

METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL RÍO ORINOCO, VENEZUELA

ARISTIDE MÁRQUEZ¹, ORLYS GARCÍA², WILLIAM SENIOR¹, GREGORIO MARTÍNEZ¹, ÁNGEL GONZÁLEZ³ & IVIS FERMÍN¹

¹*Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
aristd@gmail.com*

²*Programa de Postgrado en Química, IVIC, Venezuela.*

³*Instituto Limnológico, Universidad de Oriente, Caicara del Orinoco, Venezuela.*

RESUMEN: En Febrero de 2001 y Abril de 2002, se recolectaron sedimentos superficiales en Orinoco medio, Venezuela, con el propósito de estudiar la variación temporal de los metales pesados y el impacto en la zona. Utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno se determinaron en la zona concentraciones promedios de: Fe (56,82 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Mn (271,35 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Zn (86,02 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Ni (9,35 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cu (5,77 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Co (5,37 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cr (4,48 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Pb (2,56 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cd (0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$). Mercurio no fue detectado. Las concentraciones de los metales fueron mayores en Febrero del 2001 para todos los elementos, excepto para hierro. Todos los metales estuvieron asociados a las partículas finas del sedimento, también a la materia orgánica, exceptuando Pb y Zn, y a carbonatos (menos Zn, Pb, Fe, Cd). Para algunas estaciones, los valores de Cu, Ni, Zn y Pb son superiores a los reportados en la literatura, para sedimentos no contaminados, lo cual evidencia intervención antropogénica. Sin embargo, los promedios están por debajo de las concentraciones medias reportadas para algunos ríos del mundo.

Palabras Claves: Sedimento, geoquímica de metales, río Orinoco

ABSTRACT: With the purpose of studying the transient variation of heavy metals and their impact on the area of study, surface sediments were collected in Mid Orinoco, Venezuela, in February 2001 and April 2002. Using air-acetylene flame atomic absorption spectrophotometry, the mean concentrations for these elements were determined as follows: Fe (56.82 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Mn (271.35 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Zn (86.02 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Ni (9.35 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cu (5.77 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Co (5.37 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cr (4.48 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Pb (2.56 $\mu\text{g g}^{-1}$) > Cd (0.15 $\mu\text{g g}^{-1}$). Mercury was undetected. Concentrations were larger than they had been in February 2001 for all elements except iron. All metals were bound to fine sediment particles; all but Pb and Zn were bound to organic matter; and all save Zn, Pb, Fe, and Cd were associated to carbonates. Cu, Ni, Zn, and Pb values were higher for some stations than those reported in the literature, suggestive of anthropogenic intervention. Mean concentrations are, however, below those reported for other important rivers in the world.

Key words: Sediment, geochemistry of metals, Orinoco river

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son unos de los constituyentes inorgánicos mayores en los ecosistemas acuáticos (EMOYAN *et al.* 2006). Su entrada en las aguas superficiales de los ríos y posterior deposición en los sedimentos representan un serio problema para estos ecosistemas (SCHERER *et al.* 2011). En las aguas de los ríos, provienen de procesos naturales como meteorización de rocas y erosión de los suelos; sin embargo, los aportes de las actividades antropogénicas contribuyen significativamente al incremento de las concentraciones, aunque a través de la precipitación y la deposición

atmosférica, cantidades importantes de estos metales entran también en el ciclo hidrológico a través de las aguas de la superficie (FURHAN *et al.* 2006; FERIA *et al.* 2010). En los medioambientes contaminados, los organismos bioacumulan, debido a la estabilidad geoquímica que presentan (IBRAGIMOW & GOSIŃSKA 2010). Es por ello que el monitoreo del contenido de los metales pesados en los cuerpos de aguas, especialmente el derivado de las actividades antropogénicas es particularmente importante para la valoración de la calidad y protección de los ecosistemas (PRIJU & NARAYANA 2007; MÁRQUEZ *et al.* 2010).

El río Orinoco ocupa el tercer lugar entre los ríos más caudalosos del mundo. Su elevada descarga promedio ($1,1 \times 1.012 \text{ m}^3\text{año}^{-1}$) solamente es superada por los ríos Amazonas ($6,3 \times 1.012 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$) y Zaire ($1,3 \times 1.012 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$), (MILLIMAN & MEADE 1983). La cuenca está compartida geopolíticamente por Venezuela y Colombia y abarca una superficie de $1.080.000 \text{ km}^2$, de los cuales Venezuela posee el 71% y Colombia el 29%. El río Orinoco se ha delimitado geográfica e hidrológicamente en alto, medio y bajo Orinoco (VILA 1960; MORA POLANCO *et al.* 2007). Por su margen derecha, el Orinoco recibe los aportes de tributarios que drenan el Escudo Guayanés, mientras que por su margen izquierda recibe los ríos que drenan los Andes colombianos y venezolanos, al igual que los Llanos ubicados entre los Andes y el Escudo Guayanés (CRESSA *et al.* 1993)

Debido al difícil acceso a la zona, se han realizado pocos estudios en relación a metales pesados en el Orinoco medio. Sólo algunos trabajos como los de SALAZAR (1989), GONZÁLEZ *et al.* (2000), MÁRQUEZ *et al.* (2008) y MÁRQUEZ *et al.* (2010) han sido realizados en relación a metales y a la fisicoquímica de agua en sitios aledaños a la zona de estudio, como la confluencia del río Apure con el río Orinoco y la laguna Castillero. Debido a lo expuesto, se hace necesario el desarrollo de investigaciones que permitan determinar las condiciones actuales de los sedimentos de este ecosistema. Una serie de actividades industriales se han desarrollando en las cercanías de las riberas del río Orinoco y otras están contempladas a futuro, como la construcción del tercer puente sobre el Orinoco, tramo Caicara del Orinoco-Cabruta, y la explotación petrolera en la faja del Orinoco. Estas operaciones podrían modificar la hidroquímica del agua, los sedimentos y la biota de este ecosistema. La presente investigación puede servir como referencia para estudios posteriores en el río Orinoco.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área de estudio se ubicó específicamente desde aguas arriba de la desembocadura del río Apure hasta el sector Punta Brava en Caicara del Orinoco, Municipio Cedeño, Estado Bolívar (Fig. 1) en un transecto aproximado de 76 km. Una característica especial que presenta esta zona, es que en sitios aledaños se está construyendo el tercer puente sobre el río Orinoco, el cual unirá a los estados Guárico y Bolívar a través de las ciudades Cabruta y Caicara del Orinoco. También se encuentran los puertos de embarcaciones de ambas ciudades.

Se recolectaron sedimentos superficiales utilizando una draga tipo Diez Laffont de $0,02 \text{ m}^2$ en dos muestreos de 14 estaciones (28 muestras) durante los meses de febrero del 2001 y abril del 2002. Se escogieron estos meses, porque son meses de aguas bajas del régimen hidrológico del río Orinoco, lo cual facilitó la recolección. Para evitar contaminación de los sedimentos y/o alteración de los resultados, las muestras fueron colocadas en envases secos de polietileno previamente lavados con HNO_3 al 10 % y abundante agua desionizada. Las muestras fueron transportadas refrigeradas hasta los laboratorios del Instituto Limnológico de la Universidad de Oriente y se mantuvieron bajo congelación a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su procesamiento y análisis en el laboratorio de metales traza del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Para la determinación de los metales, las muestras fueron secadas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, y luego pulverizadas en un mortero de porcelana. Las muestras utilizadas para los análisis de mercurio fueron secadas a temperatura ambiente para evitar la evaporación del metal.

Debido a la imposibilidad para capturar un volumen de muestra significativo en las estaciones 13 y 14, se utilizaron las doce primeras estaciones para el análisis granulométrico. Las muestras secas fueron pasadas por tamices con diámetros de 4,00; 2,00; 1,00; 0,85; 0,50; 0,25 y 0,063 mm para separar los diferentes tamaños del grano según lo sugerido por MÁRQUEZ *et al.* (2009). Para la determinación de la materia orgánica total (MOT), 1 g de muestra se calcinó a 540°C por 12 horas y luego se cuantificó el porcentaje por diferencia de peso (GONZÁLEZ & RAMÍREZ 1995). La concentración de carbonatos se determinó por el método de VOGEL (1960). Se pesaron 0,50 g de sedimentos previamente calcinados y se agregaron 15 ml de HCl , $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$, luego se llevó hasta ebullición, y se filtró para eliminar la cantidad de sedimento que obstaculizaba el cambio de color del indicador en el punto final de la titulación. Después se valoró con NaOH , $0,29 \text{ mol.l}^{-1}$, usando como indicador azul de bromofenol.

