

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



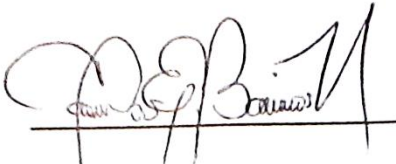
**ESTUDIO GEOQUÍMICO DE METALES PESADOS PRESENTES EN LA FRACCIÓN
LIMO-ARCILLA ASOCIADA A LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL
RÍO AROA, VENEZUELA.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el **Br. Ronald José Cuenca Roa** como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, octubre de 2017

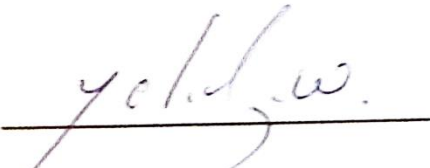
ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO GEOQUÍMICO DE METALES PESADOS PRESENTES EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA ASOCIADA A LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO AROA, VENEZUELA." presentado por el Br. Ronald José Cuenca Roa, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

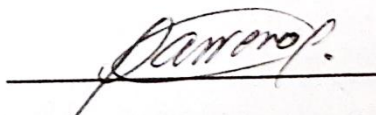


Prof. Carlos Barrios

Tutor



Prof. Williams Meléndez
Jurado



p.v. Prof. Ramón Montero
Jurado

¡Mis pilares fundamentales!

*Mi madre, te amo, sin ti esto nunca fuera posible, siempre éstas allí para mí,
por tanto amor y cuidado te dedico este logro*

*Mi padre, te amo, eres el mejor, y por siempre mantenerme
en el camino del éxito este logro te dedico*

AGRADECIMIENTOS

A Dios Todopoderoso por darme una paciencia de diamante y brindarme siempre de valiosas amistades permitiendo así seguir adelante sin pensar lo dificultoso que pueda ser.

Agradezco enormemente a mi madre y a mi padre por toda su crianza, por creer siempre en mí y por la rectitud que solo de ustedes pude aprender y por poner todos sus esfuerzos en cuidarme y nunca dejarme perder en este camino llamado vida.

A todo aquel profesor perteneciente a la Universidad Central de Venezuela que tuve el grandioso placer de conocer y poder aprender de sus valiosos conocimientos, comentarios y enseñanzas.

¡A la mejor facultad de la UCV, ciencias!, así como al instituto de ciencias de la tierra por ser los espacios en el que me formé académicamente y crecí como ciudadano (parece toda una vida estar allí).

¡Quiero agradecer a todos mis profesores de las materias que implicaron salidas de campo!, Prof. José Vicente, Prof. Williams Meléndez, Prof. Santiago Marrero, Profa. Laura Torres, Profa. Elisa Ohoa, Prof. Jesús Monsalve y aquellos que no logro recordar!, han sido los conocimientos más valiosos que atesorare por siempre y serán mi filosofía de vida.

Quiero agradecer especialmente al Profesor Carlos Barrios mi Tutor e incalculable amistad, tremendo profesor con la calidad humana que lo caracteriza, siempre estuvo pendiente de mí, apoyándome, escuchándome, regañándome y compartiendo las victorias hasta el final, totalmente agradecido con la vida por haberlo conocido profe.

Especialmente a la profesora Katya Reategui, de usted he aprendido muchísimo y es como esa mami que siempre está allí para darnos un ¡tatequieto ¡gracias por siempre confiar plenamente, jamás le defraudare.

¡Especialmente a mi novia y compañera **Maydeleine Rodríguez**, por todo su amor, paciencia, apoyo incondicional, desvelos a lo largo de todos estos años, siempre estas allí para este gordo, haz sido mi todo!!! por lo cual estaré eternamente agradecido! ¡TE AMO mucho guapa!

¡A todos mis amigos y conocidos en este camino universitario!!, a todos los que me pusieron un apodo, como burbuja, jinpashi, culucucu, winnie poh, igor, champa, Toronto, gordito, gordo infeliz y los que ya no recuerdo, de cada uno de ustedes he aprendido un

montón gracias totales. ¡Al equipo de ENERGIA química UCV, los antiguos y nuevos del equipo, son un gran team mi gente!!

¡Especialmente a todos esos que siempre y sin importar lo que pase están allí!, Chu, Ramses, Mikel, Cristo, Anais, POFE, Francisco, Muñe, Rebeca, Leidy, Robert, Abraham, Fernanda, Gladimar, Luis Punk-eto y Kizzy han estado en las buenas y en las malas gracias por todo el apoyo a lo largo de la carrera y más en estos días de mega estrés.

¡Especialmente a la gordita Génesis chacón, eres valiosa, tremenda persona que apoya incondicionalmente sin esperar nada a cambio, siempre admire tu intelecto, nivel de responsabilidad y compromiso con lo académico, tus consejos siempre fueron acertados y espero seguir contando con tu valiosa amistad colega te quiero un montón!.

Finalmente quiero agradecer enormemente a mi vieja amiga Kris Nieves y a la profesora Ruth Ramos, por la total ayuda que han sido para el desarrollo de este trabajo especial de Grado, han sido ese farol de luz y esperanza en la tormenta más oscura que he vivido, eternamente agradecido por su calidad humana.

RESUMEN

Con el objetivo de realizar un estudio geoquímico de metales pesados presentes en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Cuenca del río Aroa, y con el propósito de conocer la concentración de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb y Cd para así evaluar su distribución espacial y establecer relaciones interelementales e incluso determinar el grado de contaminación que aportan estas especies a partir de parámetros como el Factor de Enriquecimiento (FE), índice de geoacumulación (I_{geo}) y código de evaluación de riesgo (CER), se procedió primeramente en la recolección de 6 muestras en campo sobre puntos que abarcan el río principal y 8 muestras en sus afluentes, para luego ser tratados por tamizado vía seca en laboratorio para obtener la fracción lodo-arcilla en cada muestra de estudio; seguidamente, se realizó el ataque químico que consistió en la extracción química secuencial certificada de la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR) modificada (Rauret *et al.*, 1999), agregando a 1g de muestra distintas soluciones extractantes que obedecen a las 4 principales fracciones de interés. En una primera etapa se agregó 40 mL de ácido acético 0,11 M para extraer la fracción de metales asociadas a intercambiables y carbonatos, por consiguiente se agregaron 40 mL de una solución de clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M ajustado a pH de 1,5 con HNO_3 extrayendo así la fracción de metales asociadas a oxihidróxidos de Fe y Mn, continuando con la adición de 20 mL de peróxido de hidrógeno al 30% v/v en sucesiones de 10 mL con calentamiento controlado a 85°C, culminando esta etapa con 40 mL de acetato de amonio 1 M a pH controlado de 2 para extraer los metales asociados a materia orgánica y sulfuros, y finalmente se agregaron 10 mL de agua regia para extraer los metales asociados a la fracción residual, tomando la salvedad que en cada proceso extractivo se realizó la agitación, centrifugación y filtración de los tubos de centrifugado con muestra separando así los extractos correspondientes. Posteriormente, fueron analizados las soluciones extractantes bajo espectrofotometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (OES-ICP). Obteniéndose como resultado que una de las

fuentes importantes de aporte de los metales estudiados a la cuenca del río Aroa, se debe a las fuentes litológicas provenientes de los Esquistos de Aroa, Complejo Nirgua y Complejo Yumare, específicamente a minerales del grupo de la clorita y asociaciones con sulfuros de Fe y Cu, también los sedimentos estudiados poseen deficiencias de enriquecimiento en metales como V y Co, además de estar enriquecidos moderadamente en metales como Mn, Ni, Cu y Fe y finalmente enriquecidos significativamente en Cr y Pb; por su parte, el Zn es el metal que puede ser considerado contaminante, por tener un mayor grado de biodisponibilidad en comparación con el resto de los metales estudiados (mayor valor en CER); sin embargo, el parámetro de I_{geo} describe que actualmente puede ser catalogado como un metal no contaminante a moderadamente contaminante, de esta manera se establece la tendencia general que presentan los sedimentos de fondo de la Cuenca del río Aroa, en relación a la distribución de los metales pesados en los extractos estudiados: Fracción residual > Materia orgánica y sulfuros > oxihidróxidos de Fe y Mn > Intercambiables y Carbonatos para los metales Pb, Cd, Cr, Fe y V, y una distribución de : Fracción residual > Materia orgánica y sulfuros > intercambiables y carbonatos > oxihidróxidos de Fe y Mn para los metales Zn, Ni, Mn Co y Cu.

Palabras claves: *extracción secuencial, metales pesados, sedimentos de fondo, FE, CER, I_{geo} , río Aroa, Esquistos de Aroa.*

ÍNDICE CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE CONTENIDO.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xv
1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
2.1.- Objetivo General:	5
2.2.- Objetivos Específicos:.....	5
2.3.- Justificación	5
3.- MARCO TEÓRICO	6
3.1.- Revisión Bibliográfica.....	7
3.1.1.- Sistemas fluviales	7
3.1.2.- Los ríos	10
3.1.3.- Mecanismos de transporte en los ríos	13
3.1.4.- Sedimento	16
3.1.5.- Factores que controlan la composición del sedimento	17
3.1.6.- Metales pesados.....	18
3.1.6.1 Factores que controlan la presencia y movilidad de los metales pesados	19
3.1.6.1.1 pH.....	19
3.1.6.1.2 Eh o Potencial Redox.....	19
3.1.6.1.3 Salinidad.....	19
3.1.6.1.4 Temperatura.....	20
3.1.6.2 Mecanismos fisicoquímicos presentes en los sistemas acuosos	20
3.1.6.2.1 Intercambio catiónico	20
3.1.6.2.2 Adsorción,	20
3.1.6.2.3 Precipitación y Coprecipitación,	21
3.1.6.2.4 Floculación,	21
3.1.6.2.5 Oxido-Reducción.....	21
3.1.6.2.6 Acomplejamiento-Quelación,.....	21

3.1.6.3	Procedencias y Fuentes	22
3.1.6.3.1	La fuente natural	22
3.1.6.3.2	La fuente antrópica.....	22
3.1.7.-	Parámetros y relaciones para establecer contaminación por metales pesados	24
3.1.7.1	Niveles bases	25
3.1.7.2	Factor de enriquecimiento (FE)	27
3.1.7.3	Índice de geoacumulación	28
3.1.7.4	Código de Evaluación de Riesgos (CER)	29
3.1.8.-	Especiación química operacional de metales pesados	30
La selectividad.....		32
3.1.8.1	Condiciones experimentales de la extracción selectiva.....	33
3.2.-	Zona de Estudio.....	34
3.2.1.-	El clima	37
3.2.3.-	La flora.....	37
3.2.3.-	Geología	38
Esquistos de Aroa		38
Formación Casupal		38
Formación Ojo de Agua:.....		39
Formación Capadare.....		39
Complejo Nirgua.....		40
Formacion San Quitín.....		40
Complejo Yumare.....		41
Complejo Yaritagua		41
3.4.-	Antecedentes	43
3.4.1.-	Antecedentes nacionales.....	43
3.4.2.-	Antecedentes internacionales:.....	46
4.-	MARCO METODOLÓGICO	52
4.1.-	Etapa de campo.....	52
4.2.-	Etapa laboratorio.....	55
4.2.1.-	Análisis Elemental y Curvas de calibración de la instrumentación.	60
5.-	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	61

5.1.- Reproducibilidad del método analítico	61
5.2.- Distribución de metales pesados	65
5.2.1.- Plomo (Pb):.....	65
5.2.2.- Cadmio (Cd):	68
5.2.3.- Cromo (Cr):.....	70
5.2.4.- Zinc (Zn):	74
5.2.5.- Hierro (Fe):	76
5.2.6.- Níquel (Ni):	79
5.2.7.- Manganeso (Mn):.....	81
5.2.8.- Cobalto (Co):	85
5.2.9.- Cobre (Cu):.....	88
5.2.10.- Vanadio (V):.....	90
5.3.- Parámetros para la determinación de contaminación por metales pesados (FE, I _{geo} y CER)	93
6.- CONCLUSIONES	99
7.- RECOMENDACIONES	101
8.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
9.- APÉNDICES	112
Apéndice A. Masa en gramos de las muestras estudiadas en la Cuenca del río Aroa	112
Apéndice B. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción de Intercambiables y Carbonatos (extracto 1).	113
Apéndice C. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn (extracto 2).	114
Apéndice D. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción de materia orgánica y sulfuros (extracto 3).	115
Apéndice E. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción residual (extracto 4).	116
Apéndice F. Concentraciones obtenidas de CO y C _{ino} presentes en los sedimentos de fondo del río Aroa (modificado de Padrón, 2015).	117
Apéndice G.1. Distribución espacial de la concentración de plomo contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	118

Apéndice G.2. Distribución espacial de la concentración de cadmio contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	119
Apéndice G.3. Distribución espacial de la concentración de Cromo contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	120
Apéndice G.4. Distribución espacial de la concentración de Zinc contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	121
Apéndice G.5. Distribución espacial de la concentración de Hierro contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	122
Apéndice G.6. Distribución espacial de la concentración de Níquel contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	123
Apéndice G.7. Distribución espacial de la concentración de Manganeseo contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	124
Apéndice G.8. Distribución espacial de la concentración de Cobalto contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	125
Apéndice G.9. Distribución espacial de la concentración de Cobre contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	126
Apéndice G.10. Distribución espacial de la concentración de Vanadio contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.	127

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
fig. N° 1 Zonas Geomorfológicas Dentro Del Sistema Fluvial, Modificado De Nichols (2009).	10
Fig. N° 2 Esquema De Una Red Fluvial Hipotética. Modificado De Bridge (2003).	11
Fig. N° 3 Y Fig. N° 4 Principales Tipos De Ríos Según: A) Determinación De La Sinuosidad De Un Río B) Ejemplo De Parámetro De Entrelazamiento (Braiding) Modificado De Rust (1978) & Miall (1977).	12
Fig. N° 5 Movimiento De Partículas En Un Flujo, Modificado De Nichols (2009).....	15
Fig. N° 6 Variación En Las Secciones De Los Perfiles De Los Canales Según El Tipo De Carga Transportada. El Tamaño De Grano Aumenta Gradual- Mente Desde A Hasta E. Modificado De Wilson (1973).	15
Fig. N° 7 Cuenca Hidrográfica Del Río Aroa Y Su Desembocadura En El Golfo Triste. Modificado De Rodríguez <i>Et Al.</i> (2006).....	35
Fig. N° 8 Relieve Y Fisiografía De La Cuenca Del Río Aroa. Tomado De Mucubaji.Com (Consultado 26/05/2016).	36
Fig. N° 9 Unidades Geomorfológicas Contenidas En La Cuenca Del Río Aroa, Tomado De Mucubaji.Com (Consultado 26/05/2016)	36
Fig. N° 10 Mapa De Afloramiento De Las Unidades Geológicas Comprendidas En La Cuenca Del Río Aroa.	42
Fig. N° 11 Mapa De La Zona Bajo Estudio Y Puntos De Muestreo (Cuenca Del Río Aroa).	54
Fig. N° 12 Esquema Para El Procedimiento De Extracción Secuencial.....	56
Fig. N° 13 Sistema De Agitación Múltiple De Muñeca Marca Burrel Modelo 75 (Con Muestras Bajo Agitación).	57
Fig. N° 14 Equipo De Centrifugación (Thermo Modelo Hns li).....	57
Fig. N° 15 Sistema De Filtración Con Embudo De Tallo Largo Y Papel De Filtro.....	58

Fig. N° 16 Tubos De Centrifuga En Baño María – Muestras Reposando (Efervescencia) Con H ₂ O ₂	59
Fig. N° 17 Distribución Porcentual De Pb En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	66
Fig. N° 18 Relación Entre Pb Y Ni En El Extracto 4 (Residual).	67
Fig. N° 19 Relación Entre Pb Y V En El Extracto 2 (Oxihidróxidos).....	68
Fig. N° 20 Distribución Porcentual De Cd En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	69
Fig. N° 21 Relación Entre Cd Y Fe En El Extracto 4 (Residual).....	70
Fig. N° 22 Relación Entre Cd Y Ni En El Extracto 4 (Residual).	70
Fig. N° 23 Distribución Porcentual De Cr En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	72
Fig. N° 24 Relación Entre Al Y Cr En El Extracto 4 (Residual)	73
Fig. N° 25 Relación Entre Cr Y Mn En El Extracto 4 (Residual).....	73
Fig. N° 26 Relación Entre Cr Y V En El Extracto 4 (Residual)	73
Fig. N° 27 Distribución Porcentual De Zn En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	75
Fig. N° 28 Distribución Porcentual De Hierro En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	78
Fig. N° 29 Distribución Porcentual De Ni En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	80
Fig. N° 30 Relación Entre Fe Y Ni En El Extracto 4 (Residual).....	81
Fig. N° 31 Distribución Porcentual De Mn En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	83
Fig. N° 32 Relación Entre Al Y Mn En El Extracto 4 (Residual).	84
Fig. N° 33 Relación Entre Mn Y V En El Extracto 4 (Residual).	84
Fig. N° 34 Relación Entre Cr Y Mn En El Extracto 4 (Residual).....	84
Fig. N° 35 Distribución Porcentual De Co En Cada Extracto Estudiado Pertencientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	86

