

ARTÍCULO / ARTICLE

# Contaminación en sedimentos por metales (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb) en el Caribe colombiano

## Sediment pollution by metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, and Pb) in the Colombian Caribbean

Andrés Navarro-Martínez<sup>1</sup>

0000-0001-8739-8936  
andres.navarrom@utadeo.edu.co

Anubis Vélez-Mendoza<sup>2</sup>

0000-0003-3878-8107  
anvelezme@unal.edu.co

Nicolás Santos Vásquez<sup>2</sup>

0000-0002-6398-9798  
nsantostv@unal.edu.co

Margui Almario-García<sup>1</sup>

0000-0002-0926-7233  
marguil.almariog@utadeo.edu.co

Néstor Hernando Campos-Campos<sup>2</sup>

0000-0003-2510-3009  
nhcamposc@unal.edu.co

Adolfo Sanjuan-Muñoz<sup>1</sup>

0000-0002-4786-862X  
adolfo.sanjuan@utadeo.edu.co

1. Área de Ciencias Biológicas y Ambientales, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Sede Santa Marta.

2. Instituto de Estudios en Ciencias del Mar (Cecimar), Universidad Nacional de Colombia Sede Caribe, Santa Marta.

\* Autor de correspondencia / Corresponding author

Recibido / Received: 28/10/2024

Aceptado / Accepted: 20/11/2024

**Citación / Citation:** Navarro-Martínez, A.; Vélez-Mendoza, N.; Almario-García, M.; Campos-Campos, N.H.; Sanjuan-Muñoz, A. 2025. Contaminación en sedimentos por metales (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb) en el Caribe colombiano. Bol. Invest. Mar. Cost., 54(1): 153-174

### RESUMEN

Los metales son contaminantes liberados al ambiente por fuentes antropogénicas y naturales, y pueden llegar a los ecosistemas marinos y costeros mediante descarga fluvial y procesos atmosféricos. En el Caribe colombiano, los ríos Magdalena y Sinú aportan grandes cantidades de sedimentos que contienen trazas de múltiples contaminantes, entre estos metales. En esta investigación se pretende determinar los niveles de contaminación por metales en los sedimentos marinos de dos sectores del Caribe colombiano influenciados por los ríos Magdalena y Sinú. Se colectaron sedimentos usando una draga, y la concentración de metales fue analizada por medio de espectrometría de absorción atómica. Además, se realizó análisis de granulometría y determinación de materia orgánica. El área de influencia del Sinú presentó las mayores concentraciones de metales potencialmente tóxicos en los sedimentos, tanto en la época seca como en la lluviosa. Los metales que presentaron las concentraciones promedio ( $\mu\text{g/g}$ ) más altas fueron Cd (0.78), As (13.97), Cr (114.72), Cu (63.9) y Ni (58.18). Con base en los resultados de este estudio se puede afirmar que los sedimentos de las áreas de influencia de los ríos Sinú y Magdalena presentan concentraciones de algunos metales por encima de los valores de referencia propuestos por la NOAA.

**Palabras clave:** contaminación marina, Caribe suroccidental, fondos blandos, río Sinú, río Magdalena

### ABSTRACT

Metals are pollutants released into the environment by anthropogenic and natural sources, and they can reach marine and coastal ecosystems through river discharge and atmospheric processes. In the Colombian Caribbean, the Magdalena and Sinú rivers introduce large quantities of sediments containing traces of multiple pollutants – including metals. This research aims to determine the metal contamination levels of marine sediments in two sectors of the Colombian Caribbean that are influenced by the Magdalena and Sinú Rivers. Sediments were collected using a dredge, and the concentration of metals was analyzed through atomic absorption spectrometry. In addition, granulometry analyses and organic matter determination were performed. The area of influence of the Sinú exhibited the highest concentrations of potentially toxic metals in sediments in both the dry and rainy seasons. The metals that reported the highest average concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) were Cd (0.78), As (13.97), Cr (114.72), Cu (63.9), and Ni (58.18). Based on the results of this study, it can be stated that the sediments in the areas of influence of the Sinú and Magdalena Rivers exhibit concentrations of some metals above the reference values proposed by NOAA.

**Keywords:** marine pollution, southwestern Caribbean, soft bottoms, Sinú River, Magdalena River

## INTRODUCCIÓN

Los metales son liberados al ambiente por fuentes antropogénicas y naturales (Ansari *et al.*, 2004; Ismail, 2006; Anbuselvan *et al.*, 2018) y suelen ser altamente reactivos, generando impactos negativos en los ecosistemas acuáticos (Gheorghe *et al.*, 2017). En la mayoría de los organismos una exposición incluso a bajas concentraciones puede ser extremadamente tóxica, si se encuentra por encima de la concentración de su umbral (Castañé *et al.*, 2003; Ahmed *et al.*, 2013; Gall *et al.*, 2015). Estos elementos potencialmente tóxicos al no ser biodegradables se bioacumulan en las redes tróficas (Gall *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016). En los ecosistemas marinos y costeros, la contaminación por metales está predominantemente influenciada por las descargas fluviales que arrastran considerables cantidades de sedimentos y transportan diversos compuestos a lo largo de su trayecto continental (Morillo *et al.*, 2004) o por descargas directas. Una vez que ingresan a los ecosistemas pueden ser acumulados en los sedimentos o ser absorbidos por los organismos (Wright y Mason, 1999; Pérez-López *et al.*, 2003).

La deposición de los metales en los sedimentos depende de las condiciones ambientales y las alteraciones físicas y químicas de estos elementos potencialmente tóxicos. De igual manera, debido a esos cambios, los metales pueden retornar a la columna de agua por procesos de difusión y mezcla, facilitados por la actividad de los organismos bentónicos o la resuspensión (Meyerson *et al.*, 1981; Campbell y Guy, 1995). La elevada disponibilidad de metales depositados en los sedimentos puede tener un impacto directo sobre algunas especies acuáticas, que pueden acumular altas concentraciones e incluso presentar efectos crónicos en sus poblaciones (Cosma *et al.*, 1982; Acosta *et al.*, 2002).

En los procesos de sedimentación y transporte de metales en zonas estuarinas, intervienen mecanismos físicos, químicos y biológicos. La circulación de corrientes, las descargas de ríos y aguas subterráneas, las inundaciones por mareas, la entrada y resuspensión de sedimentos, la salinidad, el potencial redox y el pH, junto con la presencia de organismos, determinan la movilidad de los metales (Botsou *et al.*, 2011; de Souza-Machado *et al.*, 2016). Aunque el efecto neto genera patrones de distribución a menudo complejos, se ha encontrado que la composición de los sedimentos, especialmente en cuanto al tamaño de las partículas, es uno de los factores más influyentes en la retención y movilización de metales (Krumgalz *et al.*, 1992; Okoro *et al.*, 2013; Yao *et al.*, 2015).

## INTRODUCTION

Metals are released into the environment by anthropogenic and natural sources (Ansari *et al.*, 2004; Ismail, 2006; Anbuselvan *et al.*, 2018) and are often highly reactive, generating negative impacts in aquatic ecosystems (Gheorghe *et al.*, 2017). In most organisms, even exposure to low concentrations may be extremely toxic if it exceeds their threshold concentration (Castañé *et al.*, 2003; Ahmed *et al.*, 2013; Gall *et al.*, 2015). The non-biodegradable nature of these potentially toxic elements favors their bioaccumulation in trophic networks (Gall *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016). In marine and coastal ecosystems, metal contamination is predominantly influenced by river discharges that carry considerable amounts of sediments and transport diverse compounds along their continental path (Morillo *et al.*, 2004), as well as by direct discharges. Once they enter an ecosystem, they can accumulate in sediments or be absorbed by organisms (Wright and Mason, 1999; Pérez-López *et al.*, 2003).

Metal deposition in sediments depends on environmental conditions and the physical and chemical alterations of these potentially toxic elements. Likewise, due to said changes, metals may return to the water column through diffusion and mixing processes, which are facilitated by benthic organism activity or resuspension (Meyerson *et al.*, 1981; Campbell and Guy, 1995). The high availability of metals deposited in sediments can impact some species directly, which may accumulate high concentrations and even exhibit chronic effects in their populations (Cosma *et al.*, 1982; Acosta *et al.*, 2002).

In metal sedimentation and transport processes in estuarine zones, physical, chemical, and biological processes are involved. Current circulation, river and underground water discharges, tidal flooding, the entry and resuspension of sediments, salinity, the redox potential, and pH, along with the presence of organisms, determine the mobility of metals (Botsou *et al.*, 2011; de Souza-Machado *et al.*, 2016). Although the net effect often generates complex distribution patterns, it has been found that sediment composition, especially regarding particle size, is one of the most influential factors in the retention and mobilization of metals (Krumgalz *et al.*, 1992; Okoro *et al.*, 2013; Yao *et al.*, 2015).

En Colombia, los reportes de contaminación por metales vinculados a la industria, la agricultura y la minería son comunes (Pabón *et al.*, 2020). Sin embargo, son escasos los informes en los que se categoriza la contaminación. Por ende, este estudio tiene como objetivo determinar los niveles de contaminación por metales en los sedimentos marinos de dos sectores del Caribe colombiano, influenciados por los ríos Magdalena y Sinú en dos épocas climáticas (lluviosa y seca), y su relación con variables ambientales.

## ÁREA DE ESTUDIO

Los muestreos se realizaron en dos sectores, el primero denominado “Magdalena”, el cual abarca cinco localidades (El Rodadero “ROD”, Tasajera “TAS”, Ciénaga Grande de Santa Marta “CGSM”, Salamanca “SAL” y Atlántico “ATL”) influenciadas por el río Magdalena, y el segundo denominado “Sinú” que incluye cinco localidades (Caimanera “CAI”, Cispatá “CIS”, Sinú “ZEN”, Tinajones “TIN” e Isla Fuerte “ISF”) influenciadas por la desembocadura del río Sinú.

El régimen climático del mar Caribe colombiano está determinado por la ubicación en la zona de convergencia intertropical por lo cual no se presenta una marcada estacionalidad como en las regiones templadas (Lozano-Duque *et al.*, 2010). Se caracteriza por tener un régimen pluviométrico bimodal, de carácter convectivo, influenciado por el desplazamiento sur-norte de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) y por su influencia sobre los vientos alisios del nororiente (Pujos *et al.*, 1986; Andrade, 1993; Lozano-Duque *et al.*, 2010). Históricamente, la época climática seca se presenta de diciembre a abril y la lluviosa durante el resto del año, interrumpida por un mínimo relativo en julio y agosto conocido popularmente en Colombia como “veranillo de San Juan” (Salzwedel y Müller, 1983; Andrade-Amaya y Thomas, 1988; Andrade, 1993). En la época seca la ZCIT se encuentra en posición meridional y los vientos alisios soplan del nororiente de manera fuerte y constante, mientras que en la lluviosa la ZCIT se posiciona septentrionalmente haciendo que los vientos se debiliten con dirección variable por la influencia de una ZCIT inestable (Pujos *et al.*, 1986; Bernal *et al.*, 2006). A partir de diciembre el viento nororiental tiene una tendencia creciente en su magnitud, alcanzando máximos en febrero y marzo. Desde abril, la magnitud disminuye gradualmente y hay prevalencia de vientos con dirección sur-suroccidente (Bernal *et al.*, 2006; Mancera-Pineda *et al.*, 2013).

In Colombia, metal contamination reports associated with the industrial, agricultural, and mining sectors are commonplace (Pabón *et al.*, 2020). However, reports categorizing this contamination are scarce. Therefore, this study aims to determine the metal contamination levels in two sectors of the Colombian Caribbean, which are influenced by the Magdalena and Sinú Rivers in two climatic seasons (rainy and dry), as well as their relationship with environmental variables.

## STUDY AREA

Sampling was carried out in two sectors. The first sector was dubbed *Magdalena* and spans five localities (El Rodadero, ROD; Tasajera, TAS; Ciénaga Grande de Santa Marta, CGSM; Salamanca, SAL; and Atlántico, ATL) influenced by the Magdalena River, and the second sector was named *Sinú*, also encompassing five localities (Caimanera, CAI; Cispatá, CIS; Sinú, ZEN; Tinajones, TIN; and Isla Fuerte, ISF) influenced by the Sinú River mouth.