Para los análisis de metales, se pesaron, por triplicado, aproximadamente 2 g, de la fracción del sedimento menor a 0,063 mm, empleando para ello una balanza analítica con precisión de 0,0001g, y luego extraída con una mezcla de HNO_3 , HCl y HClO_4 (3:2:1) en un digestor de microondas Microdigest 401 de Prolabo a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 30 minutos, según lo propuesto por LEWIS & LANDING (1992). Las cuantificaciones fueron realizadas por

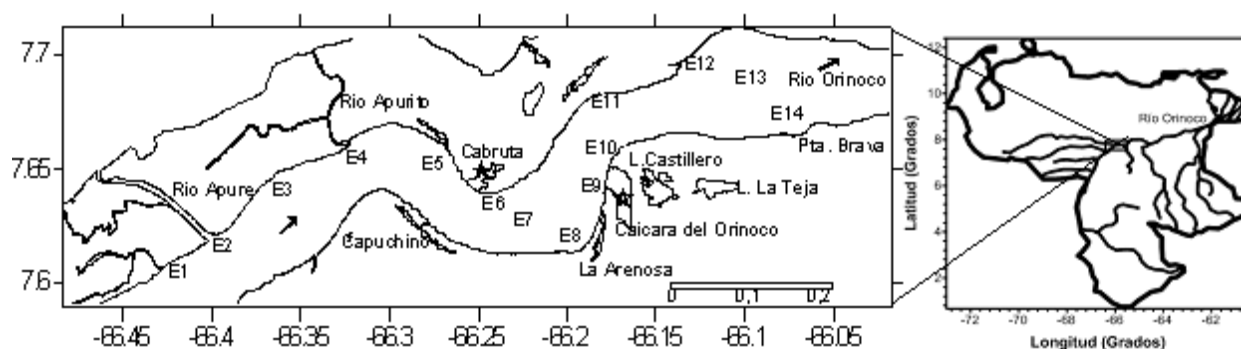


Fig.1. Área de estudio muestreada en el Orinoco Medio, Venezuela, durante los meses febrero 2001 y abril 2002.

espectrofotometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio, utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 3110. Para la determinación de mercurio se pesó 1 g de muestra y se sometió a digestión con una mezcla de HNO₃ y H₂O₂ en un baño de arena a 70°C por tres horas. Las soluciones resultantes se filtraron en balones de 25 ml y se enrasaron con agua desionizada. La determinación de mercurio se realizó por el método propuesto por EASTERLING *et al.* (2000) utilizando la técnica de vapor frío (CVAAS) a 253,7 nm en un equipo de absorción atómica Perkin Elmer MHS-10, adaptando una celda para el paso de nitrógeno y la inyección de borohidruro de sodio.

Para evaluar la calidad analítica de las extracciones de los metales, se utilizó un estándar de sedimento certificado por la Environmental Resource Associates: Catálogo número 540, lote 237 (Priority Pollutn/CPL. Soil). Los

porcentajes de extracción de metales fueron bastantes representativos, tal como lo demuestran las desviaciones estándar significativamente bajas obtenidas con el rango aceptable y el valor del estándar certificado (Tabla 1). Los límites de detección del método de análisis utilizado para la cuantificación de los metales pesados en los sedimentos son mostrados en la Tabla 2. El agua utilizada tanto en la preparación de reactivos, curvas de calibración y blancos de reactivos fue agua desionizada altamente pura (agua calidad NANOPURE de conductividad 18 Ω/cm) obtenida con un equipo NANOPURE UV, Marca Barnstead.

Para establecer la existencia o no de contaminación por metales pesados en los sedimentos, se realizaron comparaciones con los niveles propuestos en el libro de texto de SADIQ (1992) y otras referencias bibliográficas, debido a que, uno de los principales problemas al interpretar los resultados e indicar si un sedimento está

TABLA 1. Precisión del método de extracción de metales pesados totales en el estándar de sedimento certificado. Lot. N° 237. Cat. N° 540.

| Metal | Valor Exp. (µg ⁻¹) | Valor Certif. (µg ⁻¹) | Rango Acep. (µg ⁻¹) | Ds |
|-------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----|
| Fe | 7991 | 7760 | 2890-12600 | 6,0 |
| Zn | 87,57 | 87,8 | 67,9-108 | 0,4 |
| Mn | 112 | 127 | 101-154 | 1,0 |
| Cr | 81,3 | 88,2 | 70,5-106 | 0,4 |
| Cu | 107 | 108 | 88,7-127 | 0,6 |
| Ni | 51,7 | 55,9 | 43,7-68 | 0,4 |
| Cd | 48,1 | 52,4 | 40,3-64,5 | 0,5 |
| Pb | 70,7 | 75,1 | 57,2-93 | 1,2 |
| Co | 46,8 | 46,9 | 37,3-56,5 | 0,2 |

Lot: Lote; Cat.= Catálogo; Exp= Experimental; Certif.= Certificado Acep.=Aceptado; .Ds=desviación estándar

TABLA 2. Limite de detección del método de análisis utilizado para la cuantificación de los metales pesados en los sedimentos en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela, (Metales en concentración de (g/g).

| Metales | Cd | Cr | Cu | Fe | Ni | Mn | Pb | Zn |
|---------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| LD | 0,004 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,004 | 0,002 | 0,001 | 0,002 |

LD= limite de detección

contaminado en Venezuela, es que se carece de normativas legales que señalen valores considerados como contaminantes para los sedimentos.

Para validar los datos y determinar si existían diferencias significativas en las concentraciones de los metales en los factores muestreos y estaciones, se aplicó Análisis Multifactorial (ANOVA tipo III) con un nivel de significancia $P < 0,05$ (SOKAL & ROHLF 1969). En el análisis estadístico de ANOVA se practicó la prueba de Cochran para chequear la homogeneidad de las variancias, al mismo tiempo que se utilizó la prueba de rango múltiple de Student-Newman-Keuls a un nivel del $P < 0,05$. Se aplicó análisis de correlación de Pearson a un nivel de significancia $P < 0,05$ para las relaciones entre los metales, materia orgánica y carbonato de calcio y análisis de conglomerados empleando el método de mínima variancia de Ward y la distancia métrica Euclidiana para determinar asociaciones entre la concentración de los metales y el tamaño de la partícula en el sedimento. Los datos se analizaron con el paquete estadístico STATGRAPHICS Plus 4,1.

Con el propósito de verificar la posible influencia de los niveles del río Orinoco y Apure sobre el lavado de los sedimentos del lecho del río y sobre las concentraciones de los metales, se graficaron los niveles del río Orinoco (expresados en metros), durante los años 2001 y 2002 y caudal (m^3/s). Estos datos fueron suministrados por el Instituto Nacional de Canalizaciones, División de Caicara del Orinoco, Estado Bolívar, Venezuela. También se consideraron los niveles del río Apure reportados por MÁRQUEZ *et al.* 2009b.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 3 muestra las características granulométricas en sedimentos del transecto estudiado en el Orinoco Medio. Las diferentes estaciones (E) presentaron bastante heterogeneidad en cuanto a la textura. El lecho del río Orinoco cerca de la confluencia con del río Apure está

compuesto exclusivamente por partículas muy finas (E2), observándose un alto porcentaje de lodos (99 %) y 1 % de arena media fina (AMF). En la estación 1, la cual no está impactada directamente por la descarga del río Apure, ya que está aguas arriba, los porcentajes fueron bastantes discrepantes, apreciándose 97 % de textura de tipo arenosa, distribuidos los valores en 44 % de AF; 32 % de AM; 13 % de AG, 6 % de AMG y 2 % de AMF, sólo 1 % de lodos fue apreciado. Posterior a la descarga del río Apure sobre las aguas del Orinoco, se observaron variaciones bastantes discrepantes en el resto del área estudiada. En las estaciones 3 y 4 (desembocadura del río Apurito), se observa el incremento de sedimento de grano fino (lodos), debido a que es una zona de baja energía que permite la sedimentación de las partículas transportadas en las

TABLA 3. Características granulométricas de los sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela.

| | AG | AMG | AM | AF | AMF | Lodos | % Total |
|-----|------|-----|----|----|-----|-------|---------|
| E1 | 13 | 6 | 32 | 44 | 2 | 3 | 100 |
| E2 | | | | | 1 | 99 | 100 |
| E3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 98 | 100 |
| E4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 |
| E5 | 22 | 6 | 34 | 28 | 8 | 2 | 100 |
| E6 | 21 | 4 | 36 | 24 | 13 | 2 | 100 |
| E7 | 31 | 10 | 35 | 18 | 5 | 1 | 100 |
| E8 | 2 | 0 | 5 | 59 | 17 | 17 | 100 |
| E9 | | 0 | 0 | 24 | 31 | 45 | 100 |
| E10 | 7,94 | 7 | 3 | 35 | 10 | 37,06 | 100 |
| E11 | 1 | 0 | 2 | 39 | 36 | 22 | 100 |
| E12 | 31 | 12 | 33 | 16 | 7 | 1 | 100 |

AMF = arena muy fina; AF = arena fina; AM = arena media; AMG = arena muy gruesa; AG = arena gruesa).

Los valores representan el promedio de los dos muestreos.

aguas. Posterior a la descarga del río Apure sobre el Orinoco, el tipo de sedimento fue de consistencia arenosa y de bajo contenido de limo (< 17 %), exceptuando las estaciones 8, 9, 10 y 11, donde los valores de lodos fueron 17, 45, 37,06 y 22%, respectivamente.