Fig. N° 36 Relación Entre Mn Y Co En El Extracto 3 (Mo Y Sulfuros).	87
Fig. N° 37 Relación Entre Co Y Mn En El Extracto 3 (Mo Y Sulfuros).	87
Fig. N° 38 Distribución Porcentual De Cu En Cada Extracto Estudiado Pertenecientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	89
Fig. N° 39 Relación Entre Fe Y Cu En El Extracto 4 (Residual).....	90
Fig. N° 40 Distribución Porcentual De Vanadio En Cada Extracto Estudiado Pertenecientes A Los Puntos De Muestreo En La Cuenca Del Río Aroa.	92
Fig. N° 41 Relación Entre Al Y V En El Extracto 4 (Residual).....	93
Fig. N° 42 Relación Entre Cr Y V En El Extracto 4 (Residual).	93

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N° 1 Fuentes Antrópicas Y Principales Metales Pesados Asociados (Modificado De Bautista, 1999).....	23
Tabla N° 2 Concentraciones Elementales En La Corteza Terrestre (Modificado De Turekian Y Wedepohl, 1961)	26
Tabla N° 3 Clases De Factores De Enriquecimiento De Un Metal Pesado, Modificado De Müller (1981).....	27
Tabla N° 4 Clases De Índice De Geoacumulación Y Grado De Contaminación Tomado De Müller (1981).....	28
Tabla N° 5 Código De Evaluación De Riesgos (Rate <i>Et Al.</i> 2000).....	29
Tabla N° 6 Puntos De Muestreo Realizados En La Cuenca Del Río Aroa. Modificado De Padrón (2015).....	53
Tabla N° 7 Puntos De Muestreo Realizados En Los Afluentes Del Río Aroa. Modificado De Padrón (2015).....	53
Tabla N° 8 Reactivos Requeridos En La Tracción Secuencial Bcr Realizada (Modificada De Rauret <i>Et Al.</i> , 1999).....	60
Tabla N° 9 Reproducibilidad De Muestra Aleatoria (Ph015) En Extracto 1 (Intercambiables Y Carbonatos)	62
Tabla N° 10 Reproducibilidad De Muestra Aleatoria (Ph015) Extracto 2 (Oxihidróxidos De Fe Y Mn).....	62
Tabla N° 11 Reproducibilidad De Muestra Aleatoria (Ph015) Extracto 3 (Materia Orgánica Y Sulfuros).....	64
Tabla N° 12 Reproducibilidad De Muestra Aleatoria (Ph015) Extracto 4 (Residual).....	65
Tabla N° 13 Concentración De Pb En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.....	66
Tabla N° 14 Concentración De Cd En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.	68
Tabla N° 15 Concentración De Cr En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.	71

Tabla N° 16 Concentración De Zn En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.....	74
Tabla N° 17 Concentración De Fe En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.....	77
Tabla N° 18 Concentración De Ni En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.....	79
Tabla N° 19 Concentración De Mn En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.	82
Tabla N° 20 Concentración De Co En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.	85
Tabla N° 21 Concentración De Cu En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.	88
Tabla N° 22 Concentración De V En La Cuenca Del Río Aroa Y Afluentes.....	91
Tabla N° 23 Factor De Enriquecimiento (Fe) En Muestras De La Cuenca Del Río Aroa	95
Tabla N° 24 Índice De Geoacumulación (I_{geo}) En Muestras De La Cuenca Del Río Aroa	96
Tabla N° 25 Código De Evaluación De Riesgo (Cer) En Muestras De La Cuenca Del Río Aroa	98

1.- INTRODUCCIÓN

La hidrosfera constituye grandes volúmenes de agua, donde sólo una pequeña fracción es fresca, líquida y disponible para el consumo humano (Thompson y Turk, 1998), siendo una de estas fuentes de principal aporte los sistemas fluviales, por lo cual gran interés de estudio para el pleno desarrollo de la sociedad. Los ríos, actúan como el principal medio para el transporte de productos de meteorización alejándolos de las zonas de montaña hasta llegar a lagos y mares, en donde gran parte del sedimento clástico es depositado.

Los ríos son considerados sistemas altamente dinámicos, debido a que son sometidos a distintos cambios en función de factores físicos y químicos que controlan la composición química de las aguas y los sedimentos que viajan en su cauce; por su parte los metales pesados, son elementos químicos de interés ambiental para la determinación de la calidad de aguas y sedimentos en los sistemas naturales, La fracción del metal que puede interactuar con un organismo biológico y ser incorporado a su estructura es lo que se conoce como biodisponibilidad, en donde este comportamiento dependerá de la concentración en la que están presentes dichos metales y de la naturaleza de las fracciones geoquímicas a las que puedan asociarse, como es la fase intercambiable, de carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y fases residuales, esta última constituida principalmente por aluminosilicatos. Además, la biodisponibilidad depende de la solubilidad del metal y de su capacidad de adsorción en la fracción coloidal del agua o del sedimento. La interacción entre los distintos procesos como son el intercambio catiónico, adsorción, precipitación, disolución y formación de complejos, afectan la distribución de los metales entre la fase acuosa y la fase del sedimento (Suarez, 2011).

Las actividades antrópicas son factores importantes en cuanto al aporte de metales pesados a sistemas fluviales se refiere. Cuando el desarrollo poblacional e industrial comienza a ser importante, la composición del agua puede variar considerablemente, generando un problema de contaminación sustancial. Existe una cantidad importante de

productos derivados de las actividades humanas que, una vez presentes en los reservorios de agua, producen alteraciones ecológicas importantes (De Freitas, 2008). Dado el interés que han adquirido los metales pesados sobre el impacto ambiental que pueden generar, en la actualidad, también ha aumentado la necesidad de estudiar la asociación geoquímica de metales pesados en sedimentos de sistemas fluviales, ya que dichos sistemas representan en algunos casos, la única fuente de agua dulce importante para el uso doméstico, agropecuario, recreacional, industrial, de abastecimiento público y consumo humano (Sabater y Elosegí, 2009).

2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Venezuela existen cuencas hidrográficas que son principales fuentes de agua dulce, estos cuerpos de aguas tienen sus orígenes en zonas montañosas del país, donde distintas nacientes tienen grandes recorridos por zonas de alto crecimiento poblacional. Actualmente, es necesario conocer con mayor certeza el comportamiento de especies químicas de alto impacto ambiental, en donde los ríos juegan un papel fundamental de estudio para este ámbito, ya que su composición puede ser modificada por incremento de actividades agropecuarias e industriales, en donde el hombre es el factor determinante del grado de alteración que puede sufrir el medio ambiente (Perry y Taylor, 2007; Colín, 2001). Entre las especies químicas que son incorporadas a los sistemas fluviales y que son indicativas de alteración ambiental, están los metales pesados, estos vienen representados por elementos tales como plomo (Pb), cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co), arsénico(As), mercurio (Hg) y cadmio (Cd), los cuales son considerados nocivos para la salud y para la vida propia de los ecosistemas (Bautista, 1999).

Estudios ambientales se han enfocado en la determinación de las concentraciones de distintas especies químicas incluyendo los metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas que componen el sedimento, en especial énfasis en la fracción fina (limo-arcilla), ya que se ha determinado que es la fracción más reactiva donde están asociados

las especies objeto de estudio; todo esto, con la finalidad de establecer la principal fuente de aporte y factores que controlan la migración de estas especies a los cuerpos de aguas. Cabe destacar que se han realizado mediante extracciones químicas totales y selectivas, con el propósito de determinar las fases en las que se encuentran asociados los metales en el sedimento; especialmente su biodisponibilidad. En Venezuela se han realizado estudios en cuencas hidrográficas intervenidas por las actividades antrópicas entre los que destacan, la Cuenca del Río Tuy, en donde las concentraciones de Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Hg y Cd de los sedimentos de fondo están atribuidas a la alteración ambiental por actividades domésticas, agropecuarias e industriales (Henríquez, 2011); los ríos Tocuyo, El caño Estero y Dieguito, que drenan en el golfo de Cuare, presentan concentraciones considerables de Cu, Cd, Pb, Ni Cr, Zn y Hg que son atribuidas al factor antrópico de la zona (Orta, 2008); el río Manzanares arrojó concentraciones significativas de Cr y Pb, resultando mayores valores en épocas de lluvia (Rodríguez *et al.*, 2012).

Por su parte, la Cuenca del río Aroa es uno de los principales cuerpos de agua que desembocan en el Mar Caribe, ubicado en la región norte del estado Yaracuy y parte del flanco sureste del estado Falcón, en gran parte de la zona que cubre esta cuenca preponderan actividades de agricultura intensa, así como también la ganadería, explotación de recursos minerales y, además, actividades de índole industrial. Aunado a esto, el crecimiento demográfico actual de esta zona es bastante considerable, lo que hace susceptible a esta cuenca de la influencia antrópica. (Rodríguez *et al.*2006).

Un aporte importante dentro de los estudios realizados con enfoque ambiental, destaca el estudio de la desembocadura del río Aroa durante los estudios de Caldera *et al.*, 2005, que han demostrado que las concentraciones de metales pesados Ni, Pb, V, Hg, As y Cd tanto en aguas como sedimentos son detectables, concerniente a ello, esto permite estimar la posible presencia de estas especies en el resto de la cuenca del río Aroa, por lo que es de suma importancia su estudio aguas arriba para situar la proveniencia de los mismos; tomando en cuenta la dinámica de los sistemas fluviales, el factor tiempo, el crecimiento demográfico y el descontrolado auge de actividades antrópicas, que pueden

causar aumentos exponenciales en las concentraciones de estas especies químicas, causando un riesgo ambiental si no se considera un control a partir del estudio de la zona, por ende, es de vital relevancia el estudio exhaustivo de metales pesados en dicha cuenca. Además de ello, recientemente, Padrón (2015) determinó la concentración de C, N y P, en los sedimentos de fondo en la fracción limo-arcilla en la cuenca del río Aroa, encontrando que las mayores concentraciones de dichos elementos fueron detectadas en las zonas pobladas de Aroa, Yumare, Carabobo y el Hacha, siendo atribuido la fuente a diferentes actividades antrópicas en la zona.

Sin embargo, actualmente no se tienen estudios sobre las concentraciones de metales pesados en la cuenca del río Aroa que permitan intuir y discernir sobre el aporte y las posibles fuentes que pudieran generar impactos negativos a los sistemas fluviales y los ecosistemas que en ellos se generan.

Por lo que se hace importante plantear las siguientes incógnitas:

¿Cuál es la concentración y distribución espacial de los metales pesados en la fracción limo-arcilla (V, Cr, Mn, Fe Co, Ni, Cu, Zn, Pb y Cd) contenido en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa y cuál podría ser su fuente?

Todo lo antes expuesto contribuirá en parte, al estudio de la calidad de los sedimentos que se encuentran en equilibrio con los recursos hídricos que componen la cuenca del río Aroa y sus distintos afluentes, además de establecer las posibles fuentes que generan la disponibilidad de estas especies en el medio acuoso, y de esta manera sirvan de avances de partida para entidades gubernamentales que ejecuten medidas de gestión ambiental con la finalidad de minimizar el impacto de las actividades que se llevan a cabo en las inmediaciones de esta cuenca de gran importancia. Para ello, este trabajo de investigación plantea los siguientes objetivos a fin de dar respuesta a dicha problemática:

2.1.- Objetivo General:

Realizar un estudio geoquímico de metales pesados presentes en la fracción limo-arcilla asociada a los sedimentos de fondo en la cuenca del río Aroa, Venezuela.

2.2.- Objetivos Específicos:

- Determinar las concentraciones de metales pesados (V, Cr, Mn, Fe Co, Ni, Cu, Zn, Pb y Cd) en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.
- Evaluar la distribución espacial de la concentración de metales pesados presentes en las distintas fases que componen los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.
- Establecer las posibles fuentes (naturales y/o antrópicas) de los metales pesados presentes en los sedimentos objeto de estudio.
- Determinar el grado de contaminación a partir de parámetros como factor de enriquecimiento (FE), índice de geoacumulación (I_{geo}) y código de evaluación de Riesgo (CER) para los metales objetos de estudio.

2.3.- Justificación

La investigación que se llevará a cabo sobre la cuenca hidrográfica del río Aroa y sus principales afluentes contribuirá en gran medida, al estudio de la calidad ambiental de los sedimentos en términos exclusivamente de los metales pesados, debido a que estas especies químicas al encontrarse en grandes concentraciones son considerados como tóxicos y nocivos, al ser detectados en los sedimentos, los mismos pueden entrar en

equilibrio con los cuerpos de agua y de esta forma pueden llegar a ser biodisponibles y entrar en la cadena trófica afectando a los ecosistemas que se desarrollan en los sistemas fluviales y zonas adyacentes a esta; por lo que la realización del estudio geoquímico ambiental de metales pesados presentes en la fracción limo-arcilla podrá generar conocimientos de partida que pueden contribuir en la confirmación o descarte de altos índices de contaminación en la cuenca del río Aroa y sus inmediaciones.

Es importante destacar que los estudios ambientales han demostrado el alto impacto por toxicidad que causan los metales pesados, y el nivel de riesgo al que son expuestas las poblaciones rurales y urbanas.

Al realizar esta investigación con muestras colectadas recientemente y la época lluviosa de la zona (mes de julio de 2014), se podrá evaluar el sistema para así generar información cuantificada y valiosa para la comunidad geocientífica, sobre que puede estar generando las concentraciones de metales pesados, así como los posibles focos de contaminación a partir de su distribución espacial, y estimación de nivel de contaminación con parámetros de índice de geoacumulación, factor de enriquecimiento, comparación con niveles base internacionales (canadiense) y código de evaluación de riesgo, además, el Estado y las instituciones gubernamentales pertinentes, podrán contar con estos datos cuantificados y ejecutar medidas de gestión ambiental con correctivos sobre las distintas actividades que se realizan en la zona.

3.- MARCO TEÓRICO

A continuación, se da a conocer los fundamentos teóricos para la comprensión de los objetivos de este trabajo de investigación, además, de la descripción de la zona de estudio correspondiente a la cuenca del río Aroa, Venezuela, y finalmente, se citar

antecedentes tanto nacionales como internacionales referidos al estudio de sedimentos en sistemas naturales.

3.1.- Revisión Bibliográfica

En el presente trabajo de investigación se requiere del conocimiento de ciertos aspectos, que permitan la mayor comprensión del sistema en estudio y los distintos procesos que intervienen en él, además de conceptos relacionados con los factores que controlan la distribución de las especies químicas de estudio. A continuación, se mostrarán nociones teóricas, publicados por distintos autores, relacionados con los sistemas fluviales y el comportamiento geoquímico de las especies que por ellos viajan, que tienen gran relevancia en la comprensión de los resultados obtenidos en este trabajo.

3.1.1.- Sistemas fluviales

Los sistemas fluviales son sistemas regidos por la gravedad, en los que una masa de agua se desplaza pendiente abajo creando un flujo unidireccional. La mayor parte de la energía potencial del sistema se transforma en energía cinética de forma que el flujo producido actúa sobre la superficie modificándola por procesos de meteorización y erosión (Arche, 2010). Los depósitos fluviales, también conocidos como depósitos aluviales, abarcan un amplio espectro de sedimentos generados por las actividades de los ríos, arroyos y procesos de flujo gravitacional (Boggs, 2006). Tales depósitos se encuentran en la actualidad bajo una variedad de condiciones climáticas y en diversos entornos continentales que van desde zonas desérticas a regiones húmedas y glaciales. Los factores que intervienen en un sistema fluvial para el suministro de aguas, están relacionados con las descargas de corrientes provenientes de la precipitación en las cuencas de drenaje (área de influencia), en donde parte de las precipitaciones regresan

a la atmósfera por evaporación y evapotranspiración, pero el resto fluye bajo la influencia de la gravedad sobre la superficie, incluso a través del suelo (Bridge, 2003). Cuando parte del agua penetra en el suelo se denomina proceso de infiltración, desplazándose pendiente abajo, progresivamente adquiere desplazamiento en dirección lateral y, finalmente, emerge en lagos, ríos o directamente en el océano; cuando la velocidad de descarga de precipitaciones es mayor que la capacidad de absorción del sustrato por el cual viaja un cuerpo hídrico, el agua adicional fluye sobre la superficie en lagos y corrientes, un proceso denominado escorrentía. La cantidad de agua que discurre de esta manera, en vez de penetrar en el suelo, dependerá directamente de la capacidad de infiltración del suelo y su vez está controlada principalmente por factores como:

- La intensidad y la duración de la precipitación.
- El estado de humedad previo del suelo.
- La textura del suelo.
- La pendiente del terreno.
- La naturaleza de la cubierta vegetal (Tarbuck y Lutgens, 2005).

