



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y AGUA

CARRERA DE GEOCIENCIAS

**ESTIMACIÓN DE NIVELES DE FONDO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS
TÓXICOS EN SEDIMENTOS FLUVIALES EN LA CUENCA ALTA DEL RÍO NAPO-
ECUADOR**

Proyecto de investigación previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN GEOCIENCIAS

AUTOR: EHINER EFRAIN TAPIA CORDERO

TUTOR: PH. D. OSWALDO GUZMÁN GUTIÉRREZ

COTUTOR: PH. D. CORINA CAMPOS SERRANO

Tena - Ecuador

2024

Carrera de Geociencias

Declaración de derecho de autor, autenticidad y responsabilidad

Tena, 16 de agosto de 2024

Yo, Ehiner Efrain Tapia Cordero con documento de identidad 0706996477, 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.



Ehiner Efrain Tapia Cordero

CI: 0706996477

Carrera de Geociencias

Autorización de publicación en el repositorio institucional

Tena, 16 de agosto de 2024

Yo, Ehiner Efrain Tapia Cordero, con documento de identidad 0706996477 en calidad de autor/a y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “Estimación de Niveles de Fondo Geoquímico de Elementos Tóxicos en Sedimentos Fluviales en la Cuenca Alta del Río Napo-Ecuador” 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.



Ehiner Efrain Tapia Cordero

CI: 0706996477

Carrera de Geociencias

Certificado de dirección de trabajo de titulación

Tena, 16 de agosto de 2024

Certifico que el trabajo de titulación: "Estimación de Niveles de Fondo Geoquímico de Elementos Tóxicos en Sedimentos Fluviales en la Cuenca Alta del Río Napo-Ecuador", aprobado bajo el mecanismo de titulación de: artículo, fue realizado por Ehiner Efrain Tapia Cordero, 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.



Ph. D. Oswaldo Guzmán Gutiérrez

C.I: 1759458613

Tutor



Ph. D. Corina Campos Serrano

C.I: 1759458670

Cotutora

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis agradecimientos a mis padres Ehiner y Blanca, que han sido mi gran motivación en la vida. Muchas gracias por su amor, consejos, comprensión, paciencia y por todo el apoyo que me han brindado. Muchas gracias por todo el esfuerzo y sacrificio que han realizado para ayudarme a cumplir mis sueños, por nunca dejarme solo, por haberme enseñado a esforzarme por mi cuenta para obtener lo que quiero y no rendirme. A mi hermana Juliana y mi hermano Adael, por siempre darme inmensos abrazos cuando volvía a casa. A mis abuelitos por su amor y consejos.

Agradezco a mi tutor Oswaldo Guzmán y cotutora Corina Campos por la confianza depositada, por la guía, consejos y todo el apoyo que me han dado y las oportunidades. También al profesor Bryan Valencia, por todo el conocimiento que logro transmitir hacia mí y por aquellas conversaciones inspiradoras y filosóficas.

Gracias a todos los docentes que me impartieron sus conocimientos, en especial a los de la Facultad de Ciencias de la Tierra y Agua, quienes gracias a sus enseñanzas me llevaron a crecer cada día y a amar las Geociencias. De igual manera, agradezco a mis amigos Esteban, Daniel, Shyrma, Rafaela, Melissa, Yeimmy y Viviana, por haberme brindado su amistad y apoyo incondicional, por todos los momentos que hemos compartido a lo largo de nuestra vida universitaria, espero que nuestra amistad perdure por mucho tiempo.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de investigación, a mis padres, hermanos y a mis abuelos por todo el apoyo que me han brindado para que pueda culminar con esta etapa de mi vida. A mis docentes por haberme guiado durante todo este camino. A mis amigos y todas las personas que me motivaron y pasaron por mi vida creando recuerdos y momentos inolvidables.

TABLA DE CONTENIDO

PORTADA

DECLARACIÓN DE DERECHO DE AUTOR, AUTENTICIDAD Y RESPONSABILIDAD Error!
Bookmark not defined.

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONALError! Bookmark not
defined.

CERTIFICADO DE DIRECCIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓNError! Bookmark not defined.

AGRADECIMIENTOS.....i

DEDICATORIA ii

TABLA DE CONTENIDO iii

INDICE DE TABLASv

ÍNDICE DE FIGURAS vii

RESUMEN viii

ABSTRACT..... ix

1. Introducción2

2. Materiales y métodos.....7

2.1 Área de estudio7

2.2 Contexto geológico.....10

2.3 Muestreo10

2.4 Análisis de laboratorio.....11

2.5 Análisis estadístico11

2.5.1 Adquisición de datos.....11

2.5.2 Procesamiento de datos12

3. Resultados.....14

3.1 Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos fluviales14

3.2 Concentración de metales pesados15

3.3 Fondos geoquímicos.....21

4. Discusión26

4.1 Concentraciones de metales pesados en comparación con TULSMA.....26

4.2 Fondo geoquímico regional, local y detallado27

4.3 Fondo geoquímico regional, local y detallado en comparación con TULSMA30

4.4 Fondo geoquímico regional y local en comparación con otro estudio en la región32

5. Conclusión34

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Área de las cuencas aguas arriba respecto al punto de muestreo de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano.....	9
Tabla 2. Distancia de los puntos de muestreo de las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano	9
Tabla 3. Densidad de muestreo modificada de Bradshaw et al. (1972)	12
Tabla 4. Análisis fisicoquímicos de las muestras de sedimento los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Pano y Colonso	14
Tabla 5. Concentraciones de Cr, Cu y As en sedimentos (ppm). Estas mediciones provienen de muestras recolectadas en 15 sitios ubicados en la cuenca del río Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Para cada elemento, se proporciona las concentraciones de alícuota, las concentraciones finales (Media) y el número de detecciones.....	16
Tabla 6. Concentraciones de Zn, V y Ba en sedimentos (ppm). Estas mediciones provienen de muestras recolectadas en 15 sitios ubicados en la cuenca del río Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Para cada elemento, se proporciona las concentraciones de alícuota, las concentraciones finales (Media) y el número de detecciones.....	18
Tabla 7. Concentraciones de Sn, Co y Pb en sedimentos (ppm). Estas mediciones provienen de muestras recolectadas en 15 sitios ubicados en la cuenca del río Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Para cada elemento, se proporciona las concentraciones de alícuota, las concentraciones finales (Media) y el número de detecciones.....	20
Tabla 8. Fondos geoquímicos locales de las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano de los elementos Cromo, Cobre, Arsenio, Zinc, Vanadio, Bario, Estaño, Cobalto y Plomo representados como el límite inferior y el límite superior en ppm. Incluye parámetros estadísticos como la media y la desviación estándar.	22

Tabla 9. Fondo geoquímico regional de las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano para los elementos Cromo, Cobre, Arsenio, Zinc, Vanadio, Bario, Estaño, Cobalto y Plomo representados como el límite inferior y límite superior en ppm. Incluye parámetros estadísticos como la media y la desviación estándar, así como los umbrales de TULSMA.	23
Tabla 10. Comparativa entre valores de fondo geoquímico a nivel local y detallado, con las concentraciones de Ba, Co, Cu, Cr, V y Zn de sedimentos en ppm según el estudio de Caparelli et al. (2020).	25

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Ubicación del área de estudio. (A) Ubicación del área de estudio a escala país. En el mapa se señala el área de estudio ubicado en la provincia de Napo (B) El área de estudio a escala local. Las áreas coloreadas de rojo, verde, amarillo, café y celeste indican las delimitaciones de las cuencas de los ríos Inquillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano con sus respectivos afluentes y áreas en Km². La distancia entre las áreas de muestreo de las diferentes cuencas está representada por flechas. Se muestra el área del granito de Abitagua que cubre a las cuencas. La complejidad del terreno se muestra de fondo en el relieve. El Modelo Digital de Elevación (DEM) fue obtenido de la página de ASF Alaska. <https://asf.alaska.edu/datasets/daac/alos-palsar/>. Los shape de los ríos, límites políticos y el área del batolito de Abitagua se obtuvieron del Geoportal Ecuador (Instituto Nacional Geográfico Militar).8
- Figura 2.** Representación gráfica de las concentraciones de metales pesados en sedimentos de la cuenca alta del río Napo. Se presenta las concentraciones de 9 metales pesados en ppm en muestras de sedimentos recolectadas de 15 sitios ubicados en la cuenca del río río Inquillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Se muestran las concentraciones de As, Ba, Cr, Co, Cu, Sn, V, Zn y Pb. Las concentraciones de Cr y Sn son obtenidas de 11 y 14 sitios de muestreo respectivamente. Las concentraciones de Pb son de 6 sitios de muestreo. Los puntos en negro reflejan las concentraciones específicas de cada elemento en los sitios de muestreo. Las líneas discontinuas en color celeste definen el fondo geoquímico regional para cada elemento, proporcionado mediante un rango entre el límite inferior y superior. La línea horizontal en rojo demarca el umbral máximo permisible de concentración en suelos, establecidos por la Regulación Ecuatoriana 097A.24

RESUMEN

Los niveles de fondo son esenciales para identificar zonas afectadas por actividades antropogénicas como minería y agricultura. Además, permiten monitorear la variabilidad de las concentraciones de elementos químicos en el transcurso del tiempo, lo que ayuda a prevenir enfermedades causadas por factores ambientales. El objetivo principal es determinar los niveles de fondo geoquímico regional, local y detallado de nueve metales pesados (Cr, Cu, As, Zn, V, Ba, Sn, Co y Pb) en sedimentos fluviales de los ríos Inquillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano de la cuenca alta del río Napo (Alta Amazonia, Ecuador). Considerando que las áreas de estudio no están afectadas por actividades antropogénicas (Reserva Biológica Colonso-Chalupas) y las características litológicas y composicionales del área fuente tiende a ser homogéneas, por esta razón se recolectaron un total de 15 muestras compuestas de sedimentos fluviales al inicio del piedemonte. Mediante un analizador portátil de fluorescencia de rayos X (FRX) se midió la concentración de metales pesados. Los resultados fueron procesados estadísticamente siguiendo la metodología del método integrado. Se utilizó la técnica iterativa $2 - \sigma$ para obtener valores representados por medio de rangos. Los valores de fondo regional para los metales pesados Cr, Cu, As, Zn, V, Ba, Sn, Co y Pb son 45.1-182.8; 28.1 - 157.1; 4-12.2; 68.1-143.7; 68.1-143.7; 35.5-258.6; 570.2-1133.5; 7.6-13.2; 4.1-15 ppm, respectivamente. Los resultados sugieren la necesidad de realizar estudios similares en otras zonas del país considerando la variabilidad geológica del área y estimar niveles de fondo a escala local y detallada para una gestión ambiental efectiva que prevenga enfermedades causadas por la contaminación y otros factores ambientales.

Palabras clave: Amazonia, Ecuador, Fondo, Metales, Sedimento.

ABSTRACT

Background levels are essential for identifying areas affected by anthropogenic activities such as mining and agriculture. In addition, they allow monitoring the variability of chemical element concentrations over time, which helps to prevent diseases caused by environmental factors. The main objective is to determine the regional, local and detailed geochemical background levels of nine heavy metals (Cr, Cu, As, Zn, V, Ba, Sn, Co and Pb) in fluvial sediments of the Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso and Pano rivers of the upper Napo River basin (Upper Amazon, Ecuador). Considering that the study areas are not affected by anthropogenic activities (Colonso-Chalupas Biological Reserve) and the lithological and compositional characteristics of the source area tend to be homogeneous, a total of 15 composite samples of fluvial sediments were collected at the beginning of the piedmont. A portable X-ray fluorescence analyzer (XRF) was used to measure the concentration of heavy metals. The results were statistically processed following the integrated method methodology. The iterative 2 - σ technique was used to obtain values represented by ranges. The regional background values for the heavy metals Cr, Cu, As, Zn, V, Ba, Sn, Co and Pb are 45.1-182.8; 28.1 - 157.1; 4-12.2; 68.1-143.7; 68.1-143.7; 35.5-258.6; 570.2-1133.5; 7.6-13.2; 4.1-15 ppm, respectively. The results suggest the need to conduct similar studies in other areas of the country considering the geological variability of the area and to estimate background levels at a local and detailed scale for effective environmental management to prevent diseases caused by pollution and other environmental factors.

Keywords: Amazonia, Ecuador, Background, Metals, Sediment.

Revista: LA GRANJA

Link:

https://lagranja.ups.edu.ec/index.php/granja/about/submissions?fbclid=IwY2xjawEpw85leHRuA2F1bQlxMAABHX5S0hPVGnsLT34vjBg-WFB9v18cFxA1K3ES6p1TqBxaUkHCqrbV29wXdw_aem_JygOOjpXDTCDBirbY5-5EA

**ESTIMACIÓN DE NIVELES DE FONDO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TÓXICOS EN
SEDIMENTOS FLUVIALES EN LA CUENCA ALTA DEL RÍO NAPO-ECUADOR**

*ESTIMATION OF GEOCHEMICAL BACKGROUND LEVELS OF TOXIC ELEMENTS IN FLUVIAL
SEDIMENTS IN THE UPPER NAPO RIVER BASIN-ECUADOR*

Ehiner Efrain Tapia Cordero^{1*}

¹Universidad Regional Amazónica Ikiam, Parroquia Muyuna, Kilómetro 7 vía a Alto Tena, s/n, Tena, Napo, Ecuador.