El porcentaje promedio de la materia orgánica total (MOT %) fue 2,40 % (Tabla 4 Fig. 2A), con un mínimo de 0,33% a un máximo de 6,51%. Los valores fueron mayores durante el mes de febrero del 2001 donde se determinó una media de 2,83% respecto a la concentración de abril del 2002 (1,97 %, Tabla 5). El análisis de variancia multifactorial muestra variaciones estadísticas significativas para la concentración de MOT entre las estaciones ($p < 0,05$; $F = 4,94$, Tabla 6), al igual que para los muestreos. Los valores máximos fueron observados en las estaciones 3 y 4, así como aguas abajo en la 11 (Fig.2A). El patrón de distribución fue un tanto irregular, en la zona de descarga del río Apure las concentraciones fueron altas; sin embargo, aguas abajo, los valores descienden a valores inferiores a 2% en las estaciones 5 y hasta la 8 y se incrementan nuevamente hasta la estación 11. Esta observación podría estar sugiriendo patrones de sedimentación diferentes en la zona, debido a áreas de altas y bajas energías y/o mecanismos de degradación de materia orgánica. Por otra parte, las concentraciones ubicadas en el margen izquierdo son superiores a las detectadas en el margen derecho poniendo en evidencia que las descargas del río Apure ejercen gran influencia en la presencia del MOT en este tramo del río Orinoco. La distribución y contenido de la MOT en sedimentos depende del origen, textura, tasa de sedimentación y descomposición orgánica que presenta la fracción sedimentaria, además de las condiciones

hidrográficas, hidroquímicas y biogeoquímicas del ambiente sedimentario. SALAZAR *et al.* (1989) indican que los afluentes aportan al ecosistema grandes cantidades de materia orgánica, tanto biogénica como antrópica. Al igual que las actividades domésticas de las viviendas cercanas y los organismos planctónicos que sedimentan. Valores comparables a los determinados en esta investigación fueron reportados por BONILLA *et al.* (1985) quienes registraron para la zona norte de Venezuela y la plataforma continental del delta del Orinoco valores de 6,49 a 8,97 % con un promedio de 7,83 %, y concentraciones de 2,30 a 1,10% con un promedio de 1,80 %, en sedimento del río Orinoco. PÁEZ-OSUNA *et al.* (1986) señalan como zonas de alta contaminación aquellas que presentan contenidos de materia orgánica total iguales o superiores al 20%. Para este estudio, las concentraciones determinadas no sobrepasaron este valor.

El valor promedio de CaCO_3 presentó un margen de variación entre 0,84 y 8,11 % con una media de 2,40 %. Los valores fueron mayores en febrero del 2001 respecto a abril del 2002 (3,95 y 3,76 % respectivamente, Tabla 5). El análisis de variancia multifactorial realizado reveló diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$; $F = 5,52$, Tabla 6) en las concentraciones de CaCO_3 en las estaciones analizadas. Mientras que en los dos muestreos realizados no se determinaron diferencias significativas ($F = 0,16$; $p > 0,05$, Tabla 4) para este parámetro. El patrón de distribución del CaCO_3 (Fig. 2B) es bastante similar al de la MOT, lo que sugiere que estos parámetros son afectados por los mismos fenómenos fisicoquímicos en la zona. Las concentraciones de carbonatos de calcio determinadas en esta investigación son bajas, caracterizando a estos

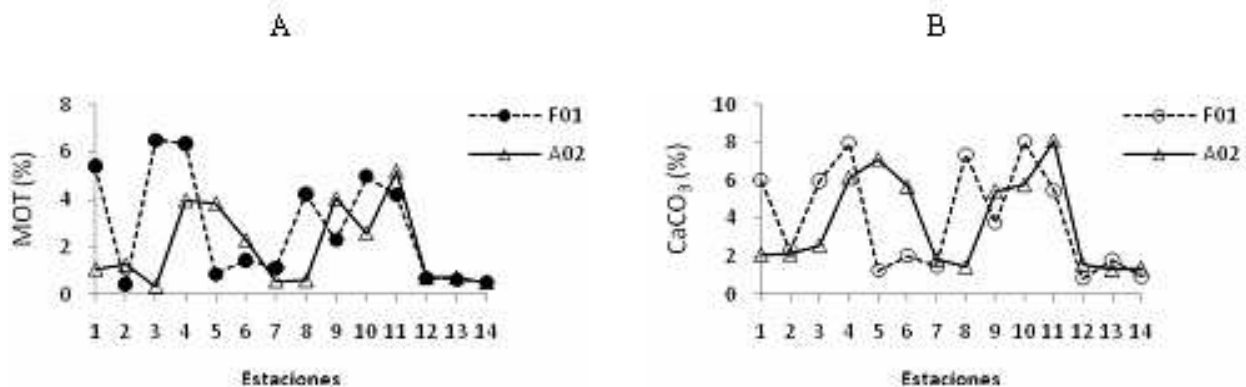


Fig.2. Distribución estacional y espacial de la materia orgánica total y carbonatos en sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela (meses febrero 2001(F01) y abril 2002(F02)).

sedimentos como no biogénicos ni calcareníticos ya que son muy pobres en su contenido. BONILLA *et al.* (1985), en sedimentos de la plataforma del Orinoco, reportaron concentraciones entre 9,49 y 14 %, valores que son ligeramente más altos a las obtenidos en esta investigación.

Metales

Los valores promedios de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) para la zona, en febrero del 2001 y abril del 2002, son mostrados en las tablas 4 y 5. Los elementos mostraron un gradiente de concentración decreciente en el área de estudio: Fe (56,829) > Mn (267,31) > Zn (85,47) > Ni (9,19) > Cu (5,60) > Co (5,27) > Cr (4,36) > Pb (2,47) > Cd (0,15) (Tabla 4). No se detectó la presencia de Hg. Los máximos, excepto para el Zn, se determinaron en febrero del 2001; sin embargo, las concentraciones medias fueron mayores en febrero del 2001 respecto a abril del 2002 menos para hierro (Tabla 5). El ANOVA arrojó diferencias significativas para casi todos los metales en las estaciones, con excepción de Mn, Cd y Pb, mientras que por muestreos hubo más heterogeneidad, observándose variaciones estadísticas significativas para Mn, Cr, Cd, Pb y Ni (Tabla 6).

La concentración promedio de hierro (Tabla 4) determinadas en la zona oscilaron entre $126.116 \mu\text{g g}^{-1}$ a 4.268 con una media de $55.197 \mu\text{g g}^{-1}$. En febrero del 2001 el margen de variación osciló entre 126.116 y 4.268 mientras que en abril del 2002 fue de 121.239 a $11.126 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 5) (Fig. 3A). El patrón de distribución del hierro en la zona fue irregular en febrero del 2001 la concentración fue baja en la confluencia de los río Apure y Orinoco (E2), así como en casi toda la zona, a excepción de la estación 3; luego, en abril del 2002, se incrementaron los valores. El análisis estadístico (Tabla 6) mostró variaciones significativas en las estaciones, no así en los muestreos. El descenso de los niveles de hierro en febrero del 2001 es difícil de explicar; sin embargo, los niveles de las aguas fueron más altos en el río Orinoco en el 2002 (Fig. 4). Otro factor es el hecho de que las minas de explotación de bauxita se encuentran ubicadas aguas arriba de la zona de estudio. Una mayor liberación y transporte de partículas contentivas de hierro, derivadas de la minería, y una mayor deposición, pudieran explicar este hecho. No obstante, la falta de información respecto a esta actividad impidieron aseverar lo planteado.

GESAMP (1990) [Grups of Experts on the Scientific Aspects of Marine Enviromental Protection] y SALOMONS & FROSTER (1984) reportan que el valor de

concentraciones de hierro recomendados para sedimentos no contaminados es de $41.000 \mu\text{g/g}$. Al compararlo con los resultados obtenidos para esta investigación, se observa que las concentraciones sobrepasan este valor; sin embargo, es difícil de asegurar que existe contaminación por este metal en la zona, ya que se desconocen los valores en la fracción biodisponible. Por otra parte, este metal es considerado un macroelemento, por lo que son esperados sus altos valores. En las zonas aledañas al río Orinoco, las rocas de origen sedimentario con grado de metamorfismo corresponden a facies de granulita y anfibolita, rocas plutónicas, volcánicas y esquistos verdes que contienen hierro (GONZÁLEZ DE JUANA *et al.* 1980).

Las concentraciones de manganeso variaron entre $702,45 \mu\text{g g}^{-1}$ y $55,81$ con una media de $267,31 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4). El ANOVA reveló variaciones significativas en las concentraciones para los muestreos, no siendo el mismo caso para las estaciones. El máximo valor fue determinado en febrero del 2001 (Tabla 5). La distribución del manganeso (Fig. 3B) fue heterogénea con valores alternados durante los dos muestreos, especialmente en las estaciones intermedias (E5 a E8). TEIXEIRA *et al.* (2001) para el río Jacuí, Brasil, indicaron un 43,49 % en la fracción asociada a los carbonatos y casi un 27,58% asociado a la fracción residual. SALOMONS & FROSTER (1984) señalaron concentraciones para Mn de $770 \mu\text{g g}^{-1}$ como valores recomendados para sedimentos no contaminados. Estos valores son superiores a los reportados en esta investigación. Al igual que el Fe, el Mn es un macroelemento abundante en la corteza terrestre y un elemento de baja toxicidad (AZAM & AHMED 2003). El manganeso también se encuentra en muchas rocas y minerales. En ambientes acuáticos es altamente reactivo y presenta una alta capacidad de adsorción en forma de óxidos coloidales, lo cual contribuye en el comportamiento de otros elementos (MÁRQUEZ *et al.* 2010).

Las concentración de cobre en la zona osciló entre $18,37$ y $0,69 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 4), siendo los valores mayores para febrero del 2001 (Tabla 5). Los máximos valores se detectaron en las estaciones ubicadas aguas abajo de la desembocadura del río Apure, específicamente en las estaciones 3 y 4 (Fig. 3C). SADIQ (1992) señala concentraciones $<10 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu total en sedimentos no contaminados, valores que son inferiores a los reportados en esta investigación. SÁNCHEZ (1990) reportó concentraciones de Cu cercanos a $4 \mu\text{g g}^{-1}$ para los

sedimentos del río Orinoco en las cercanías de la zona industrial de Matanzas, valores que son inferiores a los determinados en esta investigación. DA SILVA *et al.* (2002), para sedimentos del sistema de ríos Tietê-Pinheiros en el estado de Sao Paulo, Brasil, señalaron que el Cu estuvo fuertemente asociado a los sulfuros y la materia orgánica, y TEIXEIRA *et al.* (2001), en río Jacuí, Brasil, indicaron que el Cu estaba presente en la fracción biodisponible en un 3,45% del Cu total.