Los factores que intervienen en el aporte de sedimentos a un sistema fluvial están condicionados por: la erosión de las rocas expuestas y por el movimiento cuesta abajo del material disgregado, con o sin la asistencia de flujo de agua por tierra. La tasa de desgaste, la textura y la composición de material disgregado están controladas por al menos:

- la naturaleza de las rocas expuestas (su composición, la textura y estructura).
- la cantidad de precipitación
- las variaciones de temperatura
- la presencia de vegetación.

Éstos a su vez están controlados por la topografía y el clima (Bridge, 2003). El aporte de sedimentos a casi todo los sistemas sedimentarios, está controlado por los ríos y, por tanto, el estudio detallado de las redes de drenaje y de los sistemas fluviales, proporciona

gran cantidad de información sobre la evolución geológica y geomorfológica de una región (Arche, 2010), desde el punto de vista humano, el uso de los sistemas fluviales incluye el abastecimiento de agua para consumo, regadío, navegación, pesca, obtención de energía hidroeléctrica y como recurso turístico (Sabater Y Elosegui, 2009).

Cuando un cuerpo de agua comienza a modificar la superficie por la cual comienza a desplazarse, ocurre la particularidad de:

- Generar un lecho cohesivo por efecto de la erosión, formándose gargantas y cañones con sedimentación sólo en zonas muy localizadas por el flujo inefectivo (remansos, desembocaduras de canales laterales, sombras de obstáculos rocosos) (Baker y Kochel, 1988; Benito *et al.*, 2003)
- Generar un lecho no cohesivo, en donde la superficie de la interfase agua-sedimento sufre modificaciones sustanciales para conseguir un equilibrio con las condiciones hidrodinámicas, resultando un canal o sistema de canales por los que circula la mayor parte del flujo durante la mayor parte del año, y una llanura de inundación que solo recibe aporte de agua y sedimento en los momentos de crecida.

En la mayoría de los climas, las crecidas tienen carácter estacional. Durante estos períodos, el canal no puede evacuar todo el caudal que recibe, se desborda y el flujo circula por la llanura de inundación de forma no confinada (Arche, 2010). de acuerdo a esto, tres zonas geomorfológicas pueden ser reconocidas dentro de los sistemas fluviales y aluviales (Fig. N° 1). En la **zona de erosión o influencia**, las corrientes son activas, removiendo la roca parental del suelo del valle y de sus lados, a través del movimiento pendiente abajo de material en el lecho de un río. **En la zona de transferencia**, la pendiente es menor, arroyos y ríos no están erosionando de forma activa, pero tampoco se trata de un lugar de depósito. La parte baja del sistema es la **zona de sedimentación**, donde el sedimento se deposita en los cauces de los ríos y sobre las llanuras de inundación de un sistema fluvial o sobre la superficie de un abanico aluvial. Estos tres componentes no están presentes en todos los sistemas: algunos pueden ser totalmente

de erosión hasta el mar o un lago, y otros no pueden mostrar una zona de transferencia. La zona de erosión de un sistema fluvial contribuye con una proporción sustancial de sedimentos clásticos prevista para la depositación en otros ambientes sedimentarios (Nichols, 2009). Sin embargo, estas zonas tienden a ser hipotéticas debido a que en cada zona ocurre tanto erosión, transporte y sedimentación, pero en cada una de ellas resalta fuertemente un único proceso (Díaz, 1984).

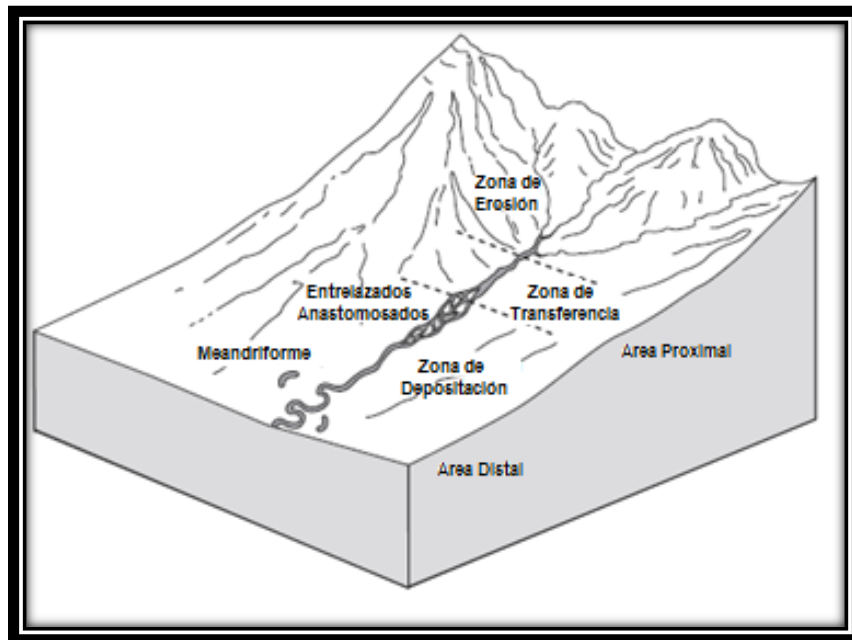


Fig. N° 1 Zonas geomorfológicas dentro del sistema Fluvial, modificado de Nichols (2009).

Aunque las configuraciones aluviales pueden clasificarse de muchas maneras y muchos sub-ambientes, la mayoría de los depósitos fluviales se pueden asignar a uno de dos configuraciones ambientales generales: abanico aluvial y fluvial. Estos entornos pueden estar interrelacionados y superponerse (Boggs, 2006).

3.1.2.- Los ríos

Los ríos son esencialmente sistemas de transferencia que recogen y transportan sedimentos hasta las grandes cuencas lacustres o marinas. Una gran parte de las

precipitaciones que caen sobre la superficie del Geoide, forma cursos de agua, permanentes, o efímeros, que drenan hacia las zonas más bajas y de menor energía potencial. Muchos de estos cursos de agua alcanzan el nivel del mar (Fig. N° 2). En algunas ocasiones la cantidad de agua no es suficiente y los flujos se agotan antes de alcanzar extensiones estables de agua (Arche, 2010).

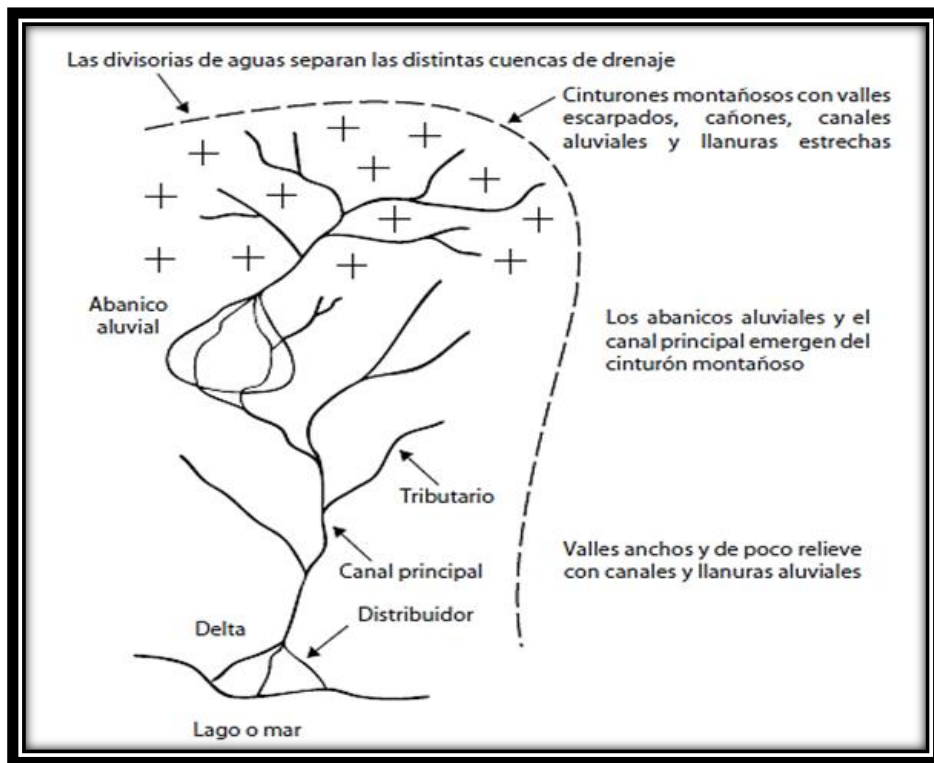
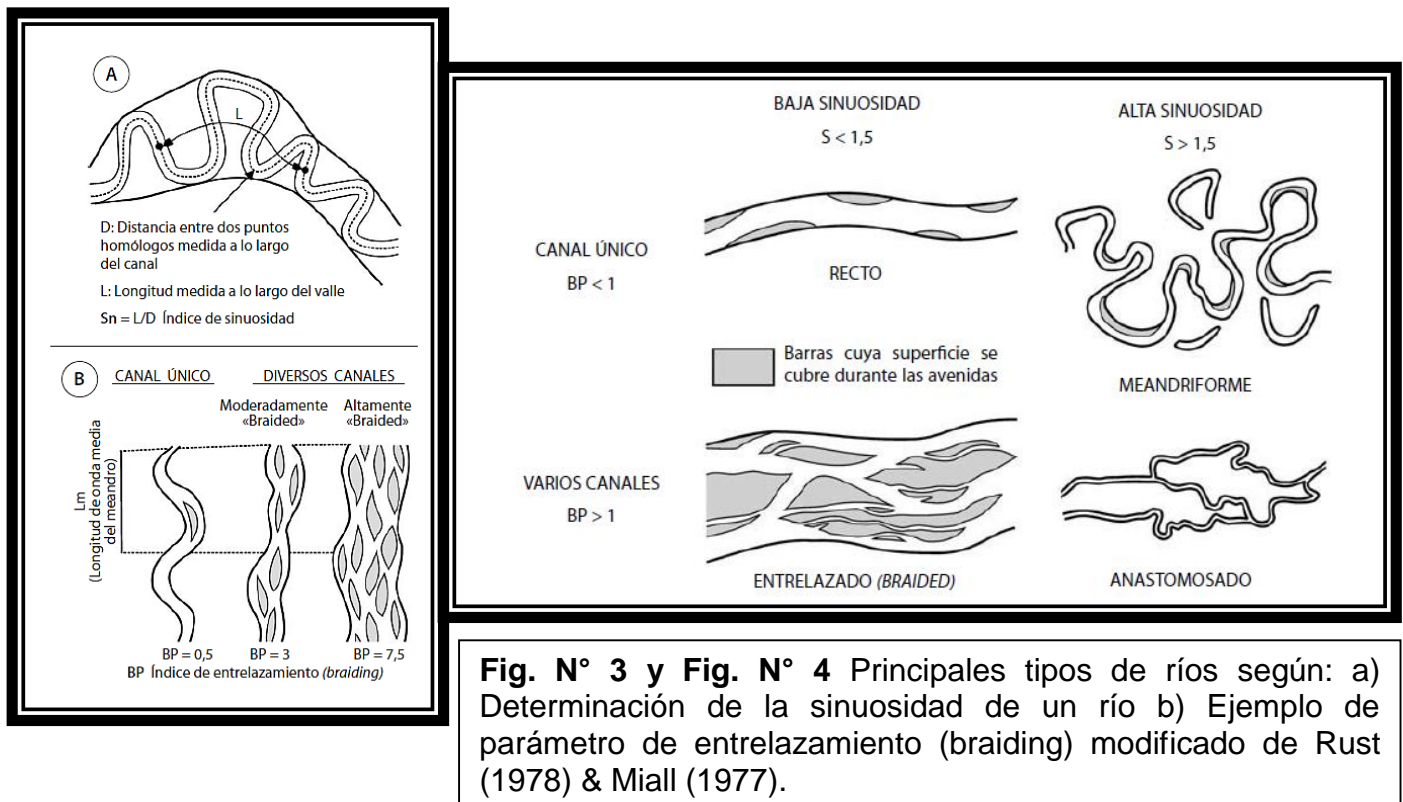


Fig. N° 2 Esquema de una red fluvial hipotética. Modificado de Bridge (2003).

Los ríos tienen una enorme importancia por conectar las cuencas terrestres con la atmósfera y con el mar, funcionando como auténticos sistemas dinámicos en constante interacción con las distintas geosferas de la tierra. De esta forma además de agua, transportan sales, sedimentos y organismos, y las complejas reacciones químicas que se producen en sus cauces fluviales son responsables en parte de las características químicas del agua retenida en grandes reservorios como los lagos y océanos. Cabe destacar que los ríos no solo son cruciales para entender el ciclo hidrológico sino que también pueden llegar a comprender el ciclo de formación de rocas, procesos de

orogénesis y denudación de los continentes; además, estos ríos forman una red ramificada y jerárquica, en la que los pequeños cauces confluyen formando así cauces mayores de manera sucesiva hasta componer los grandes sistemas fluviales que alteran constantemente el lecho rocoso por el cual se desplazan (Sabater y Elosegui, 2009). En las clasificaciones de los sistemas fluviales, se han diferenciado tradicionalmente tendencias que se basan principalmente en la geometría del canal y las características del canal (sinuosidad, índice de entrelazamiento), además se tiene en cuenta la geometría de los depósitos aluviales y, por tanto, atiende a las formas de los cuerpos sedimentarios que se generan en estos sistemas, a su tamaño de grano y a su disposición espacial. Es decir, a lo que se ha llamado por algunos autores arquitectura fluvial (Arche, 2010); Según Miall (1977) y Rust (1978), los cuatro tipos básicos de canales fluviales son: rectos, entrelazados, meandriformes y anastomosados (Fig. N° 3).



3.1.3.- Mecanismos de transporte en los ríos

Los ríos no sólo tienen la capacidad de excavar sus cauces y transportar el material erosionado conforme avanza, sino que también pueden transportar enormes cantidades de sedimento producido por la meteorización y erosión del continente, que son liberadas a la corriente por escorrentía de aguas superficiales, procesos gravitacionales y el agua subterránea (Boggs, 2006)

Un río constantemente meteoriza y erosiona el lecho rocoso y los bancos que en su trayecto se encuentran por tres mecanismos, acción hidráulica, abrasión y disolución (Thompson y Turk, 1998), a su vez transportan su carga sedimentaria de tres maneras: Por una parte, existe la fracción en solución, que concierne la **carga disuelta**, la cual corresponde a la porción que puede ser transportada por la mayoría de las corrientes debido a que la velocidad de flujo de la corriente, no tiene efecto sobre la capacidad de transportarla y es suministrada por el agua subterránea. Cuando el agua atraviesa el lecho rocoso, lo primero que adquiere en su composición son los componentes más solubles del sustrato. A medida que profundiza ya sea por grietas y poros, puede disolver consecuentemente mayor materia mineral. Por último, gran parte de esta agua, rica en minerales solubles, llega a las corrientes fluviales. La cantidad de material transportado en solución es muy variable y depende de factores como el clima y el contexto geológico por el cual tiene contacto. De manera práctica la carga disuelta corresponde a todo material $< 0,45 \mu\text{m}$. También se encuentran partículas que viajan en suspensión o **carga suspendida** que corresponde a la nube visible de sedimento que se encuentra suspendido en las aguas y caracteriza la turbidez de la misma, normalmente sólo los granos de tamaño arena fina, limo y arcilla pueden ser transportados de esta manera, pero durante épocas de inundación se transportan también partículas mayores.

Están controlados por dos factores: la velocidad del agua y la velocidad de sedimentación de cada grano de sedimento. Además, el tamaño, la forma y el peso específico de los sedimentos influyen también en la velocidad de sedimentación. Los sedimentos con geometría planar adquieren carácter hidrodinámico y permanecen mayor tiempo suspendidos; granos densos caen hacia el fondo más deprisa que los granos menos densos. Cuanto más lenta sea la velocidad de sedimentación y más fuerte la turbulencia, más tiempo permanecerá en suspensión una partícula de sedimento y más lejos será transportada corriente abajo por el flujo del agua (Nichols, 2009).

Finalmente, están las partículas que viajan a lo largo del fondo del cauce o **carga de fondo**, que corresponden a la fracción de material sólido de una corriente que consta de sedimento con granulometría tal que no puede viajar en suspensión. Estos granos gruesos poseen mayor desgaste abrasivo ya que están siendo sometidos constantemente al fondo del canal de la corriente por rodamiento o periódicamente por saltación. A diferencia de las cargas suspendidas o disueltas, que están constantemente en movimiento, la carga de fondo está en movimiento sólo de manera intermitente, cuando la fuerza del agua es suficiente para mover los granos más grandes (épocas de lluvias) (Boggs, 2006; Nichols, 2009).