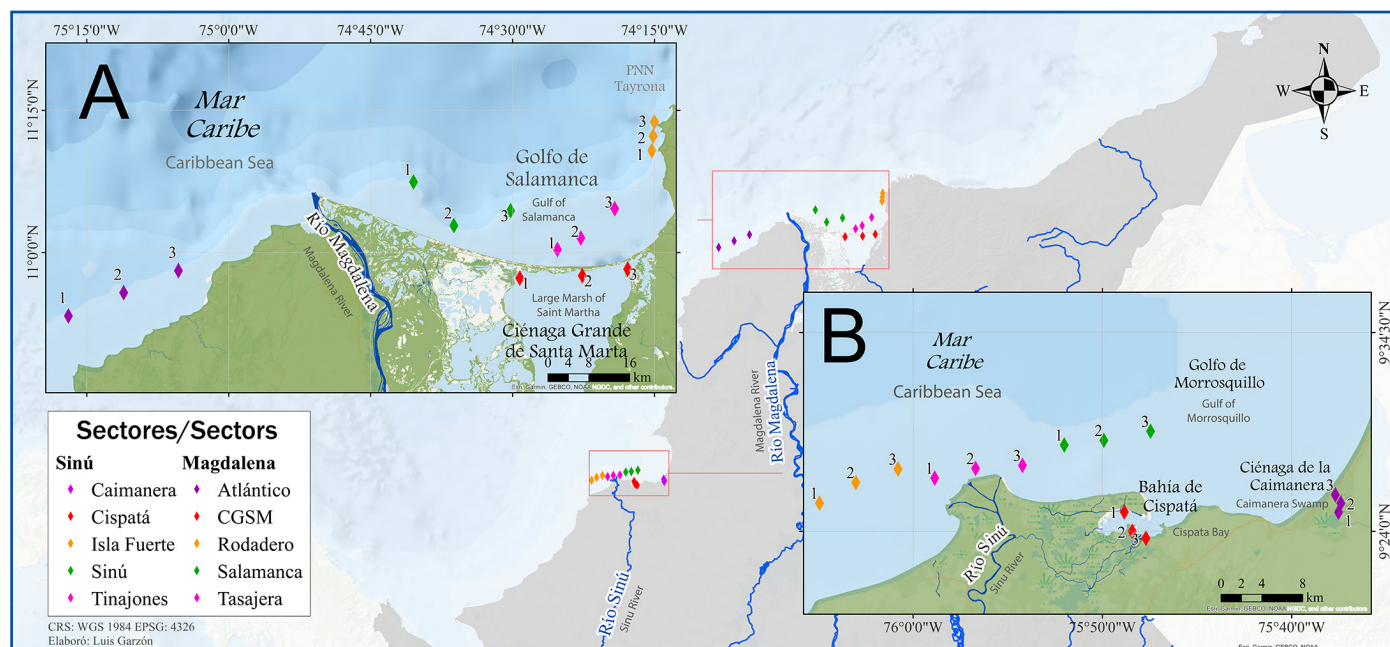
The climate regime of the Colombian Caribbean Sea is determined by its location in the intertropical convergence zone (ITCZ), which is why there is no marked seasonality as in temperate zones (Lozano-Duque *et al.*, 2010). This region is characterized by a convective, bimodal rainfall regime influenced by the south-north movement of the ITCZ and by its influence on the northeastern trade winds (Pujos *et al.*, 1986; Andrade, 1993; Lozano-Duque *et al.*, 2010). Historically, the dry climatic season takes place between December and April, and the rainy one during the rest of the year, interrupted by a relative minimum in July and August, popularly known in Colombia as *veranillo de San Juan* [Saint John's little summer] (Salzwedel and Müller, 1983; Andrade-Amaya and Thomas, 1988; Andrade, 1993). During the dry season, the ITCZ is positioned to the south, and the trade winds strongly and constantly blow from the northeast, whereas, in the rainy season, the ITCZ is positioned to the north, weakening the winds with a variable direction, given the influence of its instability (Pujos *et al.*, 1986; Bernal *et al.*, 2006). Starting in December, the northeastern wind exhibits an increasing trend regarding its magnitude, reaching maxima in February and March. From April, the magnitude gradually decreases, and there is a prevalence of south-southwest winds (Bernal *et al.*, 2006; Mancera-Pineda *et al.*, 2013).

En el sector Magdalena la localidad CGSM se encuentra ubicada en un área con condición estuarina que se caracteriza por la presencia de manglares, bosque seco tropical y plantas acuáticas asociadas a pantanos de agua dulce, resultado de la influencia del río Magdalena en el Complejo de Pajarales (Bernal, 1996; Espinosa *et al.*, 2011). Las demás localidades se encuentran ubicadas en el área marina entre El Rodadero (departamento del Magdalena) y Puerto Velero (departamento del Atlántico).

En el sector Sinú las localidades ZEN e ISF se encuentran ubicadas en un área con una mayor influencia marina, mientras que las localidades CIS y TIN tienen una mayor incidencia de aguas continentales, al encontrarse ubicadas en la bahía de Cispatá y en el delta de Tinajones, desembocadura del río Sinú (Estela y López-Victoria, 2005), respectivamente. La selección de las localidades se generó con el fin de estimar las concentraciones de metales tanto de las localidades marinas como de la deltaica y estuarina. El río Sinú puede influenciar la ciénaga de la Caimanera, debido al intercambio de aguas que dicha ciénaga presenta con el golfo de Morrosquillo (Figura 1).

In the Magdalena sector, the CGSM locality is in an area with estuarine conditions, which is characterized by the presence of mangroves, tropical dry forests, and aquatic plants associated with freshwater swamps, as a result of the influence of the Magdalena River on the Pajarales Complex (Bernal, 1996; Espinosa *et al.*, 2011). The remaining localities are in the marine area between El Rodadero (department of Magdalena) and Puerto Velero (department of Atlántico).

In the Sinú sector, the ZEN and ISF localities are in an area of greater marine influence, while the CIS and TIN localities exhibit a higher incidence of continental waters, as they are located in Cispatá Bay and the Tinajones Delta, respectively, in the Sinú River mouth (Estela and López-Victoria, 2005). The selection of localities aimed to estimate the metal concentrations of marine, deltaic, and estuarine sites. The Sinú River can influence the *ciénaga* of La Caimanera, given the exchange of waters of the latter with the Gulf of Morrosquillo (Figure 1).



**Figura 1.** Ubicación de las estaciones (1, 2 y 3) en cada localidad (ATL, CGSM, ROD, SAL, TAS, CAI, CIS, ISF, ZEN y TIN) de muestreo de sedimentos en sectores de los ríos Magdalena (A) y Sinú (B) (Elaborado por Luis Garzón).

**Figure 1.** Location of the sediment sampling stations (1, 2, and 3) in each locality (ATL, CGSM, ROD, SAL, TAS, CAI, CIS, ISF, ZEN, and TIN) in sectors of the Magdalena (A) and Sinú (B) Rivers (Elaborated by Luis Garzón).

## METODOLOGÍA

### Fase de campo

En cada localidad se evaluaron tres estaciones, en cada una de las cuales se recolectaron tres muestras de sedimentos con una draga van Veen. Se obtuvieron al menos 950 g de sedimentos que se dividieron en 600 g para el análisis de la concentración de metales, 300 g para análisis de granulometría y 50 g para determinación de materia orgánica. Las muestras fueron almacenadas en bolsas de polietileno de baja densidad con cierre hermético, previamente etiquetadas. Estas bolsas se mantuvieron refrigeradas hasta su respectivo análisis en el laboratorio.

### Fase de laboratorio

#### Determinación de la concentración de metales

La determinación de metales se realizó en el laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de la Universidad de Córdoba (Montería, Colombia) a partir del sedimento menor o igual a 63  $\mu\text{m}$  por espectrometría de absorción atómica (Baird *et al.*, 2017), siguiendo los métodos de análisis respectivos para cada metal. Para el mercurio (Hg) se utilizó la metodología de EPA 7473 PLTX-017, la cual se basa en el análisis directo de Hg utilizando descomposición térmica, amalgamación y espectrometría de absorción atómica (Fernández-Martínez *et al.*, 2015). Para el cromo (Cr) y el níquel (Ni) se empleó el método de EPA 3015-SM3111B-FLAAS PLTX-012 y para el Cu EPA 3015 A-FLAAS PLTX-019, que consisten en la introducción de la muestra a una flama donde es atomizada; así la solución en vapor libera los átomos del elemento de interés, algunos de los cuales son excitados térmicamente por la temperatura de la flama, pero la mayoría permanece en estado fundamental. Los átomos en estado fundamental pueden absorber radiación de determinada longitud de onda generada en una fuente de emisión que contenga ese mismo elemento (Cantle, 1982). El plomo (Pb) y el cadmio (Cd) se analizaron mediante la metodología de EPA 3015A-GFAAS PLTX-009 que se basa en el mismo principio que FLAAS, pero se reemplaza el cabezal del quemador estándar por un horno de grafito (GFAAS) a aproximadamente 3000 °C (Welz y Sperling, 1999). Finalmente, el arsénico (As) se obtuvo mediante espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros (HGAAS), que consta de tres etapas fundamentales: generación y volatilización del hidruro, transferencia de este y posterior atomización en el espectrómetro de absorción atómica

## METHODOLOGY

### Field phase

In each locality, three stations were evaluated. From each of these stations, three sediment samples were collected with a van Veen dredge. At least 950 g of sediments were obtained, which were divided into 600 g for metal concentration analysis, 300 g for granulometric analysis, and 50 g for organic matter determination. The samples were stored in low-density polyethylene bags with airtight closure, which had been previously labeled. These bags were kept refrigerated until their analysis in the lab.

### Laboratory phase

#### Determining the metal concentration

The metal concentration was determined in the Toxicology and Environmental Management Laboratory of Universidad de Córdoba (Montería, Colombia), using sediments  $\leq 63 \mu\text{m}$  and atomic absorption spectrometry (Baird *et al.*, 2017) while following the corresponding procedures for each metal. For mercury (Hg), the EPA 7473 PLTX methodology was used, which is based on the direct analysis of Hg via thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrometry (Fernández-Martínez *et al.*, 2015). For chromium (Cr) and nickel (Ni), the EPA 3015-SM3111B-FLAAS PLTX-012 method was employed, as well as EPA 3015 A-FLAAS PLTX-019 for copper (Cu). These methods consist of introducing the sample into a flame, where it is atomized. Thus, the vapor solution releases the atoms of the element of interest, some of which are thermally excited by the temperature of the flame. However, most of them remain in their ground state. Ground-state atoms can absorb radiation of a specific wavelength generated by an emission source containing the analyzed element (Cantle, 1982). Lead (Pb) and cadmium (Cd) were analyzed through the EPA 3015A-GFAAS PLTX-009 methodology, which is based on the same principle as FLAAS, albeit replacing the standard burner head with a graphite furnace (GFAAS) at approximately 3000 °C (Welz and Sperling, 1999). Finally, arsenic (As) was determined through hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS), which consists of three fundamental stages: the generation and volatilization of hydrides, their transfer, and their later atomization in the atomic absorption spectrometer, under the EPA 3051 A-HGAAS PLTX-021 method (Minoia and Caroli, 1992).

bajo el método de EPA 3051 A–HGAAS PLTX-021 (Minoia y Caroli, 1992).

### Análisis granulométrico

Entre 150 y 200 g de sedimento colectado se secaron en un horno a  $90 \pm 5$  °C y posteriormente se pesaron 100 g de sedimento seco. Cuando las muestras se aglomeraron, se diluyeron los 100 g en 1 L de agua desionizada con 40 mL de  $(\text{NaPO}_3)_6$  al 1 % (6.2 g/L) durante 24 h, para obtener la dispersión de las partículas de diferente tamaño. Una vez obtenido el sedimento seco desagregado o diluido se procedió a tamizar las muestras para separarlas por tamaño de grano, entre 1 mm-63  $\mu\text{m}$ . Finalmente se pesó cada fracción por separado y las partículas se clasificaron en arena muy gruesa (1 mm), arena gruesa (500  $\mu\text{m}$ ), arena media (250  $\mu\text{m}$ ), arena fina (180-125  $\mu\text{m}$ ), arena muy fina (90-63  $\mu\text{m}$ ) y limo (< 63  $\mu\text{m}$ ).

### Determinación de materia orgánica

Se colocaron 5 g de cada muestra en crisoles (previamente pesados y etiquetados), se secaron en la mufla por 5 h a 550 °C, posteriormente se colocaron en el desecador por 2 h y finalmente se pesaron nuevamente para determinar el contenido de materia orgánica por diferencia de masas:

$$MO = \text{peso inicial (5 g)} - \text{peso final}$$

### Fase de gabinete

Se realizó un análisis descriptivo de las concentraciones de metales usando la media aritmética y la desviación estándar. Las concentraciones fueron comparadas con los valores límite propuestos por la NOAA, tanto niveles de efecto umbral -TEL- como los de efectos probables -PEL- (Buchman, 2008) y a partir de ellos se calculó el índice de riesgo ecológico potencial.