Las concentraciones de níquel en la zona variaron entre 21,67 μgg^{-1} y 3,70 mgg^{-1} (Tabla 4), siendo los valores muy superiores en febrero del 2001 respecto a abril del 2002 (Tabla 5). Los valores máximos se encontraron en estaciones aguas abajo de la desembocadura del río Apure (E3 y E4) y en las adyacencias de Caicara del Orinoco (E10 y E11, Fig.3D). El ANOVA indicó la existencia de variaciones significativas para las concentraciones de este elemento tanto para los muestreos, como para las estaciones (Tabla 6). SADIQ (1992) indica que concentraciones de Ni menores a 10 mg/g es indicativo de sedimentos no contaminados. Estos valores son inferiores a los encontrados en esta investigación. DA SILVA *et al.* (2001) y TEIXEIRA *et al.* (2001) indicaron un predominio de este metal en la fracción asociada a los carbonatos, fase intercambiable, y en la materia orgánica en la región del sistema Tietê-Pinheiros y del río Jacuí (Brasil). El níquel es un elemento que puede estar presente en muchos minerales, óxidos, carbonatos y silicatos de hierro y manganeso (MOORE & RAMAMMORTHY 1984), siendo un elemento que por influencia de procesos inorgánicos, exhibe remoción desde la fase sólida suspendida en el agua y desde los sedimentos de fondo (ZHANG 1995).

El promedio de la concentración de cobalto fue de 5,27 μgg^{-1} , con un máximo y mínimo que variaron entre 10,56 μgg^{-1} y 1,96 mgg^{-1} (Tabla 4). Durante febrero del 2001, los valores fueron superiores a los de abril del 2002 en la mayoría de las estaciones, tal como se observa en la tabla 5. Se observaron variaciones estadísticas significativas en las concentraciones de cobalto en las estaciones, no siendo el mismo caso para los muestreos (Tabla 6). La distribución espacial del cobalto fue muy similar a la de cobre y níquel, encontrándose los máximos valores en las estaciones 3, 4 y 10 (Fig. 3E). Hay evidencias que en muchos ecosistemas el cobalto es predominante en la fracción extraíble, carbonatos y en menor proporción en fracción residual (IKEM *et al.* 2003). TEIXEIRA *et al.* (2001), indicaron que en el río Jacuí las mayores concentraciones se encontraban en la fracción residual. MÁRQUEZ *et al.* (2010) señalaron que, el cobalto es un elemento que es raro hallarlo aislado en la naturaleza. Se encuentra en la corteza en un $2,5 \times 10^{-3}\%$ en peso, donde frecuentemente está asociado con minerales de níquel (forbesita [(Ni,Co)HAsO₄], siegenita [(Co,Ni)3S₄]), plata (yacimientos hidrotermales:hauchecornita [(Ni, Co, Bi)₄(S, Sb)₃]), plomo (galena PbS), cobre (carrollita [CuCo₂S₄], junto a calcosina (Cu₂S) y calcopirita (FeCuS₂), bloquita [(Ni, Co, Cu) Se₂]), hierro (vivianita [Fe₃(PO₄)₂.8H₂O, vallamaninita [(Ni, Cu, Co, Fe) (S, Se)₂]), mispiquel [FeAsS]).

La concentración de zinc osciló entre 183,40 μgg^{-1} y 19,95 μgg^{-1} (Tabla 4), siendo febrero del 2001 el de mayor concentración (Tabla 5). El ANOVA no reveló existencia de diferencias significativas en las concentraciones de Zn en los muestreos, pero sí en las estaciones (Tabla 6). El patrón de distribución del zinc (Fig.3F) es parecido al

TABLA 4. Concentraciones promedios de materia de materia orgánica total (%MOT), carbonato, (% CaCO₃) y metales pesados (mgg^{-1}) en sedimentos superficiales para el transepto estudiado en el Orinoco Medio, Venezuela.

| | MOT | CaCO ₃ | Fe | Mn | Cu | Ni | Co | Zn | Cr | Cd | Pb |
|-----------------|------|-------------------|---------|--------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| Max (G) | 6,51 | 8,11 | 126.116 | 702,45 | 18,37 | 21,67 | 10,6 | 183,4 | 12,10 | 1,39 | 15,75 |
| Min (G) | 0,33 | 0,84 | 4.268 | 55,81 | 0,69 | 3,70 | 1,96 | 19,95 | 1,13 | ND | ND |
| Prom (G) | 2,40 | 3,86 | 55.197 | 267,31 | 5,60 | 9,19 | 5,27 | 85,47 | 4,36 | 0,15 | 2,47 |
| Ds (G) | 2,04 | 2,57 | 45.203 | 193,27 | 5,54 | 5,11 | 2,59 | 43,14 | 3,32 | 0,27 | 3,94 |

Max (G)= máximo global 2002, Min (G)= mínimo global, , Prom= promedio global, Ds (G)= desviación estándar global.

TABLA 5. Concentraciones de materia orgánica total (%MOT), carbonato, (% CaCO₃) y metales pesados (mgg⁻¹) en sedimentos superficiales del Orinoco durante febrero 2001 (F01) y abril 2002 (A02).

| E | Muestreo | MOT | CaCO ₃ | Fe | Mn | Cu | Ni | Co | Zn | Cr | Cd | Pb |
|----|------------------|-------------|-------------------|----------------|---------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 1 | F (01) | 5,41 | 6,02 | 126.116 | 518,78 | 12,35 | 13,64 | 6,79 | 74,31 | 7,56 | 1,39 | 6,85 |
| 2 | F (01) | 0,43 | 2,3 | 8.308 | 75,48 | 1,38 | 4,33 | 2,46 | 19,95 | 1,94 | 0,39 | 0,23 |
| 3 | F (01) | 6,51 | 6,01 | 120616 | 647,88 | 17,3 | 20,19 | 9,41 | 128,1 | 12,1 | 0,28 | 7,66 |
| 4 | F (01) | 6,38 | 7,99 | 73.773 | 615,82 | 18,37 | 21,67 | 10,6 | 132,8 | 12,1 | 0,25 | 9,61 |
| 5 | F (01) | 0,85 | 1,25 | 10.620 | 122,69 | 1,45 | 5,86 | 3,38 | 102,4 | 2,37 | 0,01 | ND |
| 6 | F (01) | 1,44 | 2,02 | 9.680 | 163,32 | 2,83 | 8,27 | 3,4 | 68,06 | 2,86 | ND | ND |
| 7 | F (01) | 1,13 | 1,49 | 10.043 | 68 | 2,17 | 5,6 | 2,48 | 89,01 | 2,7 | 0,01 | 15,75 |
| 8 | F (01) | 4,23 | 7,37 | 6.012 | 702,45 | 8,14 | 14,02 | 7,4 | 179,5 | 9,62 | 0,04 | 5,83 |
| 9 | F (01) | 2,29 | 3,79 | 4268 | 158,41 | 4,25 | 9,49 | 5,61 | 89,39 | 3,73 | 0,1 | ND |
| 10 | F (01) | 4,99 | 8,05 | 7.779 | 412,15 | 10,52 | 15,54 | 8,79 | 128,4 | 7,84 | 0,08 | 4,86 |
| 11 | F (01) | 4,2 | 5,49 | 6.616 | 143,33 | 1,18 | 4,04 | 2,29 | 60,94 | 1,31 | 0,07 | ND |
| 12 | F (01) | 0,69 | 0,84 | 8.319 | 109,91 | 1,12 | 4,31 | 5,06 | 71,2 | 1,47 | 0,06 | ND |
| 13 | F (01) | 0,63 | 1,79 | 12.012 | 385,97 | 0,76 | 4,95 | 2,64 | 56,89 | 1,65 | 0,02 | ND |
| 14 | F (01) | 0,5 | 0,93 | 6.203 | 506,79 | 9,04 | 14,47 | 8,78 | 164 | 8,39 | 0,04 | 3,63 |
| | Max (F01) | 6,51 | 8,05 | 126.116 | 702,45 | 18,37 | 21,67 | 10,6 | 179,5 | 12,1 | 1,39 | 15,75 |
| | Min(F01) | 0,43 | 0,84 | 4.268 | 68 | 0,76 | 4,04 | 2,29 | 19,95 | 1,31 | ND | 0,23 |
| | Prom(F01) | 2,83 | 3,95 | 29.312 | 330,78 | 6,49 | 10,46 | 5,65 | 97,50 | 5,40 | 0,21 | 6,80 |
| | Ds (F01) | 2,34 | 2,76 | 43.549 | 234,54 | 6,18 | 6,09 | 2,96 | 44,33 | 4,03 | 0,37 | 4,58 |
| 1 | A(02) | 1,05 | 2,09 | 107.403 | 105,95 | 2,42 | 6,27 | 3,62 | 52,46 | 2,96 | 0,09 | ND |
| 2 | A(02) | 1,24 | 2,13 | 107.848 | 129,42 | 1,84 | 5,27 | 3,65 | 66,01 | 1,86 | 0,37 | ND |
| 3 | A(02) | 0,33 | 2,58 | 73.066 | 183,9 | 1,71 | 3,98 | 3,45 | 88,15 | 1,63 | 0,04 | ND |
| 4 | A(02) | 3,97 | 6,16 | 47.243 | 227,79 | 16,91 | 13,29 | 8,65 | 69,84 | 5,41 | 0,16 | 2,14 |
| 5 | A(02) | 3,84 | 7,14 | 75.066 | 367,07 | 8,93 | 12,23 | 6,58 | 65,33 | 6,31 | 0,18 | 2,2 |
| 6 | A(02) | 2,28 | 5,69 | 115.901 | 276,78 | 5,24 | 8,72 | 4,92 | 47,04 | 4,43 | 0,09 | ND |
| 7 | A(02) | 0,56 | 1,85 | 86.508 | 159,95 | 1,04 | 6,05 | 3,54 | 24,6 | 1,77 | 0,04 | ND |
| 8 | A(02) | 0,58 | 1,45 | 70.085 | 85,57 | 0,69 | 3,7 | 1,96 | 183,4 | 1,13 | 0,01 | ND |
| 9 | A(02) | 4,05 | 5,45 | 105.549 | 380,18 | 7,91 | 11,09 | 6,76 | 104,9 | 5,61 | 0,13 | 0,51 |
| 10 | A(02) | 2,57 | 5,77 | 121.239 | 181,37 | 5,2 | 8,77 | 5,04 | 50,41 | 4,28 | 0,03 | 2,42 |
| 11 | A(02) | 5,21 | 8,11 | 11.126 | 158,15 | 0,89 | 4,87 | 2,63 | 70,4 | 1,26 | ND | ND |
| 12 | A(02) | 0,69 | 1,58 | 85.991 | 109,63 | 1,05 | 6,12 | 3,34 | 70,37 | 1,45 | 0,04 | ND |
| 13 | A(02) | 0,68 | 1,28 | 67.721 | 55,81 | 1,09 | 5,35 | 5 | 28,22 | 1,59 | 0,06 | ND |
| 14 | A(02) | 0,51 | 1,38 | 60.397 | 432,09 | 11,01 | 15,2 | 9,43 | 107,1 | 6,82 | 0,13 | 7,56 |
| | Max (A02) | 5,21 | 8,11 | 121.239 | 432,09 | 16,91 | 15,2 | 9,43 | 183,4 | 6,82 | 0,37 | 7,56 |
| | Min(A02) | 0,33 | 1,28 | 11.126 | 55,81 | 0,69 | 3,7 | 1,96 | 24,6 | 1,13 | ND | ND |
| | Prom(A02) | 1,97 | 3,76 | 81082 | 203,83 | 4,71 | 7,92 | 4,90 | 73,45 | 3,32 | 0,11 | 2,97 |
| | Ds (A02) | 1,67 | 2,47 | 30.068 | 117,85 | 4,89 | 3,70 | 2,22 | 39,89 | 2,08 | 0,10 | 2,68 |