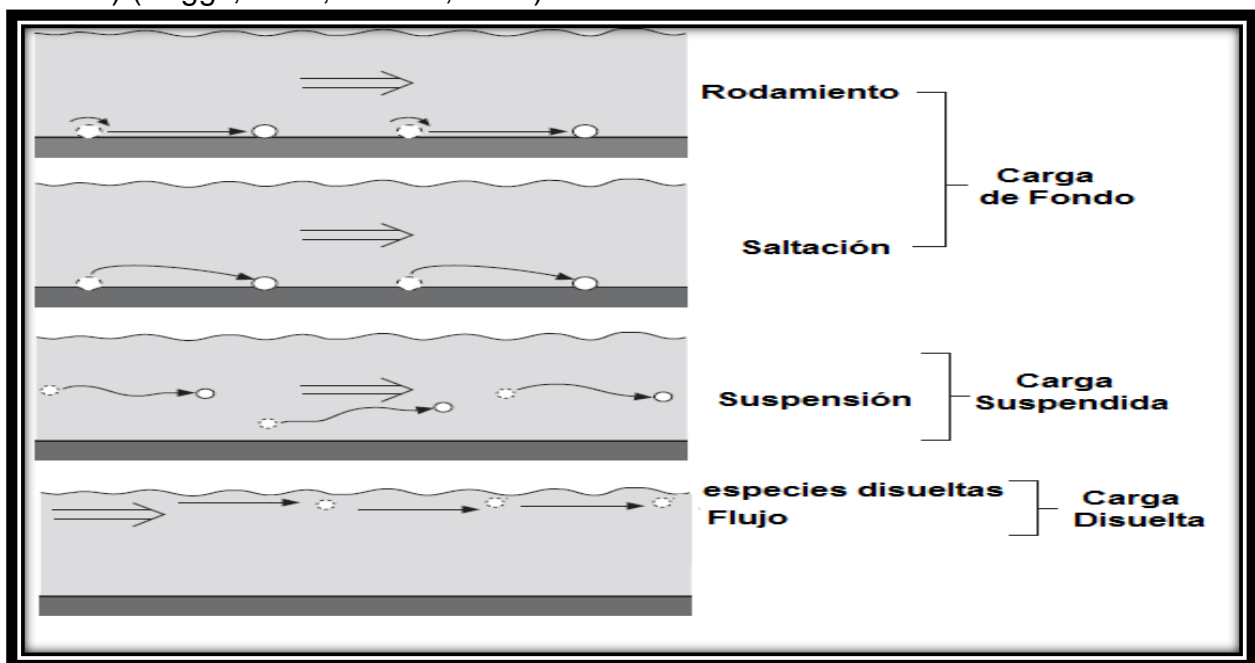


Fig. N° 5 Movimiento de partículas en un flujo, modificado de Nichols (2009).

También se ha demostrado que existe una relación entre la carga que transporta el canal y su geometría. En general, los ríos que llevan de forma preferente carga en suspensión son más estrechos, profundos y sinuosos. Por el contrario, los que arrastran materiales gruesos son anchos y someros (figura N°5) (Wilson, 1973).

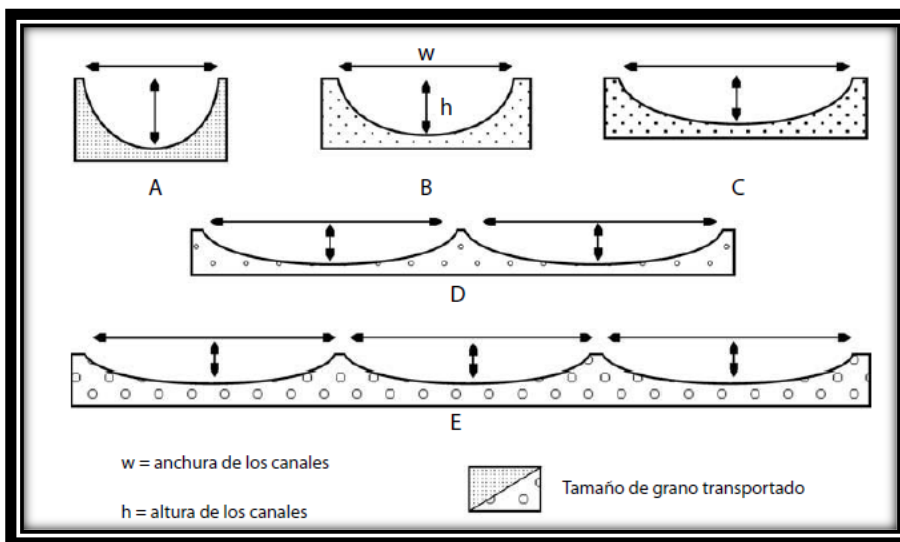


Fig. N° 6 Variación en las secciones de los perfiles de los canales según el tipo de carga transportada. El tamaño de grano aumenta gradualmente desde A hasta E. Modificado de Wilson (1973).

Los factores que controlan la carga sedimentaria en los ríos dependerá de la capacidad de la corriente para erosionar y transportar material, esto está directamente relacionado con su velocidad. Variaciones incluso ligeras de velocidad pueden inducir cambios significativos en la carga de sedimento que el agua puede transportar. Varios factores determinan la velocidad de una corriente y, por consiguiente, controlan la cantidad de trabajo erosivo que una corriente puede llevar a cabo. Entre esos factores se cuentan: (1) el gradiente; (2) la forma, el tamaño y la irregularidad del cauce, y (3) el caudal (Tarbuck y Lutgens, 2005).

3.1.4.- Sedimento

El sedimento es un producto natural de la meteorización física y química de rocas preexistentes en forma de fragmentos no consolidados de diferente granulometría, que resulta de la precipitación química o de la acumulación mecánica bien sea mediante arrastre o decaimiento gravitatorio, estos fragmentos rocosos son transportados por medios de sedimentación hasta zonas de acumulación continental, costera o marina. El sedimento puede estar compuesto de diversos materiales desde su origen hasta su zona de acumulación, dentro de los cuales se puede mencionar:

Los sedimentos químicos o no clásticos, que comprende el contenido de minerales neoformados por la carga disuelta y sedimentos biogénicos (compuesta de fitoplancton, zooplancton y bacterias, restos de macrófitas, organismos de gran tamaño), incorporados a la carga sedimentaria, precipitados o preservados durante los mecanismos de sedimentación.

Los sedimentos clásticos, que constan de minerales o fragmentos de rocas disgregados y retrabajados mecánicamente por agua, viento o nieve, que levantan y arrastran partículas hasta ser dominados por los mecanismos de sedimentación.

Los sedimentos son el principal material que componen las rocas sedimentarias, por ende, la observación de los sedimentos que son constantemente alterados en la superficie terrestre ha demostrado que sólo existe un número finito de medios y procesos que dan origen a los mismos y que, utilizando el principio del uniformismo («El presente es la clave del pasado»), se puede extrapolar observaciones al pasado y utilizar la analogía en la interpretación genética de sucesiones antiguas para dar con la procedencia de rocas sedimentarias actuales (González y Henríquez, 2002; Arche, 2010; Schlumberger, 2016).

3.1.5.- Factores que controlan la composición del sedimento

La carga sedimentaria que viaja por los ríos está controlada por: **la litología** que determina la fracción inorgánica proveniente de la composición química de las rocas que son alteradas, la cual consta principalmente de oxi-hidróxidos, carbonatos, minerales de arcilla, micas y cuarzo (Siegel, 2002); **el relieve** determina la intensidad de carga sedimentaria transportable, en zonas de alta pendiente ocurre mayor meteorización física y mayor procesos de transporte, por lo que adquiere carga disuelta, suspendida y de fondo (flujo turbulento), en zonas de baja pendiente ocurre lo contrario y predominan procesos de meteorización química y sedimentación, por lo que la carga disponible será en mayor proporción disuelta, suspendido y apenas carga de fondo (Andara, 1993; Torres *et al.* 2004; Ramírez, 2006); **el clima** abarca las variaciones de temperatura y las precipitaciones, en donde, controla la intensidad de procesos de meteorización y el incremento del caudal que conlleva el volumen de descarga sedimentaria (Perry y Taylor, 2007; Gibbs, 1967); **la vegetación** contribuye en la inhibición de los procesos erosivos de los suelos y lechos rocosos, preservándose la geomorfología por donde discurren los cuerpos de aguas; sin embargo, contribuye en la alteración mecánica de las rocas por penetración de raíces y de meteorización química por la incorporación de ácidos orgánicos a través de las raíces para la obtención de nutrientes (Gibbs, 1967); finalmente **la influencia antrópica** o actividad humana, los cuales generan gran cantidad de desechos y contaminantes que son vertidos mayormente en sistemas naturales como ríos y océanos, el aporte de estos efluentes domésticos, agropecuarios e industriales a sistemas tan dinámicos como los ríos, pone en riesgo el equilibrio agua-sedimento causando alteraciones significativas (Perry y Taylor, 2007), especialmente la presencia de los metales pesados.

3.1.6.- Metales pesados

Los metales pesados son elementos cuya densidad varía entre 5-6g/cm³ cuando se encuentran en su forma elemental, alguno de ellos son V, Cr, Mn, Fe Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd y As, de los cuales el Fe, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn son considerados como oligoelementos o micronutrientes en concentraciones bajas para el crecimiento de plantas, animales y seres vivos, así también para el óptimo desarrollo de ecosistemas que se albergan en los distintos sistemas fluviales (Mogollón, *et al.* 1989; Páez, 1990; Bautista, 1999).

En condiciones normales, la mayoría de los metales pesados potencialmente tóxicos se encuentran en cantidades fijadas por especiaciones químicas no biodisponibles, por lo tanto, no representan un peligro para la biota (Ruda, 2004). Sin embargo, en la actualidad el factor antrópico está influyendo mayormente sobre las distintas geosferas de manera descontrolada, siendo un foco principal de alteración de sistemas naturales, causando que se supere el límite de tolerancia de dichos organismos y pasen a ser tóxicos o extremadamente tóxicos para su desarrollo.

Muchos de los metales pesados se encuentran en las estructuras de distintos grupos minerales que componen la corteza terrestre, es por ende que los mismos pueden ser aportados a los distintos sistemas naturales, por el aporte de agua y sedimentos provenientes de sistemas fluviales, siendo detectables en fases coloidales, particuladas o disueltas, debido a que tienden a acumularse en la fracción de menor tamaño de grano por ser la fracción más reactividad asociada a su gran área superficial, (Bautista, 1999; Colín, 2001).

3.1.6.1 Factores que controlan la presencia y movilidad de los metales pesados

Los factores que controlan la movilidad de los metales pesados en los sistemas naturales depende en gran medida de parámetros fisicoquímicos y no menos importante de las características texturales y composicionales del sedimento con el que interactúa, estas controlan las especiaciones en las cuales viajan dichos metales, ya sea como cationes disueltos, como iones complejos, metales acomplejados con materia orgánica o sorbidas en minerales de arcilla (Siegel, 2002; Páez, 1990; Rubio, 1996).

Dichos factores controlan las distintas condiciones químicas de los sistemas naturales, los más importantes son:

3.1.6.1.1 pH es la medida de la actividad de iones hidronio (Skoog *et al.*, 2001), que refleja la acidez y basicidad de medios acuosos, este parámetro condiciona la solubilidad de las especies oxi-hidróxidos, carbonatos, metales, entre otros minerales, los cuales pueden ser disueltos o inmovilizados, tal es el comportamiento anfótero del aluminio ($\text{pH}=3 \rightarrow \text{Al}^{+3}_{(\text{ac})}$; $\text{pH}=7 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$), permite además, identificar las procedencias de descargas ácidas o alcalinas (González, 1982).

3.1.6.1.2 Eh o Potencial Redox es el parámetro que define las condiciones oxidantes o reductoras de un ambiente, medido por la disponibilidad de electrones presentes, en donde, los elementos tendrán preferencia a moverse o ser inmovilizados para alcanzar una mayor estabilidad en las condiciones sometidas, ya sea, formando fases estables o solubles, un comportamiento emblemático de la influencia del Eh, es el Fe, en condiciones oxidantes es inmóvil formando $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$, en condiciones reductoras es móvil como catión reducido $\text{Fe}^{+2}_{(\text{ac})}$ y en presencia de S^{2-} inmovilizado como pirita ($\text{FeS}_{2(\text{s})}$) (González, 1982; Siegel, 2002).

3.1.6.1.3 Salinidad es la cantidad en gramos de sólidos disueltos contenidos en 1 Kg de agua, este parámetro puede incrementar la movilidad de los metales alojados en posiciones de intercambio, ejemplo: el Na, K, Ca y Mg pueden reemplazar a metales

pesados en los lugares de adsorción, así como el anión cloruro puede formar aniones complejos solubles con metales pesados como Zn, Cd y Hg (Zhang, 1992), este parámetro también refleja intrínsecamente la **conductividad eléctrica**, la cual es la capacidad de una solución de conducir la corriente eléctrica y la misma aumenta conforme sea mayor el contenido de iones en un fluido acuoso (APHA, 1995).

3.1.6.1.4 Temperatura parámetro fundamental en todos los procesos de movilización de especies químicas, el cual influye en las velocidades de reacción química y la solubilidad de dichas especies (Siegel, 2002), además de controlar los distintos mecanismos fisicoquímicos que preponderan en los sistemas acuosos (Páez, 1990; Rubio, 1996).

En la dinámica de los sistemas acuosos, se generan distintos mecanismos fisicoquímicos en respuesta a las fluctuaciones de los parámetros anteriormente descritos a fin de adaptarse las nuevas condiciones permanentes o transitorias; algunos de ellos son:

3.1.6.2 Mecanismos fisicoquímicos presentes en los sistemas acuosos

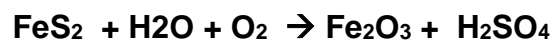
3.1.6.2.1 Intercambio catiónico, una de las características más importantes de los sedimentos de fondo es su capacidad de intercambio de catiónico con el medio acuoso circundante. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) mide la capacidad del sedimento de sorber cationes. Se varía con el pH y con la salinidad. En general se expresan como miliequivalentes por 100 g de sol (Manahan, 2001). Este proceso ayuda a la auto purificación de los ríos en los sistemas fluviales altamente contaminados (Rayner-Canham, 2000).

3.1.6.2.2 Adsorción, los átomos, iones o moléculas son retenidas en la superficie de los minerales; ya sea por fuerzas intermoleculares o por sustancias porosas, que puedan ser adsorbentes. Este mecanismo depende en gran medida del pH, donde algunas especies como los óxidos de Fe, pueden presentar cargas negativas a pH elevado, y los cationes desde la solución son adsorbidos, caso contrario ocurre al disminuir el pH (Thomber, 1992).

3.1.6.2.3 Precipitación y Coprecipitación, Son mecanismos donde ocurre la formación de sólidos, en la precipitación ocurre el proceso de nucleación, controlada por diversos factores como la naturaleza de las especies químicas y parámetros físico-químicos del medio. En la coprecipitación, los compuestos solubles son separados de la solución durante la formación de un precipitado, en donde ocurren procesos de adsorción, formación de cristales mixtos, oclusión y atrapamiento mecánico; un ejemplo de esto es cuando un metal pesado que está en solución coprecipita con los carbonatos e hidróxidos de hierro (Rayner-Canham, 2000; Skoog *et al.*, 2001).

3.1.6.2.4 Floculación, consiste en la aglomeración de partículas pequeñas para formar partículas de mayor tamaño mediante la neutralización de cargas, a través de medios mecánicos, químicos y biológicos, este mecanismo precede a la coagulación, se distinguen en que las partículas floculadas conservan su individualidad permitiendo su libre desplazamiento en el medio acuoso (Bueno, 1977).

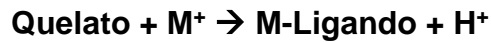
3.1.6.2.5 Oxido-Reducción, son mecanismos que ocurren a la par, por una parte, se forman óxidos insolubles por condiciones oxidantes en presencia de oxígeno disuelto en aguas superficiales (Siegel, 2002), o ambientes exógenos; y en contraparte, ocurre la oxidación acelerada bajo condiciones de saturación de agua o bajo potencial de oxidación (Eh) generando sedimentos orgánicos con acumulación de sulfuros, en donde ocurre liberación de oxígeno de la estructural mineral a su entorno, comenzando a disminuir su contenido de oxígeno y el número de reducidos aumenta progresivamente (Alvarado, 1985; Casanova, 2005).



Pirita

3.1.6.2.6 Acomplejamiento-Quelación, Los quelatos son complejos órgano-metálicos, en los que un catión metálico se encuentra unido a varios ligandos (Finck, 1988), a su vez, estas reacciones son aquellas en las que una o varias moléculas de un disolvente son reemplazadas por otras especies químicas, estas especies unidas al ión central se

les denominan ligandos (Burriel *et al.* 2007). Este mecanismo permite a la materia orgánica controlar la movilidad de especies químicas en las distintas condiciones de meteorización, y sedimentación (Mason, 1960), especialmente los metales pesados.



3.1.6.3 Procedencias y Fuentes

La procedencia de los metales pesados está controlada principalmente por dos tipos de fuentes: la fuente natural y la fuente antrópica (Bautista, 1999).

