

DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS (Pb, Cd Y Zn) EN PERFILES DE SEDIMENTO ASOCIADO A *RHIZOPHORA MANGLE* EN EL RÍO SEVILLA - CIÉNAGA GRANDE DE SANTA MARTA, COLOMBIA

Juan Pablo Parra y Luisa Fernanda Espinosa

*Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (INVEMAR), Cerro Punta Betín, Santa Marta, Colombia.
juanpablo@invemar.org.co (J.P.P.); lespinosa@invemar.org.co (L.F.E.)*

RESUMEN

Con el propósito de evaluar la distribución vertical de metales pesados Pb, Cd y Zn en el sedimento asociado a las plantas de *Rhizophora mangle*, se determinaron las concentraciones potencialmente biodisponibles y no biodisponibles, en tres perfiles de sedimento colectados en el río Sevilla, Ciénaga Grande de Santa Marta. Las mediciones se hicieron con la técnica de espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado. Los resultados mostraron que en el ecosistema de manglar del río Sevilla estos metales se acumulan principalmente en formas no biodisponibles, lo cual indica que la mayor parte de estos elementos se encuentran retenidos en el sedimento. La retención del Pb, Cd y Zn en el sedimento de éste ecosistema de manglar está fuertemente relacionada con los parámetros fisicoquímicos pH, salinidad y potencial redox y con los contenidos de materia orgánica y de limos y arcillas.

PALABRAS CLAVE: Metales pesados, Sedimento, Ecosistema de manglar, Biodisponibilidad, Retención de metales pesados.

ABSTRACT

Distribution of heavy metals (Pb, Cd, and Zn) in sediment profiles associated to *Rhizophora mangle* in Sevilla River - Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. In order to evaluate the vertical distribution of the heavy metals Pb, Cd, and Zn in sediments associated to *Rhizophora mangle* plants, potentially bioavailable and not bioavailable concentrations of these metals were determined in three sediment cores collected in the Sevilla River, Ciénaga Grande de Santa Marta. Measurements were carried out by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The results showed that in Sevilla River mangrove ecosystem these metals are accumulated principally in non-bioavailable forms, this means that a great part or them are

Contribución No. 1008 del Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras – INVEMAR



retained in the sediment. The retention of Pb, Cd, and Zn in the sediments of this mangrove ecosystem is strongly related to the physicochemical parameters pH, salinity, and redox potential, and to organic matter, and silt and clays contents.

KEY WORDS: Heavy metals, Sediments, Mangrove ecosystem, Bioavailability, Heavy metal retention.

INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas de manglar han sido considerados como potenciales acumuladores de contaminantes antropogénicos, especialmente metales pesados (Harbinson, 1986; Gueiros *et al.*, 1996) provenientes de la escorrentía de suelos y de la entrada de aguas residuales industriales y urbanas (Alloway, 1995; Gomes *et al.*, 2001; Seuntjens *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2002). Estos ecosistemas se caracterizan por su capacidad de acumular sedimentos, debido al denso crecimiento de las plantas y a que sus raíces actúan como trampas de partículas sedimentarias y de materia orgánica, resultando en consecuencia un incremento del sedimento superficial (Lacerda y Abrao, 1984). Los sedimentos en sistemas de manglar son generalmente anóxicos en la capa muy próxima a la superficie, debido al consumo del oxígeno por la oxidación microbiana de la materia orgánica y a la pobre difusión del oxígeno en el perfil sedimentario. En estos sedimentos anóxicos, la actividad microbiana tiende a degradar materiales de alto peso molecular, produciendo ácidos orgánicos que disminuyen el pH del agua de poro, además el ión SO_4^{2-} puede ser reducido a la forma de S^{2-} que reacciona con los metales formando sulfuros metálicos y de esta forma quedan inmovilizados en el sedimento (Malcolm *et al.*, 1998). Estos sulfuros metálicos no son irreversibles, ya que por las variaciones en el potencial redox debidas al oxígeno exudado por las raíces del manglar hacia el sedimento circundante, los metales pueden redisolverse nuevamente en el agua de poro y regresar a la columna de agua (Gueiros *et al.*, 1996; Marins *et al.*, 1997).

La Ciénaga Grande de Santa Marta (CGSM) está rodeada por una extensa floresta de manglar que hasta los años sesenta ocupaba unas 52000 ha (Espinosa, 2006). Este sistema ha sufrido un proceso de degradación paulatino principalmente por influencia antropogénica que generó una variación en las condiciones hidráulicas del sistema, debido a la interrupción del intercambio de agua entre el río Magdalena y las zonas de inundación (manglares y ciénagas) y entre éstas y el mar, produciendo un aumento en la salinidad de los suelos y el agua, lo que llevó a la desaparición de aproximadamente un 70 % del bosque de manglar nativo y al incremento en la sedimentación (Botero y Salzwedel, 1999; Perdomo *et al.*, 1999; Espinosa, 2006).

En las dos últimas décadas, se han evaluado los niveles de metales pesados en agua, sedimento y biota de la CGSM (Usme, 1984; Ramírez, 1995; Gallo y

Campos, 1997; Espinosa, 2004). Estos estudios mostraron que existen variaciones en la concentración de metales pesados relacionadas con las épocas climáticas, las cuales están influidas directamente por las descargas de agua del río Magdalena y de los ríos de la Sierra Nevada de Santa Marta (SNSM). El programa de monitoreo de las condiciones ambientales en la ecorregión CGSM muestra que aunque los metales siguen ingresando al sistema, las concentraciones medidas en aguas no representan riesgo para la vida acuática (Espinosa, 2004). Con el propósito de contribuir al conocimiento del destino de los metales que ingresan a la CGSM y el papel de los ecosistemas de manglar en la retención de estos contaminantes, se muestrearon tres perfiles de sedimento asociado a las plantas de *Rhizophora mangle*, a los cuales se les determinó la distribución vertical de las concentraciones de los metales Cd, Pb y Zn, potencialmente biodisponibles (definida como la fracción de la concentración del metal fácilmente removible y disponible para la biota) y no biodisponibles y se estableció la relación de su concentración con las variables fisicoquímicas pH, potencial redox, contenido de materia orgánica y contenido de limos y arcillas.