E= estaciones, F(01) = febrero 2001, A (02)= abril 2002, Max (F01)= máximo febrero 2001, Min= mínimo febrero 2001, Prom = promedio febrero 2001, Max (A02)= máximo abril 2002, Min= mínimo Abril 2002, , Prom= promedio abril 2002, Ds= desviación abril 2002,

mostrado por Mn, Cu, Ni y Co, sin embargo, al igual que el manganeso, el máximo valor fue hallado en la estación 8. El zinc se encuentra en la naturaleza en forma de sulfuros, carbonatos, silicatos, óxidos y en los sistemas acuáticos se halla formando halogenuros e hidróxidos, según las condiciones redox del medio (MOORE & RAMAMMORTHY 1984). TEIXEIRA *et al.* (2001) señalan que en el río Jacuí, 74,94% del Zn analizado se encontró en fracción residual y 10,55% en la biodisponible. MOGOLLÓN & BIFANO (1986) indicaron que un valor 146 μgg^{-1} es característico de sedimentos pertenecientes a zonas contaminadas. En esta investigación sólo en la estación 8 se sobrepasan estos valores.

La concentración de cromo en la zona varió entre 12,10 a 1,13 μgg^{-1} , con una media de 4,36 μgg^{-1} (Tabla 4), siendo el muestreo realizado en febrero del 2001, el de mayor concentración (Tabla 5). El ANOVA reveló variaciones significativas en las concentraciones, tanto en los muestreos, como en las estaciones (Tabla 6). Los máximos se ubicaron aguas abajo de la desembocadura del río Apure (E3 y E4, Fig.3G). SADIQ (1992) señala que las concentraciones para sedimentos no contaminados podrían considerarse aquellas que sean menores a 20 μgg^{-1} , valores que son superiores a los reportados en esta investigación. DA SILVA *et al.* (2002) y TEIXEIRA *et al.* (2001) indicaron que, para los sedimentos del sistema de los ríos Tietê-Pinheiros en y en el río Jacuí (Brasil), la mayor proporción de Cr fue encontrado en la fracción residual (cerca a un 80%) y una porción menor (15-25%) en la fracción asociada a la materia orgánica. En el sedimento, las mayores concentraciones se encuentran en la forma trivalente que es menos tóxica que la hexavalente (AISLABIE & LOUITT 1986).

La concentración de cadmio en la zona de estudio varió entre no detectado (ND) y 1,39 mgg^{-1} (Tabla 4). En el muestreo de febrero de 2001, las concentraciones fueron mayores que en abril de 2002 (Tabla 5). El ANOVA mostró variaciones significativas tanto en los muestreos como en las estaciones (Tabla 6). La distribución espacial del cadmio (Fig. 3H) fue homogénea en la zona excepto en la estación 1 ubicada aguas arriba de la confluencia de los ríos Apure-Orinoco, donde las concentraciones descendieron drásticamente de 1,39 μgg^{-1} en febrero de 2001 hasta valores inferiores a 0,2 μgg^{-1} en abril de 2002. FERGUSSON (1990) indicó que las concentraciones en sedimentos no contaminados con Cd están en un margen <0,1-0,5 μgg^{-1} . A excepción de la estación 1 (E1), durante el mes de febrero

del 2001, las otras estaciones investigadas mostraron concentraciones por debajo de este margen. Debido a que el mayor origen del Cd es de tipo antrópico, la presencia en los ecosistemas acuáticos está ligada a las actividades antrópicas. KLAVINS *et al.* (2001), obtuvieron valores cercanos a los detectados en esta investigación en sedimentos del río de Latvia, con un mínimo de 0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$ y un máximo de 2,40 mg g^{-1} . Los autores señalaron que 23 % estuvo presente en la fracción biodisponible y 22% asociado a los óxidos de Fe/Mn, mientras que 27% residió en la fracción residual. DA SILVA *et al.* (2002), en sedimentos de río Tietê-Pinheiros, Sao Paulo, Brasil, determinaron que el Cd se encontró en mayor porcentaje en la fracción biodisponible. El cadmio es un elemento que puede estar adsorbido a las partículas en suspensión y en la superficie de los granos del sedimento de fondo, donde muestra afinidad con los halógenos y fosfatos (SADID 1992). Sin embargo, son consideradas las actividades antropogénicas como la principal fuente de su ingreso a los sistemas acuáticos (MOORE & RAMAMMORTHY 1984, LANDING *et al.* 1992).

Las concentraciones de plomo fluctuaron entre 15,75 μgg^{-1} y no detectado (ND) (Tabla 4). Los valores fueron mayores en febrero de 2001 respecto a abril de 2002 (Tabla 5). El ANOVA indicó la existencia de variaciones estadísticas en las concentraciones entre los muestreos y entre las estaciones (Tabla 6). La distribución espacial de los niveles de plomo fue irregular con un máximo en la estación 7 y un segundo pico en la estación 4 (Fig.3I) SADIQ (1992) considera que el nivel límite de plomo en sedimentos no contaminados es de 5 mgg^{-1} . Valores superiores al reportado por este autor fueron observados solo en las estaciones 1, 3, 4, 7, 8 y 10, especialmente en febrero del 2001. GONZÁLEZ & RAMÍREZ (1995) señalan que el plomo junto con el cobre y el zinc son buenos indicadores de contaminación antropogénica, debido a que sus concentraciones en el ambiente son reflejo de las actividades humanas y fuentes industriales. TEIXEIRA *et al.* (2001) indicaron para el río Jacuí, que cerca del 1% del plomo total se encontró en fracción biodisponible y una mayor proporción en la fracción residual. DA SILVA *et al.* (2002), por otra parte, señalaron que en el sistema del río Tietê-Pinheiros, el plomo estuvo asociado a los carbonatos, a fracción oxidable y reducible y que además, una proporción de 50% se determinó en la fracción residual.