### Índice de Riesgo Ecológico Potencial (IREP)

El nivel de contaminación en la toxicidad y reacción del ambiente por las concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb en muestras de sedimento de cada época climática se determinó a partir del cálculo del coeficiente del riesgo ecológico potencial (CREP) de cada metal (Tabla 1). Este coeficiente es el cálculo entre el factor de contaminación ( $f_i$ ) por los coeficientes de toxicidad de Hakanson (CTH) de cada metal (Hakanson, 1980).

$$CREP_i = CTH \times F_i$$

### Granulometric analysis

150 - 200 g of collected sediments were dried in an oven at  $90 \pm 5$  °C. Afterwards, 100 g of dry sediments were weighed. When the samples agglomerated, these 100 g were diluted in 1 L of deionized water with 40 mL of 1 %  $(\text{NaPO}_3)_6$  (6.2 g/L) for 24 h, in order to achieve the dispersion of particles of different sizes. Once the disaggregated or diluted dry sediment had been obtained, the samples were sieved to separate them by grain size (between 1 mm and 63  $\mu\text{m}$ ). Finally, each fraction was weighed separately, and the particles were classified as very coarse sand (1 mm), coarse sand (500  $\mu\text{m}$ ), medium sand (250  $\mu\text{m}$ ), fine sand (180 - 125  $\mu\text{m}$ ), very fine sand (90 - 63  $\mu\text{m}$ ), and mud (< 63  $\mu\text{m}$ ).

### Organic matter determination

5 g of each sample were placed in previously weighed and labeled crucibles, and they were dried in a muffle furnace for 5 h at 550 °C. Afterwards, they were placed in a desiccator for 2 h, and they were weighed again to determine the organic matter content by mass difference:

$$MO = \text{inicial weight (5 g)} - \text{final weight}$$

### Cabinet phase

A descriptive analysis of the metal concentrations was conducted by means of the arithmetic mean and the standard deviation. The concentrations were compared against the limit values proposed by the NOAA for both threshold effect levels (TEL) and probable effect levels (PEL) (Buchman, 2008). Based on these, the potential ecological risk index (PERI) was calculated.

### Potential ecological risk index (PERI)

The level of contamination, the toxicity, and the reaction of the environment due to As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, and Pb concentrations in sediment samples for each climatic period were determined by calculating the potential ecological risk coefficient (PERC) of each metal (Table 1). This coefficient is calculated by multiplying the contamination factor ( $f_i$ ) by the Hakanson toxicity coefficients (CTH) of each metal (Hakanson, 1980).

$$CREP_i = CTH \times F_i$$

**Tabla 1.** Valores de referencia en factores de respuestas tóxicas de metales en sedimentos. TEL: nivel de efectos tolerables por parte de la biota y el ecosistema. CTH: coeficientes de toxicidad de Hakanson.

Metal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
CTH	10	30	2	5	40	5	5
TEL (µg/g)	7.24	0.68	52.30	18.70	0.13	15.90	30.24

El factor de contaminación  $f_i$  se define como el cociente entre la concentración registrada de cada metal en el sedimento ( $C_i$ ) y el valor de referencia ( $C_b$ ) del nivel de efectos tolerables por parte de la biota y el ecosistema TEL (Tabla 1), descrito por Buchman (2008):

$$F_i = \frac{C_i}{C_b}$$

Obtenidos los valores del coeficiente del riesgo ecológico potencial (CREP) para cada metal, se calculó finalmente el índice de riesgo ecológico potencial de cada estación (Tabla 2), siguiendo la ecuación propuesta por González *et al.* (2018) y Liu *et al.* (2021).

$$IREP = \sum CREP_i$$

**Tabla 2.** Potencial riesgo ecológico por contaminación de metales (González *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2021).

Nivel de riesgo / Risk level	Bajo / Low (I)	Moderado / Moderate (II)	Alto / High (III)
CREP	< 30	30 - 60	60 - 120
IREP	< 50	50 - 100	100 - 200

Para determinar si hay diferencias de la concentración de cada metal entre sectores (SE,  $k = 2$ ), épocas (Ép,  $k = 2$ ) y localidades (LO,  $k = 5$ ), se utilizó el análisis de permutaciones univariado Permanova en el programa Primer 7 versión 7.0.21. Se hicieron 9999 permutaciones utilizando la distancia euclidiana, se hizo la permutación de residuos bajo un modelo reducido, se aplicó la prueba de Monte Carlo, y la suma de cuadrados tipo III (Anderson *et al.*, 2008). Finalmente, se realizó una prueba de permutación del modelo lineal basado en la distancia DistLM usando el modelo paso a paso (*step-wise*) con criterio de selección AICc (Clarke y Gorley, 2015).

**Table 1.** Reference values for the toxic response factors of metals in sediments. TEL: tolerable effect level for the biota and the ecosystem. CTH: Hakanson toxicity coefficients.

The contamination factor  $f_i$  is defined as the quotient between the recorded concentration of each metal in the sediment ( $C_i$ ) and the reference value ( $C_b$ ) of the TEL for the biota and the ecosystem (Table 1) described by Buchman (2008):

$$F_i = \frac{C_i}{C_b}$$

Once the PERC values for each metal had been obtained, the PERI of each period was finally calculated (Table 2) using the equation proposed by González *et al.* (2018) and Lie (2021).

$$IREP = \sum CREP_i$$

**Table 2.** Potential ecological risk by metal contamination (González *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2021).

To determine whether there were metal concentration differences between sectors (SE,  $k = 2$ ), periods (PE,  $k = 2$ ), and localities (LO,  $k = 5$ ), a univariate permutation analysis (Permanova) was conducted in the Primer software, version 7.0.21. 9999 permutations were executed using the Euclidean distance. A residual permutation under a reduced model was also carried out, as well as the Monte Carlo test and the type III sum of squares (Anderson *et al.*, 2008). Finally, a permutation test of the linear model based on the DistLM distance was carried out, using the step-wise model with the AICc selection criterion (Clarke and Gorley, 2015).

## RESULTADOS

El sector Sinú presentó las mayores concentraciones promedio de los metales en las dos épocas climáticas, especialmente en las localidades de TIN y ZEN. Los valores más bajos usualmente se determinaron en el sector Magdalena en TAS y CGSM (**Anexo 1**).

Las concentraciones más altas de As, Cd, Cu y Pb se registraron en época seca, mientras que para el Ni, Cr y Hg los valores más altos fueron en la época lluviosa. Las concentraciones más bajas de As, Cd, Cu y Pb se midieron en la época lluviosa mientras que las de Cu, Hg y Ni se determinaron durante la época seca. A diferencia de los otros metales, la variación en las concentraciones de Cr y Cu aparentemente no se ve influenciada por la época del año, ya que para ellos tanto la mayor como la menor concentración se estimaron durante la misma época climática (**Tabla 3**).

**Tabla 3.** Mayores y menores concentraciones promedio ( $\mu\text{g/g}$ ) de cada metal durante las dos épocas (Seca "SC" y lluviosa "LI") en los dos sectores (Sinú "SIN" y Magdalena "MAG"). TIN: Tinajones, CGSM: Ciénaga Grande de Santa Marta, TAS: Tasajera y ZEN: Sinú.

Metal	Mayor concentración / Highest concentration ( $\mu\text{g/g}$ )	Menor concentración / Lowest concentration ( $\mu\text{g/g}$ )
As	13.97 $\pm$ 20.95 (SC-SIN-TIN)	0.28 $\pm$ 0.11 (LI-MAG-CGSM)
Cd	0.78 $\pm$ 0.26 (SC-SIN-TIN)	0.06 $\pm$ 0.02 (LI-MAG-TAS)
Cr	114.72 $\pm$ 5.59 (LI-SIN-TIN)	12.58 $\pm$ 11.33 (LI-MAG-TAS)
Cu	63.9 $\pm$ 25.75 (SC-SIN-TIN)	2.27 $\pm$ 1.36 (SC-MAG-TAS)
Hg	0.11 $\pm$ 0.05 (LI-SIN-TIN)	0.01 $\pm$ 0.92 $\times 10^{-2}$ (SC-MAG-TAS)
Ni	58.18 $\pm$ 18.35 (LI-SIN-TIN)	7.77 $\pm$ 8.48 (SC-MAG-CGSM)
Pb	7.58 $\pm$ 0.95 (SC-SIN-ZEN)	0.25 $\pm$ 0.05 (LI-MAG-CGSM)

Al comparar las concentraciones de este estudio con los valores límites de referencia TEL y PEL, se evidenció que las concentraciones de Ni superaban estos niveles en algunas localidades durante ambas épocas en el sector Sinú. El As en la época seca fue el único metal que tuvo concentraciones por encima del valor TEL en más localidades del sector Magdalena que en el sector Sinú. En cuanto a los otros metales, presentaron concentraciones por encima y por debajo de los valores de referencia TEL, exceptuando Pb que no lo superó (**Figura 2**).

## RESULTS

The Sinú sector exhibited the highest average metal concentrations in the two climatic periods, especially at the TIN and ZEN localities. The lowest values were often found in the Magdalena sector, in TAS and CGSM (**Annex 1**).

The highest concentrations of As, Cd, Cu, and Pb were recorded during the dry period, and those of Ni, Cr, and Hg were observed in the rainy period. The lowest concentrations of As, Cd, Cu, and Pb were measured during the rainy period, while those of Cu, Hg, and Ni were determined in the dry period. Unlike the other metals, the variations in the concentration of Cr and Cu were not influenced by the time of the year; for them, both the highest and lowest concentrations were estimated during the same climatic period (**Table 3**).

**Table 3.** Highest and lowest average concentration ( $\mu\text{g/g}$ ) of each metal during both climatic periods (SC: dry; LI: rainy) in both studied sectors (SIN: Sinú; MAG: Magdalena). TIN: Tinajones, CGSM: Ciénaga Grande de Santa Marta, TAS: Tasajera, and ZEN: Sinú.

When comparing the concentrations reported in this study against the TEL and PEL reference values, we evidenced that the concentrations of Ni exceeded these levels at some localities of the Sinú sector in both periods. During the dry period, As was the only metal that exhibited concentrations above the TEL in more localities of the Magdalena sector (in comparison with the Sinú sector). The other metal exhibited concentrations both above and below the TEL, except for Pb, which did not exceed the reference value (**Figure 2**).



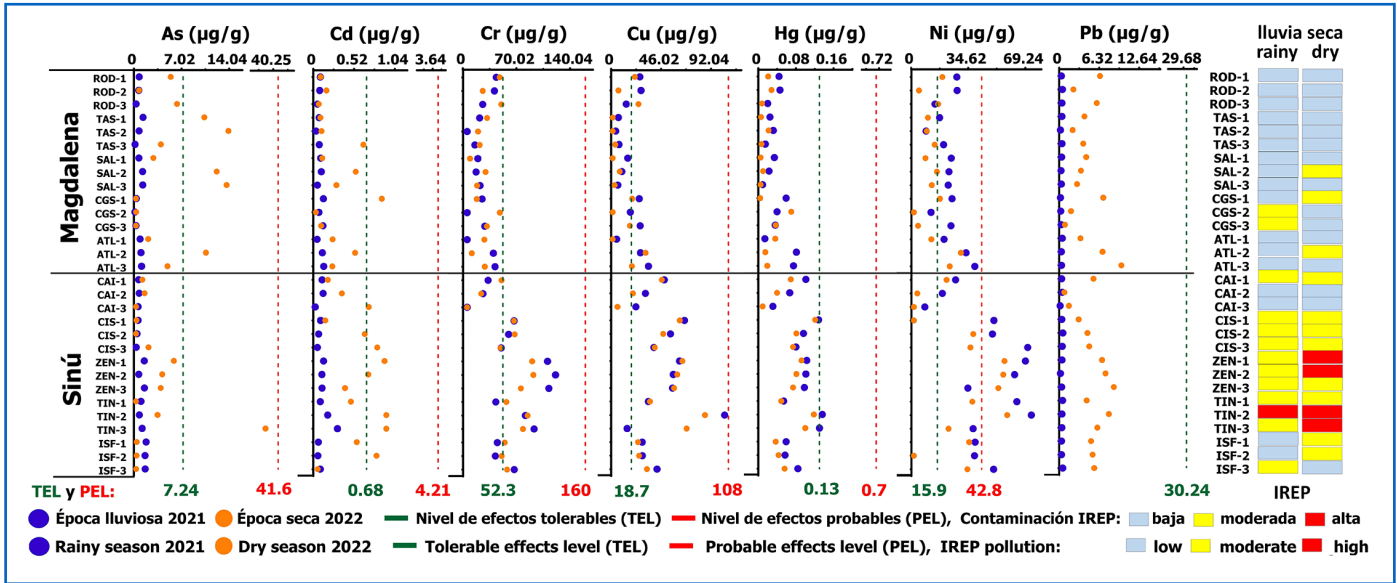


Figura 2. Concentraciones de metales en localidades de los sectores Magdalena y Sinú comparados con los niveles de referencia TEL y PEL durante la época seca y lluviosa.