ÁREA DE ESTUDIO

El presente estudio se realizó en el ecosistema de manglar del río Sevilla (RS) que trae aguas de la SNSM, y las descarga en la ecorregión CGSM (Figura 1). La CGSM está ubicada en la costa del Caribe colombiano, en el departamento del Magdalena, entre los 10°43' - 11°00' N y los 74°16' - 74° 35' W. Corresponde a la llanura deltaica derecha del río Magdalena, con un área aproximada de 4900 km² que incluyen un complejo lagunar de 720 km² de agua y 570 km² de área marina. La CGSM limita al norte con el mar Caribe, del cual está separada por una barrera arenosa denominada isla de Salamanca, al oriente y sur limita con el piedemonte de la SNSM y una zona agrícola bananera y palmera y al occidente con el complejo de ciénagas de Pajarales (Bernal, 1996). La estación RS se seleccionó como zona de muestreo teniendo en cuenta los altos contenidos de limos y arcillas (85 %) (Navas, 1999) y los resultados del monitoreo del proyecto ciénaga llevado a cabo entre 1995 y 2003, los cuales mostraron que en esta estación se registran las mayores concentraciones de metales pesados del complejo lagunar CGSM (Espinosa, 2004).

MATERIALES Y MÉTODOS

Fase de campo

En el ecosistema de manglar del RS se ubicaron tres puntos de muestreo (Figura 1). El primer punto (1) se localizó a 115 m al norte y 271 m al oeste de la desembocadura, el segundo (2) a 508 m al norte y 538 m al oeste de la desembocadura y el tercero (3) a



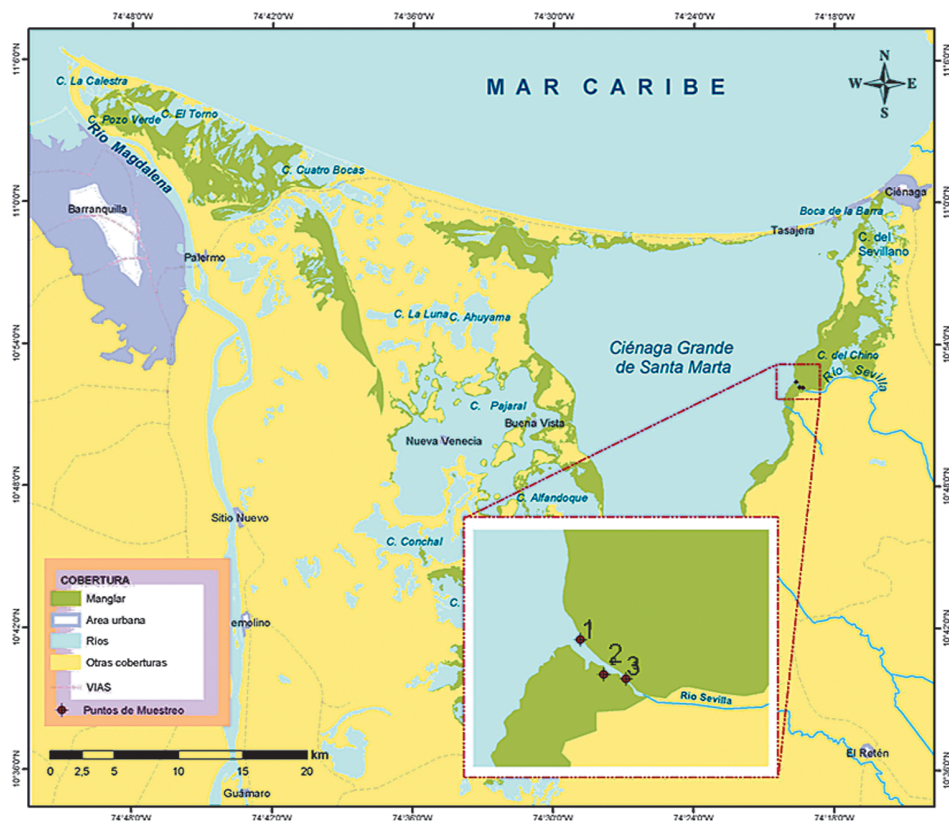


Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo en el río Sevilla, Ciénaga Grande de Santa Marta.

556 m al norte y 790 m al oeste de la desembocadura. En cada punto se midieron *in situ* la salinidad, el pH y el potencial redox (Eh), tanto en el agua superficial como en el sedimento superficial, con equipos portátiles previamente calibrados con soluciones estándar.

El sedimento se colectó con corazonadores fabricados con tubos de PVC de 9 cm de diámetro y 100 cm de largo, dentro de los cuales se introdujo un tubo de PVC de 8 cm de diámetro y 70 cm de largo (Meyer, 1996; Lacerda *et al.*, 1997). Los testigos se tomaron a una distancia promedio de 2 m de un árbol de *R. mangle* seleccionado al azar y se transportaron refrigerados hasta el laboratorio, donde se almacenaron a -20°C .

Fase de laboratorio

En el laboratorio los testigos fueron descongelados y seccionados en intervalos de profundidad de 5 cm. Cada sección se homogenizó y dividió para aplicar los diferentes procedimientos analíticos. La fracción usada para la determinación granulométrica y

el contenido de materia orgánica fue secada en estufa a 80 °C. Para realizar el análisis granulométrico, el sedimento seco se rehumedeció con hexametáfosfato de sodio al 1 % como dispersante, se pasó por un tamiz de malla de 63 μm y se secó en estufa a 80 °C. El porcentaje de limos y arcillas se expresó como el cociente entre la masa obtenida a través del tamiz de 63 μm y la masa total (Hall, 1991; Garay *et al.*, 2003). La determinación de materia orgánica se llevó a cabo mediante el método de calcimetría a 450 °C por cuatro horas (Garay *et al.*, 2003).

La fracción para determinar metales pesados se liofilizó (en un Freezone 4.5 a - 47 °C y 127×10^{-3} mbar de presión) y se tamizó con una malla plástica de 63 μm . Las muestras fueron sometidas a dos tipos de extracción. 0.4 g de muestra seca fueron tratados con 3 mL de HNO_3 :HCl (2:1) en bombas de digestión (Berghof Marssen) a 180 °C por tres horas. El extracto se filtró y se llevó a volumen con HCl 0.1N (Garay *et al.*, 2003). Esta extracción se considera fuerte, ya que se obtienen los metales potencialmente móviles, además de los no biodisponibles, es decir la fracción fuertemente enlazada a las partículas del sedimento como sulfuros del metal, óxidos y complejos de materia orgánica y de minerales discretos (Lacerda *et al.*, 1997).