El análisis de mercurio presentó valores no detectables. Los resultados demostraron que las concentraciones

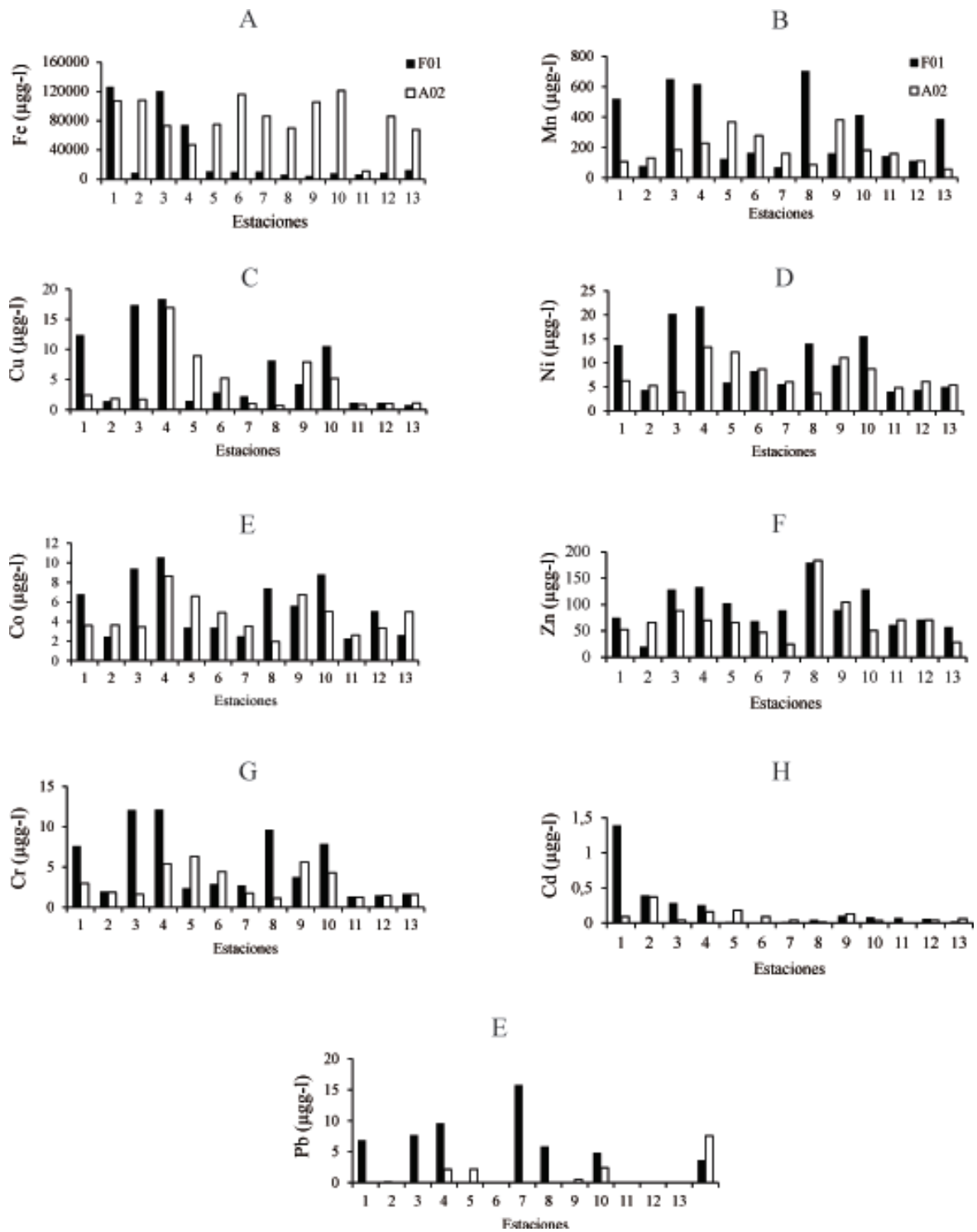


Fig. 3. Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela (meses Febrero 2001 (F01) y Abril 2002 (A02)). (A=Fe; B=Mn;C=Cu;D=Ni;E=Co;F=Zn;G=Cr;H=Cd;I=Pb).

máximas para la mayoría de los metales se encontraron en las estaciones con mayor contenido de lodos, materia orgánica y carbonatos, como lo fueron las estaciones 3,4, 9, 10 y 11, a excepción de la estación 2, la cual corresponde a la confluencia de los ríos Apure y Orinoco. Esta última observación sugiere que las bajas concentraciones en esta estación pueden ser debido, en primer caso, a un bajo aporte de metales provenientes de los sedimentos del río Apure: (Fe (12,969)>Mn (74,10)> Cr (16,60)>Ni (8,15)> Zn (6,02)> Co (3,21)> Pb (1,44)> Cd (0,30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), tal como lo señaló MÁRQUEZ *et al.* (2010). Otro factor es que haya una desorción del metal debido a la turbulencia originada por el choque de las aguas de los dos ríos.

La matriz de correlación de Pearson (Tabla 7) reveló correspondencia lineal positiva entre la mayoría de los metales (excepto Zn ($r=0,40$) y Pb ($r=0,40$) con la materia orgánica Mn ($r=0,50$), Fe ($r=0,63$), Cd ($r=0,54$), Co ($r=0,84$),

TABLA 6. ANOVA multifactorial ($P<0,05$) aplicado a las concentraciones de estaciones y muestreos de sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela.

| Parámetros | Factor | | | |
|-------------------|-----------|---------|------------|---------|
| | Muestreos | | Estaciones | |
| | F | F | F | F |
| MOT | 4,94 | 0,0318* | 4,64 | 0,0001* |
| CaCO ₂ | 0,16 | 0,6892 | 5,52 | 0,0000 |
| Fe | 2,93 | 0,0945 | 3,35 | 0,0015* |
| Zn | 3,90 | 0,0551 | 10,46 | 0,0000* |
| Mn | 5,23 | 0,0275* | 1,81 | 0,0734 |
| Cu | 1,90 | 0,1754 | 7,26 | 0,0000* |
| Cr | 8,71 | 0,0052* | 3,88 | 0,0004* |
| Ni | 5,52 | 0,0237* | 5,31 | 0,0000* |
| Co | 2,39 | 0,1300 | 6,40 | 0,0000* |
| Cd | 5,97 | 0,0189* | 1,88 | 0,0628* |
| Pb | 6,30 | 0,0161* | 1,48 | 0,1650* |

*= significativo

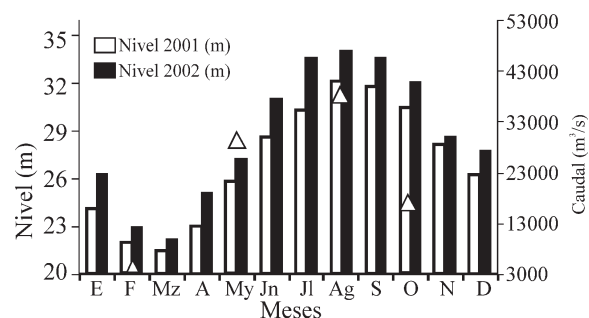


Fig. 4 Niveles métricos (m) y caudal del río Orinoco (m^3/s) en el transepto Caicara del Orinoco, estado Bolívar, durante los años 2001 y 2002.

Cu ($r=0,92$), Cr ($r=0,93$), Ni ($r=0,93$), Manganeso ($r=0,50$), Co ($r=0,84$), Cu ($r=0,85$), Cr ($r=0,86$) y Ni ($r=0,89$), también se correlacionaron con los carbonatos. Esta correlación puede ser explicada por el hecho de que en el agua y sedimentos la materia orgánica, consiste en minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro y/o manganeso, carbonatos, sustancias orgánicas (ácidos húmicos) y biológicas. Por otra parte los metales tienden a adsorberse a la superficie de estas partículas (ROSAS 2001).

Entre metales, las asociaciones mayores fueron apreciadas para Cd-Cr ($r=0,60$), Cd-Cu ($r=0,55$), Cd-Fe ($r=0,53$). Por otra parte se evidencia una correlación entre el Cd ($r=0,53$), Cr ($r=0,58$) y Cu ($r=0,63$) con Fe, lo cual sugiere que una fracción de estos metales podría estar asociada a la superficie de los oxihidróxidos de hierro. Entre el Cr-Mn también se observa una asociación ($r=0,55$) lo que indica que una proporción del cromo pudiera estar asociada los oxihidróxidos de manganeso. Un hecho notorio es que no se observó correlación alguna entre Fe y Mn. Esta misma situación ha sido ya indicada para la laguna de Castellero (laguna de inundación del Orinoco Medio). MÁRQUEZ *et al.* (2008) señalaron que, este comportamiento fue explicado por RODRÍGUEZ BETANCOURT (1999) como producto del incremento del nivel del río. Esta observación ha sugerido que la oxidación del hierro bivalente a forma trivalente puede ocurrir durante el período de aguas altas, mientras que en aguas bajas, por condiciones de anóxicas, se produce una acumulación de hierro bivalente el cual se acumula en forma de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

RUBIO *et al.* (2000) indicaron que la correlación de los metales con el hierro debe ser el comportamiento esperado en condiciones naturales ya que el hierro es un elemento definitorio de las características de los sedimentos, razón por la cual la relación del hierro con cualquier otro metal formará una

Tabla 7. Matriz de correlación de Pearson ($P < 0,05$), $n = 56$ para los parámetros orgánicos e inorgánicos en sedimentos recientes del Orinoco Medio, Venezuela

| | CaCO ₃ | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | MOT | Ni | Pb | Zn |
|-------------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| CaCO₃ | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Cd | 0,40 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Co | 0,84 | 0,37 | 1,00 | | | | | | | | |
| Cr | 0,86 | 0,60 | 0,83 | 1,00 | | | | | | | |
| Cu | 0,85 | 0,55 | 0,81 | 0,87 | 1,00 | | | | | | |
| Fe | 0,43 | 0,53 | 0,28 | 0,58 | 0,63 | 1,00 | | | | | |
| Mn | 0,50 | 0,03 | 0,44 | 0,55 | 0,32 | 0,13 | 1,00 | | | | |
| MOT | 0,91 | 0,54 | 0,84 | 0,93 | 0,92 | 0,63 | 0,50 | 1,00 | | | |
| Ni | 0,89 | 0,56 | 0,91 | 0,96 | 0,92 | 0,49 | 0,49 | 0,93 | 1,00 | | |
| Pb | 0,40 | 0,38 | 0,37 | 0,52 | 0,45 | 0,33 | 0,21 | 0,40 | 0,48 | 1,00 | |
| Zn | 0,20 | 0,17 | 0,26 | 0,38 | 0,25 | 0,11 | 0,38 | 0,30 | 0,30 | 0,28 | 1,00 |

tendencia lineal, lo contrario podría ser significativo de una contaminación de tipo antrópico. Solo Cd, Cr y Cu muestran correlación con el Fe por lo que, si asumimos estas consideraciones, se podría inferir que el resto de los metales analizados podrían ser de aporte antropogénico. Con respecto a la asociación entre los metales y el tamaño del grano del sedimento, se observó que, excepto zinc que está asociado a las partículas arenosas media y gruesas, los metales estudiados están correlacionados con las partículas de granos finos como los lodos y arenas finas (Fig. 5). Estas observaciones son concordantes con los resultados presentados MÁRQUEZ *et al.* (2010) para la desembocadura del río Apure, quienes señalaron que, en los sedimentos superficiales del lecho del río Apure, la mayoría de los metales están correlacionados a las partículas más finas del sedimento. Esta característica sugiere que la descarga de sedimentos del río Apure tiene una marcada influencia sobre la zona de estudio.