*Autor para correspondencia: ehiner.tapia@est.ikiam.edu.ec

1. Introducción

Las cuencas hidrográficas a nivel mundial son esenciales para mantener los ecosistemas y proporcionar recursos hídricos vitales. Estas áreas, que cubren extensas regiones geográficas, son fundamentales para la biodiversidad y la estabilidad climática global. En particular, la Amazonía, conocida por su extraordinaria biodiversidad, es crucial para la regulación del clima global (Strand et al., 2018; Moulatlet et al., 2023). En las últimas décadas, la Amazonía ha enfrentado crecientes presiones antropogénicas que han alterado la dinámica de sus ecosistemas. Estas actividades humanas han reducido la cobertura forestal (Caballero Espejo et al., 2018; Gatti et al., 2021; Moulatlet et al., 2023). Además, la contaminación del agua en la región ha incrementado debido a la presión demográfica, la industrialización y la expansión agrícola (Rico et al., 2021, 2022; Cabrera et al., 2023; Moulatlet et al., 2023; Rizzi et al., 2023).

La cuenca alta del río Napo, ubicada en la Amazonía ecuatoriana, es un claro ejemplo de estos problemas. Esta región, de gran interés geológico y ecológico, alberga una gran biodiversidad y una rica variedad de recursos minerales (Mestanza-Ramón et al., 2020; Balée et al., 2023; Kleemann et al., 2023). Sin embargo, la explotación de estos recursos ha generado una serie de problemas ambientales y sociales, como la contaminación por metales y metaloides potencialmente tóxicos (Martínez-Alcalá & Bernal, 2020; Rivera-Parra et al., 2021; Galarza et al., 2023). Se ha identificado que la emisión y movilización de metales y metaloides causados por las actividades mineras aumentan el riesgo para la salud humana (e.g. Martínez-Alcalá & Bernal, 2020; Rivera-Parra et al., 2021; Galarza et al., 2023). Algunos de los metales y metaloides de mayor preocupación son el arsénico, estaño, cadmio, cobre, plomo, mercurio, cobalto, bario, vanadio y el zinc, que pueden tener efectos adversos sobre los organismos acuáticos y terrestres (Okereafor et al., 2020; Singh et al., 2022; Verma et al., 2023).

La determinación de los niveles de fondo naturales es esencial para comprender la variabilidad geológica y ambiental de una región específica. Aunque existen estudios previos en Brasil que abarcan múltiples cuencas, estos proporcionan un promedio

general que puede no reflejar las condiciones particulares de una cuenca específica. Por ejemplo, la investigación de Moulatlet et al. (2023) determinó los niveles de fondo en sedimentos y agua de la Amazonía, con la mayoría de los datos provenientes de la Amazonia Brasileña. Destaca la necesidad de realizar estudios específicos en diferentes regiones de la cuenca del Amazonas, ya que los niveles de fondo pueden variar significativamente.

Las concentraciones de origen natural dependen de la composición química de las rocas parentales. Es decir, su origen ejerce una influencia considerable en la geoquímica de los sedimentos y los procesos erosivos predominantes en la región. Esto puede conducir a un aumento en los valores de fondo de elementos tóxicos como el Cr, Ni, y V (Swennen et al., 1998; Amorosi & Sammartino, 2007; Bábek et al., 2015; Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000; Kazapoe & Arhin, 2021). Las concentraciones totales de elementos en la superficie terrestre, que pueden fluctuar en varios órdenes de magnitud, son principalmente atribuibles a las propiedades geológicas intrínsecas de los sedimentos y las rocas subyacentes (Tarvainen & Kallio, 2002; Amorosi & Sammartino, 2007). Cada cuenca hidrográfica transporta sedimentos con una firma geoquímica distintiva (Correa, 2020). No obstante, las actividades antropogénicas, como la minería y la agricultura, pueden incrementar las concentraciones de metales pesados. Las prácticas agrícolas, que incluyen el uso de pesticidas y fertilizantes, pueden resultar en la acumulación de Cd, Zn y Cu en el suelo, los cuales pueden ser transportados a los ríos (Kotecha et al., 2019; Afzaal et al., 2022; Yang et al., 2023). De manera similar, las actividades mineras pueden liberar grandes cantidades de metales como Pb, Cr y Hg al ambiente. Estos metales pueden acumularse en el suelo y ser transportados a los ríos, depositándose finalmente en los sedimentos (Yang et al., 2023).

En el ámbito de geoquímica ambiental, el término *fondo* es esencial para diferenciar entre las concentraciones naturales de elementos y las anomalías, que pueden ser indicativas de una mineralización o contaminación (Reimann, Filzmoser & Garrett, 2005; Reimann & Garrett, 2005; Bondu et al., 2022; Gonçalves et al., 2022). Aunque existe una definición aceptada para el término fondo geoquímico, no hay consenso sobre las

diferentes formas de determinarlo (Reimann & Garrett, 2005), en el contexto de este estudio, se adoptará la definición de fondo geoquímico propuesta por Gough (1993). Según esta definición el fondo geoquímico se refiere a un valor natural para un medio específico que no ha sido afectado por actividades antropogénicas. En este contexto, un elemento o compuesto que exhiba concentraciones que excedan los valores de fondo geoquímico puede ser considerado como un contaminante.

En el marco de esta investigación, se propone que el valor de fondo geoquímico no se interprete como un valor absoluto, sino como un rango. Esta postura permite incorporar la variabilidad inherente de la geología y litología; diferentes formaciones rocosas y procesos geológicos (Salomão et al., 2019). Por su propia naturaleza, los procesos geogénicos, hidrológicos, biológicos y atmosféricos influyen en la evaluación de los fondos geoquímicos (Gao et al., 2020).

Aunque estos principios se refieren originalmente a las aguas subterráneas, también son aplicables a los sedimentos. Los componentes químicos en los sedimentos están determinados por factores naturales como la litología, la precipitación, la evaporación, la escorrentía y la deposición atmosférica, tanto natural como antropogénica (Gao et al., 2020). La distribución espacial de estos factores y la migración de los componentes químicos pueden provocar diferencias regionales en la composición de los sedimentos. Así que es más realista evaluar los valores de fondo como un rango en lugar de un valor absoluto (Hawkes & Webb, 1962; Reimann, Filzmoser & Garrett, 2005; Gałuszka & Migaszewski, 2011; Licht, 2020; Carrillo et al., 2021; Kazapoe & Arhin, 2021). En la actualidad, el conocimiento del fondo geoquímico de elementos potencialmente tóxicos es esencial para: definir contaminación, identificar la fuente de contaminación y establecer criterios de calidad ambiental para suelos, sedimentos y aguas superficiales (Gałuszka & Migaszewski, 2011; Boechat et al., 2020; Wang et al., 2020; Protano, Di Lella & Nannoni, 2021; Gonçalves et al., 2022).

Los métodos empleados para determinar el fondo geoquímico se pueden agrupar en tres categorías: geoquímico (directo), estadístico (indirecto) e integrado (directo e indirecto) (Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000; Gałuszka & Migaszewski, 2011). El

método directo emplea valores medios o medianos (valores constantes) de muestras de sedimentos no afectadas por actividades antropogénicas, representativas del periodo preindustrial o recolectadas en áreas prístinas. (Crommentuijn et al., 2000; Gałuszka & Migaszewski, 2011; 2020; Aleksander-Kwaterczak, Kostka & Leśniak, 2021; Salomão et al., 2021; Romano, Ausili & Bergamin, 2022). Las áreas prístinas son zonas naturales que no han sido considerablemente alteradas por la actividad humana (Rodríguez, 2022).

El método indirecto aplica técnicas gráficas y computacionales para excluir valores atípicos de la distribución de los resultados de los análisis químicos. Un ejemplo es la prueba de valores atípicos 4σ que identifica valores que se desvían más de 4 desviaciones estándar de la media en una distribución normal y la técnica iterativa 2σ que elimina iterativamente valores que se desvían más de 2 desviaciones estándar, recalculando la media y la desviación estándar en cada paso (Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000; Gałuszka & Migaszewski, 2011; Aleksander-Kwaterczak, Kostka & Leśniak, 2021; Sahoo et al., 2020; Carrillo et al., 2021; 2020; Salomão et al., 2021; Romano, Ausili & Bergamin, 2022). El método integrado combina los dos métodos previamente mencionados, implicando la recolección de muestras en áreas prístinas y la aplicación de cálculos estadísticos a los resultados. La relevancia de este método radica en que, al tratarse de áreas prístinas, no contiene muchos valores atípicos permitiendo así revelar la variabilidad geoquímica natural (Gałuszka & Migaszewski, 2011; Dung et al., 2013; Aleksander-Kwaterczak, Kostka & Leśniak, 2021; Salomão et al., 2021; Romano, Ausili & Bergamin, 2022). Este último es el método adoptado en el presente estudio.

En Ecuador, se han ejecutado investigaciones científicas para determinar concentraciones de metales y metaloides en el río Napo, Tena y Colonso que son afluentes del río Misahualli (Naranjo et al., 2015; Capparelli et al., 2020, 2021; Andrade, Matheus, & Martínez-Gomez, 2021; Galarza et al., 2021). Estudios realizados en el área de la cuenca Alta del río Napo han demostrado la presencia de concentraciones elevadas de metales pesados en sedimentos y agua, superando los límites establecidos por

estándares de calidad ambiental internacionales y umbrales máximos permisibles establecidos por la regulación ecuatoriana (TULSMA) (Caparelli et al., 2020; Caparelli et al., 2021; Galarza et al., 2021; Galarza et al., 2023). Sin embargo, estos estudios no determinaron si las concentraciones elevadas de metales pesados son resultado de procesos naturales o si reflejan la influencia de actividades antropogénicas.

En este contexto el presente estudio tiene como objetivo (1) Determinar los niveles de fondo geoquímico regional, locales y detallado de nueve metales pesados (Cr, Cu, Co, As, Zn, V, Ba, Sn y Pb) en los sedimentos fluviales de cinco ríos (Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano) de la cuenca alta del río Napo, utilizando un enfoque integrado, (2) comparar los niveles de fondo determinados en relación con los umbrales máximos permisibles por la regulación ecuatoriana y con otros estudios en la región Amazónica.

2. Materiales y métodos

2.1 Área de estudio

El área de estudio se encuentra situada en la cuenca alta del río Napo en la zona norte de la amazonia ecuatoriana. Es una cuenca con múltiples afluentes, abastecida por una red fluvial. Esta red incluye los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano, ubicados entre los cantones de Archidona y Tena en la provincia de Napo (Figura 1). Estos ríos fluyen a través de áreas protegidas, como la Reserva Biológica Colonso Chalupas. Esta reserva natural actúa como un corredor ecológico que abarca las cuencas de los ríos mencionados. La localización de las cuencas dentro de una reserva natural proporciona un entorno controlado y prístino, libre de influencias antropogénicas aguas arriba (Misterio del Ambiente y Agua del Ecuador, 2015). La Reserva Biológica Colonso Chalupas tiene una extensión de 93,246 hectáreas y presenta un gradiente altitudinal que va desde los 560 hasta los 4,432 metros sobre el nivel del mar (Misterio del Ambiente y Agua del Ecuador, 2015). La precipitación anual promedio es de 1,700 milímetros en la parte alta, con temperaturas promedio anuales que llegan hasta los 3°C. En la parte baja en la cercanía a la llanura amazónica, la precipitación promedio anual alcanza los 4,300 milímetros, con temperaturas promedio anuales de 23°C (Álvarez-Solas, Tirira & Peñuela-Mora, 2016). La reserva alberga seis diferentes tipos de ecosistemas, que van desde el piedemonte hasta el páramo. Además, está limitada por cinco comunidades indígenas de nacionalidad Kichwa, lo que resalta su importancia tanto ecológica como cultural (Álvarez-Solas, Tirira & Peñuela-Mora, 2016).