3.1.6.3.1 La fuente natural está referida fundamentalmente a la litología, en donde el material rocoso se altera por procesos de meteorización erosión y transporte, y por lo cual, los metales pesados pueden estar contenidos en fases minerales primarias pertenecientes por ejemplo a las últimas series de cristalización magmática conocida como las pegmatitas, e inclusive reconcentrados y coprecipitados como minerales secundarios, metales abundantes en la corteza terrestre como aluminio y hierro, son especialmente tóxicos, pero favorablemente ellos no son de biodisponibilidad inmediata. Las fuentes naturales de contaminación por metales pesados son muy dispersas en el contexto global, y por ende no generan concentraciones tan altas, que puedan causar impactos de difícil auto-purificación por el mismo sistema natural, a excepción de lugares muy concretos (Bautista, 1999).

3.1.6.3.2 La fuente antrópica comprende las fuentes puntuales o fijas que expide de manera continua especiaciones químicas de metales pesados, referidos a desechos industriales, vías de comunicación y actividades domésticas; y las fuentes no puntuales o móviles que abarcan lodos residuales y actividades agropecuarias (Bautista, 1999) (tabla N° 1).

Los efluentes contaminantes más importantes que conectan con los sistemas naturales de asociación antrópica comprenden:

Los **efluentes domésticos** están referidos a residuos de los hogares con materiales que no han sido separados y enviados a reciclaje que viajan por las aguas, además incluye las aguas residuales provenientes de usos domésticos y urbanos, relacionados con la descarga de cloacas, desechos humanos, múltiples sales solubles, especiaciones de plomo (Pb), ácidos orgánicos/inorgánicos y surfactantes, encontrándose ya sea, en estado sólido o particulado.

Tabla N° 1 Fuentes antrópicas y principales metales pesados asociados (Modificado de Bautista, 1999).

FUENTE DE APORTE	METALES PESADOS DETECTABLES
Lodos residuales	Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Hg, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Ge, Mo, Ni, Rb, Sn, Zr, Sr, Rb, V y Mn
Riego	Cd, Se y Pb
Fundidoras	Cd, As, Hg, Sb, In, Se y Pb
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Mo, Ni, Rb, Sn, Zr, Sr, Rb, Se, Sc, Te, U, V y Mn
Plaguicidas	Pb, As, Br, As, Cu, V y Zn
Minas	Pb, As, Cd, Hg
Automóviles	Pb
Pinturas	Pb y Cd
Combustión del carbón	Pb, As, Se y Sb
Abonos	Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Mo, Ni, Rb, Sn, Zr, Sr, Rb, Se, Sc, Te, U, F, Ge y Mn

Existen los **desechos biodegradables y reciclables** que derivan de alimentos, cocina, residuos verdes, papel, vidrio, botellas, latas, y algunos plásticos, y están los **desechos domésticos peligrosos** que derivan de medicamentos, aparatos electrónicos, pigmentos de pinturas, productos químicos de uso doméstico, bombillas, tubos fluorescentes, aerosoles, fertilizantes, plaguicidas y baterías de diferente calibre (Colín, 2001; Raudel, 2002).

Los **efluentes agropecuarios** surgen de la utilización de pesticidas y fertilizantes durante la irrigación inadecuada y desmonte de cultivos, incluyendo pérdida de suelos, determinan un exceso de nutrientes en el sistema por uso descontrolado, generando la presencia excesiva de sales y metabolitos pesticidas en aguas superficiales y profundas. Estos residuos orgánicos de campo agregan especies nitrogenadas, fosfatadas, además de metales pesados como zinc, potasio, cobre y cadmio que, en conjunto con las aguas residuales domésticas no tratadas, conducen a la eutrofización de lagos, embalses, ríos y zonas costeras (Colín, 2001 ; Perry y Taylor, 2007).

Los **efluentes Industriales** dependerán del tipo de industria, la cual generará distintos tipos de residuos. Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de control y depuración de aguas, sobre todo las que producen contaminantes altamente perjudiciales, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante: estos desechos industriales principalmente son: madera, papel y cartón, metales, plásticos, vidrio, caucho, textiles, cuero y desechos orgánicos (Perry y Taylor, 2007; Raudel, 2002).

3.1.7.- Parámetros y relaciones para establecer contaminación por metales pesados

El análisis de sedimentos en los sistemas fluviales, con enfoque sobre el deterioro ambiental, pueden realizarse mediante diversos criterios que van en función de los

objetivos investigativos, permitiendo determinar el grado de contaminación en una zona en particular, algunos de ellos son: relación entre concentración de especies objeto de estudio con valores de fondo establecidos por organismos gubernamentales, determinación de índices de geoacumulación (I_{GEO}), factores de enriquecimiento (FE), asimismo correlaciones de las especies estudiadas presentes en el sedimento.

3.1.7.1 Niveles bases

El nivel base en un sistema es tomado en cuenta para determinar el grado de contaminación en sedimentos, el mismo, es la concentración de un elemento determinado contenido en sedimentos sin influencia antrópica, es decir, únicamente por aporte de origen natural, quien condiciona la interpretación geoquímica de un sistema poco o no intervenido. Los valores base más adecuados son aquellos determinados dentro de la misma zona de estudio. Alternativamente se emplean valores promedio determinados para diferentes tipos de sedimentos (González, 2010; Wedepohl, 1995).

Venezuela cuenta con estándares nacionales de calidad ambiental para aguas, los cuales fueron concretados a través del decreto N° 883 que fija las Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos de Gaceta Oficial N° 5.021 extraordinario del 18 de diciembre de 1995; sin embargo, actualmente no se cuenta con legislación ambiental donde se especifiquen los estándares de calidad para los sedimentos, existen estudios internacionales sobre las concentraciones de elementos en la corteza terrestre, reportando concentraciones de elementos mayoritarios y elementos traza, que abarcan además metales pesados, Turekian y Wedepohl (1961) reportaron concentraciones de elementos existentes en rocas sedimentarias específicamente asociado a lutitas, que pueden ser tomados como valores aceptables para la determinación de concentraciones óptimas o permisibles en los sedimentos de fondo pertenecientes a la cuenca del río Aroa en Venezuela.

Tabla N° 2 concentraciones elementales en la corteza terrestre (modificado de Turekian y Wedepohl, 1961)

Rocas Sedimentarias (valores en ppm)				
Elemento		Lutitas	Areniscas	Carbonatos
Na	Sodio	9600	3300	400
Mg	Magnesio	15.000	7000	47.000
Al	Aluminio	80.000	25.000	4200
Si	Silicio	73.000	368.000	24.000
P	Fosforo	700	170	400
S	Azufre	2400	240	1200
Cl	Cloro	180	10	150
K	Potasio	26.600	10.700	2700
Ca	Calcio	22.100	39.100	-302300
Ti	Titanio	4600	1500	400
V	Vanadio	130	20	20
Cr	Cromo	90	35	11
Mn	Manganeso	850	X0	1100
Fe	Hierro	47.200	9800	3800
Co	Cobalto	19	0.3	0.1
Ni	Níquel	68	2	20
Cu	Cobre	45	X	4
Zn	Zinc	95	16	20
As	Arsénico	13	1	1
Se	Selenio	0.6	0.05	0.08
Sr	Estroncio	300	20	610
Cd	Cadmio	0.3	0X	0.035
Sb	Antimonio	1.5	0X	0.2
Hg	Mercurio	1.4	0.03	0,04
Pb	Plomo	[D]	7	9

3.1.7.2 Factor de enriquecimiento (FE)

Para reducir la variabilidad que sufren los metales por el tamaño de grano y la mineralogía, e identificar las contribuciones de los metales anómalos, existe la normalización geoquímica de metales pesados con datos de elementos conservativos como el aluminio (Kemp et al., 1976), y Hierro (Rule, 1986). La relación resultante del metal de estudio con Al, Fe o Ti (elementos conservativos), denota el factor de enriquecimiento del metal, permitiendo así, identificar las concentraciones anormales de cualquier metal.

Se define:

$$FE = \frac{(C_n / C_m) \text{ Muestra}}{(C_n / C_m) \text{ Fondo o ref.}}$$

Donde C_n es la concentración del metal de estudio y C_m la concentración del elemento empleado como referencia, existen clases definidas a partir de cuan alto se encuentra enriquecido un metal para determinar su grado contaminante.

Tabla N° 3 Clases de factores de enriquecimiento de un metal pesado, modificado de Müller (1981).

Valor de FE	Grado de contaminación
< 2	Deficiencia de enriquecimiento
2-5	Enriquecimiento moderado
5-20	Enriquecimiento significativo
20-40	Enriquecimiento muy alto
> 40	Enriquecimiento extremadamente alto

3.1.7.3 Índice de geoacumulación

Para cuantificar una medida de la posible contaminación en los sedimentos de estudio, la ecuación conocida como índice de geoacumulación (Müller, 1979) expresa:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right)$$

Dónde: **C_n** es la concentración determinada del metal **n** en la fracción del sedimento; **B_n** es el valor de concentración base de ese elemento; Mientras que la constante **1,5** es un factor para las variaciones litológicas del metal pesado estudiado. Este método se ha utilizado con éxito para determinar la intensidad de la contaminación por metales pesados en un ambiente dado (Pons et al., 1988). A partir del índice generado se puede estimar el grado contaminación en ambientes de estudio (tabla N° 4).

Tabla N° 4 Clases de índice de geoacumulación y grado de contaminación tomado de Müller (1981).

Clase de I_{geo}	Valor de I_{geo}	Grado de contaminación
0	< 0	No contaminado
1	0-1	No contaminado a moderadamente contaminado
2	1-2	Moderadamente contaminado
3	2-3	De moderado a fuertemente contaminado
4	3-4	Fuertemente contaminado
5	4-5	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	> 5	Extremadamente contaminado

3.1.7.4 Código de Evaluación de Riesgos (CER)

La distribución de metales en diferentes fracciones geoquímicas, usando procedimientos de extracción secuencial, ofrece información sobre su disponibilidad, a su vez, reflejan el riesgo asociado a la presencia de los mismos en el medio ambiente acuático. Las fracciones más influenciadas por la actividad humana son, la intercambiable y la asociada a los carbonatos, donde los metales se consideran débilmente retenidos y pueden equilibrarse con la fase acuosa, volviéndose rápidamente biodisponibles para los organismos que hacen vida en sistemas fluviales. El código de evaluación de riesgos da una información del posible riesgo ambiental mediante la aplicación de una escala para el porcentaje de metales presentes en las fracciones intercambiables y la asociada a los carbonatos (tabla N° 5) (Perin *et al.* 1985). De acuerdo con el código de evaluación de riesgos, de cualquier metal, cuando la relación total de las fracciones intercambiables y carbonatos es menos de 1%, el medio ambiente puede ser visto como seguro; cuando la proporción total es de más del 50%, el riesgo ambiental es muy alto, y los metales pesados pueden entrar con facilidad a la cadena alimentaria (Perin *et al.* 1985).

Tabla N° 5 Código de evaluación de riesgos (Rate *et al.* 2000).

Código de evaluación de riesgos	% de metales presentes en las fracciones intercambiable y asociada a carbonatos
Ninguno	<1
Bajo riesgo	1-10
Riesgo medio	11-30
Alto riesgo	31-50
Muy alto riesgo	> 50

3.1.8.- Especiación química operacional de metales pesados

Se denomina especiación química operacional a la distribución de elementos traza en una muestra sólida y sus fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica (López *et al.* 2002).

Cuando se desea estimar la movilización de metales pesados presentes en sedimentos, tomando en cuenta, pequeños cambios en sus condiciones ambientales, es muy útil determinar las diversas formas químicas en las que se encuentran, además del tipo de sustrato al cual están asociados dichas especies en el sedimento. La técnica de especiación permite establecer el comportamiento de metales pesados en los sistemas fluviales y su movilidad química. Cuando un metal se encuentra fijado débilmente a una especie o fracción química, su índice de biodisponibilidad será elevado, debido a que el metal puede ser solubilizado fácilmente con ligeros cambios en las condiciones ambientales del sedimento, como una disminución de su pH o del potencial Redox (Eh) (González *et al.*, 2009).

Ahora bien, si el metal se encuentra unido fuertemente a la fracción, su estabilidad será muy alta y se necesitaría de cambios drásticos en las condiciones ambientales para pasar a la fase soluble, lo cual normalmente no ocurre en un sistema natural. Si la mayor concentración de los metales se encuentra en esta fracción, indica una muy baja biodisponibilidad y en consecuencia el peligro de toxicidad se reduciría. Esta información sólo es posible obtenerla con un estudio selectivo de especiación (González *et al.* 2009).

Para realizar el estudio de especiación, son aplicadas diversas extracciones químicas secuenciales, la misma, consiste en la utilización racional de una serie de reactivos selectivos que permitan solubilizar sucesivamente diferentes fracciones químicas, las cuales, se consideran responsables de la retención de metales pesados en función de su naturaleza química. Aunque la metodología para extracciones secuenciales, tienden a consumir relativamente mucho tiempo, proporcionan información detallada sobre el

origen, movilización, biodisponibilidad y transporte de metales pesados (Gleyzes *et al.* 2002).

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier *et al.*, (1979). Esta ha sido la base para el desarrollo de otros planteamientos de extracción secuencial. En el método de Tessier *et al.*, (1979) se determinaron cinco fracciones: 1) la intercambiable; 2) asociada a carbonatos; 3) asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso; 4) asociada a materia orgánica y 5) la fracción residual (Vilar *et al.* 2003; Chira, 2010).

Los metales en forma de **iones intercambiables** pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuosos por pequeños cambios ambientales, esta fracción corresponde a la de mayor susceptibilidad para determinar el nivel de contaminación por metales en un sistema natural (Wen *et al.*, 1999).

Los metales asociados a **carbonatos** son considerados, aquellas especies que son liberadas o solubilizadas al descender los niveles de pH en sedimentos, justo cuando ocurre la disolución de carbonatos (Wen *et al.*, 1999).

Los metales asociados a los **óxidos de hierro y manganeso** pasarán a solubilizarse en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre bajo condiciones reductoras. Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones de bajo potencial Redox (Eh) o anóxico (Wen *et al.*, 1999)

Los metales asociados a la **materia orgánica** representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes (Wen *et al.*, 1999).

Por último, está la fase **residual** que corresponde a metales asociados a las fases minerales primarias y secundarias (principalmente silicatos y aluminosilicatos), se encuentran formando parte de las estructuras del retículo cristalino (Wen *et al.*, 1999).

Los reactivos usados para la extracción de metales correspondiente a la fracción intercambiable son electrolitos en solución acuosa, como **bases débiles conjugadas** de ácidos fuertes y **bases fuertes conjugadas** de ácidos débiles. El reactivo comúnmente empleado es el cloruro de magnesio ($MgCl_2$). Para los metales ligados a carbonatos se emplea generalmente una solución de acetato/ ácido acético (CH_3COO^-/ CH_3COOH). Los metales asociados a óxidos de Fe y Mn son liberados en forma soluble utilizando clorhidrato de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) y ácido acético (CH_3COOH). Para los metales ligados a la materia orgánica se emplean reactivos oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) el cual se utiliza parcialmente diluido en solución de ácido nítrico (HNO_3) y debido a la readsorción de metales liberados, se emplea rápidamente acetato de amonio (NH_4CH_3COO) en ácido nítrico. Por último, la digestión de metales en la fracción residual, se logra con mezcla de ácidos HF, HCl y HNO_3 o agua regia que comprende mezcla de HCl y HNO_3 en proporción 3:1 (Gleyzes *et al.* 2002).

Actualmente, son muchos los esquemas de extracción secuencial propuestos y modificados a partir de los aportes de Tessier (1979), sin embargo, no se puede determinar cuál es el más apropiado debido a que existen diversos problemas metodológicos, debido que si se recurre a la separación de elementos traza en fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica, se presenta el problema habitual de mantener las fracciones sin alterar o generar especiaciones no deseadas de metales estudiados durante el procedimiento de extractivo (Filgueiras *et al.*, 2002), por lo que no están libres de críticas, como la falta de selectividad y problemas de readsorción. Sin embargo, son uno de los pocos métodos prácticos para obtener información sobre cómo se asocian los metales con el sedimento (Villaescusa, 1997).

La selectividad de un reactivo para atacar una única fracción del material sólido, no es fácil de controlar, se ha comprobado que los reactivos comúnmente empleados en procedimientos de extracción secuencial no son totalmente selectivos, es decir, no son capaces de solubilizar una única fracción de los sólidos (López *et al.* 2002). Por lo que, la elección del tipo de agente extractivo debe ser estrictamente correlacionada con:

- La naturaleza de los metales.
- La forma química de los metales.
- La matriz de la que los compuestos son extraídos.
- Las técnicas analíticas disponibles en laboratorio para análisis de especies químicas (Filgueiras *et al.* 2002).

Es importante conocer la precisión de los métodos de extracción secuencial para determinar la reproducibilidad de los resultados. Esta es afectada por la proximidad al límite de detección de los métodos analíticos empleados para análisis químico en soluciones poco o muy reactivas. Algunos estudios afirman que la aplicación de más de un método de extracción secuencial sobre una muestra dada, puede generar un mejor diagnóstico acerca de los mecanismos de retención de elementos traza sobre el material sólido (Skoog, 2002; López *et al.* 2002). Un fenómeno muy particular que tiene lugar cuando los metales trazas son liberados en una etapa de extracción secuencial, es la **redistribución elemental**, que ocurre cuando los elementos liberados se asocian a otra fracción del material sólido, previo a la recuperación de la solución reactiva. Enmascarando así, la asociación real del elemento en estudio, complicando de cierto modo, la correcta interpretación de los resultados obtenidos (López *et al.* 2002).