SÁNCHEZ & VÁZQUEZ (1986) y SÁNCHEZ (1990) indicaron que las concentraciones de metales pesados considerados como niveles normales para el ecosistema del Orinoco, se encuentran aguas arriba de ciudad Bolívar y Guayana en el estado Bolívar, Venezuela. Sin embargo, los resultados obtenidos de esta investigación contrastan con estas observaciones ya que se evidencia contaminación por Cu, Ni, Zn y Pb. En comparación con otros ríos del mundo, y en especial para algunos de los grandes ríos de Latinoamérica (Tabla 8), el Orinoco Medio presenta valores inferiores al promedio reportado para algunos otros ríos del mundo. Los valores solo son superiores a los reportados para la desembocadura del río Apure (tributario de margen

izquierda del río Orinoco), y la laguna Castellero (laguna de inundación).

La presencia de metales pesados el río Orinoco es compleja debido a la geología de su cuenca. Sus aguas reciben aporte del drenaje de las cuatro provincias que se encuentran sobre el escudo Guayanes (Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima), así como de Los Andes, la Cordillera de la Costa y la región de Los Llanos (VÁSQUEZ & WILBERT 1992). Las tres primeras provincias, que tienen influencia más directa sobre el área estudiada en esta investigación, están compuesta por rocas de origen sedimentario

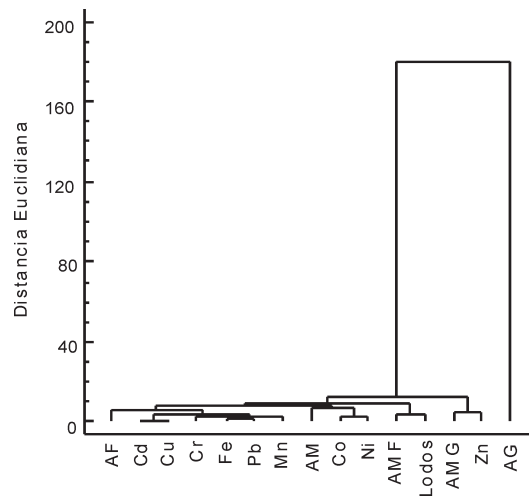


Fig.5. Dendrograma de similitud obtenido con el análisis de conglomerado (método de Ward) mostrando la asociación entre las concentraciones de metales pesados y la composición textural de los sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela.

TABLA 8. Concentraciones de metales ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) para diferentes ríos del mundo.

| Río | Fe | Mn | Cu | Ni | Co | Zn | Cr | Cd | Pb | Referencia |
|------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------------------------------------|
| Promedio mundial | 46700 | 850 | 45 | 68 | | 95 | 90 | 0,30 | 20 | TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961 |
| Río La Plata, Argentina | | | 12,65 | | | | 17,47 | 0,05 | 10,86 | CARP, 1989 |
| Jacuí, Brasil | 47, 726 | 0,84 | 0,62 | 0,23 | 0,33 | 0,36 | 0,21 | | 0,30 | TEIXEIRA <i>et al.</i> 2001 |
| Boca del Amazonas, Brasil | 38300 | 600 | 37,5 | 26,70 | | 110 | 65 | | 83 | SIQUEIRA, 2003 |
| Rapacurá, Brasil | 291,03 | 85,54 | 29,14 | 3,30 | | 2,6 | 2,97 | 1,65 | 0,66 | APRILE & BOUVY, 2008 |
| Magdalena, Colombia | 35300 | 534,10 | 57,2 | 5,60 | | 167 | 34,3 | 4,50 | 25,9 | GUIZA GONZÁLEZ, 2001 |
| Montevideo (Puerto), Uruguay | | | 96,50 | | | 333 | 166 | 1,30 | 86 | MUÑIZ <i>et al.</i> 2004 |
| Almendrares, Cuba | | | 158 | | | 262 | 138 | 2,50 | 93 | OLIVARES-RIEUMONT <i>et al.</i> 2005 |
| Laguna Castillero, Venezuela | 3,77 | 0,132 | | | 0,0047 | 0,253 | | | 0,017 | MÁRQUEZ <i>et al.</i> 2008 |
| Boca Río Apure, Venezuela | 12,97 | 0,074 | 0,0046 | 0,0082 | 0,0021 | 0,0060 | 0,017 | 0,00030 | 0,0014 | MÁRQUEZ <i>et al.</i> 2010 |
| Orinoco Medio | 56,83 | 0,27 | 0,0058 | 0,0094 | 0,0054 | 0,086 | 0,0045 | 0,00015 | 0,0026 | Presente investigación |

con grado de metamorfismo correspondiente a facies de granulita y anfibolita para primera; rocas volcánicas metamórfisadas con grado de anfibolitas y esquistos verdes para la segunda y rocas plutónicas y volcánicas del Proterozoico (GONZÁLEZ DE JUANA *et al.* 1980; GIBBS & BARRON 1983; YANES & RAMÍREZ 1988). La región de los Andes y los llanos por su parte están compuestos por esquistos, gneises y granitos instructivos recubiertos de areniscas, lútitas, pizarras y calizas (GONZALES DE JUANA *et al.* 1980). Por otra parte hay que adicionar los aportes antropogénicos.

CONCLUSIONES

El promedio de las concentraciones de metales en los sedimentos del Orinoco Medio tuvieron un gradiente decreciente: Fe (56,829) > Mn (267,31) > Zn (85,47) > Ni (9,19) > Cu (5,60) > Co (5,27) > Cr (4,36) > Pb (2,47) > Cd (0,15). Las concentraciones de metales fueron mayores en febrero del 2001 respecto a abril del 2002 y especialmente en las

estaciones con alto contenido de lodos, carbonatos y materia orgánica.

A pesar de que el nivel del río fue mayor en el año 2002, las concentraciones de Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd y Pb en el sedimento no se vieron afectadas por el lavado del lecho del río. No obstante, el hierro presentó un caso contrario, no teniéndose aún una explicación para ello.

Todos los metales, a excepción de plomo y zinc, se correlacionaron positivamente con la materia orgánica. Metales como Co, Cr Cu, Mn Ni se asociaron a los carbonatos. Igualmente, los metales se asociaron a las partículas tipo lodo y arenas finas, la excepción la tuvo el zinc que se correlacionó con la arena media gruesa.

El ANOVA mostró la existencia de diferencias significativas para las concentraciones de la mayoría de los metales en las estaciones, con excepción de Mn, Cd

y Pb, mientras que en los muestreos se observaron variaciones significativas para Mn, Cr, Pb, Cd, y Ni. También revelaron diferencias en las concentraciones de materia orgánica en los muestreos y estaciones al igual que ocurrió en los niveles de carbonatos en las estaciones. Debido a que los metales estuvieron asociados a estos dos parámetros, se sugiere que las concentraciones de los elementos pudieron haber variado en función de los niveles de materia orgánica y carbonatos.

En la zona, especialmente aguas abajo de la confluencia de los ríos Apure y Orinoco, se observó evidencia de intervención antropogénica en algunas estaciones, especialmente para Cu, Ni, Zn y Pb, los cuales presentaron valores que están por encima a los reportados en la literatura para sedimentos no contaminados. A pesar de esto, los promedios de todos los metales evaluados, exceptuando hierro, están por debajo de los valores medios reportados para otros ríos del mundo.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a FUNDACITE GUAYANA toda la colaboración prestada para el desarrollo de esta investigación a través del financiamiento del proyecto 000606.