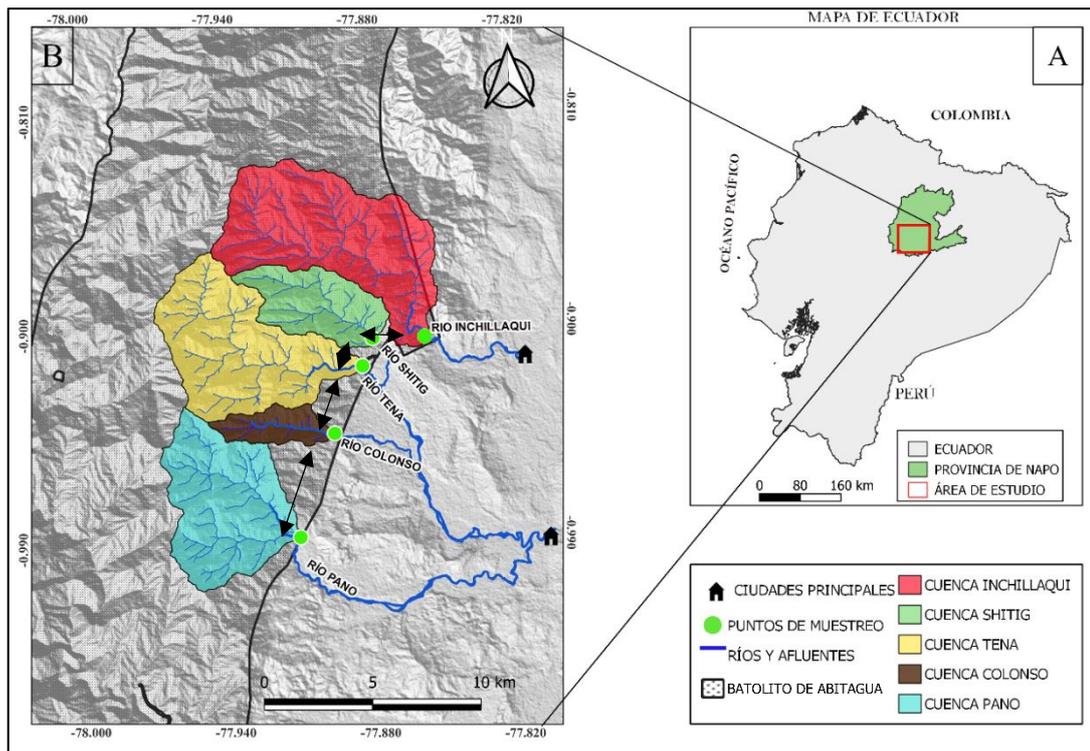


Figura 1. Ubicación del área de estudio. (A) Ubicación del área de estudio a escala país. En el mapa se señala el área de estudio ubicado en la provincia de Napo (B) El área de estudio a escala local. Las áreas coloreadas de rojo, verde, amarillo, café y celeste indican las delimitaciones de las cuencas de los ríos Inchiyaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano con sus respectivos afluentes y áreas en Km². La distancia entre las áreas de muestreo de las diferentes cuencas está representada por flechas. Se muestra el área del granito de Abitagua que cubre a las cuencas. La complejidad del terreno se muestra de fondo en el relieve. El Modelo Digital de Elevación (DEM) fue obtenido de la página de ASF Alaska. <https://asf.alaska.edu/datasets/daac/alos-palsar/>. Los shape de los ríos, límites políticos y el área del batolito de Abitagua se obtuvieron del Geoportail Ecuador (Instituto Nacional Geográfico Militar).

Elaborado por: Ehiner Tapia

La selección de cuencas hidrográficas para el muestreo de sedimentos fluviales se fundamenta en criterios multifactoriales. Por ejemplo, las áreas de muestreo están ubicadas en la transición entre la zona de erosión y el inicio de los abanicos de deposición. Esta ubicación corresponde a la zona de desfogue, lo que asegura la representatividad de toda la cuenca. En esta zona de desembocadura confluyen todos los sedimentos transportados por la cuenca. De esta manera, se obtiene una muestra compuesta por los sedimentos provenientes de toda la cuenca (Figura 1). El área de las cuencas del río Inchiyaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano, oscilan de 7 km² a 47 km². Esta variabilidad en el tamaño facilita una clasificación detallada de las cuencas. Además, permite una integración geoquímica a escala regional. La cuenca con el área más

pequeña es la del Colonso, con un área de 7 km², se incluyó por su pronunciada incisión y morfología topográfica singular (Figura1; Tabla 1).

Tabla 1. Área de las cuencas aguas arriba respecto al punto de muestreo de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano.

Cuenca	Área
Río Inchillaqui	47 km ²
Río Shitig	17 km ²
Río Tena	40 km ²
Río Colonso	7 km ²
Río Pano	34 km ²

Elaborado por: Ehiner Tapia

La disposición de los puntos de muestreo tiene una separación de 1.3 km a 5.1 km, lo que ayuda a minimizar errores y maximizar tanto la representatividad espacial como la independencia de los datos (Tabla 2).

Tabla 2. Distancia de los puntos de muestreo de las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano

Cuenca	Distancia
Río Inchillaqui - Río Shitig	2.4 km
Río Shitig - Río Tena	1.3 km
Río Tena - Río Colonso	3.3 km
Río Colonso - Río Pano	5.1 km

Elaborado por: Ehiner Tapia

Estudios previos, como el de Litherland et al. (1994), han documentado las variaciones dentro del batolito de Abitagua. No obstante, la zona específica de esta investigación no ha sido objeto de estudio detallado. Con base en el mapa geológico, inferimos que la geología es ígnea y homogénea indicando una uniformidad en los procesos de meteorización. Se espera que esta uniformidad se refleje en los niveles de fondo geoquímico de metales pesados (Rollinson & Pease, 2021).

2.2 Contexto geológico

El batolito de Abitagua, situado en la zona subandina al este de la falla Cosanga, es una unidad geológica con un monzogranito relacionado con intrusiones jurásicas de tipo I. La edad del Batolito es Jurásico Medio (162 ± 1 Ma) y representa los restos de un antiguo arco volcánico (Litherland et al., 1994). Tiene una altitud que alcanza los 2700 m.s.n.m. y su extensión abarca aproximadamente 120 km con un ancho variable entre 12 y 15 km (Litherland et al., 1994). La caracterización petrográfica revela la presencia de minerales como cuarzo, feldespatos, plagioclasa, calcita, biotita, clorita y epidota (Carranco, et al., 2022; Vera et al., 2023). Además, se han identificado secciones con intrusiones de diques con composición de diorita y otras compuestas por granodiorita (Carranco, et al., 2022; Vera et al., 2023).

2.3 Muestreo

Se recolectaron un total de 15 muestras compuestas en áreas prístinas para el estudio. Cada muestra estaba compuesta por cinco submuestras, separadas por 1 metro. Se seleccionó 1kg de mezcla por cuarteo (se realizaron dos cuarteos) para obtener una mejor homogeneidad del sedimento. La profundidad de muestreo fue de 20 cm. Se seleccionaron 3 muestras por río en zonas de deposición fluvial situadas en el inicio del piedemonte (Figura 1).

Todas las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno con cierre hermético y previamente etiquetadas. Se utilizaron utensilios de plástico para la recolección de muestras y se eliminaron todos los fragmentos orgánicos. La recolección de muestras se llevó a cabo durante el mes de marzo, un periodo caracterizado por altas precipitaciones. Se recolectaron las muestras cuando el caudal estaba bajo para tener consistencia en el muestreo y evitar la dilución o concentración de metales debido a las fluctuaciones de caudal (Runkel et al., 2016; Chagas et al., 2023).

2.4 Análisis de laboratorio

Los análisis experimentales se llevaron a cabo en los Laboratorio de Geociencias de la Universidad Regional Amazónica Ikiam. Se tomaron 20 gramos de muestras seca de sedimento, a las cuales se les agregó agua desmineralizada en una proporción sólido/líquido de 1:4.5. La mezcla se colocó en un agitador magnético y se agitó durante 1 hora a 60 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente, se dejó reposar la mezcla por un mínimo de 2 horas (USGS, n.d.). Se procedió a determinar el valor de pH con un pHmetro S210 – METTLER TOLEDO. La conductividad eléctrica CE se midió con un medidor portátil MultiLine – Multi 3620 IDS.

Previamente a su análisis elemental por FRX, las muestras se prepararon secándolas a 60°C y tamizándolas con un tamiz de 125 µm/No120, de acuerdo con los procedimientos FOREGS (Salminen et al., 1998). La cuantificación de los elementos Cromo (Cr), Cobre (Cu), Arsénico (As), Zinc (Zn), Vanadio (V), Bario (Ba), Estaño (Sn), Cobalto (Co) y Plomo (Pb) se efectuó mediante la técnica analítica no destructiva de Fluorescencia de Rayos X (FRX), mediante el instrumento S1 TITAN 600 de BRUKER con un detector CUBE™ de 20 mm² SDD. La resolución típica del detector es < 145 eV @ 250,000 cps Mn K α . La fuente de excitación es un tubo de rayos X con blanco de Rh, 2W, 15-50 kV, 5-100 µA. El método cuenta con certificación US EPA 6200-05, EN15309-07, y la norma ISO 13196:2013.

2.5 Análisis estadístico

2.5.1 Adquisición de datos

Para evaluar la consistencia del análisis mediante la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se extrajeron tres alícuotas de 20 gramos por cada muestra. Se realizaron 10 mediciones por alícuota (180 segundos por alícuota), resultando en un total de 430 mediciones. A excepción de dos muestras, una del río Shitig (RSH-3-ET23) y otra del río Tena (RTN-1-ET23), se dividieron en solo dos alícuotas debido a la insuficiencia de material colectado, resultando en un total de 43 alícuotas para toda la

investigación. Algunas concentraciones de los elementos se encontraron por debajo del límite de detección, por lo que sus valores se consideraron como una estimación preliminar y no se tomarán en cuenta en este estudio.

2.5.2 Procesamiento de datos

Se implementó un proceso de filtrado en donde las concentraciones deben ser mayores a la precisión instrumental del equipo de FRX. Se validaron las mediciones que cumplían con este criterio y, adicionalmente, se requirió que se cumpla el criterio de detección en donde las mediciones por alícuota deben superar el error instrumental en mayor o igual a (\geq) 7 mediciones para determinar la detección de un elemento, debido a que, si la variabilidad inherente a la medición supera la cantidad que se está midiendo, se genera una incertidumbre significativa respecto a la presencia del elemento en la muestra. Luego que se cumplan estos criterios por cada alícuota, se calculó la media y este valor es el representativo de la concentración para el elemento en la muestra (Rollinson & Pease, 2021).

Los fondos geoquímicos se clasificaron según la escala de trabajo, en este caso en función del área de las cuencas. Según Bradshaw et al. (1972), las áreas de 64 a 128 km² se clasificaron como regionales, las de 8 a 32 km² como locales y las de 1.6 a 3.2 km² como detalladas. Estas escalas fueron modificadas para este estudio, estableciendo que un fondo regional correspondía a áreas de 48 a 145 km², un fondo local a áreas de 5.6 a 47 km² y un fondo detallado a áreas de 2.4 km² (Tabla 3).

Tabla 3. Densidad de muestreo modificada de Bradshaw et al. (1972)

Escala del área de muestreo Bradshaw et al. (1972)	Modificación de escala para este estudio	# de Muestra	Escala
64 – 128 Km ²	48 a 145 km ²	1	Regional
8 – 32 Km ²	5.6 a 47 km ²	1	Local
1.6 – 3.2 km ²	2.4 km ²	1	Detallada

Elaborado por: Ehiner Tapia

Se establecieron fondos geoquímicos para cada cuenca hidrográfica unos a escalas local y uno a escala detallada. Para las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena y Pano se estableció un fondo geoquímico a escala local por cuenca. En el caso de la cuenca del río Colonso se estableció a escala detallada. Para todas las cuencas se estableció un único fondo regional.

El fondo regional integra las concentraciones de los elementos de las cinco cuencas para detectar variaciones a una escala más amplia, estableciendo un fondo regional para cada elemento (Salminen, 2008). Por otro lado, el fondo local se calcula para cada elemento en cada cuenca a excepción de la cuenca del río colonso en él que se calcula un solo fondo detallado para cada elemento, permitiendo detectar variaciones más sutiles en la composición química a una escala más detallada (Salminen, 2008).

El fondo geoquímico se calculó utilizando la macro de Visual Basic llamada BACKGROUND. Esta macro implementa dos métodos estadísticos: la técnica iterativa $2\text{-}\sigma$ y la función de distribución calculada (Nakić, Posavec & Bačani, 2007). Se utilizó la técnica iterativa $2\text{-}\sigma$ que se basa en la suposición de que los datos de fondo siguen una distribución normal (Nakić, Posavec & Bačani, 2007). En la macro de Visual Basic llamada BACKGROUND se determinaron el fondo geoquímico regional, local y detallado. La macro inicialmente calcula la media y la desviación estándar de todos los datos. Luego, elimina los valores que caen fuera del rango de dos desviaciones estándar de la media. Este proceso se repite hasta que todos los valores restantes caen dentro de este rango, el límite inferior (concentración mínima natural) del fondo geoquímico se calcula como la media menos dos desviaciones estándar ($\text{Media} - 2\text{DS}$), mientras que el límite superior (umbral: concentración máxima natural) se calcula como la media más dos desviaciones estándar ($\text{Media} + 2\text{DS}$) (Nakić, Posavec & Bačani, 2007).

3. Resultados

3.1 Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos fluviales

Los valores de pH en las muestras de sedimento se encuentran en la escala de neutro y fluctuaron entre 6.42 y 7.77, registrado en los sedimentos del río Shitig y del río Colonso, respectivamente. De los 15 sitios muestreados, 11 presentaron un pH inferior a 7.0, ubicados en las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena y Pano (Tabla 4). En contraste, se observó un pH superior a 7.0 en una muestra de la cuenca del río Colonso y en una muestra de la cuenca del río Pano. La conductividad eléctrica mostró una variación de 8.16 $\mu\text{mho/cm}$ en una muestra de la cuenca del río Pano hasta 21.9 $\mu\text{mho/cm}$ en una muestra de la cuenca del río Inchillaqui (Tabla 4).