Un gramo de muestra seca se dejó en contacto por 24 horas con 15 mL de HCl 0.1 N. El extracto se filtró y se llevó a volumen con el mismo ácido (Wallner-Kersanach, 1997). Esta fracción corresponde a los metales potencialmente biodisponibles (Lacerda *et al.*, 1997; Machado *et al.*, 2002).

Las concentraciones de metales pesados fueron determinadas con la técnica de Espectrofotometría de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), utilizando un ICP-AES (Spectro Flame Modula) en las líneas espectrales 283.31 nm para Pb, 228.80 nm para Cd y 213.86 nm para Zn. Para el control analítico se evaluaron: (i) la precisión de los métodos, a partir de la repetibilidad de 10 muestras de concentración conocida, expresada en términos del coeficiente de variación (CV). Los valores obtenidos fueron 2.4 % para el Cd, 5.1% para el Zn y 5.6 % para el Pb. (ii) La exactitud, como el grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real en muestras dopadas, expresada como el porcentaje de recuperación 65, 74 y 85 % para Cd, Zn y Pb, respectivamente.

Para el tratamiento estadístico de los datos se hizo un análisis de varianza a dos vías (ANOVA), con el fin de observar si existían diferencias significativas en el perfil de sedimento y entre los puntos de muestreo con relación a las concentraciones de metales, utilizando un test de Fischer (LSD 95 %). Además, se realizó un análisis de correlación con matriz de Pearson entre las concentraciones de metal en el perfil de sedimento y las variables contenido de materia orgánica y de limos y arcillas (con $p < 0.05$). Para estos análisis se utilizó el programa estadístico Infostat.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variables fisicoquímicas

En la tabla 1 se muestran los valores de pH, potencial redox (Eh) y salinidad del agua superficial y del sedimento superficial (0 a 5 cm) en cada punto de muestreo. Los valores de pH tanto en la columna de agua como en sedimento superficial fueron levemente ácidos, entre 6.23 a 6.02 en agua y 6.71 a 6.20 en sedimento, con una tendencia a disminuir al alejarse de la boca de la CGSM. En los tres puntos de muestreo, el pH del sedimento superficial fue mayor que en el agua superficial (Tabla 1). Esto puede deberse, según Castro y Campos (2004), a la reducción del sulfato a sulfuro que produce una acumulación y un alta tasa de flujo de fosfato reactivo y amonio en la interfase sedimento-agua. Los cambios de pH son importantes para la movilidad de los metales pesados, ya que muchos sitios de adsorción en los suelos son dependientes del pH, y a valores como los registrados en el área de muestreo prevalecerán los metales pesados en formas químicas como óxidos-hidróxidos de Fe y Mn, enlazados a la materia orgánica y a la superficie de los minerales de arcilla. Bajo condiciones anóxicas y en presencia de sulfuros libres, estos metales (Cd, Pb y Zn) pueden precipitarse como sulfuros que gradualmente se acumulan en los sedimentos, los cuales son poco solubles a valores de pH como los registrados en la zona de estudio (Lacerda y Abrao, 1984).

El Eh en el sedimento superficial presentó condiciones reductoras, el valor más bajo (-375 mV) se midió en el punto de muestreo más cercano a la boca de la CGSM y el más alto (-130 mV) en el punto más adentro del río. Esto puede atribuirse a que en la boca del RS, a la entrada de la CGSM (punto 1), la energía hidrodinámica es menor que en el punto más alejado (punto 3), por lo tanto se acumulan sedimentos ricos en materia orgánica, consecuentemente hay reducción de oxígeno por la actividad microbiana, creando las condiciones reductoras observadas (Muniz *et al.*, 2004). En el agua superficial predominaron las condiciones oxidantes (39 a 90 mV); a diferencia del sedimento, en el agua superficial no se observó ningún gradiente desde la boca de la ciénaga hacia el interior del río (Tabla 1).

Tabla 1. Variables fisicoquímicas medidas *in situ* en el agua superficial y en sedimentos superficiales (0-5 cm), en los tres puntos de muestreo de la estación río Sevilla –CGSM.

Variable	Punto 1		Punto 2		Punto 3	
	agua	sedimento	agua	sedimento	agua	sedimento
pH	6.23	6.71	6.04	6.57	6.02	6.20
Eh (mV)	90	-375	10	-360	39	-130
Salinidad	0	6	0	0	0	0

En los sedimentos de los ecosistemas de manglar el potencial redox tiene una marcada influencia sobre la adsorción de metales pesados, ya que en condiciones reductoras se favorece la disolución de los hidróxidos de Fe y Mn, liberando los metales coprecipitados con ellos a la fase acuosa (Matagi *et al.*, 1998). Por otra parte, debido a que en los sedimentos de manglar predomina el metabolismo de las bacterias sulfo-reductoras, las aguas generalmente contienen concentraciones elevadas de sulfuros disueltos que pueden formar sulfuros de estos metales, siendo ésta una de las principales formas de acumulación de metales en los ecosistemas de manglar (Lacerda, 1998; Malcom *et al.*, 1998; Lacerda *et al.*, 1999).

La salinidad en general fue cero en el agua y en el sedimento superficial, excepto en el sedimento del punto más cercano a la boca de la GGSM (punto 1), donde se alcanzó un valor de 6 (Tabla 1), que se puede explicar por la presencia de la cuña salina, producida por el movimiento de las masas de agua provenientes del cuerpo de la CGSM, las cuales al ser más densas se ubican en el fondo, mientras las aguas del río están en la superficie. La salinidad es una variable muy importante para la movilidad de metales pesados, debido a que en sistemas estuarinos el ión Cl⁻ puede formar varios complejos con los metales pesados, los cuales se pueden intercambiar y aumentar o disminuir su disponibilidad al medio acuático (Lacerda, 1998; Harter y Naidu, 2001). Los ensayos de desorción de metales en el sedimento de manglar del RS-CGSM a diferentes salinidades (0 a 45), mostraron que la salinidad tiene un marcado efecto sobre la desorción de los metales en estudio; el orden de desorción hallado fue Cd >Zn >>Pb (Parra y Espinosa, 2007).