REFERENCIAS

- AISLABIE, J & M. LOUTIT. 1986. Accumulation of Cr (III) by bacteria isolated from polluted sediments. *Mar. Envir. Res.* 20: 221-232.
- AZAM, M & Y. AHMED. 2003. Trace metals in littoral sediments from the North East Coast of the Bay Bengal along the ship breaking area, Chittagong, Bangladesh. *J. Biol. Sci.* 3(11): 1050-1057.
- BONILLA, J., Y. POYER & B. GAMBOA. 1985. Características geoquímicas en núcleos de sedimentos de la Región Nororiental y Río Orinoco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 24 (1-2): 43-61.
- CARP. 1989. Estudios para la evaluación de la contaminación del río de la Plata. CARP-Servicio de Hidrografía Naval (Argentina)-Servicio Oceanográfico, Hidrográfico y Meteorológico de la Armada (Uruguay). Informe de Avance. Buenos Aires-Montevideo. 42 pp.
- CRESSA, C., E. VASQUEZ, E. ZOPPI, J. RINCON & C. LOPEZ. 1993. Aspectos generales de la limnología en Venezuela. *Interciencia*, 18(5): 237-248.
- DA SILVA, I., G. ABATE, J. LICHTIG & J. MASINI, 2002. Heavy metals distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros River System in São Paulo State, Brazil. *Applied Geochem.* 17: 105-116.
- EASTERLING, D., E. HOIVANITZ & K. STREET. 2000. Comparison of the adsorbed mercury screening method with cold-vapor atomic absorption spectrophotometry for determination of mercury in soil. *An. Lett.* 33 (8): 1665-1689.
- EMOYAN, O., F. OGBAN & E. AKARAH. 2006. Evaluation of heavy metals loading of River Ijana in Ekpan – Warri, Nigeria. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 10 (2): 121 – 127.
- FERGUSSON, J. 1990. *The heavy metals elements chemistry environmental impact and health effects*. Pergamon Press, New York. USA. 278pp
- FERIA, J., J. L. MARRUGO & H. GONZÁLEZ. 2010. Heavy metals in Sinú river, department of Córdoba, Colombia, South America. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* 55: 35-44.
- FURHAN, I., R. NADEEM, A. A. MUHAMMAD & A. MUHAMMAD. 2006. Contamination of Kallar Kahar Lake by inorganic elements and heavy metals and their temporal variations. *J. Appl. Sci. Environ. Manage* 10(2): 95 – 98.
- GESAM. 1990. Reports and Studies. Lands/sea boundary flux of contaminants: Contributions from rivers. INCO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP/JUIN/GESAM. 32: 78-81.
- GIBBS, A. & C. BARRON. 1983. The Guiana Shield reviewed. *Episodes*, 21: 2. 7-14.
- GONZÁLEZ, A., A. MÁRQUEZ & K. CHUNG. 2000. Hierro y cobre en *Plagioscion squamosissimus* (Pisces: Sciaenidae) del río Orinoco, Venezuela. *Rev. Biol. Trop.* 48 (1): 207-213.

- GONZÁLEZ DE JUANA, C., J. IRRUTALDE & X. PICARD. 1980. *Geología de Venezuela y sus campos petrolíferos*. FONINVES (Eds). Caracas, Venezuela. 105 pp.
- GONZÁLEZ, H. & M. RAMIREZ. 1995. The effect of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in Levisa Bay, Cuba. *J. Geochem. Explore* 52 (1-2): 183-192.
- GUÍZA GONZÁLEZ, S. 2001. Compilación y análisis de datos geoquímicos de metales traza en algunas zonas del río Magdalena (Colombia). Informe técnico INGEOMINAS, Colombia. 59 pp.
- IBRAGIMOW, A. & G. GOSIŃSKA. 2010. Heavy metals in fluvial sediments of the Odra river flood plains-introductory research. *Quest. Geograph.* 29 (1): 3747
- IKEM, A., O. EGIEBOR & K. NYAVOR. 2003. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA. *Water, Air and Soil Poll.* 149: 51-75.
- KLAVINS, M. & M. VIRCAVS. 2001. Metals in sediments of inland waters of Latvia. *Boreal. Env. Res.* 6: 297-306
- LEWIS, B. & W. LANDING. 1992. The investigation of dissolved and suspended particulate trace metals fractionation in the Black Sea. *Mar. Chem.* 40: 105-141.
- MÁRQUEZ, A., W. SENIOR, G. MARTÍNEZ, J. CASTAÑEDA & A. GONZÁLEZ. 2008. Concentraciones de metales en sedimentos y tejidos musculares de algunos peces de la Laguna de Castillero, Venezuela. *Rev. Cien. FCV-LUZ.* 18 (2): 1 – 13.
- _____, W. SENIOR, G. MARTÍNEZ & Á. GONZÁLEZ. 2009a. Metales totales y biodisponibles en sedimentos recientes de la laguna Los Patos, estado Sucre, Venezuela. *Ciencia*, 17(1): 87 – 97.
- _____, W. SENIOR, G. MARTÍNEZ, J. CASTAÑEDA & A. GONZÁLEZ. 2009b. Descripción de las características fisicoquímicas de las aguas del río Apure en su confluencia con el río Orinoco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 48 (1): 57-65
- _____, G. MARTÍNEZ, W. SENIOR & A. GONZÁLEZ. 2010. Metales pesados en las aguas superficiales y sedimentos del río Apure en su confluencia con el río Orinoco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 49 (1): 3-16
- MILLIMAN, J. & R. MEADE. 1983. World-wide delivery of river sediments to the oceans. 1. *J. Geol.* 91: 1-21.
- MOGOLLÓN, J. & R. BIFANO. 1986. Contaminación por Cu, Ni, Zn, en sedimentos de la cuenca del Lago de Valencia. *Acta Cientif. Venez.* 40: 157-158
- MOORE, J. & S. RAMAMMORTHY. 1984. *Heavy metal in natural waters*. Pergamon Press, U. K. 268 pp.
- MORA POLANCO, A., L. SÁNCHEZ, C. CALDERÓN, C. LASSO ALCALÁ & C. M. ROMERO. 2007. Parámetros fisicoquímicos de algunos cuerpos de agua adyacentes a la confluencia de los ríos Orinoco y Ventuari, estado Amazonas, Venezuela. *Bol. Centro Invest. Biol.* 41 (1). 44-59
- MUNIZ, P., E. DANULA, B. YANNICELLI, J. GARCIA-ALONSO, G. MEDINA & M. BICEGO. 2004. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environ. Inter.* 29: 1019.1028.
- PAEZ-OSUNA, F., A. BOTELLO & S. VILLANUEVA. 1986. Heavy metals in Coatzacoalcos estuary and Ostion Lagoon, México. *Mar. Poll. Bull.* 34(2): 123-128.
- PRIJU, C. & A. NARAYANA. 2007. Heavy and trace metals in Vembanad Lake sediments. *Int. J. Environ. Res.* 1 (4): 280-289.
- RODRÍGUEZ, J. & L. BETANCOURT. 1999. Caracterización fisicoquímica de una laguna de inundación del tramo Orinoco medio y su relación con la biomasa de la cobertura de Bora (*Eichornia crassipes* (Mart.) Solms). *Interciencia*, 24 (4): 243- 249.
- RUBIO, B., M. NOMBELA & F. VILAS. 2000. Geochemistry of majors and trace elements in sediment of the Ria deVigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Poll. Bull.* 40 (11): 968-980.
- SADID, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine*

- environments*. Pergamon Mercel Dekker Inc. New York, USA. 390 pp.
- SALAZAR, J. 1989. Condiciones hidrogeoquímicas de la región estuarina-deltaica del río Orinoco durante el mes de noviembre de 1985. Trab. Grad. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 128 pp.
- SALOMONS, W. & U. FROSTER. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer Verlag, Berlin, Germany, 349 pp.
- SÁNCHEZ, L. & E. VÁSQUEZ. 1986. Notas sobre las macrofitas acuáticas en la sección baja del río Orinoco. *Mem. Soc. Cien. Nat. La Salle* 46 (125-26):107-125.
- SÁNCHEZ, M. 1990. La calidad de las aguas del río Orinoco. En: *El Río Orinoco como ecosistema*. EDELCA. CCAVN. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. 430 pp.
- SCHERER, U., S. SAGEMANN & F. STEPHAN. 2011. Emission via erosion and retention of heavy metals in river basins of Germany. *Geophys. Res. Abstr.* 13: 4769
- SIQUEIRA, G. 2003. Study of heavy metals levels and other elements in surface sediments at the Santos Estuarine System and Shelf Coastal of the Amazon. Trab. Grad. PhD, Univ. São Paulo, Brasil, 386 pp.
- SOKAL, R. & J. ROHLF. 1969. The principles and practice statistics in biological research. In: *Biometry* W. H. Freeman and Company. New York, USA. 776 pp.
- OLIVARES-RIEUMONT, S., D. DE LA ROSA, L. LIMA, D. GRAHAM, K. ALESSANDRO, J. BORROTO, F. MARTÍNEZ & J. SÁNCHEZ. 2005. Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments-Havana City, Cuba. *Water. Res.* 39(16): 3945-3953
- ROSAS, H. 2001. *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat*. Trab. Grad. Dr. Recursos Naturales y Contaminación. Universidad Politécnica de Manresa, España. 315 pp.
- TEIXEIRA, E., L. ORTIZ, M. ALVES & J. SÁNCHEZ. 2001. Distribution of selected heavy metal in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo, Jacuí, RS, Brazil. *Environ. Geol.* 41: 145-154.
- TUREKIAN, K. & K. WEDEPOHL. 1961. Distribution of the element in some major units of the earth crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72: 175-192
- VÁSQUEZ, E. & W. WILBERT. 1992. The Orinoco: physical, biological and cultural diversity of major tropical alluvial river. In: Blackwell Scientific Publications (Eds). *The Rivers Handbook*. Vol. 1. Oxford, England. 510 pp.
- VILA, P. 1960. *Geografía de Venezuela* 1. El territorio nacional y su ambiente físico. Ministerio de Educación, Dirección de Cultura y Bellas Artes, Caracas, Venezuela. 454 pp.
- VOGEL, A. 1960. *Química analítica cuantitativa*. Vol 1. Editorial Kapelusz, S.A. Buenos Aires, Argentina. 811 pp.
- YANES, C. & A. RAMÍREZ. 1988. Estudio geoquímico de grandes ríos venezolanos. *Mem. Soc. Cien. Nat. La Salle*. 48: 41-58
- ZHANG, J. 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese rivers/estuary systems. *Estuar. Coast. Sci.* 41: 631-658.

RECIBIDO: Abril 2011

ACEPTADO: junio 2012