Tabla 4. Análisis fisicoquímicos de las muestras de sedimento los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Pano y Colonso

Río	Código de Muestra	pH	CE ($\mu\text{mho/cm}$)
Inchillaqui	RIN-1-ET23	6,5	19,2
	RIN-2-ET23	6,59	21,3
	RIN-3-ET23	6,7	21,9
Shitig	RSH-1-ET23	6,42	18,95
	RSH-2-ET23	6,88	19,74
	RSH-3-ET23	6,98	17,2
Tena	RTN-1-ET23	6,8	15,47
	RTN-2-ET23	6,66	13,83
	RTN-3-ET23	6,53	13,32
Colonso	RCS-1-ET23	7,77	11,37
	RCS-2-ET23	7,27	14,57
	RCS-3-ET23	7,29	13,22
Pano	RPN-1-ET23	6,76	12,35
	RPN-2-ET23	7,16	8,16
	RPN-3-ET23	6,79	15,12

Elaborado por: Ehiner Tapia

3.2 Concentración de metales pesados

En la cuenca del río Inchillaqui, las concentraciones de Cr, Cu y As oscilaron entre 59.8 y 76.5 ppm, 41.8 y 58.5 ppm, y 7 y 9.8 ppm, respectivamente. En la cuenca del río Shitig, los niveles de estos elementos variaron de la siguiente manera: Cr de 81 a 108.7 ppm, Cu de 55.3 a 138.5 ppm, y As de 5 a 6.2 ppm. En la cuenca del río Tena, las concentraciones de Cr fluctuaron entre 140.3 y 166.3 ppm, las de Cu entre 96.8 y 137 ppm, y las de As entre 6.7 y 11.2 ppm. Mientras tanto, en la cuenca del río Colonso, los niveles de Cr oscilaron entre 109.3 y 126 ppm, los de Cu entre 86.8 y 118.7 ppm, y los de As entre 6.7 y 11.2 ppm. En la cuenca del río Pano, las concentraciones de Cr variaron de 113.3 a 163.8 ppm, las de Cu de 87.2 a 134.5 ppm, y las de As entre 6.7 y 11.2 ppm (Tabla 5).

Tabla 5. Concentraciones de Cr, Cu y As en sedimentos (ppm). Estas mediciones provienen de muestras recolectadas en 15 sitios ubicados en la cuenca del río Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Para cada elemento, se proporciona las concentraciones de alícuota, las concentraciones finales (Media) y el número de detecciones.

Elemento	Cr		Cu		As	
	Concentración de Alícuota (ppm)	Media	Concentración de Alícuota (ppm)	Media	Concentración de Alícuota (ppm)	Media
RIN-1-ET23	72.5	64.7	57.0	58.5	6.5	7.5
	59.5		60.5		9.0	
	62.0		58.0		6.0	
RIN-2-ET23	104.0	76.5	45.5	41.8	10.0	9.8
	42.0		36.0		8.0	
	83.5		44.0		9.5	
RIN-3-ET23	62.5	59.8	49.5	49.2	8.0	7.0
	49.0		45.5		5.0	
	68.0		52.5		8.0	
RSH-1-ET23	87.5	81.0	58.0	55.3	6.0	5.7
	77.5		52.5		5.0	
	78.0		55.5		6.0	
RSH-2-ET23	100.0	108.7	74.0	71.8	6.0	6.2
	83.0		76.0		6.5	
	143.0		65.5		6.0	
RSH-3-ET23	88.0	97.8	138.5	138.5	5.0	5.0
	107.5		138.5		5.0	
RTN-1-ET23	162.0	160.3	147.5	137.0	11.0	11.0
	158.5		126.5		11.0	
RTN-2-ET23	172.0	166.3	93.5	98.3	12.0	11.2
	161.0		99.5		11.0	
	166.0		102.0		10.5	
RTN-3-ET23	158.0	140.3	96.0	96.8	9.0	10.0
	136.5		99.0		10.0	
	126.5		95.5		11.0	
RCS-1-ET23	98.0	109.3	94.5	102.8	7.0	7.0
	111.5		104.0		7.0	
	118.5		110.0		7.0	
RCS-2-ET23	121.0	126.0	117.0	118.7	7.0	8.3
	128.5		117.0		9.0	
	128.5		122.0		9.0	
RCS-3-ET23	110.5	113.5	93.0	86.8	5.5	6.7
	109.0		81.0		7.0	
	121.0		86.5		7.5	
RPN-1-ET23	127.5	113.3	137.5	134.5	6.0	6.7
	104.0		134.0		7.0	
	108.5		132.0		7.0	
RPN-2-ET23	139.0	128.5	90.0	87.2	8.0	8.7
	108.5		87.0		9.5	
	138.0		84.5		8.5	
RPN-3-ET23	154.0	163.8	116.0	112.2	12.5	10.8
	166.5		111.0		10.0	
	171.0		109.5		10.0	

Resaltado en Rojo: No se consideran.

Elaborado por: Ehiner Tapia

En cuanto a Zn, V y Ba, en la cuenca del río Inchillaqui, las concentraciones oscilaron entre 85.3 y 91.7 ppm, 68.2 y 112 ppm, y 590 y 910.7 ppm, respectivamente. En la cuenca del río Shitig, los niveles de estos elementos variaron de la siguiente manera: Zn de 73.33 a 125.8 ppm, V de 86.5 a 213.5 ppm, y Ba de 683.2 a 1202.75 ppm. En la cuenca del río Tena, las concentraciones de Zn fluctuaron entre 100.5 y 139 ppm, las de V entre 168.5 y 235.3 ppm, y las de Ba entre 683.2 y 882.8 ppm. Mientras tanto, en la cuenca del río Colonso, los niveles de Zn oscilaron entre 103.8 y 119.3 ppm, los de V entre 162.5 y 181.17 ppm, y los de Ba entre 927.5 y 968.2 ppm. En la cuenca del río Pano, las concentraciones de Zn variaron de 93.7 a 124.8 ppm, las de V de 152.8 a 230 ppm, y las de Ba de 671 a 957.5 ppm (Tabla 6).

Tabla 6. Concentraciones de Zn, V y Ba en sedimentos (ppm). Estas mediciones provienen de muestras recolectadas en 15 sitios ubicados en la cuenca del río Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Para cada elemento, se proporciona las concentraciones de alícuota, las concentraciones finales (Media) y el número de detecciones.

Elemento	Zn		V		Ba	
	Concentración de Alícuota (ppm)	Media	Concentración de Alícuota (ppm)	Media	Concentración de Alícuota (ppm)	Media
RIN-1-ET23	91.5	91.7	63.0	68.2	969.0	910.7
	91.5		77.5		892.5	
	92.0		64.0		870.5	
RIN-2-ET23	100.0	85.3	135.0	112.0	586.5	590.0
	71.5		77.5		586.5	
	84.5		123.5		597.0	
RIN-3-ET23	88.0	86.8	79.5	74.5	918.5	902.5
	82.5		63.5		879.0	
	90.0		80.5		910.0	
RSH-1-ET23	76.0	73.3	112.5	93.5	944.0	881.7
	65.0		67.5		808.0	
	79.0		100.5		893.0	
RSH-2-ET23	89.0	90.2	98.5	97.3	1097.5	1084.8
	94.0		96.5		1047.5	
	87.5		97.0		1109.5	
RSH-3-ET23	128.0	125.8	91.5	86.5	1202.0	1202.8
	123.5		81.5		1203.5	
RTN-1-ET23	147.5	139.0	238.0	213.5	702.0	691.0
	130.5		189.0		680.0	
RTN-2-ET23	119.0	122.7	247.0	235.3	661.0	683.2
	125.0		252.5		692.5	
	124.0		206.5		696.0	
RTN-3-ET23	105.0	100.5	181.5	168.5	870.0	882.8
	102.5		171.0		895.5	
	94.0		153.0		883.0	
RCS-1-ET23	105.0	112.0	149.5	162.5	926.5	947.2
	112.5		163.5		943.0	
	118.5		174.5		972.0	
RCS-2-ET23	124.5	119.3	186.5	181.2	960.5	968.2
	114.5		190.0		973.5	
	119.0		167.0		970.5	
RCS-3-ET23	108.0	103.8	181.0	174.5	936.5	927.5
	98.0		160.5		932.0	
	105.5		182.0		914.0	
RPN-1-ET23	127.5	124.8	156.5	155.7	972.0	957.5
	123.5		155.0		945.0	
	123.5		155.5		955.5	
RPN-2-ET23	95.0	93.7	154.5	152.8	837.0	827.8
	92.0		148.5		798.5	
	94.0		155.5		848.0	
RPN-3-ET23	124.5	119.3	238.5	230.0	697.5	671.0
	117.5		241.5		651.5	
	116.0		210.0		664.0	

Elaborado por: Ehiner Tapia

Finalmente, en cuanto a Sn, Co y Pb, en la cuenca del río Inchillaqui, las concentraciones de Sn fluctuaron entre 9.3 y 11.7 ppm, las de Co entre 43 y 112 ppm, y las de Pb entre 17 y 25.2 ppm. En la cuenca del río Shitig, los niveles de Sn estuvieron entre 8 y 9.3 ppm, los de Co entre 39.5 y 49 ppm, y los de Pb entre 17.2 y 19.5 ppm. En la cuenca del río Tena, las concentraciones de Sn variaron entre 10.7 y 12.8 ppm, las de Co entre 72 y 144.4 ppm, y las de Pb entre 6.7 y 11.2 ppm. En la cuenca del río Colonso, los niveles de Sn oscilaron entre 9.8 y 10.3 ppm, los de Co entre 86.3 y 127.7 ppm, y los de Pb entre 6.7 y 11.2 ppm. En la cuenca del río Pano, las concentraciones de Sn fluctuaron entre 8.5 y 12.2 ppm, las de Co entre 86.3 y 127.7 ppm, y las de Pb entre 6.7 y 11.2 ppm (Tabla 7).

Tabla 7. Concentraciones de Sn, Co y Pb en sedimentos (ppm). Estas mediciones provienen de muestras recolectadas en 15 sitios ubicados en la cuenca del río Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Para cada elemento, se proporciona las concentraciones de alícuota, las concentraciones finales (Media) y el número de detecciones.

Elemento	Sn		Co		Pb	
Muestra	Concentración de Alícuota (ppm)	Media	Concentración de Alícuota (ppm)	Media	Concentración de Alícuota (ppm)	Media
RIN-1-ET23	8.0	9.3	34.5	43.0	18.0	17.0
	11.0		46.5		14.0	
	9.0		48.0		16.0	
RIN-2-ET23	13.5	11.7	129.5	112.0	29.0	25.2
	10.5		89.5		23.0	
	11.0		117.0		23.5	
RIN-3-ET23	9.0	9.3	35.0	51*	17.0	17.8
	10.0		52.5		18.5	
	9.0		51.0		20.5	
RSH-1-ET23	11.0	9.7	48.0	49.0	16.0	17.7
	9.0		50.0		18.0	
	9.0		37.5		19.0	
RSH-2-ET23	8.0	8*	37.0	39.5	18.0	17.2
	7.0		37.0		17.5	
	10.0		42.0		16.0	
RSH-3-ET23	8.0	-	33.0	-	18.0	19.5
	12.0		42.0		21.0	
	-		-		-	
RTN-1-ET23	12.5	12.8	124.0	122.3	19.0	-
	13.0		209.5		18.5	
	-		-		-	
RTN-2-ET23	13.0	11.5	209.5	144.3	22.5	-
	9.0		118.5		26.7	
	12.5		105.0		21.5	
RTN-3-ET23	9.5	10.7	68.0	72.0	15.5	-
	9.5		46.7		-	
	13.0		76.0		15.0	
RCS-1-ET23	12.0	10.0	50.0	50*	-	-
	10.0		47.8		15.3	
	8.0		48.4		19.0	
RCS-2-ET23	10.0	10.3	46.8	-	14.7	-
	9.0		64.0		18.0	
	12.0		56.7		20.5	
RCS-3-ET23	8.0	9.8	-	-	13.5	-
	11.5		37.0		14.0	
	8.0		53.4		16.0	
RPN-1-ET23	11.0	8.5	42.5	-	14.5	-
	9.0		41.5		14.0	
	8.0		44.8		20.0	
RPN-2-ET23	13.0	11.7	74.0	86.3	-	-
	11.0		79.0		15.0	
	11.0		93.5		18.0	
RPN-3-ET23	13.0	12.2	117.0	127.7	18.0	-
	10.5		152.0		20.3	
	13.0		114.0		17.5	

Resaltado en rojo: No se consideran.

*: Valor absoluto.

Elaborado por: Ehiner Tapia

3.3 Fondos geoquímicos

En la cuenca del río Inchillaqui, los valores de Cr, Cu, As, Zn, V, Ba, Sn, Co y Pb varían entre 49.1 y 84.1 ppm, 33.1 a 66.5 ppm, 5.2 a 11 ppm, 81.3 a 94.6 ppm, 37.5 a 132.3 ppm a 435.4 a 1166.7 ppm, 7.4 a 12.8 ppm, 0 a 144.1 ppm y por último 10.9 a 29 ppm, respectivamente.