Contenido de materia orgánica

En la figura 2 se muestra la variación del porcentaje de materia orgánica respecto a la profundidad del sedimento. En los tres puntos de muestreo los contenidos de materia orgánica disminuyeron con la profundidad; el análisis estadístico y el test de Fischer mostraron que existen diferencias significativas del contenido de materia orgánica con la profundidad, especialmente en los primeros 15 cm y que no existen diferencias significativas entre los puntos de muestreo. Este comportamiento se puede deber a que en los niveles más profundos el material tiene un mayor grado de descomposición y está mezclado con el material mineralizado. En los primeros 15 cm de profundidad los contenidos de materia orgánica fueron elevados (20 a 40 %, Figura 2), comparados con otros sedimentos estuarinos donde estos contenidos están entre 13 y 17 % (Lacerda *et al.*, 1997). Esto se debe a que las muestras se colectaron cerca de las raíces de los árboles de *R. mangle*, donde por una parte hay una alta producción de materia orgánica y por la otra hay atrapamiento de gran cantidad del material orgánico suspendido en la columna de agua, por la presencia de las raíces en forma de zancos. Un elevado contenido de materia puede



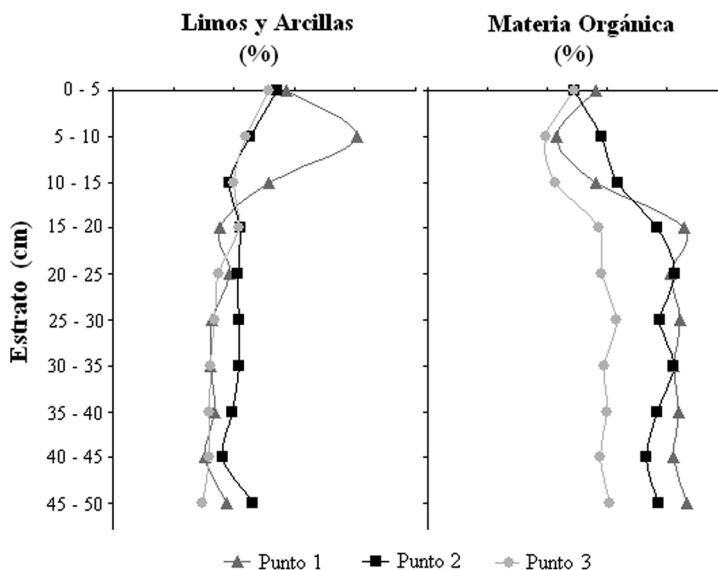


Figura 2. Distribución de los porcentajes de materia orgánica y de los contenidos de limos y arcillas en los perfiles de sedimento colectados en los tres puntos de muestreo de la Ciénaga Grande de Santa Marta.

intervenir en la inmovilización de metales pesados ya que actúa como agente acomplejante de algunos elementos, formando complejos solubles e insolubles que proporcionan mayor o menor movilidad de los metales en los suelos (Harbinson, 1986).

Porcentaje de limos y arcillas

La fracción de limos y arcillas predomina en los sedimentos del ecosistema de manglar del RS-CGSM (> 40 %) (Figura 2). En general el porcentaje de limos y arcillas aumentó a lo largo del perfil de sedimento hasta los 15 cm de profundidad, excepto en la fracción de 5 a 10 cm de los puntos 1 y 3 (Figura 2). El análisis estadístico mostró que existen diferencias significativas entre el porcentaje de limos y arcillas con la profundidad ($p < 0.001$), las cuales se evidencian entre los primeros 15 cm y el resto del perfil; y entre los puntos de muestreo. Los puntos 1 y 2 son similares entre sí, pero significativamente diferentes del punto 3 ($p < 0.001$). Los altos contenidos de limos y arcillas (48 a 88 %) se deben en parte a la acción que ejercen las raíces de los árboles de manglar como trampas de sedimentos suspendidos. Estas raíces reducen la perturbación física provocada por la corriente del río, permitiendo una alta tasa de sedimentación. En el punto 1 de muestreo, se registraron los mayores contenidos de limos y arcillas (Figura 2). Este punto está ubicado en la boca de la CGSM, donde al entrar el agua del río la velocidad de flujo disminuye, ocasionando una mayor precipitación del material particulado suspendido. Caso contrario

ocurre en el punto 3, donde la velocidad de flujo del río es mayor y por tanto hay mayor remoción del material de menor tamaño de partícula.

El tamaño de partícula es una variable muy importante en los procesos de retención de metales, cuyos iones se adsorben en la superficie de las arcillas, principalmente por intercambio iónico y adsorción específica (Harbinson, 1986; Rieuwerts *et al.*, 1998). Los análisis estadísticos mostraron que los contenidos de limos y arcillas se correlacionan positivamente con el Cd, Zn y Pb potencialmente biodisponible, esto se debe a la mayor área superficial de los minerales de arcilla que favorecen la retención de metales pesados en formas intercambiables (Harbinson, 1986; Rieuwerts *et al.*, 1998).

Distribución de metales pesados potencialmente biodisponibles y no biodisponibles

Los metales potencialmente biodisponibles se obtuvieron mediante extracción débil. En esta fracción se encuentran aquellos metales adsorbidos por intercambio catiónico, por adsorción específica, precipitados como carbonatos y aquellos que están formando complejos solubles con la materia orgánica (Lacerda, 1998). Estas formas son las más susceptibles a redisolución por cambios en las variables fisicoquímicas. Con la extracción fuerte, se obtuvieron tanto los metales de la fracción potencialmente biodisponible, como los de la fracción no biodisponible; la fracción no biodisponible se calculó por la diferencia entre las fracciones correspondientes a la extracción fuerte menos las correspondientes a la débil. En la fracción no biodisponible se encuentran los metales precipitados, enlazados a sulfuros, a materia orgánica meteorizada y a minerales secundarios, los cuales están fuertemente enlazados al sedimento y se pueden considerar como los metales potencialmente inmóviles o retenidos por el sedimento que en condiciones normales de los ecosistemas de manglar, como es el caso de los sedimentos del RS, no serían fácilmente resuspendidos a la columna de agua.