Figure 2. Metal concentrations in localities of the Magdalena and Sinú sectors, in comparison with the TEL and PEL reference values during the dry and rainy periods.

Todos los metales presentaron diferencias significativas entre sectores, épocas, localidades o en las interacciones entre factores. La concentración de Hg y Ni presentó diferencias en los tres factores, el Cd presentó diferencias entre épocas, sectores y en su interacción. Mientras que el Cr y el Cu registraron diferencias significativas entre sectores y localidades, pero no entre épocas. El Pb por su parte presentó diferencias entre épocas y localidades, pero no entre sectores. Finalmente, el As mostró solo diferencias entre épocas (Anexo 2).

All the metals exhibited significant differences between sectors, periods, and localities, as well as in the interaction between factors. The concentrations of Hg and Ni showed differences in the three factors, and Cd exhibited differences between periods, sectors, and their interaction. Meanwhile, Cr and Cu recorded significant differences between sectors and localities, but not between periods. On the other hand, Pb exhibited differences between periods and localities, but not between sectors. Finally, As only showed differences between periods (Annex 2).

El Permanova de comparación por pareja evidencia que las localidades del sector Magdalena tuvieron diferencias significativas de las concentraciones de As, Cr y Cu durante la época lluviosa; por otro lado, en la época seca solo se determinaron diferencias significativas entre la concentración de As de las localidades de TAS y CGSM. Mientras que en el sector Sinú se detectaron diferencias significativas de las concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Hg y Ni tanto en época seca como en época lluviosa (Anexo 3).

The pairwise comparison Permanova indicates that the localities of the Magdalena sector exhibited significant differences in the concentration of As, Cr, and Cu during the rainy period. On the other hand, in the dry period, significant differences were only observed in the concentration of As for the TAS and CGSM localities. Meanwhile, in the Sinú sector, significant differences in the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Ni were detected during both dry and rainy periods (Annex 3).

### Relación entre la concentración de metales con variables predictoras

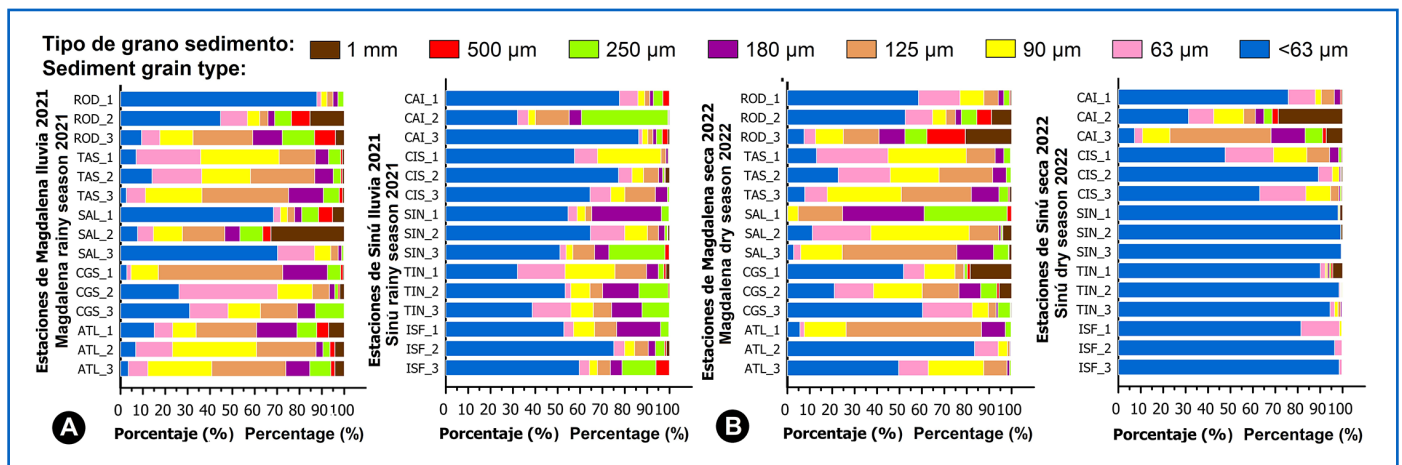
### Relationship between metal concentrations and predictor variables

Los resultados del análisis DistLM permitieron corroborar la existencia de una correlación positiva entre la concentración de metales, los tamaños de grano más pequeños y la materia orgánica (Tabla 4). Siendo así, es entendible que en el sector Sinú en donde las estaciones presentaron dominancias de limos y arcillas se

The results of the DistLM analysis allowed confirming the existence of a positive correlation between the metal concentration, the smallest grain sizes, and organic matter (Table 4). In this vein, it is understandable that higher concentrations were found in the Sinú sector, where the stations exhibited a dominance of muds

encontraran concentraciones más altas, en comparación al sector Magdalena cuyo porcentaje de limos fue menor en ambas épocas (Figura 3). El mayor porcentaje de variación de la concentración de metales es aparentemente explicado por el contenido de limo (27.21 %), seguido por el de materia orgánica (20.74 %), la cantidad de arenas finas (14.05 %), arenas muy finas (13.93 %) y el de arenas muy gruesas (5.82 %). Considerando conjuntamente todas las variables a partir del modelo secuencial multivariante, se observó que solo el contenido de materia orgánica, las arenas finas y muy finas, explicaban 31.52 % de la variación en el contenido de metales en los sedimentos (Tabla 4).

and clays. This, in comparison with the Magdalena sector, which mud percentage was lower in both periods (Figure 3). The highest percent variation in metal concentration is apparently explained by the mud content (27.1 %), followed by the organic matter content (20.74 %), and the amount of fine sands (14.05 %), very fine sands (13.93 %), and very coarse sands (5.82 %). When considering all variables as a whole based on the sequential multivariate model, it was observed that only the organic matter content and the fine and very fine sands explained 31.52 % of the variation in the metal content of the sediments (Table 4).



**Figura 3.** Porcentaje de partículas en los sedimentos de los sectores Magdalena y Sinú en época lluviosa (A) y seca (B). Tipo de sedimento: arena muy gruesa (1 mm), arena gruesa (500 µm), arena media (250 µm), arena fina (180 µm - 125 µm), arena muy fina (90 µm - 63 µm) y limo (< 63 µm).

**Figure 3.** Percentage of particles in the sediments of the Magdalena and Sinú sectors during the rainy (A) and dry (B) periods. Sediment types: very coarse sand (1 mm), coarse sand (500 µm), medium sand (250 µm), fine sand (180 - 125 µm), very fine sand (90 - 63 µm), and mud (< 63 µm).

**Coefficiente del riesgo ecológico potencial (CREP) e índice de riesgo ecológico potencial (IREP)**

El CREP fue bajo para la mayoría de los metales en ambas épocas, exceptuando Hg en Tinajones en la época seca, el cual fue moderado. Del mismo modo, el IREP indica baja contaminación en todas las localidades en época lluviosa y moderada en la mayoría de ellas en época seca (Anexo 4), aumentó por el mayor número de estaciones con una contaminación moderada a alta (Figura 2).

**Potential ecological risk coefficient (PERC) and potential ecological risk index (PERI)**

The PERC was low for most of the metals in both periods, except for Hg in Tinajones during the dry period, which was moderate. Likewise, the PERI indicates a low contamination in all localities during the rainy period, as well as moderate levels in most of them during the dry period (Annex 4). This value increased due to the larger number of stations with moderate to high levels (Figure 2).

**Tabla 4.** Resultados pruebas marginales y secuenciales DistLM de la concentración de metales explicada a partir de siete variables predictoras identificadas usando el modelo *All Specified* (9999 permutaciones). SC: suma de cuadrados.

Pruebas marginales / Marginal tests				
Variable	SC	Pseudo-F	P	Proporción de la variación explicada / Explained proportion of the variation
Materia orgánica / Organic matter	21754.0	15.18	$2.0 \times 10^{-4}$	20.75 %
Arena fina / Fine sand	14740.0	9.48	$1.7 \times 10^{-3}$	14.06 %
Arena muy fina / Very fine sand	14609.0	9.38	$0.09 \times 10^{-2}$	13.93 %
Limo / Mud	28531.0	21.68	$0.01 \times 10^{-2}$	27.21 %
Arena muy gruesa / Very coarse sand	6099.3	3.58	0.04	5.81 %
Arena gruesa / Coarse sand	3251.1	1.85	0.16	3.10 %
Arena media / Medium sand	1768.4	0.99	0.32	1.68 %

**Table 4.** Results of the marginal and sequential DistLM tests regarding the metal concentration explained by seven predictor variables, which were identified by means of the *All Specified* model (9999 permutations). SC: sum of squares.

Pruebas secuenciales / Sequential tests					
Variable	SC	Pseudo-F	P	Proporción de la variación explicada / Explained proportion of the variation	Proporción acumulada / Cumulative proportion
Materia orgánica / Organic matter	438.2	15.1	$2 \times 10^{-4}$	20.75 %	20.75 %
Arena fina / Fine sand	435.9	4.4	0.02	5.71 %	26.45 %
Arena muy fina / Very fine sand	433.9	4.1	0.03	5.07 %	31.52 %
Limo / Mud	433.5	2.6	0.08	3.15 %	34.68 %
Arena muy gruesa / Very coarse sand	434.9	0.9	0.36	1.13 %	35.81 %
Arena gruesa / Coarse sand	437.5	$4.8 \times 10^{-3}$	0.99	< 0.01 %	35.81 %
Arena media / Medium sand	437.5	No evaluado		< 0.01 %	35.81 %

## DISCUSIÓN

Es posible que la contaminación marina con metales sea el resultado de actividades antrópicas continentales, éstas suelen ser la causa principal del incremento de concentraciones de estos elementos en los ecosistemas acuáticos (Tulonen *et al.*, 2006). Ya que pueden ser transportados por los ríos, las corrientes de agua en estuarios y canales, flujos de agua superficiales y subterráneos, así como de los emisarios submarinos de aguas servidas, que además aportan grandes cantidades de materia orgánica (Escobar,

## DISCUSSION

It is possible that marine pollution by metals is the result of continental anthropic activities, which are usually the main cause of increased concentrations of these elements in aquatic ecosystems (Tulonen *et al.*, 2006), as they can be transported by rivers, water currents in estuaries and channels, surface and underground water flows, and submarine sewage outfalls, which also introduce large amounts of organic matter (Escobar, 2002). All these pollution sources may favor the accumulation

2002), todas estas fuentes de contaminación pueden favorecer que se acumulen metales en los sedimentos en altas concentraciones como los encontrados en este estudio.

La alteración de las concentraciones naturales de metales es resultante de procesos naturales como la precipitación, la erosión de los suelos (Baize y Sterckeman, 2001; Yang *et al.*, 2020) o fenómenos de vulcanismo y geotermalismo (Bundschuh *et al.*, 2021). Se ha asociado a la industria, la actividad agrícola y la minería (Londoño-Franco *et al.*, 2016), por lo que es probable que las principales causas de las concentraciones altas de metales en las localidades de Tinajones y Sinú se relacionen con su cercanía a la desembocadura del río Sinú, ya que puede transportar los metales desde los diferentes sectores por los que circula hasta los sedimentos de las estaciones cercanas a su desembocadura; en las localidades de Atlántico y El Rodadero (Magdalena) las concentraciones elevadas de este estudio pueden ser debidas a la cercanía a actividades antrópicas en ciudades como Barranquilla que posee actividad industrial relevante y Santa Marta que posee un emisario submarino.

Las elevadas concentraciones de As, Cd, Cr, Cu y Ni por encima de los valores TEL y PEL en algunas muestras del área de influencia del río Sinú pueden deberse principalmente a actividades como la agricultura extensiva, la minería y la influencia de la represa Urrá. En el caso de la agricultura, se suelen emplear plaguicidas y fertilizantes que pueden alterar las concentraciones naturales de los metales (Gimeno-García *et al.*, 1996; Roozbahani *et al.*, 2015). Grandes extensiones son destinadas para el cultivo de maíz, algodón y arroz, entre otros productos (Cadena-Torres *et al.*, 2021), posibilitando que la agricultura sea una de las fuentes de las concentraciones altas de estos metales en el sector. En cuanto a la influencia de la minería en las concentraciones altas de metales como el Ni, podría estar relacionada con la presencia de la mina de hierro y níquel más grande de América Latina (Cerro Matoso) y de otras explotaciones pequeñas en las cercanías de la cuenca alta del río Sinú (Marrugo-Negrete *et al.*, 2017; Arenas *et al.*, 2022). Por otro lado, la influencia de la represa Urrá como posible fuente de enriquecimiento de metales pesados posiblemente es debida a la inundación de 7 400 ha de suelo, que aceleró el proceso de lavado de metales y de elementos constitutivos del suelo afectado por el vertido aguas abajo de la represa, así como a la descomposición de la vegetación presente antes de la inundación (Feria *et al.*, 2010). En el sector del Magdalena las elevadas concentraciones

of high metal concentrations in the sediments, as was found in this study.