Mientras que en la cuenca del río Shitig, los valores del Cr, Cu, As, Zn, V, Ba y Pb varían de 67.9 a 123.7 ppm, 0.5 a 176.6 ppm, 4.4 a 6.8 ppm, 42.9 a 149.9 ppm, 81.5 a 103 ppm, 731.6 a 1381 ppm, respectivamente. Los niveles de Ba presentan un amplio rango que va desde los 435.4 a los 1166.7 ppm en la cuenca del Inchillaqui, mientras que en la cuenca del Shitig varían entre los 731.6 y los 1381.3 ppm (Tabla 8).

En la cuenca del río Tena, los valores de Cr oscilan entre 128.4 y 182.8 ppm, mientras que los de As varían entre 9.5 y 12 ppm. Los niveles de Zn en esta cuenca fluctúan entre 82.1 y 159.4 ppm, y los de Ba entre 526.2 y 978.5 ppm. El Sn, V, Co y Cu varían 9.5 a 13.7 ppm, 137.6 a 273.9 ppm, 38.7 a 187 y 128.4 a 182.8 ppm, respectivamente (Tabla 8).

En la cuenca del río Colonso, los valores de Cr varían entre 98.9 y 133.6 ppm, mientras que los de As oscilan entre 5.6 y 9.1 ppm. Los niveles de Zn en esta cuenca fluctúan entre 96.2 y 127.2 ppm, y los de Ba entre 906.9 y 988.3 ppm. El Sn y V, fluctúan entre 9.4 a 10.6 ppm y 153.8 a 191.6 ppm, respectivamente (Tabla 8).

Finalmente, en la cuenca del río Pano, los valores de Cr oscilan entre 83.4 y 187 ppm, mientras que los de As varían entre 4.6 y 12.9 ppm. Los niveles de Zn en esta cuenca fluctúan entre 79.3 y 145.9 ppm, y los de Ba entre 531.8 y 1105.7 ppm. Los de Cu varían entre 83.4 a 187 ppm. El Sn y V, fluctúan entre 6.8 a 14.8 ppm, 92 a 267 ppm, respectivamente (Tabla 8).

Tabla 8. Fondos geoquímicos locales de las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano de los elementos Cromo, Cobre, Arsenio, Zinc, Vanadio, Bario, Estaño, Cobalto y Plomo representados como el límite inferior y el límite superior en ppm. Incluye parámetros estadísticos como la media y la desviación estándar.

	Elemento traza	Cr	Cu	As	Zn	V	Ba	Sn	Co	Pb
Río Inchillaqui (ppm)	Media	67	49.8	8.1	87.9	84.9	801.1	10.1	68.7	20
	D.S.	8.6	8.4	1.5	3.3	23.7	182.8	1.3	37.7	4.5
	Límite inferior	49.9	33.1	5	81.3	37.5	435.4	7.4	0	10
	Límite superior	84.1	66.5	11	94.6	132.3	1166.7	12.8	144.1	29
Río Shitig (ppm)	Media	95.8	88.6	5.6	96.4	92.4	1056.4	-	-	18.1
	D.S.	13.9	44	0.6	26.8	5.5	162.4	-	-	1.2
	Límite inferior	67.9	0.5	4.4	42.9	81.5	731.6	-	-	15.7
	Límite superior	123.7	176.6	6.8	149.9	103.4	1381.3	-	-	20.6
Río Tena (ppm)	Media	155.6	110.7	10.7	120.7	205.8	752.3	11.6	112.9	-
	D.S.	13.6	22.8	0.6	19.3	34.1	113.1	1	37.1	-
	Límite inferior	128.4	65.2	9.5	82.1	137.6	526.2	9.5	38.7	-
	Límite superior	182.8	156.3	12	159.4	273.9	978.5	13.7	187	-
Río Colonso** (ppm)	Media	116.3	102.8	7.3	111.7	172.7	947.6	10	-	-
	D.S.	8.7	15.9	0.9	7.8	9.5	20.3	0.3	-	-
	Límite inferior	98.9	70.9	5.6	96.2	153.8	906.9	9.4	-	-
	Límite superior	133.6	134.6	9.1	127.2	191.6	988.3	10.6	-	-
Río Pano (ppm)	Media	135.2	111.3	8.7	112.6	179.5	818.8	10.8	-	-
	D.S.	25.9	23.7	2.1	16.6	43.8	143.5	2	-	-
	Límite inferior	83.4	63.9	4.6	79.3	92	531.8	6.8	-	-
	Límite superior	187	158.6	12.9	145.9	267	1105.7	14.8	-	-

** : Fondo geoquímico detallado; D.S.: Desviación estándar; Límite inferior: Media-2DS; Límite superior: Media+2DS.

Elaborado por: Ehiner Tapia

En la Tabla 9 se observa una variabilidad en los rangos de fondo geoquímico regional y en las desviaciones estándar. Los elementos As, Co, Cr, Cu y V presentan un rango amplio (límite inferior triplica sin exceder el límite superior) de 4 a 12.2 ppm, 4.1 a 159 ppm, 45.1 a 182.8 ppm, 28.1 a 157.1 ppm y 35.5 a 258.6 ppm, respectivamente. En contraste, los elementos Ba, Sn, Zn y Pb tienen un rango más estrecho (límite inferior duplica al valor del límite superior, excediendo) de 570.2 a 1133.5 ppm, 7.6 a 13.2 ppm, 68.1 a 143.7 ppm y 12.8 a 25.3 ppm. Los elementos As y Pb presentan una desviación estándar

menor a 4 ppm, indicando valores más consistentes y menos dispersos en comparación con otros elementos del estudio. En contraste, Co, Cr, Cu y V presentan desviaciones estándar superiores a 30 ppm, lo que refleja una heterogeneidad considerable en sus valores. El Zn, con una desviación estándar menor a 20 ppm, sugiere una distribución más uniforme. Finalmente, el Ba destaca por tener la mayor desviación estándar, 140 ppm, asociada a su concentración más alta y menor heterogeneidad de los valores (Tabla 9).

Tabla 9. Fondo geoquímico regional de las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano para los elementos Cromo, Cobre, Arsenio, Zinc, Vanadio, Bario, Estaño, Cobalto y Plomo representados como el límite inferior y límite superior en ppm. Incluye parámetros estadísticos como la media y la desviación estándar, así como los umbrales de TULSMA.

Elemento traza	Umbral TULSMA (ppm)	Media (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Niveles de fondo geoquímico (ppm)	
				Límite inferior	Límite superior
				(Media - 2DS)	(Media + 2DS)
Cr	54	114	34.4	45.1	182.8
Cu	25	92.6	32.3	28.1	157.1
As	12	8.1	2	4	12.2
Zn	60	105.9	18.9	68.1	143.7
V	76	147.1	55.8	35.5	258.6
Ba	200	851.8	140.8	570.2	1133.5
Sn	5	10.4	1.4	7.6	13.2
Co	10	81.5	38.7	4.1	159
Pb*	19	19	3.1	12.8	25.3

* Fondo geoquímico local (engloba concentraciones del río Inchillaqui y Shitig).

Elaborado por: Ehiner Tapia

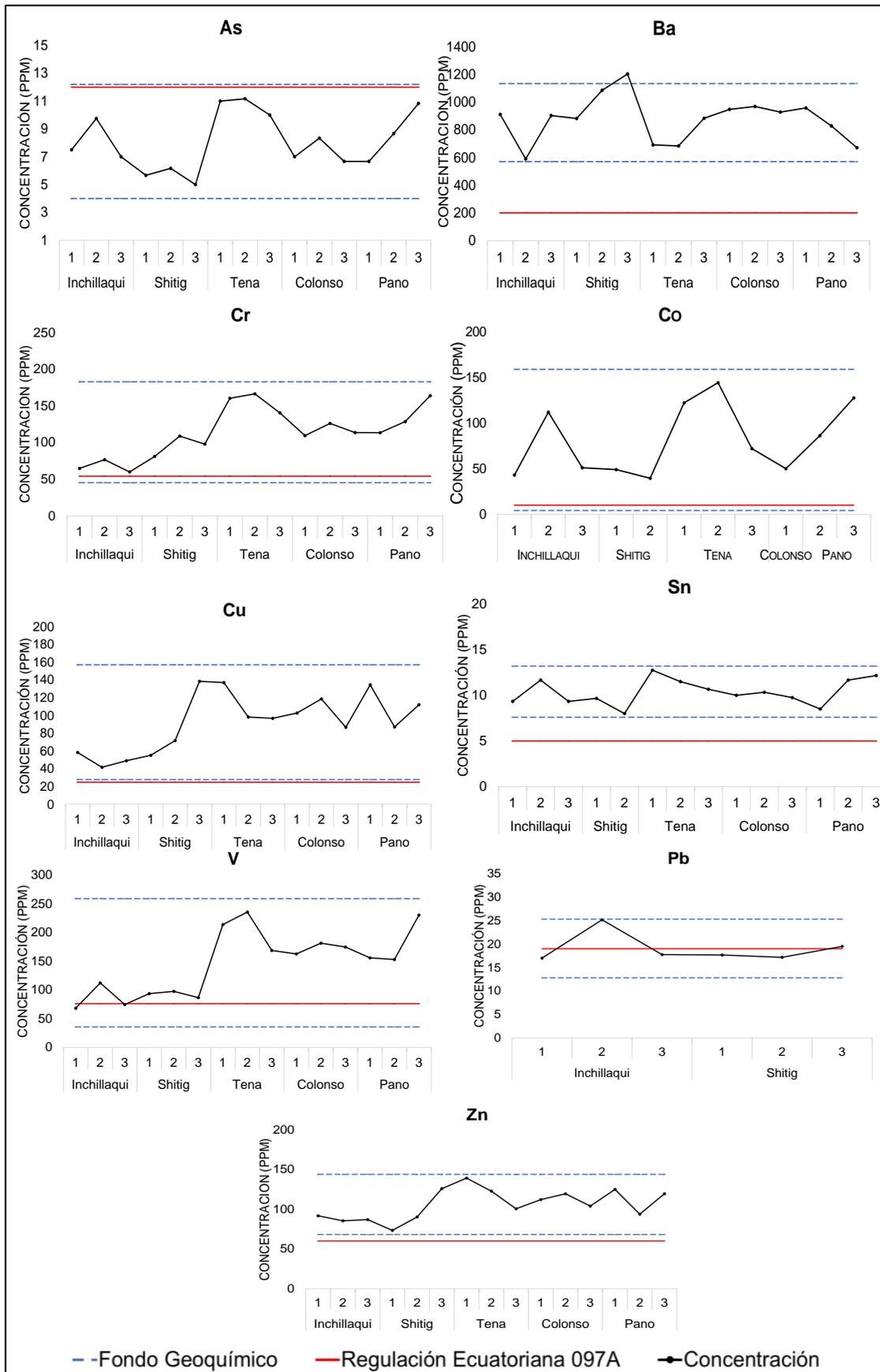


Figura 2. Representación gráfica de las concentraciones de metales pesados en sedimentos de la cuenca alta del río Napo. Se presenta las concentraciones de 9 metales pesados en ppm

en muestras de sedimentos recolectadas de 15 sitios ubicados en la cuenca del río río Inquillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. Se muestran las concentraciones de As, Ba, Cr, Co, Cu, Sn, V, Zn y Pb. Las concentraciones de Cr y Sn son obtenidas de 11 y 14 sitios de muestreo respectivamente. Las concentraciones de Pb son de 6 sitios de muestreo. Los puntos en negro reflejan las concentraciones específicas de cada elemento en los sitios de muestreo. Las líneas discontinuas en color celeste definen el fondo geoquímico regional para cada elemento, proporcionado mediante un rango entre el límite inferior y superior. La línea horizontal en rojo demarca el umbral máximo permisible de concentración en suelos, establecidos por la Regulación Ecuatoriana 097A.

Elaborado por: Ehiner Tapia

Tabla 10. Comparativa entre valores de fondo geoquímico a nivel local y detallado, con las concentraciones de Ba, Co, Cu, Cr, V y Zn de sedimentos en ppm según el estudio de Caparelli et al. (2020).

Elementos traza	Fondo geoquímico				Concentración en sedimentos			
	Tena (ppm)		Colonso (ppm)		1FF	2FF	12FT	13FT
	Límite inferior	Límite superior	Límite inferior	Límite superior	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Ba	526.2	978.5	906.9	988.3	140.7	184.3	115.1	76.2
Co	38.7	187	-	-	7.8	15.9	6.1	2.9
Cu	65.2	56.3	70.9	134.6	30.8	40.2	6.1	2.9
Cr	128.4	182.8	98.9	133.6	16.9	38.8	8.7	2.8
V	137.4	273.9	153.8	191.6	183.6	370.7	45.6	17.2
Zn	82.1	159.4	96.2	127.2	52.3	77.4	44.3	21

Notación:

FF= Piscicultura; FT= Amenazas Menores

Elaborado por: Ehiner Tapia

4. Discusión

4.1 Concentraciones de metales pesados en comparación con TULSMA

En el análisis de sedimentos de diferentes cuencas del Amazonas, se encontraron concentraciones elevadas de metales pesados como Ba, Cr, Zn, Cu, Co, Sn, V y Pb. Estas concentraciones en varias localidades exceden los umbrales máximos permisibles definidos por la legislación ambiental ecuatoriana (TULSMA) (MAE, 2015). Sin embargo, es importante destacar que estas muestras fueron recolectadas en áreas prístinas, libres de actividades antropogénicas, lo que sugiere que las fuentes de estos metales son naturales.