Las concentraciones de Cd potencialmente biodisponible y no biodisponible se muestran en la Figura 3. En los puntos de muestreo 1 y 2 las concentraciones de Cd potencialmente biodisponible fueron similares en sí, pero diferentes a las del punto 3. El análisis de varianza mostró que estas diferencias son significativas ($p < 0.001$). La mayor concentración de Cd biodisponible en el punto 1 ($0.786 \mu\text{g g}^{-1}$) se registró en el estrato de 25-30 cm; en el punto 2 ($0.572 \mu\text{g g}^{-1}$) en el estrato de 15-20 cm; y en el punto 3 ($0.441 \mu\text{g g}^{-1}$) en el estrato de 30-35 cm de profundidad. Las menores concentraciones de Cd potencialmente biodisponible se encontraron en el estrato de 0-5 cm de profundidad de los puntos 1 y 3 (0.397 y $0.215 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente); y en el estrato de 45-50 cm de profundidad del punto 2 ($0.317 \mu\text{g g}^{-1}$). Las mayores concentraciones de Cd no biodisponible en los puntos de muestreo 1 y 2 se encontraron en el estrato de 45-50 cm ($0.482 \mu\text{g g}^{-1}$, $0.532 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente); y en el punto 3 en el estrato de 35-40 cm



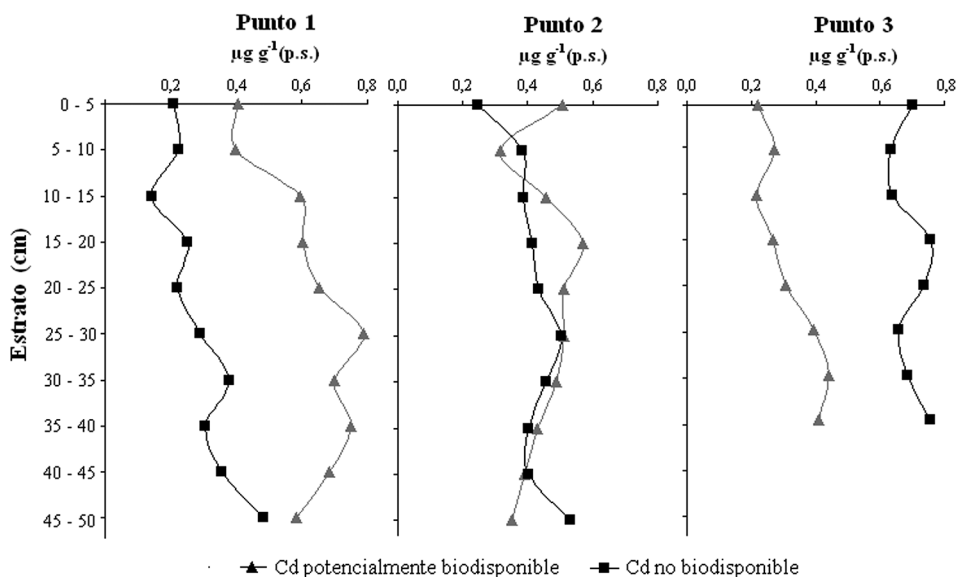


Figura 3. Distribución de las concentraciones de Cd potencialmente biodisponible y no biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) en los perfiles de sedimento colectados en los tres puntos de muestreo de la Ciénaga Grande de Santa Marta.

($0.756 \mu\text{g g}^{-1}$). Las menores concentraciones de Cd no biodisponible en el punto 1 se encontraron en el estrato de 10-15 cm ($0.142 \mu\text{g g}^{-1}$); en los puntos 2 y 3 en el estrato de 0-5 cm (0.245 y $0.632 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). El análisis de varianza mostró que existen diferencias significativas entre la concentración no biodisponible de Cd, tanto entre profundidades ($p=0.015$), como entre puntos de muestreo ($p<0.001$).

En todas las profundidades las concentraciones de Cd potencialmente biodisponible (adsorbido a los sitios activos de la superficie del sedimento) decrecieron desde el punto 1 hacia el 3, mientras que las concentraciones de Cd no biodisponible aumentaron (Figura 3). Estos cambios parecen estar relacionados con los contenidos de limos y arcillas de los sedimentos, los cuales fueron mayores en el punto 1 (Figura 2), donde las concentraciones de Cd biodisponibles fueron también mayores (Figura 3), en tanto que en el punto 3 los contenidos de limos y arcillas (Figura 2) y los de Cd biodisponibles fueron más bajos (Figura 3). Los análisis de correlación mostraron que en efecto hay dependencia de estas dos variables, al obtenerse correlación significativa (Tabla 2). Este resultado no es sorprendente, ya que en las partículas más finas hay una mayor área con sitios activos a los cuales se pueden adsorber metales como el Cd.

El análisis de correlación entre el Cd no biodisponible y el contenido de materia orgánica mostró que entre estas dos variables hay una correlación negativa (Tabla 2), esto se

debe a que el Cd no forma complejos orgánicos fuertes con la materia orgánica (Chlopecka *et al.*, 1996). Por otra parte, se analizó la razón Cd no biodisponible/Cd potencialmente biodisponible (Tabla 3). Este análisis mostró un incremento de las proporciones de Cd no biodisponible desde el punto 1 (con una relación promedio a lo largo del perfil de 0.5 ± 0.2) hacia el 3 (con una relación promedio de 2.3 ± 0.6), lo que evidencia una mayor retención de formas no biodisponibles de Cd en el sedimento del punto 3.