The alteration of the natural metal concentrations, which result from natural processes such as precipitation, soil erosion (Baize and Sterckeman, 2001; Yang *et al.*, 2020), or volcanism and geothermal phenomena (Bundschuh *et al.*, 2021) has been associated with the industry, agricultural activity, and mining (Londoño-Franco *et al.*, 2016). The main causes for the high metal concentrations in Tinajones and Sinú likely have to do with their proximity to the Sinú River mouth, as this river can transport metals from the different sectors where it flows to the sediments of the stations near its mouth. In the localities of Atlántico and El Rodadero (Magdalena), the high concentrations found in this work may be due to the proximity to anthropic activities in cities like Barranquilla, which features significant industrial activity, and Santa Marta, which has a submarine outfall.

The high concentrations of As, Cd, Cr, Cu, and Ni, above the TEL and PEL, in some samples from the Sinú River's area of influence may be mainly due to activities such as extensive agriculture, mining, and the influence of the Urrá dam. In the case of agriculture, pesticides and fertilizers are often used which may alter the natural metal concentrations (Gimeno-García *et al.*, 1996; Roozbahani *et al.*, 2015). Large areas are allocated for the cultivation of corn, cotton, and rice, among other products (Cadena-Torres *et al.*, 2021), allowing agriculture to become one of the sources for the high concentrations of these metals in the sector. The influence of mining on the high concentration of metals such as Ni could be related to the presence of the largest iron and nickel mine in Latin America (Cerro Matoso) and to other small-scale exploitation activities near the upper basin of the Sinú River (Marrugo-Negrete *et al.*, 2017; Arenas *et al.*, 2022). On the other hand, the influence of the Urrá dam as a potential source of heavy metal enrichment is due to the flooding of 7400 ha of land, which accelerated the leaching of metals and the constituents of the soil affected by downstream discharge from the dam, as well as to the decomposition of the vegetation present before the flooding (Feria *et al.*, 2010). In the Magdalena sector, the high concentrations of Ni and Cu during both climatic periods, as well as those of As and Cd during the dry period, are likely due to the treated and non-treated effluents from different industries related to oil activity, hydrocarbon transport, and the disposal of compounds and particles from industrial emissions (Tejeda-Benitez *et al.*, 2016).

de Ni y Cu en ambas épocas climáticas, así como de As y Cd en época seca, pueden deberse a los efluentes tratados y no tratados de diferentes industrias relacionadas con la actividad petrolera, el transporte de hidrocarburos, la deposición de compuestos y partículas provenientes de emisiones industriales (Tejeda-Benitez *et al.*, 2016).

También, se debe tener en cuenta que la extensa actividad agrícola, minera y de represamiento de agua genera un desequilibrio de los contenidos naturales propiciando que la concentración de metales en los suelos que inunda el río tenga un orden decreciente  $[Zn] > [Cu] > [Ni] > [Hg] > [Pb] > [Cd]$ , tanto en la cuenca media como en la baja del río Sinú (Marrugo-Negrete *et al.*, 2017). Los metales más abundantes (Zn, Cu y Ni) provienen de una fuente común, la cual podría ser la litología de las zonas inundables, debido a que las condiciones que se generan en los suelos inundados durante un largo periodo podrían favorecer la formación de ácidos volátiles, un ambiente reductor de sulfatos y una posterior liberación y disponibilidad de los metales (Poot *et al.*, 2007). Sumado a estos procesos, la cercanía a actividades mineras en el cauce del Sinú, pueden ser la causa de que las concentraciones de Ni y Cu hayan superado los valores TEL en todas las localidades (Figura 2). En cuanto a las concentraciones de As, Cd, Hg y Pb (Figura 2), que estuvieron por debajo de los valores de referencia durante la época lluviosa, pueden reflejar un bajo aporte antrópico, haciendo que estos elementos sigan sus procesos naturales dentro de los ecosistemas acuáticos, en donde se depositan rápidamente en el material sólido, debido a su baja solubilidad (Förstner y Wittmann, 1981), y se acumulan en los sedimentos con concentraciones superiores a las de las aguas circundantes (Tessier y Campbell, 1988) pero con baja probabilidad de generar efectos nocivos.

La distribución de los metales en los sedimentos del fondo no solo se ve afectada por la influencia antropogénica, sino también por la composición mineral, la composición del material en suspensión, por procesos *in situ* como la deposición de los sedimentos, la absorción, la actividad microbiana, las interacciones con ligandos orgánicos e inorgánicos disueltos, entre otras (Jain *et al.*, 2005; Sander *et al.*, 2015). Todos esos procesos determinan la disponibilidad de los metales y aunque no se hayan encontrado concentraciones que indiquen contaminación en los sedimentos por As, Cd y Hg durante la época lluviosa, y de Pb en ambas épocas climáticas (Figura 2), no se puede garantizar que el ambiente no se encuentre contaminado, posiblemente, porque

It must also be considered that the extensive agricultural, mining, and water impoundment activity generates an imbalance in natural contents, causing the metal concentration of the soils flooded by the river to exhibit a decreasing order, *i.e.*,  $[Zn] > [Cu] > [Ni] > [Hg] > [Pb] > [Cd]$ , in both the middle and lower basin of the Sinú River (Marrugo-Negrete *et al.*, 2017). The most abundant metals (Zn, Cu, and Ni) stem from a common source, which could be lithology of the floodplain areas, given that the conditions generated in soils flooded for long periods of time may favor the formation of volatile acids, a sulfate-reducing environment, and the subsequent release and availability of the metals (Poot *et al.*, 2007). In addition to these processes, the proximity to mining activities in the course of the Sinú may have caused the concentrations of Ni and Cu to exceed the TEL in all localities (Figure 2). The concentrations of As, Cd, Hg, and Pb (Figure 2), which were below the reference values during the rainy period, may evince a low anthropic contribution, allowing these elements to continue their natural processes in aquatic environments, where they are rapidly deposited in solid material, given their low solubility (Förstner and Wittmann, 1981), and accumulate in the sediments with higher concentrations than those of the surrounding waters (Tessier and Campbell, 1988), albeit with a low probability of generating harmful effects.

The metal distribution in the bottom sediments is not only affected by anthropogenic influence, but also by the mineral composition, the suspended material composition, and by *in situ* processes such as sediment deposition, absorption, microbial activity, and interactions with dissolved organic and inorganic ligands, among others (Jain *et al.*, 2005; Sander *et al.*, 2015). All these processes dictate the availability of metals, and, even though no concentrations were found which indicate sediment pollution by As, Cd, and Hg during the rainy period (and by Pb in both climatic periods) (Figure 2), it cannot be guaranteed that the environment is not polluted because these metals might be accumulating in other components of the ecosystem.

estos metales se estén acumulando en otros componentes del ecosistema.

El Magdalena presenta vertimientos de desechos directos e indirectos a través de sus afluentes durante su recorrido por 11 departamentos que generan el deterioro de su calidad hídrica (Ortiz-Romero *et al.*, 2015) y tiene el mayor aporte de sedimentos de los grandes ríos en el Caribe (Restrepo y Kjerfve, 2000); sin embargo, solo existe una contaminación aparente por Cu y Ni. No obstante, es posible que los otros metales tengan procesos de incorporación y acumulación en los organismos en diferentes puntos del río (Noreña-Ramírez *et al.*, 2012) o en áreas de influencia como la Ciénaga Grande de Santa Marta (Campos, 1990) y dicha incorporación de metales pueden ser el motivo de las bajas concentraciones en sedimento.

Se ha descrito un enriquecimiento de metales como Cd, Mn, Ni, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn en el río Sinú, debido a procesos erosivos en las riberas del río, sus afluentes y en zonas de planicies inundables (Feria *et al.*, 2010). No obstante, en este estudio solo se evidenció que el enriquecimiento de metales en los sedimentos corresponde a Cu, Ni y en menor medida a Cr, resaltando que Ni y Cr presentaron concentraciones significativamente más bajas en las estaciones más alejadas de la desembocadura del río en las localidades CAI e ISF (Figura 1), haciendo relevante hacer un monitoreo más frecuente para describir mejor la contaminación de esa región.

Los resultados obtenidos por medio del análisis DistLM muestran que la mayor variabilidad explicada se da por la materia orgánica y el tamaño de las partículas más pequeñas. Se ha mencionado que el método de normalización, el cual consta de la relación entre un elemento y la cantidad de material de grano fino en cada muestra, puede llevar a interpretaciones erróneas cuando la última fracción separada de los sedimentos es menor a 63  $\mu\text{m}$ . En ese tamaño se encuentra una mezcla de limo y arcillas, siendo estas últimas las que representan la fracción con la mayor capacidad de adsorción y al no estar representadas correctamente puede conducir a errores de interpretación (Szava-Kovats, 2008). Teniendo esto en cuenta, es posible que al relacionar el contenido de arcillas con las concentraciones de los distintos metales la proporción de la variabilidad explicada sea mayor.

En el proceso de acumulación de metales en un ambiente intervienen la cantidad de partículas de determinado tamaño, la movilización de metales al agua intersticial, la especiación

The Magdalena exhibits direct and indirect waste discharges through its tributaries along its course through 11 departments, which deteriorates its water quality (Ortiz-Romero *et al.*, 2015). This river also features the greatest sediment contribution of the great rivers in the Caribbean (Restrepo and Kjerfve, 2000). However, only an apparent pollution by Cu and Ni is observed. It is likely that the other metals exhibit incorporation and accumulation processes in organisms at different points in the river (Noreña-Ramírez *et al.*, 2012) or in influence areas such as the Ciénaga Grande de Santa Marta (Campos, 1990). This metal incorporation may be the reason for the low sediment concentrations.

An enrichment of metals such as Cd, Mn, Ni, Cr, Cu, Hg, Pb, and Zn in the Sinú River has been described, which is due to erosive processes on the riverbanks, its tributaries, and in floodplain areas (Feria *et al.*, 2010). Nevertheless, this study only evidenced that metal enrichment in sediments corresponds to Cu, Ni, and, to a lesser extent, Cr, highlighting that Ni and Cr exhibited significantly lower concentrations in the furthest stations from the river mouth, in the CAI and ISF localities (Figure 1), which underscores the relevance of more frequent monitoring to better describe the pollution in said region.

The results obtained via DistLM analysis show that the highest explained variability corresponds to organic matter and the size of the smallest particles. It has been mentioned that the normalization method, which consists of the relationship between an element and the amount of fine-grain material in each sample, may lead to erroneous interpretations when the last fraction separated from the sediments is smaller than 63  $\mu\text{m}$ . At this size, a mixture of muds and clays can be found, with the latter representing the fraction with the highest adsorption capacity; if they are not correctly represented, interpretation errors may occur (Szava-Kovats, 2008). Considering the above, it is possible that, when relating the clay content to the concentration of different metals, the proportion of the explained variability increases.

During metal accumulation in an environment, the number of particles of a given size, the mobilization of metals to the interstitial water, chemical speciation, and the influence of bioturbation and salinity intervene, among other factors (Bryan *et al.*, 1992; Krumgalz *et al.*, 1992). In addition, sediments are not only final pollutant deposits; they can also serve as entry sources into benthic organisms and benthic trophic networks in general (Griscom and Fisher, 2004). The above favors the fact that the

química, la influencia de la bioturbación y la salinidad, entre otras (Bryan *et al.*, 1992; Krungalz *et al.*, 1992); sumado a que los sedimentos no solo son depósitos finales de contaminantes, sino que además pueden servir como fuentes de entrada en los organismos bentónicos y las redes tróficas bentónicas en general (Griscom y Fisher, 2004). Lo anterior favorece que la variabilidad en las concentraciones de metales que no es explicada por el tamaño del grano o la cantidad de materia orgánica radique en la influencia e interacciones de estos factores ambientales que no fueron considerados en el presente estudio.

En cuanto a la relación de variables que se representan a través de la prueba secuencial del DistLM entre los tamaños finos, la materia orgánica y las concentraciones de metales, se evidencia que el tamaño es una propiedad fundamental de las partículas de sedimento que afecta a su arrastre, transporte y deposición (Pye y Blott, 2004), con la característica de presentar un aumento en el contenido de metales a medida que se incrementa la cantidad de partículas finas (Harbison, 1986; Rubio *et al.*, 2000; Tansel y Rafiuddin, 2016). Demostrando una asociación preferencial de los metales por los sedimentos más finos, debido a que éstos tienen áreas relativas de superficie más grandes en las que los metales pueden unirse o ser adsorbidos (Libes, 2011).