La presencia de concentraciones elevadas de metales pesados en áreas prístinas sugiere fuentes naturales, como la geología local y procesos naturales (meteorización, actividad volcánica, lixiviación de minerales). Esto plantea la necesidad de considerar la posibilidad de ajustar los umbrales para reflejar mejor las condiciones naturales.

En cuanto a la excedencia de la normativa ambiental, se observa que Ba, Cr, Zn y Cu exceden los umbrales de 200 ppm, 54 ppm, 60 ppm y 25 ppm, respectivamente, en todas las localidades muestreadas, lo que indica una contaminación generalizada según la normativa vigente. Para Co y Sn superan los umbrales de 10 ppm y 5 ppm, respectivamente, en 11 y 14 sitios de muestreo, lo que sugiere una contaminación localizada. El V excede el umbral de 76 ppm en 13 muestras, con variabilidad en otras, mientras que Pb solo excede el umbral de 19 ppm en una muestra, indicando una menor prevalencia de contaminación por Pb.

La toxicidad de los elementos es un factor crucial para considerar. El Pb es altamente tóxico y puede causar graves efectos en la salud, incluso a bajas concentraciones. El Cr, especialmente en su forma hexavalente, es muy tóxico y carcinogénico. Aunque las concentraciones de As están por debajo del umbral de 12 ppm, es altamente tóxico y

potencialmente carcinogénico (Franco, Muñoz & Garcia, 2016; Rodríguez Heredia, D., 2017). El Cu y el Zn son esenciales en pequeñas cantidades, pero tóxicos en concentraciones elevadas. El V es tóxico en altas concentraciones, afectando el sistema respiratorio y la función renal. El Co y el Sn son menos tóxicos, pero aún pueden tener efectos negativos en la salud y el medio ambiente (Franco, Muñoz & Garcia, 2016; Rodríguez Heredia, D., 2017). Aunque estas concentraciones son determinadas en sedimentos, los metales pesados pueden ser liberados nuevamente en los sistemas acuáticos, donde pueden ser absorbidos por los organismos vivos, lo que representa posibles riesgos para la biota local (Chen et al., 2016; De Carvalho Aguiar et al., 2016; Yan et al., 2020).

En la cuenca del río Tena, al menos una de cada tres muestras presenta concentraciones más elevadas de As, V, Cr, Zn, Cu, Co y Sn en comparación con las otras cuencas. En la cuenca del río Inquillaqui, se aprecia que las concentraciones de los metales As, V, Cr, Co, Sn y Pb muestran un patrón similar; es decir, de las tres muestras, en al menos una, la concentración se incrementa, sugiriendo que las concentraciones de estos metales están relacionadas entre sí. Contrariamente, el Ba muestra un comportamiento diferente; mientras que en las cuencas de los ríos Inquillaqui y Tena se observan concentraciones bajas, en la cuenca del río Shitig se identifica un pico en al menos una de las muestras, además estos valores de Ba se asemejan con las concentraciones reportadas por Litherland et al. (1994), en los sedimentos aguas arriba del río Chicana que fueron de 860 ppm, que podría indicar un tipo de mineralización de Barita de origen hidrotermal o epitermal en la cuenca del río Shitig (Figura 2; Tabla 7).

4.2 Fondo geoquímico regional, local y detallado

En 5 afluentes del río Napo, ubicados en la Alta Amazonia en *áreas prístinas* y geológicamente dominadas por el batolito de Abitagua, un cuerpo intrusivo (Drobe et., 2013). Se han establecido los valores de fondo geoquímico (Cr, Cu, Co, As, Zn, V, Ba, Sn y Pb) tanto a nivel regional como local y detallado. Sin embargo, debido a la insuficiencia de datos por no cumplir los criterios de detección mayor o igual que 7 mediciones (≥ 7),

no fue posible determinar el fondo para Sn en la cuenca del río Shitig, así como para Co en las cuencas de los ríos Shitig, Colonso y Pano. Además, el análisis del Pb se limitó a un contexto regional y local en las cuencas de los ríos Inchillaqui y Shitig, mientras que en las cuencas restantes se encontró por debajo de límite de detección de FRX y no cumplió el criterio de detección ≥ 7 .

Existe una variabilidad considerable en los valores propuestos para la mayoría de los elementos en las cuencas de los ríos Inchillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano. El fondo geoquímico, determinado a nivel regional, reflejan la heterogeneidad de las diversas cuencas de la alta Amazonia. Sin embargo, estos valores pueden resultar en una subestimación o sobreestimación al compararlos con los fondos geoquímicos locales y detallado de las cuencas mencionadas (Tabla 9 y 10).

Un ejemplo ilustrativo entre el fondo geoquímico a nivel regional y local se observa en los valores de fondo del V. A nivel regional, los valores de V varían entre 35.5 a 258.6 ppm. A nivel local, los valores de V varían dependiendo de la cuenca: en la cuenca del Pano, los valores oscilan entre 92 a 267 ppm, mientras que en la cuenca del Shitig, los valores varían entre 81.5 a 103.4 ppm. Tanto el fondo a nivel regional, local y detallado demuestran variabilidad menor o mayor en la amplitud de sus valores, causado posiblemente por diferencias litológicas que se manifiestan a una escala mucho más local o detallada. En el fondo local del V, 92 a 267 ppm en la cuenca del río Pano presenta una gran amplitud debido a que esta cuenca puede llegar a presentar diferentes tipos de litologías que pueden ser ricas en vanadio y otras pobres en V, indicando dispersión en las concentraciones. A diferencia del fondo del Shitig, en el que su rango de amplitud es mucho menor, 81.5 a 103.4 ppm en comparación con el fondo regional, 35.5 a 258.6 ppm, y el fondo del Pano, 92 a 267 ppm, dando a entender que sus concentraciones son más consistentes y tienen una baja variabilidad. Esto sugiere una litología con baja heterogeneidad. Finalmente, el fondo regional de V, que abarca las 5 cuencas estudiadas, presenta un rango de amplitud muy extenso, 35.5 a 258.6 ppm, debido a las variaciones en las concentraciones de V.

Esto podría ser el resultado de tener en cuenta las posibles diferencias litológicas de cada cuenca. Para respaldar esta hipótesis, sería ideal utilizar un mapa geológico y literatura. Sin embargo, el mapa geológico actual no tiene la resolución suficiente y sugiere que el área de estudio es homogénea en términos geológicos y no existen estudios geoquímicos previos exactamente en el área de estudio. Sin embargo, las concentraciones de Co reportadas por Litherland et al. (1994) en sedimentos de la Quebrada Las Palmas, en la Provincia del Oro, son de 164 ppm, y en el arroyo de Peltetec, de 56 ppm. Estas concentraciones se encuentran dentro del rango del fondo geoquímico del Co en la cuenca del río Tena, que es de 38.7 a 187 ppm. Esto sugiere la posible presencia de una intrusión máfica o ultramáfica, dado que el Co es un metal asociado a este tipo de intrusiones. Otro elemento relacionado a estas intrusiones es el V. Litherland et al. (1994) registraron un rango de 239 a 409 ppm en muestras de anfibolita y 244 ppm en un granito granate cerca de Oyacachi. El valor mínimo del rango de la anfibolita y el granito granate se encuentra dentro del rango del fondo geoquímico del V en la cuenca del río Tena (137.6 a 273.9 ppm) y en la cuenca del río Pano (92 a 267 ppm). La correlación entre los fondos geoquímicos de Co y V en la cuenca del río Tena y las concentraciones reportadas por Litherland et al. (1994) sugiere la presencia de una posible intrusión máfica o ultramáfica en la cuenca del río Tena.

La variabilidad de los elementos observada en este estudio puede indicar que los mapas geológicos actuales no dan a conocer toda la diversidad geológica presente. Esto sugiere que la resolución del mapa geológico no permite hacer inferencias precisas, y que la variabilidad en los elementos demostradas en este estudio podría reflejar una mayor diversidad geológica de la que se ha reportado hasta ahora.

Aunque las áreas de estudio son prístinas y con poca contaminación antropogénica, la variabilidad en las concentraciones puede estar influenciada por diversos factores naturales. Entre estos se incluyen la geología, que determina la composición mineralógica de los sedimentos; los procesos de meteorización, que afectan la liberación y movilidad de los elementos químicos; la hidrología, que influye en el transporte y deposición de sedimentos; y la biogeoquímica, que aborda las interacciones

entre organismos vivos y procesos químicos en el ambiente. Además, la diferencia en los fondos regionales, locales y detallados también se ve afectada por factores ambientales como el clima, que influye en la erosión y transporte de sedimentos; la vegetación, que impacta la retención de sedimentos y la protección contra la erosión; y la dinámica del flujo de sedimentos, mientras que factores geoquímicos como la oxidación, reducción y precipitación alteran la composición de los sedimentos (Carroll, 1970; Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000; Gałuszka, 2007; Shahrestani, Mokhtari & Alipour, 2019; Bianchi, 2021; Romano, Ausili & Bergamin, 2022; Campbell, 2023).

En este contexto, nuestros resultados, en comparación con el estudio realizado por Correa (2020), que determinó el fondo geoquímico de la cuenca alta de Mapocho a nivel regional y las subcuencas Yerba Loca y Molina, concuerdan en que estos análisis permiten diferenciar las variaciones litológicas y las posibles alteraciones a una escala mucho más local. Esto subraya la importancia de considerar la variabilidad local y geológica al establecer normativas de calidad de sedimento.

4.3 Fondo geoquímico regional, local y detallado en comparación con TULSMA

Es importante tener en cuenta que los criterios de calidad del suelo de TULSMA se consideran como valores de fondo aproximados para un contaminante presente en el suelo (MAE, 2015). Estos valores se aplican a nivel nacional. Sin embargo, los resultados presentados en las Tablas 5 y 6 demuestran que no coinciden a escala regional ni local. En algunos casos, presentan un rango de variabilidad extremadamente amplio.

Según Romano, Ausili & Bergamin (2022), cuando hay discrepancias entre las normativas nacionales y valores de fondo pueden generar predicciones divergentes, a lo que a su vez puede conducir a la implementación de políticas medioambientales que carecen de fiabilidad. Un ejemplo ilustrativo es el caso del Cu, cuyo valor del límite inferior del fondo regional es de 28.1 ppm. Este valor, al igual que en 4 de los 5 de los valores locales más el detallado, supera a TULSMA. Es interesante comparar este

hallazgo con las concentraciones típicas mundiales que, según Oorts (2012), varían entre 2 y 50 mg Cu Kg⁻¹.

Un caso particularmente ilustrativo en nuestro estudio es el Ba. Hemos determinado que el valor de fondo a nivel regional para este elemento oscila entre 570.2 y 1133.5 ppm. Este rango no solo se encuentra dentro del intervalo de 550 a 668 mg Kg⁻¹, que es característico para el Ba en la corteza continental superior (Reimann & de Caritat, 1998; Madejón, 2020), sino que también exhibe una mayor amplitud. Adicionalmente, nuestro valor de fondo excede el contenido medio de Ba en la corteza terrestre, que se reporta como 425 mg Kg⁻¹ (Reimann & de Caritat, 1998; Madejón, 2012). En consecuencia, tanto a nivel regional, local y detallado, el límite inferior del fondo del Ba supera los umbrales de TULSMA. Esto plantea interrogantes sobre el posible impacto en el entorno y subraya la necesidad de evaluar su relevancia en términos de los valores de fondo de TULSMA.

El umbral establecido en TULSMA para As, Co, Cr, V y Pb se encuentran dentro del rango de nuestro cálculo del fondo geoquímico regional. En contraste para el Cu, Zn, Sn y Ba se encuentran por encima (Tabla 9), por cómo se ilustran en las Figuras 2. En 2 de los 5 de los fondos locales más de detallado de las cuencas para el Pb (Tabla 8) el umbral del Pb y As (Tabla 9) se encuentran dentro de los rangos. No obstante, en 3 de los 5 fondos restante, los umbrales del As superan el fondo. Para Cr, V, Co, Zn y Cu, el umbral solo en el 1 de los 5 se encuentran dentro del rango, mientras que en 4 de los 5 de restante se sitúa por debajo del rango. El umbral del Ba es inferior a los fondos de todas las cuencas. Por lo tanto, esta variabilidad puede influir en las estrategias para remediar los problemas de salud relacionados con el exceso de elementos tóxicos o la deficiencia de elementos esenciales. En TULSMA, no hacen especificaciones de los criterios utilizados para establecer los fondos. Por lo tanto, es imperativo reconocer que el uso de los valores de TULSMA como base para monitorear los problemas de salud ambiental puede no ser preciso para el área de estudio y en este caso en particular como se está determinando los valores de fondo, se propone que estos valores sean considerados como regulatorios ambientales en sedimentos para esta zona en específico.