Tabla 2. Coeficientes de correlación con matriz de Pearson, entre las concentraciones de Cd, Pb y Zn y las variables contenido de materia orgánica (MO) y contenidos de limos y arcillas (LA), en el perfil de sedimento ($p < 0.05$)

	%MO	%LA	Cd ^a	Pb ^a	Zn ^a	Cd ^b	Pb ^b	Zn ^b
%MO	1.00	-0.47	-0.35	-0.44	-0.01	-0.33	0.20	-0.32
%LA		1.00	0.73	0.51	0.62	-0.30	0.15	0.09
Cd^a			1.00	0.76	0.58	-0.63	0.59	0.19
Pb^a				1.00	0.24	-0.34	0.53	0.51
Zn^a					1.00	-0.61	0.24	-0.40
Cd^b						1.00	-0.62	0.26
Pb^b							1.00	0.28
Zn^b								1.00

a: metales potencialmente biodisponibles; b: metales no biodisponibles

En la Figura 4 se muestran las concentraciones de Pb potencialmente biodisponible y de Pb no biodisponible en el perfil de sedimento. La máxima concentración de Pb potencialmente biodisponible se midió en el estrato de 25-30 cm de profundidad, en los puntos 1 y 3 (18.0 y $9.0 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); y en el estrato de 20-25 cm en el punto 2 ($9.6 \mu\text{g g}^{-1}$). Las menores concentraciones de Pb potencialmente biodisponible se midieron en el estrato de 5-10 cm en el punto 1 ($4.9 \mu\text{g g}^{-1}$); en el estrato de 45-50 cm ($3.8 \mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 2; y en el estrato de 0-5 cm ($4.9 \mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 3. La mayor concentración de Pb no biodisponible se encontró en el estrato de 0-5 cm de profundidad ($92 \mu\text{g g}^{-1}$) en el punto de muestreo 1; y en el estrato de 15-20 cm de profundidad en los puntos 2 y 3 (81 y $75 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Las menores concentraciones de Pb no biodisponible se midieron en el estrato de 20-25 cm ($77 \mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 1; en el estrato de 40-45 cm ($48 \mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 2; y en el estrato de 30-35 cm ($62 \mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 3. Los análisis de varianza mostraron que existen diferencias significativas de las concentraciones de Pb no biodisponible y de Pb potencialmente biodisponible entre profundidades ($p=0.001$); y entre las concentraciones de Pb no biodisponible y de Pb potencialmente biodisponible entre los puntos de muestreo ($p=0.007$).

En general, la concentración de Pb no biodisponible en los tres puntos de muestreo fue varios ordenes de magnitud mayor que la concentración de Pb potencialmente

biodisponible (Figura 4). Las concentraciones de Pb no biodisponible descendieron desde el punto de muestreo 1 hacia el punto 3, donde la razón promedio de Pb no biodisponible/ Pb potencialmente biodisponible fue de 66.6 ± 3.9 (Tabla 3). Como se demostró en los ensayos de absorción, en los sedimentos del RS la salinidad tiene influencia sobre la biodisponibilidad del Pb (Parra y Espinosa, 2007), ya que este metal puede formar iones complejos con el cloruro, los cuales son poco solubles (Dong *et al.*, 2000).

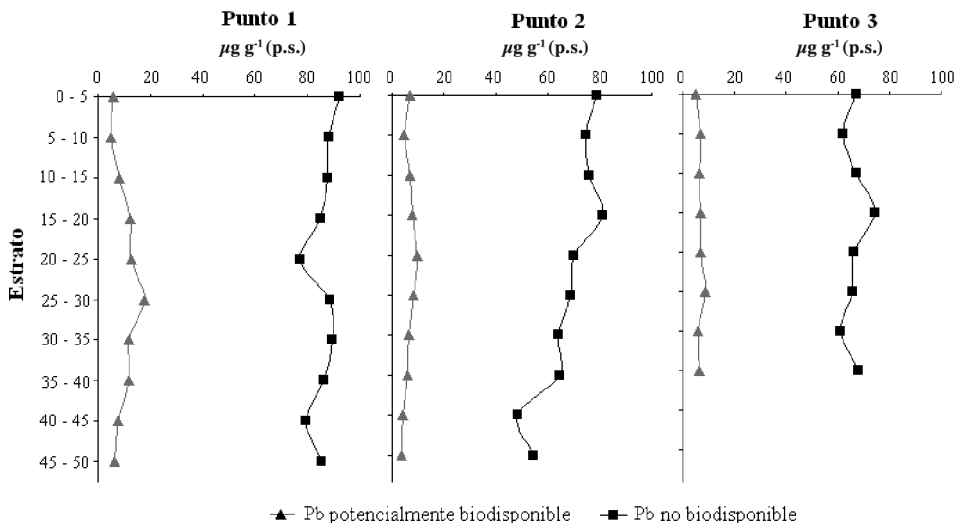


Figura 4. Distribución de las concentraciones de Pb potencialmente biodisponible y no biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) en los perfiles de sedimento colectados en los tres puntos de muestreo de la Ciénaga Grande de Santa Marta.

La disminución de las concentraciones de Pb potencialmente biodisponible puede estar influenciada por los altos contenidos de materia orgánica registrados en los sedimentos de los tres puntos de muestreo (Figura 2), ya que este metal puede formar quelatos insolubles con la materia orgánica (Matagi *et al.*, 1998). Aunque los análisis de correlación no muestran este efecto marcado, el Pb no biodisponible fue el único metal que presentó valores de correlación positiva con la materia orgánica (Tabla 2). Lo que se explica por los altos contenidos de limos y arcillas en el sedimento (Figura 2); este elemento puede ser fuertemente retenido, debido a su afinidad de adsorción en la fracción de la arcilla (Dong *et al.*, 2000). Los análisis de correlación mostraron que el Pb potencialmente biodisponible es el que tiene menor correlación con los limos y arcillas (Tabla 2).

Al igual que el Pb, en los tres puntos de muestreo y en todos los estratos del testigo las concentraciones de Zn no biodisponible fueron mayores que las de Zn potencialmente biodisponible (Figura 5). La razón de concentración de Zn no biodisponible/ Zn

potencialmente biodisponible mostró que en el punto 3 se encuentra en mayor proporción la concentración de Zn en formas no biodisponibles (Tabla 3).

Tabla 3. Razón de relación entre la concentración no biodisponible y la concentración potencialmente biodisponible de Cd, Pb y Zn, a lo largo del perfil de sedimento en los tres puntos de muestreo de la CGSM.