La materia orgánica por su parte puede influir en las concentraciones de metales como As que suele ser retenido los contenidos de materia orgánica impidiendo que este llegue a acumularse en los estratos inferiores del suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Se pueden explicar las concentraciones menores de este metal tanto en época lluviosa, como en las localidades CGSM, CAI y CIS, debido a un aumento en la concentración de materia orgánica proveniente de un mayor aporte de los ríos y escorrentía, así como la degradación de la biomasa de la hojarasca del manglar que crece en estas zonas (Orihuela *et al.*, 2004). No obstante, no hay una diferencia evidente entre la cantidad de materia orgánica entre estas y otras localidades de los mismos sectores lo que probablemente se deba a que ella puede ser metabolizada por diversos organismos o exportarse en forma disuelta o en forma de partículas suspendidas (López-Portillo y Ezcurra, 2002). Las diferencias en las concentraciones de metales en localidades que tienen un contenido de partículas finas similar pueden ser debidas a procesos que alteran el tamaño de las partículas, las distribuciones de velocidad de sedimentación, los procesos de erosión, el contenido de agua, la mineralogía, la capacidad

variabilidad en la metal concentraciones que no es explicado por el tamaño de grano o el contenido de materia orgánica, lo que indica que la influencia y las interacciones de estos factores ambientales, que no fueron considerados en este estudio.

Así como para la relación de variables representadas a través de la prueba secuencial del DistLM entre los tamaños finos, la materia orgánica y las concentraciones de metales, se evidencia que el tamaño es una propiedad fundamental de las partículas de sedimento que afecta su movimiento, transporte y deposición (Pye y Blott, 2004), mostrando un aumento en el contenido de metales a medida que se incrementa la cantidad de partículas finas (Harbison, 1986; Rubio *et al.*, 2000; Tansel y Rafiuddin, 2016). Esto demuestra una asociación preferencial de los metales con sedimentos más finos, ya que éstos tienen áreas relativas de superficie más grandes, en las que los metales pueden unirse o ser adsorbidos (Libes, 2011).

Por otro lado, la materia orgánica puede influir en la concentración de metales como As, que suele ser retenido en los contenidos de materia orgánica, impidiendo que este llegue a acumularse en los estratos inferiores del suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Las bajas concentraciones de este metal tanto en el periodo lluvioso como en las localidades CGSM, CAI, y CIS pueden ser explicadas por un aumento en la concentración de materia orgánica proveniente de un mayor aporte de los ríos y escorrentía, así como por la degradación de la biomasa de la hojarasca del manglar que crece en estas zonas (Orihuela *et al.*, 2004). No obstante, no hay una diferencia evidente en la cantidad de materia orgánica entre estas y otras localidades de los mismos sectores, lo que probablemente se deba a que ella puede ser metabolizada por diversos organismos o exportarse en forma disuelta o en forma de partículas suspendidas (López-Portillo y Ezcurra, 2002). Las diferencias en la concentración de metales en localidades con un contenido de partículas finas similar pueden ser debidas a procesos que alteran el tamaño de las partículas, las distribuciones de velocidad de sedimentación, los procesos de erosión, el contenido de agua, la mineralogía, la capacidad de intercambio catiónico, las perturbaciones de flujo, la tasa de deposición, la bioturbación, o el contenido de materia orgánica (McCave, 1984; Matagi *et al.*, 1998).

de intercambio catiónico, la distribución en el flujo, la tasa de deposición, la bioturbación o el contenido de materia orgánica (McCave, 1984; Matagi *et al.*, 1998).

## CONCLUSIONES

Los sedimentos de las áreas de influencia de los ríos Sinú y Magdalena presentan altas concentraciones de Cu, Cr y Ni por encima de los valores de referencia propuestos por la NOAA, posiblemente como resultado de diversas actividades antrópicas. La influencia antrópica aparentemente tiene mayor impacto en el Sinú, por lo que deberían identificarse las medidas puntuales apropiadas para regular los aportes de dichos metales, especialmente para Ni cuyas elevadas concentraciones tienen alta probabilidad de generar efectos nocivos en el ambiente. Las bajas concentraciones de As, Cd, Hg y Pb determinadas en los sedimentos no garantizan la ausencia de estos contaminantes en las desembocaduras de los ríos, ya que pueden presentarse en otras formas químicas con mayor biodisponibilidad y estar siendo incorporadas por organismos de las redes tróficas de estos lugares, los cuales a su vez dependen de la disponibilidad de materia orgánica y predominancia de partículas finas en los sedimentos asociada a la época climática.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó en el marco del proyecto “Niveles de contaminación por metales pesados (Hg, Cd, Ni, Zn, Pb, Se, Al, As y Cu), PCB (bifenilos policlorados) y HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) en ambientes marinos y costeros del Caribe colombiano (código Minciencias 71641)” que hace parte del programa “Redes tróficas marinas del Caribe colombiano en la era del plástico y los contaminantes tóxicos (código Minciencias 71475)” financiado por Minciencias y la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano y ejecutado en alianza con la Universidad Nacional de Colombia sede Caribe. Agradecemos a los miembros del equipo de trabajo Diana Bustos, Paulo Tigreros, Luis Garzón, Gysseth Herrera, Jesús Ochoa, Camila Castellanos, Diana Rubio, Ana María Hernández y Gamaliel Mejía por su apoyo en la realización de los muestreos y el procesamiento en laboratorio. Expresamos nuestra inmensa gratitud al numeroso grupo de estudiantes de Biología Marina cuyo invaluable apoyo fue fundamental para cumplir con las actividades de campo y laboratorio.

## CONCLUSIONS

The sediments in the influence areas of the Sinú and Magdalena Rivers exhibit high concentrations of Cu, Cr, and Ni, above the reference values proposed by the NOAA, likely as a result of diverse anthropic activities. The anthropic influence seems to have a greater impact on the Sinú, which is why concrete measures should be identified to regulate the contribution of said metals, especially in the case of Ni, whose high concentrations are highly capable of generating harmful effects to the environment. The low concentrations of As, Cd, Hg, and Pb found in the sediments do not guarantee their absence in the river mouths, as they can appear in other chemical forms with higher bio-availability, and they may be incorporated by organisms in these places' trophic networks, which in turn depend on the availability of organic matter and the predominance of fine particles in the sediments that is typically associated with the climatic period.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out within the framework of the project titled *Pollution levels related to heavy metals (Hg, Cd, Ni, Zn, Pb, Se, Al, As, and Cu), PCB (polychlorinated biphenyls), and HAP's (polycyclic aromatic hydrocarbons) in marine and coastal environments of the Colombian Caribbean* (Minciencias code: 71641), which belongs to the program *Marine trophic networks of the Colombian Caribbean during the era of plastic and toxic pollutants* (Minciencias code: 71475), funded by Minciencias and Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano and executed in alliance with Universidad Nacional de Colombia, Caribe campus. We would like to thank the work team members Diana Bustos, Paulo Tigreros, Luis Garzón, Gysseth Herrera, Jesús Ochoa, Camila Castellanos, Diana Rubio, Ana María Hernández, and Gamaliel Mejía for their support during sampling and laboratory processing. We express enormous gratitude to the numerous group of Marine Biology students, whose invaluable support was fundamental in completing field and laboratory activities.



## BIBLIOGRAFÍA / LITERATURE CITED

- Acosta, V., C. Lodeiros, W. Senior y G. Martínez. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia*, 27: 686-690.
- Ahmed, M.A., S.M. Ali, S.I. El-Dek and A. Galal. 2013. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. *Mater. Sci. Eng. B. Solid. State. Mater. Adv. Technol.*, 178: 744-751.
- Anbuselvan, N., D. N. Senthil and M. Sridharan. 2018. Heavy metal assessment in surface sediments off Coromandel coast of India: Implication on marine pollution. *Mar. Pollut. Bull.*, 131: 712-726.
- Anderson, M.J., R.N. Gorley and K.R. Clarke. 2008. *Permanova+ for Primer: guide to software and statistical methods*. First edit. Plymouth: PRIMER-E Ltd.
- Andrade, C.A. 1993. Análisis de la velocidad del viento en el mar Caribe. *Bol. Cient. CIOH*, 13: 33-43.
- Andrade-Amaya, C e Y. F. Thomas. 1988. Sedimentos en suspensión e hidrodinámica al sureste del delta del río Magdalena. *mar Caribe (Colombia)*. *Bol. Cient. CIOH*, 8: 27-34.
- Ansari, T.M., I.L. Marr and N. Tariq. 2004. Heavy metals in marine pollution perspective—A mini review. *J. Appl. Sci.*, 4: 1-20.
- Arenas, A.A., D. Di Luccio, S. Maggi, M. Palmisano, L.A. Salamanca Arévalo, R.A. Sanguino M. and A. Lay-Ekuakille. 2022. Geochemical characterization of heavy metals in the sediments of the Sinú river (Colombia): 43-38. 9th EnvIMEKO Symposium of Environmental Instrumentation and Measurements, Le Mans, France.
- Baird, R., A.D. Eaton and E.W. Rice. 2017. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Am. Public Health As., Washington D.C. 541 p.
- Baize, D. and T. Sterckeman. 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci. Total. Environ.*, 264: 127-139.
- 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. Colombia. *Bol. Invest. Mar. Cost.*, 25: 19-48.
- Bernal, G., G. Poveda, P. Roldán y C. Andrade. 2006. Patrones de variabilidad de las temperaturas superficiales del mar en la costa Caribe colombiana. *Cienc. Tierra*, 30: 195-208.
- Botsou, F., A.P. Karageorgis, E. Dassenakis and M. Scoullou. 2011. Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece). *Mar. Pollut. Bull.*, 62: 547-563.
- Bryan, G.W., W.J. Langston and J. Langston. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.*, 76: 89-131.
- Buchman, M. 2008. *Screening Quick Reference Tables (SQURTs)*. NOAA OR&R report 08-1 Seattle, USA. Off. Resp. Rest. Div., Nat. Ocean. Atmos. Admin.
- Bundschuh, J., J. Schneider, M.A. Alam, N.K. Niazi, I. Herath, F. Parvez, B. Tomaszewska, L.R.G. Guilherme, J.P. Maity, D.L. López, A.F. Cirelli, A. Pérez-Carrera, N. Morales-Simfors, M.T. Alarcón-Herrera, P. Baisch, D. Mohan and A. Mukherjee. 2021. Seven potential sources of arsenic pollution in Latin America and their environmental and health impacts. *Sci. Total Environ.*, 780: 1-29.
- Cadena-Torres, J., R.S. Novoa Yáñez, L.M. Grandett Martínez, J.L. Contreras Santos y A. Agámez Saibis. 2021. Caracterización físico-química de los suelos dedicados al cultivo de maíz en el Valle del Sinú. Colombia. *Tem. Agr.*, 26: 68-79. <https://doi.org/10.21897/rta.v26i1.2584>
- Campbell, N. and L. Guy. 1995. Surficial bottom sediments of Lake Taupo. New Zealand: Texture, composition, provenance, and sedimentation rates. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, 38: 61-79.
- Campos, N.H., 1990. La contaminación por metales pesados en la Ciénaga Grande de Santa Marta. *Caribe colombiano*. *Caldasia*; 16: 231-243.
- Cantle, J.E. 1982. *Atomic absorption spectrometry*. Elsevier. Amsterdam. 337 p.
- Castañé, P.M., M.L. Topalián, R.R. Cordero y A. Salibián. 2003. Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Rev. Toxic.*, 20: 13-18.
- Clarke, K.R. and R.N. Gorley. 2015. *PRIMER v7: User manual/tutorial*. 1st ed. Plymouth. United Kingdom: PRIMER-E Ltd.
- Cosma, B., R. Frache, F. Baffi and A. Dadone. 1982. Trace metals in sediments from the Ligurian coast, Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, 13: 127-132.
- de Souza-Machado, A.A., K. Spencer, W. Kloas, M. Toffolon and C. Zarfl. 2016. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.*, 541: 268-281.
- Escobar, J. 2002. La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. CEPAL. *Div. Rec. Nat. Infraestr. Nac. Un.*, Santiago de Chile. 68 p.
- Espinosa, L.F., J.P. Parra y C. Villamil. 2011. Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial asociado a los manglares de la ciénaga grande de Santa Marta. Colombia. *Bol. Invest. Mar. Cost.*, 40: 7-23.
- Estela, F. y M. López-Victoria. 2005. Aves de la parte baja del río Sinú Caribe colombiano; inventario y ampliaciones de distribución. *Bol. Invest. Mar. Cost.*, 34: 7-42.
- Feria, J.J., J. Marrugo and H. González. 2010. Heavy metals in Sinú river. department of Córdoba. Colombia. South America. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 55: 35-44.
- Fernández-Martínez, R., I. Rucandio, I. Gómez-Pinilla, F. Borlaf, F. García and M.T. Larrea. 2015. Evaluation of different digestion systems for determination of trace mercury in seaweeds by cold vapour atomic fluorescence spectrometry. *J. Food Compos. Anal.*, 38: 7-12.
- Förstner, U. and G.T.W. Wittmann. 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin. 486 p.
- Gall, J.E., R.S. Boyd and N. Rajakaruna. 2015. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environ. Monit. Assess.*, 187: 1-21.
- Gheorghe, S., C. Stoica, G.G. Vasile, M. Nita-Lazar, E. Stanescu and I. E. Lucaciu. 2017. Metals toxic effects in aquatic ecosystems: Modulators of water quality. *InTech*, 59-89.
- Gimeno-García, E., V. Andreu and R. Boluda. 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environ. Poll.*, 92: 19-25.
- González, V., S. Valle, M. Nirchio, J. Olivero, L. Tejeda, J. Valdelamar, F. Pesantes and K. González. 2018. Evaluation of the risk of contamination by heavy metals (Hg and Pb) in marine sediments of estero Huaylá, Puerto Bolívar, Ecuador. *Rev. Inst. Investig. Fac. Minas Metal. Cienc. Geogr.*, 21(41): 75-82.
- Griscom, S.B. and N.S. Fisher. 2004. Bioavailability of sediment-bound metals to marine bivalve molluscs: An overview. *Est. Res. Fed.*, 27: 826-838.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14: 975-1001.