4.4 Fondo geoquímico regional y local en comparación con otro estudio en la región

En el estudio realizado por Capparelli et al. (2020), se recolectaron muestras de sedimentos de varios afluentes del río Napo, ubicado en la parte alta y baja de la cuenca. Estos afluentes, que incluyen los ríos Tena, Colonso que fueron seleccionados en función de su grado de contaminación antropogénica y proximidad a fuentes de contaminación significativas, incluyendo la piscicultura (FF) y otras amenazas menores (FT).

En el estudio de Capparelli et al. (2020), se utilizó Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) para analizar diversos metales incluyendo Ba, Co, Cu, Cr, V, y Zn. Se observó que los sedimentos fluviales de estos ríos presentan concentraciones de metales pesados que exceden los límites prescritos por las Directrices Canadiense de Calidad Ambiental CCME para sedimentos (Capparelli et al., 2020; Galarza et al., 2021). No obstante, no se logró determinar si estas concentraciones son naturales. Sin embargo, con la determinación de los fondos geoquímico realizada en este estudio, se podría confirmar o refutar dicha incertidumbre.

Debido a la proximidad con el área de estudio se compararon las muestras 1FFy 2FF con el fondo del Tena. De manera similar las muestras 12FT y 13FT con el fondo detallado del Colonso. En las muestras 1FF, 2FF, 12FT y 13FT, las concentraciones de Ba, Cu, Cr y Zn se sitúan por debajo de los valores de fondo local del Tena y detallado del Colonso. En el caso del Co, las concentraciones en las muestras también están por debajo del fondo geoquímico del Tena. Esto sugiere que las concentraciones del elemento están siendo retenidas o absorbidas por algún proceso geológico o biogeoquímicos, lo que causa la depleción de este elemento. Sin embargo, para el fondo detallado del Colonso, no se logró estimar un fondo geoquímico para el Co, por lo que no es posible realizar una comparación similar. Esta es una limitación, ya que, cuando la escala del fondo es más detallada, se pueden detectar más variaciones.

Las concentraciones de V en la muestra 1FF se encuentran dentro del rango del fondo geoquímico del Tena, lo que indica que estas concentraciones son naturales. Sin

embargo, en la muestra 2FF, las concentraciones superan el fondo geoquímico del Tena, lo que sugiere una posible fuente de contaminación. En este caso, se propone que la piscicultura pudiera ser la fuente de esta contaminación. La piscicultura puede contribuir a la contaminación de metales pesados en los sedimentos a través de la liberación de alimentos no consumidos, excrementos de peces y otros desechos orgánicos. En contraste, las muestras 12FT y 13FT presentan concentraciones de V que se sitúan por debajo del fondo geoquímico detallado del Colonso (Tabla 10).

Es esencial tener en cuenta que tanto el muestreo en campo como la precisión de la técnica analítica pueden variar entre estudios al medir las concentraciones de metales pesados en sedimentos. Por ejemplo, si dos estudios utilizan diferentes profundidades de muestreo, podrían obtener resultados diferentes porque la concentración de metales puede variar con la profundidad. Además, si un estudio utiliza una técnica analítica más exacta y precisa que otro, podría detectar concentraciones más bajas que el otro estudio podría pasar por alto. A pesar de las diferencias en las técnicas analítica y de muestreo, es completamente válido utilizar estas técnicas. La recolección de muestras compuestas captura una mayor variabilidad del sedimento. Además, FRX es más fácil de usar, menos costoso y no requiere reactivos químicos. Estas ventajas permiten realizar múltiples análisis rápidamente. Aunque la precisión de FRX puede ser menor, la capacidad de repetitividad de análisis compensa esta variabilidad en la exactitud y precisión.

5. Conclusión

A pesar de utilizar un número moderado de muestras y un enfoque integrado junto con la técnica iterativa $2 - \sigma$, se determinaron los niveles de fondo geoquímico en varias escalas dentro de los afluentes de la cuenca superior del río Napo. Los hallazgos destacaron una variabilidad en las concentraciones de elementos dentro de las cuencas de los ríos Inquillaqui, Shitig, Tena, Colonso y Pano, reflejando la heterogeneidad inherente de la región. Estos patrones están predominantemente determinados por la composición geoquímica de las rocas.

La variación sustancial en las concentraciones naturales de metales en los sedimentos resalta la necesidad de definir valores de fondo específicos para cada región. Esto es crucial para entender los problemas de contaminación y distinguir las diferencias en la procedencia de los sedimentos. Las diferencias en las concentraciones entre cuencas muestran cómo las variaciones litológicas locales pueden influir en los niveles de elementos, incluso en zonas con geología homogénea. Un caso ilustrativo es la cuenca del río Tena, donde los niveles de V y Cr comparados con otros estudios sugieren una intrusión máfica o ultramáfica.

El estudio reveló valores de fondo significativamente divergentes en comparación con los umbrales máximos establecidos por la normativa ecuatoriana. Por lo tanto, se recomienda definir valores de fondo específicos para cada región o gran entorno geológico, considerando variaciones regionales, locales y detalladas en lugar de aplicar valores uniformes. Es crucial reconocer la posible inexactitud de los valores de TULSMA para todas las áreas de estudio. Los valores de fondo determinados en este estudio deberían considerarse como referencia para establecer valores regulatorios ambientales específicos para la región, ayudando a reducir la incertidumbre sobre el fondo geoquímico y permitiendo una mejor evaluación de las concentraciones de metales pesados para determinar si su origen es natural o antropogénico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afzaal, M., Hameed, S., Liaqat, I., Ali Khan, A. A., Abdul Manan, H., Shahid, R., & Altaf, M. (2022). 'Heavy metals contamination in water, sediments and fish of freshwater ecosystems in Pakistan', *Water Practice & Technology*, 17(5), pp. 1253-1272. Available at: <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.039>.
- Álvarez-Solas, S., Tirira, D.G. & Peñuela-Mora, M.C., 2016. Reserva Biológica Colonso-Chalupas: ¿límite regional en primates del Ecuador? In Tirira, D.G., ed. Libro de Resúmenes I Congreso Nacional de Manejo de Vida Silvestre y III Congreso Ecuatoriano de Mastozoología. Santa Elena, Ecuador: Ministerio del Ambiente del Ecuador y Asociación Ecuatoriana de Mastozoología, pp. 126-127.
- Aleksander-Kwaterczak, U., Kostka, A., & Leśniak, A. (2021). 'Multiparameter assessment of select metal distribution in lacustrine sediments', *Journal of Soils and Sediments*, 21, pp. 512-529. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02732-x>.
- Amorosi, A., & Sammartino, I. (2007). 'Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy)', *International Journal of Earth Sciences*, 96(2), pp. 389–396. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00531-006-0104-8>.
- Andrade, G. C., Matheus Mayorga, A. M., & Martínez-Gomez, J. (2021). 'Characterization of River Sediments in Loja-Ecuador', *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 11(2), pp. 746–754. Available at: <https://doi.org/10.18517/ijaseit.11.2.13672>.
- Bábek, O., Grygar, T. M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T., & Sedláček, J. (2015). 'Geochemical background in polluted river sediments: how to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour?', *Catena*, 135, pp. 240-253. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.07.003>
- Balée, W., Swanson, T., Zurita-Benavides, M. G., & Ruiz Macedo, J. C. (2023). 'Evidence for Landscape Transformation of Ridgetop Forests in Amazonian Ecuador', *Latin American Antiquity*, 34(4), pp. 842–856. Available at: <https://doi.org/10.1017/laq.2022.94>.
- Bianchi, T.S. (2021). 'The evolution of biogeochemistry: revisited', *Biogeochemistry*, 154(1), pp. 141–181. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00708-0>.

- Boechat, C. L., Duarte, L. D. S. L., de Sena, A. F. S., do Nascimento, C. W. A., da Silva, Y. J. A. B., da Silva, Y. J. A. B., ... & Saraiva, P. C. (2020). 'Background concentrations and quality reference values for potentially toxic elements in soils of Piauí state, Brazil', *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, pp. 1-12. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08656-w>.
- Bondu, R., Humez, P., Mayer, B., Chaste, E., Naumenko-Dèzes, M. O., Cloutier, V., ... & Kloppmann, W. (2022). 'Estimating natural background concentrations for dissolved constituents in groundwater: A methodological review and case studies for geogenic fluoride', *Journal of Geochemical Exploration*, 233, 106906. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106906>.
- Boyle, J. F. (2000). 'Rapid elemental analysis of sediment samples by isotope source XRF', *Journal of Paleolimnology*, 23(2), pp. 213–221. Available at: <https://doi.org/10.1023/A:1008053503694>.
- Campbell, M.O. (2023). 'Geochemistry as the Core of Biogeochemistry', In: *Biogeochemistry and the Environment* (pp. 41 – 111). Springer, Cham. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-031-47017-2_10.
- Capparelli, M. V., Moulatlet, G. M., de Souza Abessa, D. M., Lucas-Solis, O., Rosero, B., Galarza, E., ... & 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. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136088>.
- Capparelli, M. V., Cabrera, M., Rico, A., Lucas-Solis, O., Alvear-S, D., Vasco, S., Galarza, E., Shiguango, L., Pinos-Velez, V., Pérez-González, A., Espinosa, R., & Moulatlet, G. M. (2021). 'An integrative approach to assess the environmental impacts of gold mining contamination in the Amazon', *Toxics*, 9(7), 149. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136088>.
- Carrillo, K. C., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., & Fuente, J. R. V. (2022). 'Geochemical baseline establishment, contamination level and ecological risk assessment of metals and As in the Limoncocha lagoon sediments, Ecuadorian Amazon region', *Journal of Soils and Sediments*, pp. 1-23. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11368-021-03084-w>.
- Carroll, D. (1970). 'Geochemical and Pedochemical Weathering', In: *Rock Weathering* (pp. 19-24). Monographs in Geoscience. Springer, Boston, MA. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1794-4_3.

- Cartografía de libre acceso (Escala Nacional) – Geoportal Ecuador. (s. f.). Available at: <https://www.geoportaligm.gob.ec/portal/index.php/descargas/cartografia-de-libre-acceso/registro/>.
- Chagas, V. B., Chaffe, P. L., & Blöschl, G. (2023). 'Geological and climatic controls of low flows in Brazil', In EGU General Assembly Conference Abstracts (p. EGU23-6605). Available at: <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-6605>.
- Chen, C.-F. et al. (2016) 'Vertical profile, contamination assessment, and source apportionment of heavy metals in sediment cores of Kaohsiung Harbor, Taiwan,' *Chemosphere*, 165, pp. 67–79. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.019>.
- Correa, J. P. (2020). 'El rol de los backgrounds geoquímicos y mineralógicos locales, como información esencial para construir guías de calidad de sedimento eficientes, para cuencas de alta montaña alteradas hidrotermalmente (Cuenca del Río Mapocho, Chile Central)' [Tesis de Magister, Universidad de Chile]. Repositorio Académico. Available at: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/177564>.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., De Bruijn, J., Van den Hoop, M. A. G. T., Van Leeuwen, K., & Van de Plassche, E. (2000). 'Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations', *Journal of environmental management*, 60(2), pp. 121-143. Available at: <https://doi.org/10.1006/jema.2000.0354>.
- De Carvalho Aguiar, V.M. et al. (2016) 'Ecological risks of trace metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil: An index analysis approach,' *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, pp. 306–315. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.07.012>.
- Drobe, J., Lindsay, D. D., Stein, H. J., & Gabites, J. (2013). 'Geology, Mineralization, and Geochronological Constraints of the Mirador Cu-Au Porphyry District, Southeast Ecuador', *Economic Geology And The Bulletin Of The Society Of Economic Geologists*, 108(1), pp. 11-35. Available at: <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.1.11>.
- Dung, TTT, Cappuyns, V, Swennen, R & Phung, NK. (2013). 'From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils', *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(4):335–353. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1>.
- Espejo, J.C. et al. (2018) 'Deforestation and forest degradation due to gold mining in the Peruvian Amazon: A 34-Year Perspective,' *Remote Sensing*, 10(12), p. 1903. Available at : <https://doi.org/10.3390/rs10121903>.