	Punto 1			Punto 2			Punto 3		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
Max-min	0.2-0.6	4.9-18.0	1.2-2.0	0.5-1.5	7.3-17.0	0.8-1.8	1.6-3.2	61.1-74.7	1.7-3.8
Promedio	0.5 ± 0.2	10 ± 4.1	1.6 ± 0.2	1.0 ± 0.3	11.3 ± 2.6	1.2 ± 0.3	2.3 ± 0.6	66.6 ± 3.9	2.8 ± 0.6

La mayor concentración de Zn potencialmente biodisponible se encontró en el estrato 25-30 cm de profundidad en los puntos de muestreo 1 y 2 (42 y 48 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente); y en el estrato 10-15 cm (31 $\mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 3. La menor concentración de Zn potencialmente biodisponible se midió en el estrato 5-10 cm en los puntos 1 y 2 (29 $\mu\text{g g}^{-1}$ y 35 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente); y en el estrato 40-45 cm (19 $\mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 3. La mayor concentración de Zn no biodisponible en el punto de muestreo 1 se midió en el estrato 25-30 cm de profundidad (67 $\mu\text{g g}^{-1}$); en el punto 2 en el estrato 20-25 cm (76 $\mu\text{g g}^{-1}$) y en el punto 3 en el estrato 40-45 cm de profundidad (74 $\mu\text{g g}^{-1}$). Las menores concentraciones de Zn no biodisponible se midieron en el estrato 10-15 cm en los puntos 1 y 3 (45 y 54 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente); y en el estrato 45-50 cm (37 $\mu\text{g g}^{-1}$) en el punto 2 (Figura 5).

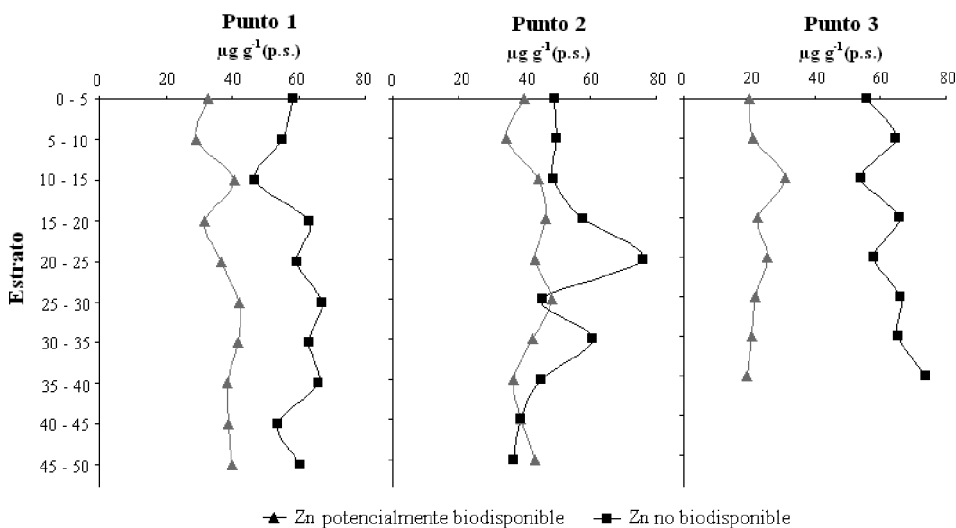


Figura 5. Distribución de las concentraciones de Zn potencialmente biodisponible y no biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en los perfiles de sedimento colectados en los tres puntos de muestreo de la Ciénaga Grande de Santa Marta.

Los análisis de varianza mostraron que para el Zn potencialmente biodisponible no existen diferencias entre profundidades, pero sí entre puntos de muestreo. Para el Zn no biodisponible, existen diferencias significativas, tanto entre profundidades, como con entre puntos de muestreo ($p < 0.001$). Los análisis de correlación mostraron que las concentraciones de Zn, tanto potencialmente biodisponible como no biodisponible, están altamente correlacionadas con el contenido de limos y arcillas, con valores muy similares a los del Cd, esto se debe específicamente a la similitud química de estos elementos los cuales compiten por los sitios activos de adsorción.

CONCLUSIONES

Las mayores concentraciones de metales pesados (Cd, Pb y Zn) en el sedimento asociado al ecosistema de manglar RS-CGSM se encuentran en formas no biodisponibles, en un gradiente de proporción de $Pb \gg Zn > Cd$. La mayor proporción de las formas no biodisponible de Pb y Zn se encontró en la estación más cercana de la boca de la CGSM, sugiriendo que estos elementos están siendo retenidos por el sedimento asociado al manglar. Los contenidos de limos y arcillas y de materia orgánica, así como la salinidad, tienen una marcada influencia en la biodisponibilidad del Cd y del Zn en el sedimento asociado al ecosistema de manglar del Río Sevilla CGSM, indicando que las principales formas biodisponibles de estos metales son la adsorción específica sobre los limos y arcillas y los complejos orgánicos solubles.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación hizo parte del proyecto “Monitoreo de las condiciones ambientales y los cambios estructurales y funcionales de las comunidades vegetales y de los recursos pesqueros durante la rehabilitación de la Ciénaga Grande de Santa Marta”, financiado por INVEMAR y el Ministerio del Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia. Los resultados hacen parte de la tesis de J. Parra para optar al título de Químico de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

- Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, Londres. 370 p.
- Bernal, G. 1996. Caracterización geomorfológica de la llanura deltaica del río Magdalena con énfasis en el sistema lagunar de la Ciénaga Grande de Santa Marta. Bol. Invest. Mar. Cost., 25: 19-48.