- Harbison, P. 1986. Mangrove muds—A sink and a source for trace metals. *Mar. Pollut. Bull.*, 17: 246-250.
- Ismail, A. 2006. The use of intertidal molluscs in the monitoring of heavy metals and organotin compounds in the west coast of Peninsular Malaysia. *Coast. Mar. Sci.*, 30: 401-406.
- Jain, C.K., D.C. Singhal and M.K. Sharma. 2005. Metal pollution assessment of sediment and water in the River Hindon. *India. Environ. Monit. Assess.*, 105: 193–207.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press. 315 p.
- Krumgalz, B.S., G. Fainshtein and A. Cohen. 1992. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments. *Sci. Total Environ.*, 116: 15–30.
- Libes, S. 2011. Introduction to marine biogeochemistry. Second. ed. Introduction to Marine Biogeochemistry. Academic Press. San Diego. 928 p.
- Liu, D., J. Wang, H. Yu, H. Gao and W. Xu. 2021. Evaluating ecological risks and tracking potential factors influencing heavy metals in sediments in an urban river. *Environ. Sci. Eur.*, 33: 42-54.
- Londoño-Franco, L.F., P.T. Londoño Muñoz and F.G. Muñoz Garcia. 2016. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotechnol. Sector Agropec. Agroind.*, 14: 145–153.
- Lozano-Duque, Y., Medellín-Mora, J. y Navas, G. R. (2010). Contexto climatológico y oceanográfico del mar Caribe colombiano. 54-84. En: G. R. Navas, C. Segura-Quintero, M. Garrido-Linares, M. Benavides-Serrato y D. A. Alonso-Carvajal (Eds.). Biodiversidad del margen continental del Caribe colombiano. Invemar. Santa Marta. 458 p.
- Marrugo-Negrete, J., J. Pinedo-Hernández and S. Díez. 2017. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin. Colombia. *Environ. Res.*, 154: 380–388.
- Mancera-Pineda, J.E., G. Pinto y S. Vilardy. 2013. Patrones de distribución estacional de masas de agua en la bahía de Santa Marta. Caribe colombiano: Importancia relativa del upwelling y outwelling. *Bol. Invest. Mar. y Costeras*. 42: 329–360.
- Matagi, S.V., D. Swai and A. Mugabe. 1998. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr. J. Trop. Hydrobiol.*, 8: 23–35.
- McCave, I.N. 1984. Erosion, transport and deposition of fine-grained marine sediments. *Geol. Soc.*, 15: 35–69.
- Meyerson, A.L., G.W. Luther, J. Krajewski and R.I. Hires. 1981. Heavy metal distribution in Newark Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 12: 244–250.
- Minoia, C. and S. Caroli. 1992. Applications of zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry in the chemical laboratory and in toxicology. Pergamon press. Oxford. 702 p.
- Morillo, J., J. Usero and I. Gracia. 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*. 55: 431-442.
- Noreña-Ramirez, D., E. Murillo-Perea, J.A. Guio-Duque and J. Méndez-Arteaga. 2012. Metales pesados (Cd, Pb y Ni) en especies de peces de importancia comercial del río Magdalena. tramo Tolima. Colombia. *Rev. Tumbaga*. 2: 61–77.
- Okoro, H.K., O.S. Fatoki, F.A. Adekola, B.J. Ximba, R.G. Snyman and B.W. Mdokwana. 2013. The effect of particle sizes on metal accumulation in the marine sediments of Cape Town harbour. *J. NC Acad. Sci.*, 129 (3): 115–125.
- Orihuela, D.E., C. Tovilla Hernández, H. Franciscus, M. Vester and T.A. Legorreta. 2004. Flujo de materia en un manglar de la costa de Chiapas. México. *Madera y Bosques*. 10 (2): 45–61.
- Ortiz-Romero, L.T., J. Delgado-Tascón, A. Pardo-Rodríguez, D. Murillo-Perea and J. Guio Duque. 2015. Determinación de metales pesados e índices de calidad en aguas y sedimentos del río Magdalena -Tramo Tolima. Colombia. *Rev. Tumbaga*. 2: 43-60.
- Pabón, S., R. Benítez, R. Sarria and J. Gallo. 2020. Contaminación del agua por metales pesados. métodos de análisis y tecnologías de remoción. *Entre Cienc. Ing.*, 14: 9-18.
- Pérez-López, M., M.C. Nóvoa, J. Alonso, M.A. García Fernández and M.J. Melgar. 2003. Niveles de plomo y cadmio en agua marina y lapas (*Patella vulgata* L.) de la Ría de Vigo. *Rev. Toxicol.*, 20: 19–22.
- Poot, A., F. Gillissen and A.A. Koelmans. 2007. Effects of flow regime and flooding on heavy metal availability in sediment and soil of a dynamic river system. *Environ. Poll.*, 148: 779-787.
- Pujos, M., J. Pagliardini, R. Steer, G. Vermette y O. Weber. 1986. Influencia de la contracorriente norte colombiana para la circulación de las aguas en la plataforma continental: su acción sobre la dispersión de los efluentes en suspensión del río Magdalena. *Bol. Cient. CIOH*. 3–16.
- Pye, K. and S.J. Blott. 2004. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic. Sci. Int.*, 144: 19–27.
- Restrepo, J.D. and B. Kjerfve. 2000. Magdalena river: interannual variability (1975-1995) and revised water discharge and sediment load estimates. *J. Hydrol*, 235: 137–149.
- Rizzo, A., R. Daga, M. Arcagni, S.P. Catán, D. Bubach, R. Sánchez, S.R. Guevara and M.A. Arribere. 2010. Concentraciones de metales pesados en distintos compartimentos de lagos andinos de Patagonia Norte. *Ecol. Austr.*, 20: 155–171.
- Roobahani, M.M., S. Sobhanardakani, H. Karimi and R. Sorooshnia. 2015. Natural and Anthropogenic Source of Heavy Metals Pollution in the Soil Samples of an Industrial Complex; a Case Study. *Iran. J. Toxicol.*, 9 (29): 1336–1341.
- Rubio, B., M.A. Nombela and F. Vilas. 2000. La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España). *J. Iber. Geol.*, 26: 121–149.
- Salzwedel, H. y Müller, K. 1983. A summary of meteorological and hydrological data from the bay of Santa Marta. *Colombian Caribbean. An. Inst. Invest. Mar. Punta Betín*, 13: 67–83.
- Sander, S.G., K.N. Buck and M. Wells. 2015. The effect of natural organic ligands on trace metal speciation in San Francisco Bay: Implications for water quality criteria. *Mar. Chem.*, 173: 269–281.
- Szava-Kovats, R.C. 2008. Grain-size normalization as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the < 63 µm fraction fine enough? *Mar. Pollut. Bull.* 56: 629–632.
- Tansel, B. and S. Rafiuddin. 2016. Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential. *Int. J. Sediment Res.*, 31: 324–329.
- Tessier, A. and P.G.C. Campbell. 1988. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.*, 60: 1475–1476.
- Tejeda-Benítez, L., R. Flegal, K. Odigie and J. Olivero-Verbel. 2016. Pollution by metals and toxicity assessment using *Caenorhabditis elegans* in sediments from the Magdalena River. Colombia. *Environ. Pollut.*, 212: 238-250
- Tulonen, T., M. Pihlström, L. Arvola and M. Rask. 2006. Concentrations of heavy metals in food web components of small boreal lakes. *Boreal. Environ. Res.*, 11 (11): 185-194.

Welz. B. and M. Sperling. 1999. Atomic Absorption Spectrometry. Wiley-VCH. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(08\)70146-X](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(08)70146-X)



Este es un manuscrito de acceso abierto bajo la licencia CC Reconocimiento-No Comercial-Compartir Igual / This is an open Access article under the CC BY-NC-SA

Wright. P. and C.F. Mason. 1999. Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries the Orwell and the Stour. in eastern England. *Sci. Total Environ.*, 226: 139–156

Yang. Y., X. Yang. M. He and G. Christakos. 2020. Beyond mere pollution source identification: Determination of land covers emitting soil heavy metals by combining PCA/APCS, GeoDetector and GIS analysis. *Catena (Amst)* 185. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104297>

Yao. Q., X. Wang. H. Jian. H. Chen and Z. Yu. 2015. Characterization of the particle size fraction associated with heavy metals in suspended sediments of the yellow river. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 12: 6725–6744.

Zhang, Y., X. Lu, N. Wang, M. Xin, S. Geng, J. Jia and Q. Meng. 2016 Heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and their potential human health risk in Bohai Bay. China. *Environ. Sci. Poll. Res.* 23: 17801–17810.

## ANEXOS / ANNEXES

**Anexo 1.** Concentraciones promedio y desviaciones estándar de cada metal ( $\bar{x} \pm DE$ ) en las localidades (ROD, TAS, SAL, CGSM y ATL) del sector Magdalena y las localidades (CAI, CIS, ZEN, TIN y ISF) del sector Sinú.

**Annex 1.** Average concentrations and standard deviation for each metal ( $\bar{x} \pm DE$ ) in the localities (ROD, TAS, SAL, CGSM, and ATL) of the Magdalena sector and those (CAI, CIS, ZEN, TIN, and ISF) of the Sinú sector.

