioavailability in contaminated soils: Mechanisms and health implications. *Journal of Hazardous Materials*, 358(October 2017), 427–433. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.034>
- Litherland, M., & Viteri, G. (1994). *Los cinturones metamórficos del Ecuador*.
- Maap. (2022). *MAAP #184: AVANCE DE LA ACTIVIDAD MINERA EN LA PROVINCIA DE NAPO (ECUADOR)*. <https://www.maaproject.org>
- MAATE. (2015). *Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados*.
- Moulatlet, G. M., Yacelga, N., Rico, A., Mora, A., Hauser-Davis, R. A., Cabrera, M., & Capparelli, M. V. (2023). A systematic review on metal contamination due to mining activities in the Amazon basin and associated environmental hazards. *Chemosphere*, 339(August), 139700. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139700>
- Ramos, C., Ruales, J., Rivera-Parra, J. L., Sakakibara, M., & Díaz, X. (2022). Sustainability of Cocoa (*Theobroma cacao*) Cultivation in the Mining District of Ponce Enríquez: A Trace Metal Approach. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(21). <https://doi.org/10.3390/ijerph192114369>
- Reeder, R. J., Schoonen, M. A. A., & Lanzirotti, A. (2006). Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64(1), 59–113. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.64.3>
- Rivera-Rhon, R. A., & Bravo-Grijalva, C. E. (2023). Gobernanzas criminales y enclaves productivos de la minería ilegal en Ecuador. *Revista Logos Ciencia & Tecnología*, 15(2), 49–69. <https://doi.org/10.22335/rlct.v15i2.1734>
- Romero-Crespo, P., Jiménez-Oyola, S., Salgado-Almeida, B., Zambrano-Anchundia, J., Goyburo-Chávez, C., González-Valoys, A., & Higuera, P. (2023). Trace elements in farmland soils and crops, and probabilistic health risk assessment in areas influenced by mining activity in Ecuador. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(7), 4549–4563. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01514-x>
- Sandström, H., Reeder, S., Bartha, A., Birke, M., Berge, F., Davidsen, B., Grimstvedt, A., Hagel-Brunnström, M-L., Kantor, W., Kallio, E., Klaver, G., Lucivjansky, P., Mackovych, D., Mjartanova, H., van Os, B., Paslawski, P., & Popiolek, E. (2022). *Sample preparation and analysis*. 51–60. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56733-0_4
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Dumat, C., & Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*, 178, 513–533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo*, 419, 285. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Atlas+of+Eh-pH+diagrams+Intercomparison+of+thermodynamic+databases#0>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation

- of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- USGS. (n.d.). *USGS Open-File Report 02-371, Geochemical Sediment Analysis Procedures, Drying Samples.pdf*.
- Vila, M. L. (2018). *Bioavailability of heavy metals in contaminated soils*. 3, 1–13.
- Vilar, S., Gutiérrez, A., Antezana, J., Carral, P., & Álvarez, A. (2003). Estudio comparativo diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos. *Boletín Geológico y Minero*, 114(4), 453–461.
- Wang, Q., Li, Y., & Wang, Y. (2011). Optimizing the weight loss-on-ignition methodology to quantify organic and carbonate carbon of sediments from diverse sources. *Environmental Monitoring and Assessment*, 174(1–4), 241–257. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1454-z>
- Wei, C., Zhang, Y., Zuo, X., Wan, C., & Wang, Z. (2023). Assessment of Zn, Pb and Cd in Soil around an MSW Incineration Plant: Using Risk Assessment and Multivariate Statistical Techniques. *Processes*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/pr11113175>
- Xia, F., Fan, T., Chen, Y., Ding, D., Wei, J., Jiang, D., & Deng, S. (2022). Prediction of Heavy Metal Concentrations in Contaminated Sites from Portable X-ray Fluorescence Spectrometer Data Using Machine Learning. *Processes*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/pr10030536>
- Zhang, J., Wang, X., Li, J., Luo, J., Wang, X., Ai, S., Cheng, H., & Liu, Z. (2024). Bioavailability (BA)-based risk assessment of soil heavy metals in provinces of China through the predictive BA-models. *Journal of Hazardous Materials*, 465(December 2023). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133327>
- Zhao, G., Ma, Y., Liu, Y., Cheng, J., & Wang, X. (2022). Source analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around heavy metal industry in Anxin County. *Scientific Reports*, 12(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13977-6>