3.1.8.1 Condiciones experimentales de la extracción selectiva

La relación óptima entre el peso de la muestra sólida y el volumen de solución extractante a emplear es sometido a crítica, debido a que, la utilización de un volumen excesivamente escaso de solución puede conducir a una extracción incompleta, mientras que su aplicación en exceso puede provocar problemas para el posterior ataque químico a causa de una dilución excesiva. Otro factor de fácil detección es la manipulación y lavado de muestras sólidas entre una etapa de extracción y la siguiente, ya que puede provocar pérdidas del material sólido (López, *et al.* 2002).

Otra preocupación en la aplicación de extracciones secuenciales, es la preservación de la muestra sólida por procedimientos de secado a temperaturas drásticas. El secado puede acelerar la cristalización de óxidos de Fe y Mn, promoviendo su oxidación, causando un aumento en la concentración de metales asociados a fases de oxihidróxidos de Fe y Mn en las fases más lábiles formadas por la fracción intercambiable y de carbonatos. La conservación de sedimentos por secado al aire es la más recomendada (Filgueiras *et al.* 2002).

El proceso de validación del método extractivo consiste en la comprobación de los resultados que ofrece una técnica de extracción secuencial al aplicarse a determinadas muestras patrón que poseen una especiación de elementos trazas conocida y certificada mundialmente. En la actualidad se cuenta con materiales de referencia que permiten valorar el grado de precisión de los métodos de extracción secuencial, pero trabajos recientes han permitido el desarrollo del esquema de extracción secuencial de 3 etapas estandarizado en la oficina comunitaria de referencia (BCR), causando la tarea de preparar materiales con una especiación conocida, como ha sido el patrón estándar BCR-701, perteneciente a muestras de sedimento de lago (Thomas *et al.* 1994; Rauret *et al.* 1999).

3.2.- Zona de Estudio

La cuenca del río Aroa se extiende en un área de 2450 Km² y tiene un cauce principal de unos 130 km de longitud. Presenta un paisaje dendrítico entre los estados Yaracuy y Falcón, con desembocadura al Mar Caribe en el Golfo Triste (Figura N° 6). Con base en las hojas cartográficas 6447, 6448, 6547 y 6548 de la Dirección de Cartografía Nacional, que data de 1971 para entonces adjudicado al Ministerio de Obras Públicas de Venezuela, el sistema fluvial se origina en el flanco norte de la sierra de Aroa (fila Guamaral, cerro Palo Negro alrededor de 1400 msnm), drena por cortas y abruptas vertientes montañosas (Parque Nacional Yurubí) y colinas bajas para luego discurrir sobre valles fluvio-marinos formados por depósitos del cuaternario sobre la fosa

tectónica de Aroa (COPLANARH, 1974). En el tramo inferior del río se presenta una extensa planicie aluvial con muy baja pendiente y un cordón litoral sobre una línea costera de emersión. En la cuenca baja, el río desemboca en un canal único, pero presenta antiguos cauces colmatados y seccionados, llamados caños de marea, así como también pequeños arroyos con drenajes asociados al cauce principal del río Aroa.

Los principales poblados conocidos dentro de la cuenca son Aroa, Yumare, Boca de Aroa y Tucacas; este último es costero y por estar en los límites del Parque Nacional Morrocoy (de 32.090 ha, según Gaceta Oficial N° 30410 de mayo 1974) es uno de los más importantes centros turísticos del centro-occidente del país.

En las tierras medias y bajas los sistemas de producción predominantes abarcan la ganadería extensiva y los cultivos variados, como los frutales cítricos, cocoteros y caña de azúcar, entre otros.



Fig. N° 7 Cuenca hidrográfica del río Aroa y su desembocadura en el golfo Triste. Modificado de Rodríguez *et al.* (2006).

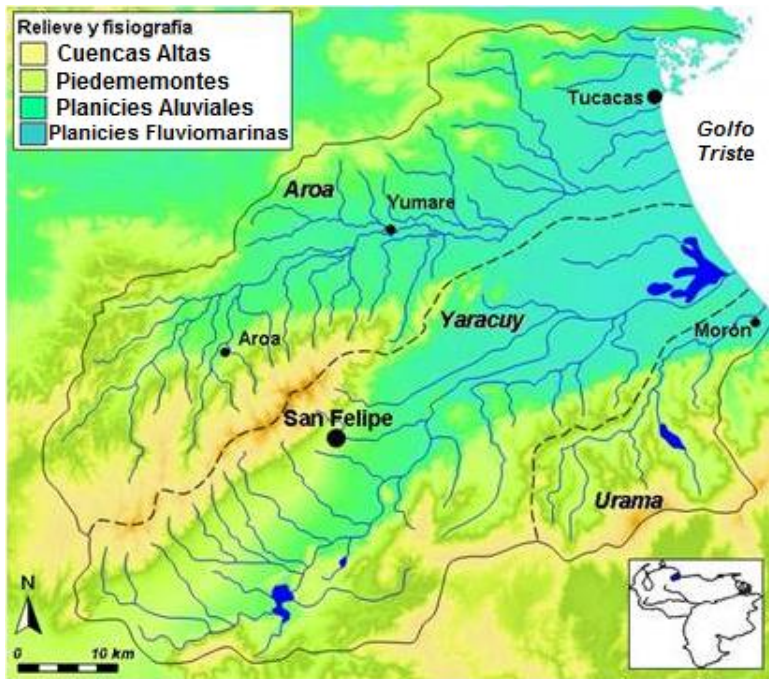


Fig. N° 8 Relieve y Fisiografía de la cuenca del Río Aroa. Tomado de Mucubaji.com (consultado 26/05/2016).

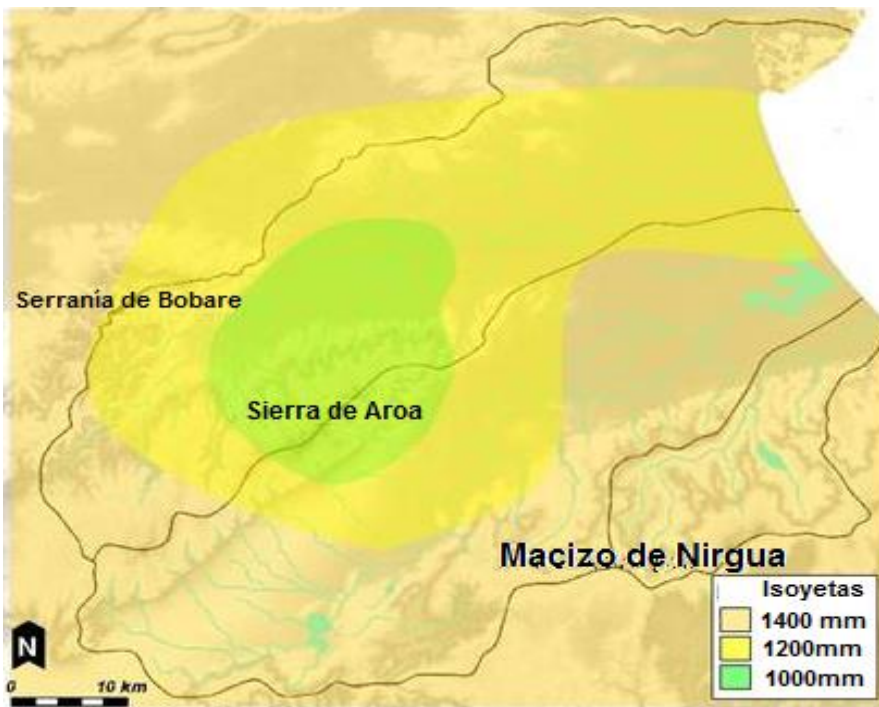


Fig. N° 9 Unidades geomorfológicas contenidas en la cuenca del río Aroa, Tomado de Mucubaji.com (consultado 26/05/2016)

3.2.1.- El clima es macrotérmico, es decir, con temperaturas constantes durante gran parte del tiempo, y estacional, confiriéndoles un carácter bimodal, con promedios de precipitación bajos cerca de la costa (800 mm/año), pero más elevados en sectores de montaña (1500 mm/año), principalmente en la sierra de Aroa. El período de lluvias se concentra entre julio y agosto y al final del año, pero éste varía considerablemente en las cuencas altas. Importantes inundaciones ocurren eventualmente en las tierras bajas de las cuencas locales, cubriendo grandes extensiones de las planicies y afectando los centros poblados. En las tierras bajas cerca de la desembocadura, la temperatura media anual es algo superior a los 26 °C, en estas zonas, la vida predominante en la cuenca, se encuentra en el bosque seco tropical en tierras bajas y el bosque húmedo tropical en la sierra de Aroa (Ewel y Madriz, 1968; COPLANARH, 1975; Lentino y Bruni, 1994; Rodríguez *et al.* 2007).

3.2.3.- La flora regional pertenece a la provincia fitogeográfica del Caribe meridional, siendo muy variable debido a los componentes orográficos y climáticos locales pero sometida a una fuerte intervención humana (Huber, 1997). Gran parte de las altas vertientes se ubican dentro del Parque Nacional Yurubí (23.670 ha, según Gaceta Oficial 26210 de marzo 1960). En las tierras medias y bajas de la cubierta forestal ha sido eliminada en amplios sectores, incluso en la Reserva Forestal Río Tocuyo, pero en algunos sectores, tramos del cauce principal y afluentes persisten restos de selvas veraneras y deciduas, asociaciones hidrófilas de palmas (*Roystonea sp.*) y relictos de bosques ribereños. En la planicie costera y en la desembocadura del río Aroa al mar, la vegetación ribereña ancestral ha sido prácticamente extirpada y se reconocen algunos y pequeños sectores con selvas homogéneas (*Pterocarpus sp.*) y formaciones vegetales adaptadas al medio marino costero, como son los bosques y arbustales xerófilos (Smith, 1972; Matteucci *et al.* 1979).

La desembocadura del río Aroa es considerada un humedal costero de poca importancia, pero tiene un origen geológico asociado al delta temporal del río Yaracuy,

que alcanza miles de hectáreas de superficie y que se encuentra a la espera de ser decretado como Refugio de Fauna Silvestre (Lentino y Bruni 1994).

3.2.3.- Geología

Dentro del área de estudio se encuentran distintas formaciones y litodemos, que comprenden la formación Aroa, formación Casupal, formación el Pegon. Formación Nirgua Formación San Quintin, Complejo Yumare, entre otros.

Esquistos de Aroa: fue introducido por Bellizzia y Rodríguez (1966) para designar una espesa secuencia de rocas metamórficas, expuesta en la serranía de Aroa, estado Yaracuy, en el distrito minero de Aroa, con la cual se asocia la mena de piritas cupríferas. Su extensión geográfica abarca desde las serranías de Aroa y de Nirgua-Tucuragua, estados Lara, Yaracuy y Cojedes, es concordante y transicional sobre la Formación Nirgua y por debajo de la Formación Mamey. La descripción litológica consiste de una secuencia de esquistos calcáreos grafitosos, filitas grafitosas, esquistos cuarzo-micáceo-grafitosos, calizas laminadas, calizas macizas y varios horizontes de esquistos verdes. Estos últimos exhiben una mineralogía de zoisita, clinozoisita, epidoto, feldespato, actinolita, clorita, calcita y cuarzo. Estas rocas de color verde pálido y verde oliva se utilizan como capa guía tanto en la superficie, como en minería por su fácil reconocimiento y contraste con la secuencia calcáreo grafitosa, abundan hacia la parte media de la unidad, donde alcanzan 50 m de espesor. Al sur de Yaritagua, Bushman (1959) se refirió a estos esquistos con el nombre de “Esquistos Verdes de Agua Viva”, hoy incluidos dentro de la formación. Las rocas verdes posiblemente representan rocas básicas metamorfizadas, especialmente tobas y lavas (LEV, Act. 1997).

Formación Casupal: fue publicado originalmente por Liddle (1946), para designar un conjunto de areniscas aflorando al norte y oeste del rancho Casupal, en el distrito Silva del estado Falcón. Posee una extensión geográfica que abarca el margen surcentral y suroriental de la cuenca de Falcón. La formación aflora en el cerro Riecito y en cerro

Misión y montañas de Agua Linda, entre los ríos Tocuyo y Aroa. En cuanto a la descripción litológica, Wheeler 1960, 1963 indica que la Formación Casupal en su área tipo se divide en dos miembros: el inferior se caracteriza por la predominancia de areniscas de grano fino y arcillas, la presencia de material carbonoso y por la estratificación en capas delgadas a medias. El miembro superior contiene areniscas de grano grueso y conglomerados, menos material carbonoso, ausencia de carbones y estratificación en capas masivas. En términos generales, la formación es granocreciente. El contacto entre ambos miembros se basa en la predominancia del material carbonáceo del miembro inferior. La sección inferior es predominantemente lutítico-arcillosa calcárea, con intercalaciones de areniscas de grano medio. La sección superior se caracteriza por las capas potentes de areniscas de grano grueso, conglomerado y abundante material carbonoso (LEV, Act. 1997).

Formación Ojo de Agua: La formación consiste predominantemente de areniscas micáceas interestratificadas con arcillas, conglomerados, calizas arenosas y nodulares, con ostras y otros moluscos (LEV, Act. 1997).

Formación Capadare: La formación aflora como bancos calcáreos y complejos arrecifales separados en los distritos Acosta y Silva del estado Falcón. Wiedenmayer (1924) describe originalmente como una caliza arrecifal compuesta de Lithothamnium, de colores claros, formando farallones abruptos blanquecinos. Lorente (1978) propone como estratotipo el que aflora en el camino de Camachima a El Cayude, en el cerro Capadare. Allí la secuencia empieza con un intervalo de calci-rudita porosa, con fragmentos de conchas; con abundantes fragmentos de equinoides irregulares aplanados y madrigueras enrejadas tipo Thallassinoides, los colores frescos son de tonalidades mostaza, que meteorizan a colores claros, blanquecinos o crema. Díaz de Gamero (1985) describe la caliza de Capadare en los cerros Capadera, Mirimire y Jacura como de color claro, compuesta mayormente por algas, con foraminíferos y fragmentos bioclásticos diversos.

se detallan yacimientos de fosfato en la parte media y superior de la formación (LEV, Act. 1997).