- Franco, L.F.L., Muñoz, P.T.L. and Garcia, F.G.M. (2016) 'LOS RIESGOS DE LOS METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA y ANIMAL,' *Biotecnología En El Sector Agropecuario Y Agroindustrial*, 14(2), p. 145. Available at: [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153).
- Galarza, E., Cabrera, M., Espinosa, R., Espitia, E., Moulatlet, G. M., & Capparelli, M. V. (2021). 'Assessing the quality of amazon aquatic ecosystems with multiple lines of evidence: the case of the Northeast Andean foothills of Ecuador', *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 107, pp. 52-61. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03089-0>
- Galarza, E., Moulatlet, G. M., Rico, A., Cabrera, M., Pinos-Velez, V., Pérez-González, A., & Capparelli, M. V. (2023). 'Human health risk assessment of metals and metalloids in mining areas of the Northeast Andean foothills of the Ecuadorian Amazon', *Integrated Environmental Assessment and Management*, 19(3), pp. 706-716. Available at: <https://doi.org/10.1002/ieam.4698>.
- Gałaszka, A. (2007). 'A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland', *Environmental geology*, 52, pp. 861-870. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0528-2>.
- Gałaszka, A., & Migaszewski, Z. (2011). 'Geochemical background - an environmental perspective', *Mineralogía*, 42(1), pp. 7-17. Available at: <https://doi.org/10.2478/v10002-011-0002-y>.
- Gao, Y., Qian, H., Huo, C., Chen, J. & Wang, H. (2020) 'Assessing natural background levels in shallow groundwater in a large semiarid drainage basin', *Journal of Hydrology*, 584, p. 124638. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124638>.
- Gatti, L.V. et al. (2021) 'Amazonia as a carbon source linked to deforestation and climate change,' *Nature*, 595(7867), pp. 388–393. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03629-6>.
- Gonçalves, D. A. M., Pereira, W. V. D. S., Johannesson, K. H., Pérez, D. V., Guilherme, L. R. G., & Fernandes, A. R. (2022). 'Geochemical background for potentially toxic elements in forested soils of the state of Pará, Brazilian Amazon', *Minerals*, 12(6), 674. Available at: <https://doi.org/10.3390/min12060674>.
- Google Satelital (2022). Mapping GIS. Available at: mappinggis.com/2018/03/como-anadir-mapasbase-en-qgis-3-0-openstreetmap-google-carto-stamen/.
- Gough, L. P., Asher-Bolinder, S., Balistrieri, L. S., Breit, G. N., Casadevall, T. J., Crock, J. G., ... & Zielinski, R. A. (1993). 'Understanding our fragile environment; lessons from geochemical studies', U.S Geological Survey, No. 1105. Available at: <https://doi.org/10.3133/cir1105>.

- Hawkes, H.E., & Webb, J. S. (1962). 'Geochemistry in mineral exploration', Internet Archive. Available at: <https://archive.org/details/geochemistryinmi0000heha>.
- Instituto de Investigación Geológico y Energético. (2017). 'Mapa geológico de la República del Ecuador'. Available at: <https://www.geoenergia.gob.ec/mapas-geologicos/>.
- Kazapoe, R., & Arhin, E. (2021). 'Determination of local background and baseline values of elements within the soils of the Birimian Terrain of the Wassa Area of Southwest Ghana', *Geology, Ecology, and Landscapes*, 5(3), pp. 199–208. Available at: <https://doi.org/10.1080/24749508.2019.1705644>.
- Kleemann, J., Koo, H., Hensen, I., Mendieta-Leiva, G., Kahnt, B., Kurze, C., ... & Fürst, C. (2022). 'Priorities of action and research for the protection of biodiversity and ecosystem services in continental Ecuador', *Biological Conservation*, 265, 109404. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2021.109404>.
- Kotecha, M., Medhavi, Chaudhary, S., Marwa, N., Deeba, F., Pandey, V., & Prasad, V. (2019). 'Metals, crops and agricultural productivity: Impact of metals on crop loss', In: *Plant-Metal Interactions*, pp. 191-216. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-030-20732-8_10.
- Licht, O. B. (2020). 'Geochemical background-what a complex meaning has such a simple expression!', *Geochimica Brasiliensis*, 34(2), pp. 161-175. Available at: <https://doi.org/10.21715/gb2358-2812.2020342161>.
- Litherland, M., Aspden, J., & Jemielita, R.A. (1994). 'The metamorphic belts of Ecuador', Nottingham, British Geological Survey, Overseas Memoir, No. 11, 147 p.
- Madejón, P. (2012). 'Barium', In: *Heavy Metals in Soils*, pp. 507–514. Available at: https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_19.
- Martínez, I., & Bernal, M. P. (2020). 'Environmental impact of metals, metalloids, and their toxicity', In: *Metalloids in Plants: Advances and Future Prospects*, pp. 451-488. Available at: <https://doi.org/10.1002/9781119487210.ch21>.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., & Reimann, C. (2000). 'Geochemical background—can we calculate it?', *Environmental geology*, 39, pp. 990-1000. Available at: <https://doi.org/10.1007/s002549900084>.
- Mestanza, C., Henkanaththegedara, S. M., Vásconez Duchicela, P., Vargas Tierras, Y., Sánchez Capa, M., Constante Mejía, D., ... & Mestanza Ramón, P. (2020). 'In-situ and ex-situ biodiversity conservation in Ecuador: A review of policies, actions and challenges', *Diversity*, 12(8), pp. 315. Available at: <https://doi.org/10.3390/d12080315>.

- Ministerio del Ambiente (MAE). (2015) 'Reforma Texto Unificado de Legislación Secundaria, Medio Ambiente, Libro VI 2015'. Available online: <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/Acuerdo-61.pdf>.
- Ministerio del Ambiente y Agua del Ecuador. (2015). 'Reserva Biológica Colonso Chalupas'. Available at: <http://areasprotegidas.ambiente.gob.ec/es/areas-protegidas/reserva-biol%C3%B3gica-colonso-chalupas>.
- 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*. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139700>.
- Nakić, Z., Posavec, K., & Bačani, A. (2007). 'A Visual Basic Spreadsheet Macro for Geochemical Background Analysis', *Ground Water*, 45(5), pp. 642-647. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00325.x>.
- Naranjo, C. G. P., Maurice, L., de Lourdes Ochoa-Herrera, V., López, F., Egas, D. A., Lagane, C., & Besson, P. (2015). 'Determinación de elementos mayores en sedimentos provenientes de zonas afectadas por actividades petroleras en Ecuador', *ACI Avances en Ciencias e Ingenierías*, 7(2). Available at: <https://doi.org/10.18272/aci.v7i2.271>.
- Okereafor, U., Makhatha, M., Mekuto, L., Uche-Okereafor, N., Sebola, T., & Mavumengwana, V. (2020). 'Toxic metal implications on agricultural soils, plants, animals, aquatic life and human health', *International journal of environmental research and public health*, 17(7), 2204. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijerph17072204>.
- Oorts, K. (2012). 'Copper', In B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (Vol. 22, Environmental Pollution). Springer, Dordrecht. Available at: https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_13.
- Protano, G., Di Lella, L. A., & Nannoni, F. (2021). 'Exploring distribution of potentially toxic elements in soil profiles to assess the geochemical background and contamination extent in soils of a metallurgical and industrial area in Kosovo', *Environmental Earth Sciences*, 80(15), 486. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09771-8>.
- Reimann, C., & de Caritat, P. (1998). 'Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist', Berlin: Springer. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-72016-1>.
- Reimann, C. y De Caritat, P. (2005) 'Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors', *Science of the Total Environment*, 337(1-3), pp. 91-107. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>

- Reimann, C., & Garrett, R.G. (2005). 'Geochemical background—concept and reality', *Science of the Total Environment*, 350, pp. 12-27. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2005). 'Background and threshold: critical comparison of methods of determination', *Science of the Total Environment*, 346, pp. 1-16. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>.
- Rico, A. et al. (2021) 'Pharmaceuticals and other urban contaminants threaten Amazonian freshwater ecosystems,' *Environment International*, 155, p. 106702. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106702>.
- Rico, A. et al. (2022) 'Ecological risk assessment of pesticides in urban streams of the Brazilian Amazon,' *Chemosphere*, 291, p. 132821. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132821>.
- Rivera, J. L., Beate, B., Diaz, X., & Ochoa, M. B. (2021). 'Artisanal and Small Gold Mining and Petroleum Production as Potential Sources of Heavy Metal Contamination in Ecuador: A Call to Action', *International Journal of Environmental Research and Public Health/International Journal Of Environmental Research and Public Health*, 18(6), 2794. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijerph18062794>.
- Rizzi, C. et al. (2023) 'Occurrence, sources, and ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazon river,' *Chemosphere*, 336, p. 139285. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139285>.
- Rodríguez Heredia, D., (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados. *MEDISAN*, 21(12), pp.3372-3385. Recuperado el 2 de agosto de 2024, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S102930192017001200012&lng=es&tlng=es.
- Rodríguez, H. (2022) '¿Quedan rincones vírgenes la Tierra? No más de un 3% según un nuevo estudio,' www.nationalgeographic.com.es, 21 April. https://www.nationalgeographic.com.es/naturaleza/quedan-rincones-virgenes-tierra-nomas-3segunnuevoestudio_16800#:~:text=Hace%20unos%2030%20a%C3%B1os%2C%20las,y%20prioritarios%20para%20la%20conservaci%C3%B3n.
- Rollinson, H., & Pease, V. (2021). 'Geochemical Data', In *Using Geochemical Data: To Understand Geological Processes* (pp. 1–19). chapter, Cambridge: Cambridge University Press. Available at: <https://doi.org/10.1017/9781108777834.004>.

- Romano, E., Ausili, A., & Bergamin, L. (2022). 'Coastal marine geochemical provinces and background values in sediments: a methodological approach', *Frontiers in Marine Science*, 9, 874248. Available at: <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.874248>.
- Runkel, R. L., Kimball, B. A., Nimick, D. A., & Walton-Day, K. (2016). 'Effects of flow regime on metal concentrations and the attainment of water quality standards in a remediated stream reach, Butte, Montana', *Environmental Science & Technology*, 50(23), pp. 12641-12649. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03190>.
- Sahoo, P. K., Dall'Agnol, R., Salomão, G. N., Junior, J. D. S. F., Silva, M. S., e Souza Filho, P. W. M., ... & Siqueira, J. O. (2020). 'Regional-scale mapping for determining geochemical background values in soils of the Itacaiúnas River Basin, Brazil: The use of compositional data analysis (CoDA)', *Geoderma*, 376, 114504. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114504>.
- Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F., Gregorauskiene, V., Kahelin, H., Kivisilla, J., Klaver, G., Klein, H., 1998. 'FOREGS Geochemical Mapping Field Manual'. Available at: <https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/19017>.
- Salminen, R. (2008). 'Field Methods in Regional Geochemical Surveys', In B. De Vivo, H. E. Belkin, & A. Lima (Eds.), *Environmental Geochemistry* (pp. 1-12). Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53159-9.00001-2>.
- Salomão, G.N., Figueiredo, M.A., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., de Medeiros Filho, C.A., da Costa, M.F. & Angélica, R.S. (2019) 'Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil—implication for risk assessment', *Journal of South American Earth Sciences*, 92, pp. 151-166. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.03.014>
- Salomão, G. N., Farias, D. D. L., Sahoo, P. K., Dall'Agnol, R., & Sarkar, D. (2021). 'Integrated geochemical assessment of soils and stream sediments to evaluate source-sink relationships and background variations in the Parauapebas River Basin, Eastern Amazon', *Soil Systems*, 5(1), 21. Available at: <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010021>.
- Shahrestani, S., Mokhtari, A.R. & Alipour, M. (2019). 'Assessment of Estimated Bedrock and Stream Sediment Geochemical Backgrounds in Catchment Basin Analysis', *Nat Resour Res*, 28, pp. 1071–1087. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11053-018-9437-9>.
- Singh, A., Sharma, A., Verma, R. K., Chopade, R. L., Pandit, P. P., Nagar, V., ... & Sankhla, M. S. (2022). 'Heavy metal contamination of water and their toxic effect on living organisms', In *The toxicity of environmental pollutants*. IntechOpen. Available at: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105075>.

- Strand, J. et al. (2018) 'Spatially explicit valuation of the Brazilian Amazon Forest's Ecosystem Services,' *Nature Sustainability*, 1(11), pp. 657–664. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0175-0>.
- Swennen, R., Van der Sluys, J., Hindel, R., & Brusselmans, A. (1998). 'Geochemistry of overbank and high-order stream sediments in Belgium and Luxembourg: a way to assess environmental pollution', *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3), pp. 67-79. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00056-3)
- Tarvainen, T., & Kallio, E. (2002). 'Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland', *Applied Geochemistry*, 17(8), pp. 975-980. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00003-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00003-3)
- USGS. (n.d.). USGS Open-File Report 02-371, Geochemical Sediment Analysis Procedures, Drying Samples.pdf.
- Vera, D., Simbaña-Tasiguano, M., Guzmán, O., Cabascango, E., Sánchez-Cortez, J. L., Campos, C., & Grefa, H. (2023). 'Quantitative Assessment of Geodiversity in Ecuadorian Amazon—Case Study: Napo Sumaco Aspiring UNESCO Geopark', *Geoheritage*, 15(1), pp. 28. Available at: <https://doi.org/10.29166/siembra.v6i1.1710>.
- Verma, N., Rachamalla, M., Kumar, P. S., & Dua, K. (2023). 'Assessment and impact of metal toxicity on wildlife and human health', In *Metals in Water* (pp. 93-110). Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-95919-3.00002-1>.
- Wang, J., Peng, W., Wang, S., Gao, B., Qu, X., Zhang, M., & Xu, D. (2020). 'Establishment of geochemical baseline and multiple assessment of vanadium pollution in sediment cores from the two cascade reservoirs, North China', *Environmental Science and Pollution Research*, 27, pp. 11565-11574. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07673-z>.
- Yang, F., Zhang, H., Xie, S., Wei, C., & Yang, X. (2023). 'Concentrations of heavy metals in water, sediments and aquatic organisms from a closed realgar mine', *Environmental Science and Pollution Research*, 30(2), pp. 4959-4971. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-22563-2>.
- Yan, Yu et al. (2020) 'Background determination, pollution assessment and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China,' *CATENA*, 187, p. 104322. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104322>.