- Botero, L. y H. Salzwedel. 1999. Rehabilitation of the Ciénaga Grande de Santa Marta, a mangrove-estuarine system in the Caribbean coast of Colombia. *Ocean. Coast. Manag.*, 42: 243-256.
- Castro, G.M. y N.H. Campos. 2004. Efecto del cadmio y el cobre sobre el flujo de nitrógeno y fósforo en la interfase agua-sedimento en una laguna costera tropical. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 28 (109): 535-543.
- Chlopecka, A., J.R. Bacon, M.J. Wilson y J. Kay. 1996. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Poland. *J. Environ. Qual.*, 25: 69-79.
- Dong, Y., L.Q. Ma y R.D. Rhue. 2000. Relation of enhanced Pb solubility to Fe partition in soils. *Environ. Poll.*, 110: 515-522.
- Espinosa, L.F. (Ed.). 2004. Monitoreo de las condiciones ambientales y los cambios estructurales y funcionales de las comunidades vegetales y de los recursos pesqueros durante la rehabilitación de la Ciénaga Grande de Santa Marta. Informe Técnico, INVEMAR, Santa Marta. 71 p.
- Espinosa, L.F., J. Restrepo, C. Villamil, R.A. Gamba-Blanco, A. Acosta, A. Rodríguez-Ramírez, R. Navas-Camacho, M.C. Reyes y S. Bejarano. 2006. Estado de los manglares en Colombia. 173-193. En: Narváez, J.C. (Ed.). Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros de Colombia: Año 2005, INVEMAR, Santa Marta. 360 p.
- Gallo, M.C. y N.H. Campos. 1997. Contenidos de Cd, Cu y Zn en sedimentos de zonas de manglar en la Ciénaga Grande de Santa Marta y la Bahía de Chengue, Caribe colombiano. *Cont. Amb.*, 16 (28-29): 13-24.
- Garay, J., G. Ramírez, J. Betancourt, B. Marín, B. Cadavid, L. Panizzo, L. Lesmes, J.E. Sánchez, H. Lozano y A. Franco. 2003. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos: aguas, sedimentos y organismos. INVEMAR, Santa Marta. 177 p.
- Gomes, P., M. Fontes, A.G. daSilva, E. Mendoza y A.R. Netto. 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 1115-1121.
- Gueiros, B., L.D. Lacerda y S. Lisboa-Filho. 1996. Manganese behaviour in sediments-water interface in mangrove ecosystem. *Memorias del 2nd International Symposium: Environmental geochemistry in tropical countries*, Cartagena. 303 p.
- Hall, L.A. 1991. A preliminary investigation into the speciation of trace metals in sediments from the gulf of Paria off the coast of Trinidad. *Environ. Internal.*, 17: 437-447.
- Harbinson, P. 1986. Mangrove muds A sink and a source for trace metals. *Mar. Poll. Bull.*, 17 (6): 246-250.
- Harter, R.D. y R. Naidu. 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 597-612.
- Lacerda, L.D. 1998. Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. *ISME. Mangrov. Ecosys. Occasional papers*, 2: 1- 65.
- Lacerda, L.D. y J.J. Abrao. 1984. Heavy metals accumulation by mangrove and saltmarsh intertidal sediments. *Rev. Brasil. Bot.*, 7: 49-52.
- Lacerda, L.D., J.L. Freixo y S.M. Coelho. 1997. The effect of *Spartina alterniflora* Loisel on trace metals accumulation in inter-tidal sediments. *Mangro. Salt. Marsh.*, 1: 201-209.
- Lacerda, L.D., M.G. Ribeiro Jr. y B.B. Gueiros. 1999. Manganese dynamics in a mangrove mud flat tidal creek in SE Brazil. *Mang. Salt. Marsh.*, 3: 105-115.

- Machado, W., E.U. Silva-Filho y L.D. Oliveira. 2002. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 1277-1280.
- Malcolm, W., D. McConchie, D.W. Lewis y P. Sanenger. 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: A geochemical model. *Chem. Geol.*, 149: 147-171.
- Marins, R.V., L.D. Lacerda, G.O. Gonçalves y E.C. de Paiva. 1997. Effect of root metabolism on the post-depositional mobilization of mercury in salt marsh soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58: 733-738.
- Matagi, S.V., D. Swai, y R. Mugabe. 1998. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish.*, 8: 23-35.
- Meyer, U. 1996. On fate of mercury in the northeastern Brazilian mangrove system, canal de Santa Cruz, Pernambuco. Tesis Doctoral, Zentrum for marine Tropenökologie-ZMT, Bremen. 105 p.
- Muniz, P., E. Danulat, B. Yannicelli, A. García-Alonso, G. Medina y M.C. Bicego. 2004. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environ. Inter.*, 29: 1019– 1028.
- Navas, G.R. 1999. Flujos de nitrógeno y fósforo en la interfase agua-sedimento en una laguna costera tropical (Ciénaga Grande de Santa Marta, Caribe colombiano). Tesis de Magíster, Univ. Nacional de Colombia, Bogotá. 90 p.
- Parra, J.P. y L.F. Espinosa. 2007. Acumulación de Pb, Cd y Zn en sedimentos asociados a *Rhizophora mangle*, en el río Sevilla, Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 31 (120): 347-354.
- Perdomo, L., I. Ensminger, L.F. Espinosa, C. Elster, M.Wallner-Kersanach y M.L. Schenetter. 1999. The mangrove ecosystem of the Ciénaga Grande de Santa Marta (Colombia): Observations on the regeneration and trace metals in sediments. *Mar. Poll. Bull.*, 37 (8-12): 393-403.
- Ramírez, G. 1995. Estado actual de la contaminación por metales pesados y residuos de plaguicidas organoclorados en el sistema hídrico de Ciénaga Grande de Santa Marta. Proyecto de rehabilitación de la Ciénaga Grande de Santa Marta: componente calidad de agua. Informe 3ª Etapa. INVEMAR, Santa Marta. 21 p.
- Rieuwerts, J.S., M.E. Farago, M. Cikrt y V. Bencko. 1998. Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area. *Water Air and Soil Poll.*, 122 (1-2): 203-229.
- Seuntjens, P., K. Tirez, J. Imunek, M.T. Van Genuchten, C. Cornelis, y P. Geuzens. 2001. Aging effects on Cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. *J. Environ. Qual.*, 30: 1040–1050.
- Usme, S. 1984. Evaluación de la contaminación por cadmio y cobre en sedimentos procedentes de la Ciénaga Grande de Santa Marta. Tesis Quím., Univ. Nacional de Colombia, Bogotá. 85 p.
- Wallner-Kersanach, M. 1997. Asesoría a corto plazo para calidad de aguas. Informe para PROCIENAGA, INVEMAR, Santa Marta. 20 p.
- Yu, S., Z.L. He, C.Y. Huang, G.C. Chen y D.V. Calvert. 2002. Adsorption–desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China. *J. Environ. Qual.*, 31: 1129–1136.

FECHA DE RECEPCIÓN: 19/05/05

FECHA DE ACEPTACIÓN: 16/04/08