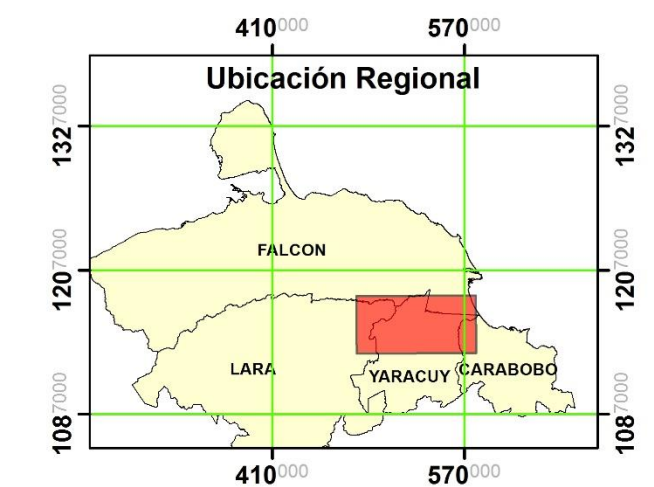
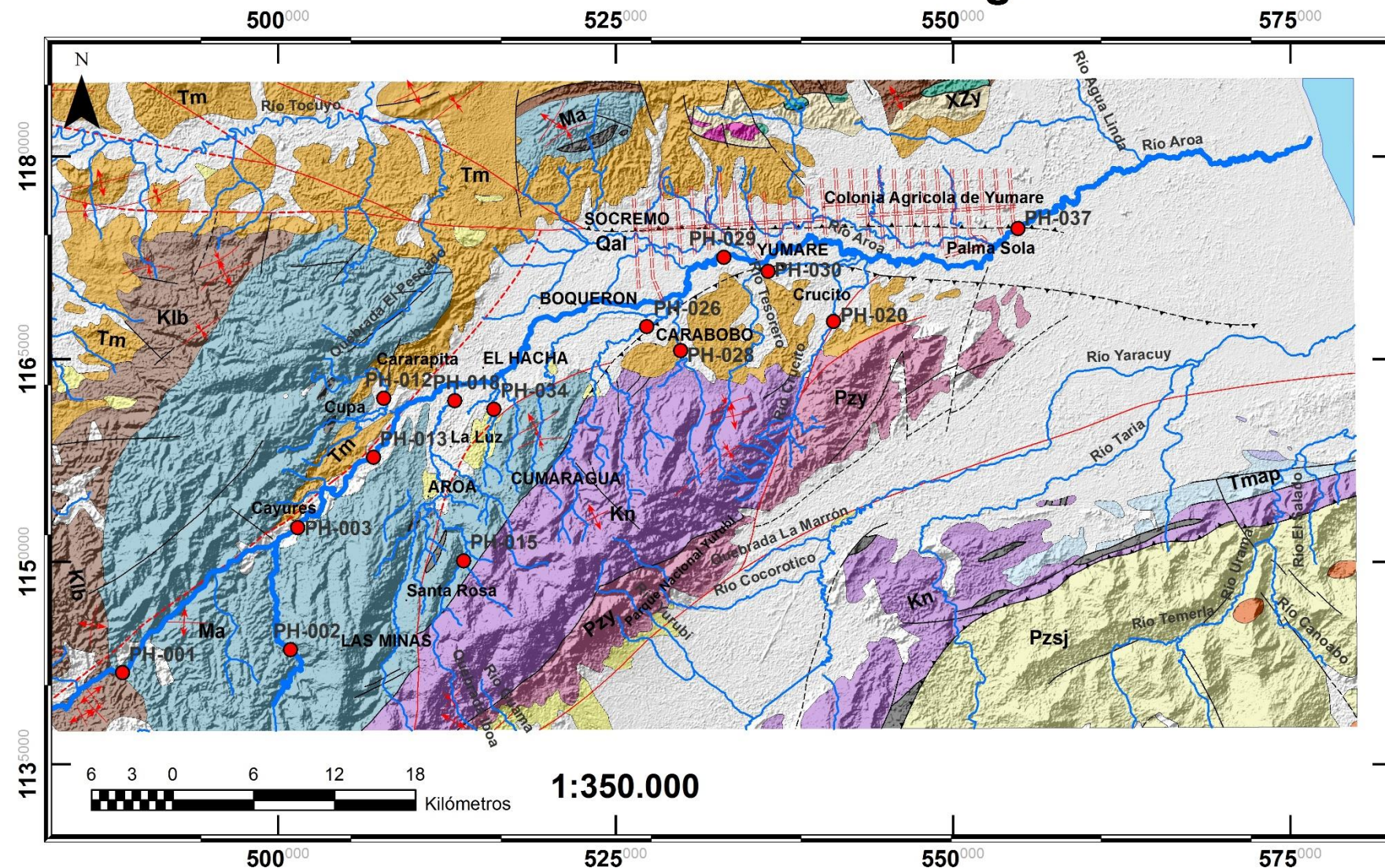
Complejo Nirgua: Bellizzia y Rodríguez (1968) introducen este nombre con una descripción ampliada para incluir una secuencia de rocas metamórficas con predominio de rocas anfibólicas en la parte central a norte del estado Yaracuy, incluyéndola en el Grupo Los Cristales. González (1972) y Bellizzia y Rodríguez (1976) continúan su cartografía y amplían su descripción. Ostos (1981) en la zona del macizo de El Avila definió su “Unidad de esquistos anfibólicos y anfibolitas” que luego fue correlacionado con la Fase Nirgua. En esta unidad existen variados tipos litológicos como: esquistos cuarzo – micáceo, micáceo – grafitoso, mármol masivo, anfibolita eclogítica, anfibolita epidótica y granatífera, cuarcita, esquistos y gneis cuarzo – micáceo – feldespático. Las rocas carbonáticas se presentan en forma de lentes o capas bastante continuas, bien expuestas en la carretera Nirgua – Chivacoa, estado Yaracuy. Las rocas pueden haber pasado por dos etapas metamórficas, una primera de alta relación P/T (facies de eclogita) y posteriormente de baja relación P/T de la facies de los esquistos verdes (LEV, Act. 1997).

Formación San Quintín: Bellizzia y Rodríguez (1976) utilizan este nombre para designar una secuencia metavolcánica – metasedimentaria que aflora en el macizo de San Quintín, estado Yaracuy. Forman cuerpos elongados en dirección este – oeste, de unos 8 km de longitud por unos 3 km de ancho. La Formación comprende un conjunto de rocas volcánicas máficas débilmente metamorfizadas y una secuencia metasedimentaria de metaarenisca, metalimolita, filita y escaso metaconglomerado. Los tipos de rocas metavolcánicas presentes son esencialmente metatoba de cristales y líticas y metalava en menor proporción. La metatoba, dominante en toda la secuencia volcánica, es densa, de color verde y verde oscuro con colores de meteorización rojizos y violáceos (LEV, Act. 1997).

Complejo Yumare: Bellizzia y Rodríguez (1976) utilizan el nombre de Complejo de Yumare para describir un conjunto de rocas metamórficas de muy alto grado, bien expuestas en el macizo de San Quintín y otros adyacentes, estado Yaracuy. Con respecto a la litología se interpretan cuatro macizos como bloques fallados, donde rocas del basamento pre-Mesozoico se han puesto en contacto con rocas de diferente petrogénesis. Esta Formación está constituida por rocas gnéissicas semejantes a las del Complejo de Yaritagua, así como anortosita, granulita, anfibolita y piroxenita (LEV, Act. 1997).

Complejo Yaritagua: unidad que constituye la base de la secuencia metamórfica en la mayor parte de los estados Yaracuy y Lara, Bushman (1959, 1965) describió gneis, gneis porfiroblástico, augengneis, cuarcita esquistosa y esquisto no calcáreo. Bellizzia y Rodríguez (1968) incluyen además en la unidad esquisto cuarzo - micáceo, anfibolita granatífera y escasos afloramientos de esquisto glaucofánico y mármol. Posteriormente Bellizzia y Rodríguez (1976, p. 3344) completan la descripción señalando la presencia de gneis porfidoblástico, augengneis, esquisto cuarzo - micáceo, esquisto y gneis cuarzo - feldespático - clorítico, esquisto biotítico, anfibolita granatífera, cuarcita y una porción menor de esquisto glaucofánico y mármol. El gneis porfidoblástico es la roca que caracterizan a la unidad, aunque la litología dominante del complejo es el esquisto cuarzo - micáceo - feldespático. Es de grano grueso, con "augen" de feldespatos (ortosa, microclino y albita) y a veces de cuarzo, rodeados por bandas de biotita, muscovita, epidoto y clorita (LEV, Act. 1997).

Río Aroa - Unidades Geológicas



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

LEYENDA	
Divisiones Agrícolas	Contactos Geológicos
Tributarios	Representation: Geo_contac
Río Aroa	Contactos - Localización precisa
Anticlinal o antiforme - Loc. precisa	Klippe - Loc. precisa
Anticlinal o antiforme - Loc. inferida	Falla Normal - Loc. Precisa
Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Falla Normal - Loc. aproximada
Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida	Falla Transversal - Loc. Precisa
Desembocadura	Falla desconocida - Loc. aproximada
	Puntos de Muestreo
	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico
	Klb - Fm. Bobare
	Kn - Complejo Nirgua
	Ma - Equistos de Aroa
	Mo - Rocas Ultramáficas ?
	Msq - Fm. San Quintín
	Pzsj - Complejo San Julian
	Pzy - Fm ojo de Agua
	Qal - Aluvion
	Qs - Sedimentos
	Tm - Rocas Sed. mioceno
	Tmap - Fm. Maporita
	Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
	Tu - Fm Urama
	XZy - Complejo Yumare
	Yp - Augen. Peña Mora

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Fig. N° 10 Mapa de afloramiento de las unidades geológicas comprendidas en la cuenca del río Aroa.

3.4.- Antecedentes

Esta sección comprende trabajos presentados por distintos autores de índole nacional e internacional, que están relacionados con el estudio de especies químicas contenidas en sedimentos de sistemas naturales, los mismos servirán de apoyo en este proyecto de investigación y afianzarán mayor comprensión y justificación del presente trabajo. En este sentido, se presentan primeramente los estudios realizados a nivel nacional:

3.4.1.- Antecedentes nacionales

Caldera *et al.* (2005) analizaron metales del Parque Nacional Morrocoy (PNM) aplicando métodos estadísticos multivalentes para evaluar la concentración de los metales pesados As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y V en aguas y sedimentos del PNM. Las muestras fueron colectadas en diecisiete estaciones, catorce en el PNM y tres en sus ríos afluentes: desembocaduras de los ríos Aroa, Tocuyo y Yaracuy, en dos campañas de muestreo, noviembre (período de lluvia) y la segunda en los meses de enero y Febrero (período de sequía). Las concentraciones de los metales pesados se determinaron por espectrometría de absorción atómica. Se evaluó la variabilidad en las concentraciones de los metales y se utilizó la técnica del análisis de conglomerados con el fin de obtener los grupos de estaciones. Los resultados demostraron que las concentraciones de los metales Cr y Cu en sedimentos del PNM sobrepasaron los valores de comparación de riesgo relativo para sedimentos de ambientes marinos y estuarios según la baja respuesta ambiental (ER-L) reportados en 1990 por NOAA, cuyas concentraciones son: Cr: 8mg/Kg y Cu: 7mg/Kg. La contaminación de ecosistemas acuáticos es generalmente reflejada más por las altas concentraciones de metales pesados en sedimentos que en aguas, sin embargo, la legislación venezolana vigente no establece valores límites de concentración de metales pesados en sedimentos para su disposición abierta en aguas costeras y marinas, por lo que existe un vacío legal.

Orta (2008) realizó un estudio geoquímico de metales pesados en sedimentos de fondo del golfete de Cuare, estado falcón, para determinar la concentración y distribución espacial de Fe, Mn, Ca, Mg, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd y Hg, en el sedimento, Los resultados obtenidos indicaron que las concentraciones de los elementos mayoritarios como Fe, Ca, Mg, y algunos trazas como Mn, están controladas por diversos factores, entre los cuales se puede mencionar: la litología (lutitas calcáreas, areniscas y calizas preferentemente) que se encuentra alrededor de la zona de estudio, por donde drenan diversos afluentes (río Tocuyo, el caño El Estero y Dieguito), procesos de erosión, cambios en el patrón de sedimentación, influencia del agua de mar y relieve. Para el resto de los elementos los factores antes mencionados pueden estar operando, sin embargo, otro factor no menos importante como lo es el antrópico puede estar controlando la presencia de elementos como Cu, Cd Pb, Ni, Cr Zn y Hg en la zona.

Moreno (2009) determinó la concentración de Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Sr, Pb, Zn y Hg, en la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la sección este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera. captó 17 muestras de núcleos de 20 cm de largo, las cuales fueron seguidamente sometidas a una extracción ácida secuencial con HCl 1M y posteriormente con HNO₃ concentrado. El análisis fue por Espectroscopia de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP). Hg en los sedimentos se determinó por medio de un equipo analizador de mercurio total (DMA-80). Así mismo realizó el análisis de Difracción de Rayos X (DRX); Los resultados obtenidos indicaron que la fracción lodo es la dominante en la zona de estudio dentro del Golfete de Cuare con un promedio de 95%; mientras que, en la zona próxima costera predominan arenas muy finas en aproximadamente un 55%. La concentración de Al, Fe, Mn, Cu, Zn y Pb dentro del golfete, fue mayor en relación a la zona próxima costera, pero el Co presentó un comportamiento contrario. Concluye que los metales Co, Cu, Zn, Ni y Pb están como elementos sorbidos sobre las arcillas y oxihidróxidos de Fe, también asociados a estos últimos por coprecipitación. El análisis de Difracción de Rayos X pudo

constatar la presencia de fases minerales como goethita, calcita, cuarzo y arcillas en los sedimentos de fondo de la zona bajo estudio.

Henríquez (2011) realizó una caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy estado miranda, uno de sus propósitos fue de establecer la distribución geoquímica de metales pesados analizados en la fracción menor a 230 mallas, realizando extracciones acidas secuenciales y determinando los elementos mediante espectroscopia de Emisión Atómica con Fuente de plasma inductivamente acoplado, obteniendo que la distribución geoquímica de los elementos Al, Mn y Fe son atribuidos principalmente a factores litológicos, mientras que la concentración de los elementos Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Hg y Cd están asociados a las actividades domésticas, agropecuarias e industriales. Las zonas de mayor alteración ambiental en el Río Tuy fueron Guayas, Santa Teresa, Los Galpones, Araguaita y Panaquire, por su parte, los ríos Súcuta, Taguaza, Tarma, Qda. Yaguapo, Qda. Sapo, Río Panaquirito y Qda. Urba, son afluentes que no presentan alteración ambiental y que mejoran la calidad del Río Tuy, mientras que los ríos Guaire, Caucagua y Qda Ocumarito, son afluentes de mayor alteración ambiental que desestabilizan y deterioran al Río Tuy.

Rodríguez et al. (2012) estudiaron la influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela, durante los periodos de sequía y de lluvia, en 17 estaciones de muestreo distribuidas a lo largo de la costa, tratando las muestras de sedimentos obtenidas por separado a 10 ml de ácido acético al 10% con digestión de 5 horas bajo temperatura ambiente y agitación constante, con posterior filtrado y enrase a 25mL; determinando el contenido de los metales por espectrofotometría de absorción atómica. En los resultados arrojados se detectaron altas concentraciones promedio de Zn (sequía 21,74µg/g y lluvia 25,18µg/g) y Co (sequía 0,67µg/g y lluvia 1,20µg/g) en los sedimentos estudiados, en los dos periodos de estudio, lluvia y sequía, se encontraron diferencias significativas en las concentraciones promedio de Cr(1,02 µg/g 1,94 µg/g) y

Pb(0,95 µg/g 1,43 µg/g), resultando mayores en la época de lluvia, mientras que para Co y Zn no se observaron cambios apreciables en su concentración, por lo que las estaciones presentaron un comportamiento bastante similar, es apreciable la influencia del río Manzanares en la zona costera de la ciudad de Cumaná, con concentraciones de metales pesados llegando a alcanzar el sector Los Bordonos.

Padrón (2015) realizó un estudio de la distribución espacial de C, N, y P, en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa, determinando la concentración de carbono total (CT), carbono orgánico(CO), carbono inorgánico(CI), nitrógeno total(NT) y fósforo total (PT), en la fracción limo-arcilla (menor a 230 mallas), para ello localizó 25 puntos de muestreo distribuidos a lo largo de la cuenca del río y de sus respectivos afluentes, recolectadas en el mes de julio, utilizando analizadores elementales como LECO C-144 para carbono total y orgánico con previo tratamiento de ataques ácidos a las muestras colectadas, para nitrógeno fue determinado mediante metodología de Kjeldahl, modificado por Jackson (1976) y fósforo mediante metodología desarrollada por Watabane y Olsen (1965), obteniéndose concentraciones oscilantes entre 0,53%-4,49%; 0,21% - 1,68%; 0,12%-3,41%; 0,015%-1,53% y 3,32%-10,48% ppm de CT, CO, CI, NT, y PT respectivamente. Donde en general las mayores concentraciones se encontraron en zonas pobladas como Aroa, Yumare Carabobo y el Hacha, siendo áreas intervenidas por actividades antrópicas.

3.4.2.- Antecedentes internacionales:

Turki (2007) realizó un estudio sobre la especiación de metales pesados Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos de fondo de la Laguna de Al Shabab, Jeddah, Arabia Saudita. Para ello, utilizó un procedimiento de extracción secuencial en cuatro pasos, con el propósito de determinar la asociación química de dichos metales con las principales fases minerales de la sedimentación; especies intercambiables y carbonatos, óxidos de

manganeso y hierro, sulfuros, materia orgánica y residuos minerales; además, determinó el contenido de metales totales. Los resultados obtenidos en su estudio indicaron que los sedimentos de fondo de la laguna contienen altas concentraciones de los metales pesados Cd, Cu, Pb y Zn. Cantidades considerables de Pb y Zn en una proporción de 4,6 y 15,4 y 2,5 y 14,5% respectivamente; se encuentra en la fracción unida a intercambiables y carbonatos, lo que denota como riesgo de bajo a medio en contaminación para el ambiente acuático. Las fracciones de Cu no revelaron alto riesgo contaminantes para la vida acuática circundante.

Sakan (2009) evaluó la procedencia y concentración de los metales pesados Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Fe y Mn, en sedimentos del Río Tisza y de sus principales afluentes, con el fin de determinar y evaluar el grado de contaminación por los metales objeto de estudio. Las muestras de sedimentos fueron tratadas mediante procedimiento modificado de Tessier (1979), la cual se trata con acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$); 0.6M HCl, ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y oxalato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ajustado a pH 2.0 con HNO_3 , respectivamente, posterior a ello fueron analizados los elementos por espectrofotometría de absorción atómica a la llama (FAAS) equipado con un sistema de vapor de hidruro. Los resultados indican que el Fe y el Ni presentan una distribución similar, asociándolos a fuentes naturales, mientras que los elementos con Cu, Zn y Pb, provienen de fuentes antrópicas, principalmente en el Río Tisza, producto de las zonas urbanas e industriales adyacentes. En base a la concentración de estos elementos el Río Tisza está ligeramente o moderadamente contaminado.