Época / Period	Sector / Sector	Localidad / Locality	n	As (µg)	Cd (µg)	Cr (µg)	Cu (µg)	Hg (µg)	Ni (µg)	Pb (µg)
Lluviosa / Rainy	Magdalena	ROD	3	0.61 ± 0.23	0.07 ± 0.02	36.97 ± 9.56	22.59 ± 7.58	0.04 ± 0.01	23.35 ± 7.75	0.43 ± 0.08
		TAS	3	0.76 ± 0.59	0.06 ± 0.02	12.58 ± 11.33	6.09 ± 1.65	0.02 ± 0.89 × 10 <sup>-2</sup>	15.32 ± 5.55	0.36 ± 0.13
		SAL	3	1.11 ± 0.33	0.08 ± 0.03	19.90 ± 2.69	10.42 ± 4.62	0.02 ± 0.01	23.25 ± 0.97	0.34 ± 0.05
		CGSM	3	0.28 ± 0.11	0.11 ± 0.03	17.98 ± 15.66	23.43 ± 5.03	0.05 ± 0.01	20.31 ± 7.14	0.25 ± 0.05
		ATL	3	1.03 ± 0.11	0.10 ± 0.05	27.37 ± 23.73	22.14 ± 15.22	0.06 ± 0.04	30.64 ± 9.61	0.41 ± 0.08
	Sinú	CAI	3	0.69 ± 0.08	0.09 ± 0.06	19.81 ± 7.48	34.44 ± 13.27	0.07 ± 0.04	18.06 ± 9.37	0.35 ± 0.17
		CIS	3	0.48 ± 0.13	0.07 ± 0.02	58.96 ± 8.43	53.86 ± 14.15	0.10 ± 0.02	56.75 ± 12.09	0.49 ± 0.09
		ZEN	3	1.26 ± 0.48	0.12 ± 0.01	114.72 ± 5.59	58.96 ± 3.44	0.10 ± 0.24 × 10 <sup>-2</sup>	55.48 ± 18.60	0.34 ± 0.13
		TIN	3	1.02 ± 0.21	0.19 ± 0.11	72.59 ± 26.23	51.18 ± 47.24	0.11 ± 0.05	58.18 ± 18.35	0.46 ± 0.06
		ISF	3	1.70 ± 0.08	0.07 ± 0.02	51.55 ± 13.48	33.22 ± 7.82	0.07 ± 0.01	42.40 ± 6.62	0.43 ± 0.11
Seca / Dry	Magdalena	ROD	3	4.18 ± 3.01	0.11 ± 0.05	41.56 ± 13.48	17.92 ± 9.82	0.02 ± 0.01	13.32 ± 7.55	4.87 ± 2.28
		TAS	3	9.43 ± 5.04	0.28 ± 0.31	24.57 ± 6.20	2.27 ± 1.36	0.01 ± 0.92 × 10 <sup>-2</sup>	11.29 ± 2.60	3.30 ± 1.01
		SAL	3	9.57 ± 5.86	0.32 ± 0.21	19.34 ± 10.17	4.25 ± 3.34	0.01 ± 0.32 × 10 <sup>-2</sup>	12.27 ± 3.49	3.50 ± 0.73
		CGSM	3	0.31 ± 0.01	0.34 ± 0.46	32.76 ± 15.14	12.74 ± 9.79	0.04 ± 0.03	7.77 ± 8.48	3.26 ± 3.25
		ATL	3	5.89 ± 4.33	0.34 ± 0.16	22.92 ± 9.55	17.40 ± 15.15	0.02 ± 0.01	21.96 ± 9.05	6.67 ± 3.22
	Sinú	CAI	3	1.04 ± 0.65	0.42 ± 0.26	26.85 ± 22.56	24.19 ± 20.72	0.04 ± 0.03	8.96 ± 10.91	2.59 ± 2.47
		CIS	3	0.95 ± 1.04	0.54 ± 0.34	61.34 ± 10.27	50.47 ± 11.68	0.09 ± 0.02	25.09 ± 20.32	4.10 ± 0.89
		ZEN	3	4.67 ± 1.06	0.67 ± 0.25	86.16 ± 9.02	61.49 ± 3.87	0.08 ± 0.91 × 10 <sup>-2</sup>	55.13 ± 2.01	7.58 ± 0.95
		TIN	3	13.97 ± 20.95	0.78 ± 0.26	73.35 ± 14.61	63.90 ± 25.75	0.09 ± 0.03	39.34 ± 17.88	6.07 ± 1.75
		ISF	3	0.37 ± 0.04	0.47 ± 0.38	54.49 ± 3.60	27.85 ± 4.51	0.05 ± 0.99 × 10 <sup>-2</sup>	23.64 ± 19.043	5.28 ± 0.24

**Anexo 2.** Análisis Permanova para evaluar diferencias significativas entre las localidades (LO durante ambas épocas (Ép) del año, en los dos sectores (SE). GL: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: cuadrado medio. P(MC) valor p con la corrección de Monte Carlo (< 0.05) indica diferencias significativa.

**Annex 2.** Permanova analysis to evaluate significant differences between the localities (LO) during both periods (PE) of the year in the two sectors (SE). GL: degrees of freedom, SC: sum of squares, CM: mean square. P(MC) p-value with Monte Carlo correction (< 0.05) indicates significant differences.

Metal	Factor	GL	SC	CM	Pseudo-F	Permutaciones Únicas / Unique permutations	P(MC)
As	SE	1	7.41	7.41	0.28	9854	0.59
	Ép	1	257.81	257.81	7.50	9854	4.4 × 10 <sup>-3</sup>
	LO (SE)	8	302.18	37.77	1.42	9916	0.22
	SE × Ép	1	14.27	14.27	0.54	9862	0.47
	LO (SE) × Ép	8	275	34.38	1.30	9942	0.27
	Res	40	1060.6	26.51			
	Total	59	1917.2				
Cd	SE	1	0.391	0.39	8.87	9844	1 × 10 <sup>-4</sup>
	Ép	1	1.63	1.63	37.02	9842	5 × 10 <sup>-3</sup>
	LO (SE)	8	0.30	0.04	0.84	9941	0.57
	SE × Ép	1	0.29	0.29	20.37	9832	0.01
	LO (SE) × Ép	8	0.11	0.01	0.32	9934	0.95
	Res	40	1.76	0.04			
	Total	59	4.48				
Cr	SE	1	19439	19439	111.91	9826	1 × 10 <sup>-4</sup>
	Ép	1	1.52	1.52	0.01	9834	0.92
	LO (SE)	8	20174	2521.8	14.51	9933	1 × 10 <sup>-4</sup>
	SE × Ép	1	215.58	215.58	1.24	9843	0.27
	LO (SE) × Ép	8	1560.3	195.04	1.12	9934	0.37
	Res	40	6948.3	173.71			
	Total	59	48339				
Cu	Sector	1	15388	15388	65.22	9835	1 × 10 <sup>-4</sup>
	Ép	1	171.92	171.92	0.73	9841	0.39
	LO (SE)	8	6725.9	840.74	3.56	9938	3.2 × 10 <sup>-3</sup>
	SE × Ép	1	103.77	103.77	0.44	9832	0.51
	LO (SE) × Ép	8	511.37	63.921	0.27	9939	0.97
	Res	40	9437.8	235.94			
	Total	59	32339				
Hg	SE	1	0.0386	0.04	73.26	9808	1 × 10 <sup>-4</sup>
	Ép	1	0.04897	0.05	9.29	9854	4.5 × 10 <sup>-3</sup>
	LO (SE)	8	0.01583	1.97 × 10 <sup>-3</sup>	3.75	9949	3.4 × 10 <sup>-3</sup>
	SE × Ép	1	7.877 × 10 <sup>-6</sup>	7.87 × 10 <sup>-6</sup>	0.01	9823	0.91
	LO (SE) × Ép	8	0.00078	9.81 × 10 <sup>-5</sup>	0.18	9946	0.99
	Res	40	0.02108	5.2 × 10 <sup>-4</sup>			
	Total	59	0.0812				



Metal	Factor	GL	SC	CM	Pseudo-F	Permutaciones Únicas / Unique permutations	P(MC)
Ni	Sector	1	6215.1	6215.1	47.01	9817	$1 \times 10^{-4}$
	Ép	1	2342.5	2342.5	17.72	9823	$2 \times 10^{-4}$
	LO (SE)	8	6927.4	865.93	6.55	9948	$2 \times 10^{-4}$
	SE × Ép	1	158.11	158.11	1.19	9850	0.28
	LO (SE) × Ép	8	893	111.63	0.84	9940	0.56
	Res	40	5288.6	132.21			
	Total	59	21825				
Pb	SE	1	282.16	282.16	145.38	9852	0.24
	Ép	1	2.7605	2.76	1.42	9840	$1 \times 10^{-4}$
	LO (SE)	8	35.461	4.43	2.28	9941	0.04
	SE × Ép	1	2.0626	2.06	1.06	9842	0.30
	LO (SE) × Ép	8	33.931	4.24	2.18	9947	0.05
	Res	40	77.635	1.94			
	Total	59	434.01				

**Anexo 3.** Comparaciones Permanova entre localidades (LO) anidadas en los sectores (LO(SE)).

**Annex 3.** Permanova comparisons between localities (LO) nested within sectors (LO(SE)).

Metal	Localidades / Localities	Pseudo- t	Únicas / Unique	p (MC)	Época / Period	Sector
As	TAS-CGSM	3.13	10	0.03	Seca / Dry	Magdalena
	CAI-ZEN	5.06	10	$5 \times 10^{-3}$		Sinú
	CIS-ZEN	4.33	10	$9.8 \times 10^{-3}$		
	ZEN-ISF	7.00	10	$2 \times 10^{-3}$		
	ROD-ATL	2.81	10	0.04	Lluviosa	Magdalena
	SAL-CGSM	4.08	10	0.01		
	CGSM-ATL	8.27	10	$1.5 \times 10^{-3}$		
	CAI-ISF	15.29	10	$1 \times 10^{-4}$		Sinú
	CIS-ISF	13.56	10	$4 \times 10^{-4}$		
	TIN-ISF	5.28	10	$6.9 \times 10^{-3}$		
Cd	CIS-ZEN	3.48	10	0.02	Lluviosa	Sinú
	ZEN-ISF	4.17	10	0.01		
Cr	CAI-ZEN	4.23	10	0.01	Seca / Dry	Sinú
	CAI-TIN	2.99	10	0.04		
	CIS-ZEN	3.14	10	0.04		
	ZEN-ISF	5.64	10	$4 \times 10^{-3}$		
	ROD-TAS	3.10	10	0.04	Lluviosa	Magdalena
	ROD-SAL	2.97	10	0.04		
	CAI-CIS	3.90	10	0.02	Lluviosa	Sinú
	CAI-ZEN	10.55	10	$6 \times 10^{-4}$		
	CAI-TIN	2.95	10	0.04		
	CIS-ZEN	9.55	10	$8 \times 10^{-4}$		
ZEN-ISF	7.49	10	$1.9 \times 10^{-3}$			

Metal	Localidades / Localities	Pseudo- t	Únicas / Unique	p (MC)	Época / Period	Sector
Cu	CAI-ZEN	3.06	10	0.04	Seca / Dry	Sinú
	CIS-ISF	3.13	10	0.04		
	ZEN-ISF	9.80	10	$3 \times 10^{-4}$		
	TAS-CGSM	5.67	10	$3.7 \times 10^{-3}$	Lluviosa	Magdalena
	SAL-CGSM	3.29	10	0.03		
	CAI-ZEN	3.09	10	0.04		
ZEN-ISF	5.21	10	$6.3 \times 10^{-3}$		Sinú	
Hg	CIS-ISF	2.95	10	0.04	Seca / Dry	Sinú
	ZEN-ISF	4.75	10	$7.8 \times 10^{-3}$		
	ZEN-ISF	3.92	10	0.02	Lluviosa	
Ni	CAI-ZEN	7.20	10	$1.3 \times 10^{-3}$	Seca / Dry	Sinú
	ZEN-ISF	2.85	10	0.05		
	CAI-CIS	4.38	10	0.01	Lluviosa	Sinú
	CAI-ZEN	3.11	10	0.04		
	CAI-TIN	3.37	10	0.03		
	CAI-ISF	3.67	10	0.02		
Pb	CAI-ZEN	3.25	10	0.03	Seca / Dry	Sinú
	CIS-ZEN	4.60	10	$1.2 \times 10^{-3}$		
	ZEN-ISF	4.02	10	0.02		

\*P(MC) valor P con la corrección de Monte Carlo (<0.05) indica diferencias significativas.

\* P(MC) p-value with Monte Carlo correction con (<0.05) indicates significant differences.

**Anexo 4.** Coeficientes del riesgo ecológico potencial (CREP) e índice de riesgo ecológico potencial (IREP). Contaminación baja ● y moderada ●.

**Annex 4.** Potential ecological risk coefficients (PERC) and potential ecological risk index (PERI). Low ● and moderate ● pollution.

Época / Period	Sector	Localidad / Locality	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	IREP
Lluviosa / Rainy	Magdalena	ROD	0.84	3.29	1.41	6.04	11.28	7.34	0.07	30.28
		TAS	1.05	3.06	1.14	4.29	9.33	6.25	0.08	25.20
		SAL	1.53	2.37	0.69	2.21	7.90	4.27	0.06	19.02
		CGSM	1.42	2.72	0.55	1.63	7.38	4.82	0.06	18.59
	Sinú	ATL	0.38	3.04	0.53	2.39	8.31	5.56	0.06	20.27
		CAI	0.95	4.03	0.67	2.89	7.38	7.02	0.06	23.01
		CIS	0.66	3.68	0.76	2.79	6.77	7.31	0.06	22.02
		ZEN	1.74	2.97	0.58	1.88	4.72	6.85	0.06	18.81
		TIN	1.40	3.18	0.87	3.40	10.67	7.94	0.07	27.52
ISF	2.35	4.37	1.12	5.92	17.44	9.63	0.07	40.89		
Seca / Dry	Magdalena	ROD	5.77	5.57	1.37	7.77	22.05	10.13	0.05	52.72
		TAS	13.02	4.93	0.93	6.94	17.85	7.91	0.05	51.63
		SAL	13.22	4.78	0.76	6.26	13.85	6.39	0.04	45.30
		CGSM	0.43	4.51	0.86	8.32	18.15	6.62	0.05	38.95
	Sinú	ATL	8.14	5.31	1.12	9.56	20.92	7.34	0.07	52.46
		CAI	1.43	3.87	0.83	9.21	20.41	5.68	0.06	41.48
		CIS	1.31	3.59	1.26	10.88	23.18	8.12	0.06	48.39
		ZEN	6.45	2.74	1.69	12.93	26.15	11.30	0.06	61.32
		TIN	19.29	3.15	2.25	14.40	31.18	17.85	0.08	88.20
ISF	0.52	3.71	2.81	13.98	28.62	19.85	0.08	69.56		