Zhang (2009) determinó la concentración de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos de 59 estaciones distribuidas en todo el Río Yangtsé, China; los sedimentos fueron tratados con distintos ácidos dentro de los cuales se encuentran HCl, HF, HClO_4 y HNO_3 , para luego analizar los elementos mediante espectrometría de emisión atómica inductivamente acoplado a plasma (equipo Perkin Elmer Plasma 2000).

Este estudio también sugiere que la contaminación con metales no puede ser simplemente evaluada mediante el análisis de concentraciones de un solo metal, sino que el enfoque debe ser complementario mediante índices de correlaciones y valores estándar a fin de proporcionar una evaluación más precisa del destino y transporte de metales a partir de fuentes antropogénicas. Los resultados de análisis estadísticos sugieren que las concentraciones de Cd están estrechamente relacionadas con el contenido orgánico, mientras que el Cu, Cr, Ni, Pb y Zn tienen una estrecha relación con Mn. Adicionalmente estos elementos sobrepasan los niveles de fondo debido a descargas de fuentes relacionadas con el auge urbanístico y económico que ha ocurrido en Shanghai y en sus zonas adyacentes.

Kaushik (2009) determinó el grado de contaminación por metales pesados Cd, Cr, Fe y Ni en el Río Yamuna que fluye en Haryana, India; los sedimentos fueron tratados a través de un proceso de digestión ácida parcial con HCl y HNO₃, para luego analizar los elementos por espectrometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer 3100), usando gas acetileno y óxido nitroso, los resultados indican que la concentración de Ni y Cd, son los responsables principales de la contaminación de este río, siendo el Cd de origen antrópico reciente, mientras que la contaminación por Fe es despreciable.

Qi (2010) realizó la determinación de metales Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb y Zn en sedimentos del Río Perla en China, para evaluar el nivel de contaminación por estos metales. Los sedimentos fueron tratados a través de extracción secuencial ácida con HNO₃, HF y ácido bórico H₃BO₃ en un sistema de digestión por microondas, para posterior determinación de las concentraciones de metales en estudio mediante el equipo Variant Libertad 200 (ICP-AES). Los resultados indican que estos metales presentan 4 fuentes geoquímicas principales: litología, biogénica, antrópicas y reducción de depósitos, en la cual los metales Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn, son atribuidos principalmente a actividades industriales, domésticas y agropecuarias.

Tang (2013) examinó la concentración de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn) en la cuenca de Haihe, China, tanto en sedimentos como en muestras de aguas, con muestreo en 7 divisorias de aguas, para su análisis se tomaron muestras de 0,1 g, digeridas con una mezcla de ácidos de HF y HClO₄ en proporción 5:1, aplicado método de Tessier *et al.*, 1979, Las especies de estudio fueron medidas por plasma inductivamente acoplado a espectrómetro de masa (ICP-MS) y espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP- OES). Los resultados obtenidos para la concentración de Cd en aguas, superó los valores de la normativa china de valores de calidad ambiental estándar para aguas superficiales, (40.010 mg/L) en un 90% de las estaciones muestreadas, en sedimentos, las concentraciones promedio de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn fueron de 0,364, 13,4, 81,9, 53,3, 435, 27,8, 20,0 y 256 mg / kg, respectivamente. Además, Tang atribuyó que el Cd, Zn y Cu fueron los elementos más antropogénicamente enriquecido, tal como se indica por el valor promedio obtenido por el factor de enriquecimiento fue 41,5. Cd en sedimentos fluviales superficiales mostró un alto Potencial de Riesgo Ecológico (PER), los resultados indican que la contaminación por metales pesados en los ríos de la cuenca del Haihe se debe considerar en el desarrollo de estrategias de gestión de las cuencas para proteger el medio ambiente acuático.

Zahra et al. (2014) Determinaron el factor de enriquecimiento (FE), índice de geoacumulación de metales pesados (I_{geo}) e índice de contaminación por metales (MPI), para evaluación de riesgo en los sedimentos del afluente Kurang Nallah, tributario que alimenta el lago Rawal en Pakistan, recolectando muestras de sedimentos en 21 sitios durante dos años (2007-2008) tanto pre-monzón como post-monzón, posteriormente se prepararon las muestras utilizando el método US-EPA 3051. Las muestras de 0,5g de sedimento fueron atacadas con 10 ml de HNO₃ ultra puro utilizando el Sistema de Microondas de reacción acelerada (MARS, CEM®). Se determinó la concentración total de cada metal Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Ca, Mg, Fe, K, Na, Pb, y Li por triplicado en

espectrofotómetro de absorción atómica con llama de aire/acetileno de rápida secuencia (Varian FSAA-240). El riesgo de toxicidad por metales pesados se evaluó mediante directrices de calidad de sedimentos (SQGs), rango de efecto bajo / efecto de valores de la mediana (ERL / ERM), y el nivel de efecto umbral / nivel del efecto probable (TEL / PEL). Arrojando que, concentraciones promedio mayores de Ni, Mn y Pb se registraron en la temporada post-monzón mientras que el patrón de acumulación de metales en temporada premonzónico siguió el orden: Zn>Mn>Ni>Cr>Co>Cd>Pb>Cu>Li; los valores de factor de enriquecimiento (EF) y geoaccumulation (I_{geo}) mostraron mayores efectos en Ni y Zn por encima de los valores de ERL; sin embargo, la concentración de Ni supera los valores del MTC. Los valores MPI destacaron que la carga total de metal en cada sitio de sedimento muestreado, fue influenciado principalmente por actividades antropogénicas.

Paramasivam et al. (2015) evaluaron el impacto de la concentración de metales pesados en las características del sedimento y nivel de riesgo ecológico del río Vaigai, Tamilnadu (India), en donde colectaron sedimentos para determinar la distribución de los metales (Al, Fe, Mg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn), en diversos puntos que abarcaron 5 distritos (Theni, Dindigul, Madurai, Sivagangai y Ramnad), en el cual, las muestras fueron digeridas (0,5 g de sedimento) por microondas en tubos de teflón usando 6 ml de HNO₃ concentrado supra-puro, 2 ml de H₂O₂ 30% y 2 ml de HF concentrado con posterior eliminación de este último mediante la adición de un exceso de H₃BO₃ (US EPA Method 3052 1996). Se midieron las muestras por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (equipo Perkin Elmer 2100DV) mediante método EPA 6020 1996. Los valores fueron comparados con diferentes niveles base para evaluar el nivel de toxicidad de los metales pesados en los sedimentos, índices de riesgo (CF, PLI y PER) también se aplicaron análisis multivariados estadísticos (análisis de correlación de Pearson, análisis de conglomerados y análisis de factores), a fin de interrelacionar las características del sedimento con los metales pesados. Se confirmó que el contenido de arcilla y materia orgánica juegan un papel importante para elevar el nivel de contenidos

de metales pesados , así como PLI y PER (nivel de toxicidad). Atribuyendo las altas concentraciones de metales pesados a efluentes de tráfico, industrial y residuos sólidos de residencias, que son dispuestos en el río e incrementan la concentración de estos metales.

Liu et al. (2016) determinaron la concentración de metales pesados en ríos que convergen en el estuario de Luanhe, al noroeste del mar Bohai (China), en donde fueron captadas 33 muestras de sedimentos superficiales a fin de evaluar el patrón de distribución espacial y su riesgo potencial ecológico, en donde aproximadamente 20g de sub-muestras por elemento de análisis fueron secadas en horno, y luego pulverizadas a 63 μm , 0,2g de las muestras pulverizadas y potenciales fueron digeridas totalmente en recipientes de teflón con una solución mixta de $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (5: 4: 1) con placa calefactora a más 150 ° C, luego el residuo se extrajo con HNO_3 y diluidas a volumen. El carbono orgánico total (TOC) se midió con un analizador elemental (Vario EL-III). Las concentraciones de Al, Fe y Mn se midieron con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF, Axios PW4400); Cu, Pb, Zn, Cd, Cr y Ni se midieron con espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado a espectrómetro de masa (ICP-MS, serie Thermo X); As y Hg se midieron con un espectrómetro de fluorescencia atómica (AFS 920), dando como resultado que, tanto los valores de factor de enriquecimiento e índice de geo acumulación, mostraron que todas las regiones han sido débilmente contaminados por Pb, Hg, As, Cd, y con la excepción de ser de moderada a fuertemente contaminado por Hg en la desembocadura del río y las zonas del sur. Las fuentes de Zn, Ni, Cd, Hg y Cr fueron principalmente de la entrada del río y de descarga de la costa, mientras que el Cu, Pb y As derivaron principalmente de emisiones de vehículos, combustión de carbón y petróleo.

4.- MARCO METODOLÓGICO

A continuación, se presentan las etapas de la fase experimental que se requirió en este trabajo de investigación, para dar cumplimiento a los objetivos establecidos, dividiéndose en 3 etapas, la primera abarcó la etapa de campo, donde se indicaron los puntos de muestreo a lo largo de la cuenca del río Aroa y sus principales afluentes, consistiendo en la recolección, transporte y almacenamiento de los sedimentos de fondo. La segunda, correspondió a la etapa de laboratorio, donde se llevaron a cabo los ataques químicos (extracciones secuenciales) respectivos y el análisis de metales pesados, a fin de generar resultados de óptima interpretación, y finalmente la etapa de post-laboratorio, que comprendió la interpretación de resultados, así como la aplicación de distintos parámetros contaminantes a fin de dar respuesta a las incógnitas planteadas en este trabajo de investigación.

4.1.- Etapa de campo

La campaña de captación de muestras fue realizada en las zonas activas (centro del cauce) con muestreo intencional u opinático a lo largo de la cuenca del río y en los puntos de mejor acceso. Esta campaña está representada por 6 puntos de muestreo realizados a lo largo de la cuenca del río Aroa y 8 puntos de muestreos captados en los principales afluentes que la componen con el fin de obtener la mayor representatividad de la zona bajo estudio, dicho muestreo se expresa en la Fig. N° 10. A continuación, se muestra la ubicación en coordenadas U.T.M, de los distintos puntos de muestreo, así como también de parámetros que se atribuyen a cada punto colectado, como son: la elevación con respecto al nivel del mar, nomenclatura de muestra y posición relativa dentro de la subcuenca:

Tabla N° 6 Puntos de muestreo realizados en la cuenca del río Aroa. Modificado de Padrón (2015).

Muestra	Coordenadas U.T.M (m)		Elevación (msnm)	Subcuenca
	N	E		
PH-001	1141770	488446	575	Media
PH-002	1143402	500810	572	Alta
PH-003	1152519	501441	306	Alta
PH-018	1161954	512974	157	Media
PH-034	1162391	516215	142	Media
PH-037	1174771	554794	31	Baja
TOTAL DE MUESTRAS			6 muestras	

Tabla N° 7 Puntos de muestreo realizados en los afluentes del río Aroa. Modificado de Padrón (2015).

Muestra	Coordenadas U.T.M (m)		Elevación (msnm)	Subcuenca
	N	E		
PH-012	1160993	508590	166	Media
PH-013	1160804	508751	167	
PH-015	1150109	513760	526	
PH-020	1167799	541028	50	
PH-026	1168033	528533	92	
PH-028	1168458	529667	72	
PH-029	1173003	534608	51	
PH-030	1171532	535938	54	
TOTAL DE MUESTRAS			8	

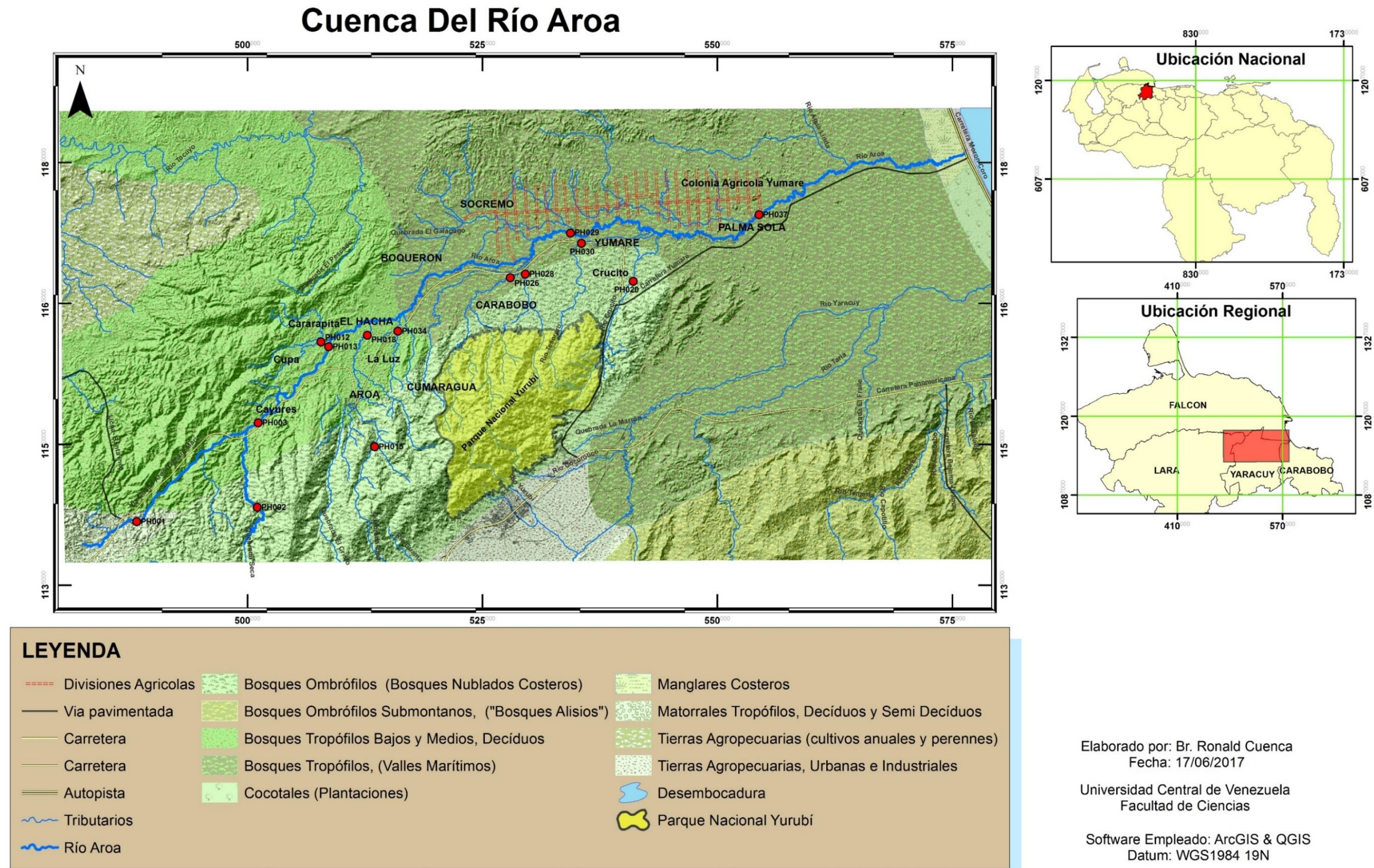


Fig. N° 11 Mapa de la zona bajo estudio y puntos de muestreo (cuenca del río Aroa).

La recolección de las muestras de sedimentos de fondo, fue llevada a cabo en los meses de julio (2014), correspondiendo a la época de lluvias en la zona, realizando la captación en el centro de los cauces del río o cercanos a este, siendo las zonas que representan mayor energía, a fin de obtener las fracciones más representativas en cada punto muestreado.

Además, cada muestra colectada fue tamizada en campo por vía húmeda, a la fracción <120 mallas, con el propósito de obtener cantidad de muestra necesaria para análisis posteriores en laboratorio, siendo colocadas en bolsas plásticas de 1Kg, rotuladas y transportadas al laboratorio.

4.2.- Etapa laboratorio

Esta etapa consistió inicialmente en aplicar los procesos de extracción secuencial, que consisten en ataques químicos sucesivos con distintas soluciones extractantes a las muestras de sedimentos, y posteriormente se realizó la determinación de las concentraciones de V, Cr, Mn, Fe Co, Ni, Cu, Zn, Pb y Cd presentes en cada solución extractante obtenida, a partir del análisis mediante espectrofotometría de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (OES-ICP), a fin de cumplir con los objetivos planteados.

Cabe destacar que inicialmente las muestras de sedimentos obtenidas en campo fueron colocadas en estufa para secado y posteriormente se tamizaron en laboratorio por vía seca, con el fin de obtener la fracción del sedimento limo-arcilla (<63 μm), seguidamente, fueron llevadas a pulverización y homogeneización en un mortero de ágata convencional.

La metodología propuesta para el tratamiento químico de las diferentes muestras de sedimentos pertenecientes a la cuenca del río Aroa, consistió en la extracción química secuencial certificada de la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR) modificada (Rauret *et al.* 1999), la cual radica en la extracción de metales pesados en cuatro fracciones: iones intercambiables y carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y sulfuros y por último la fase residual.

A continuación, se presenta el esquema simplificado de extracción secuencial modificado, que resume el tratamiento químico realizado a las distintas muestras de sedimentos pertenecientes a la cuenca del río Aroa (Fig. N°12).

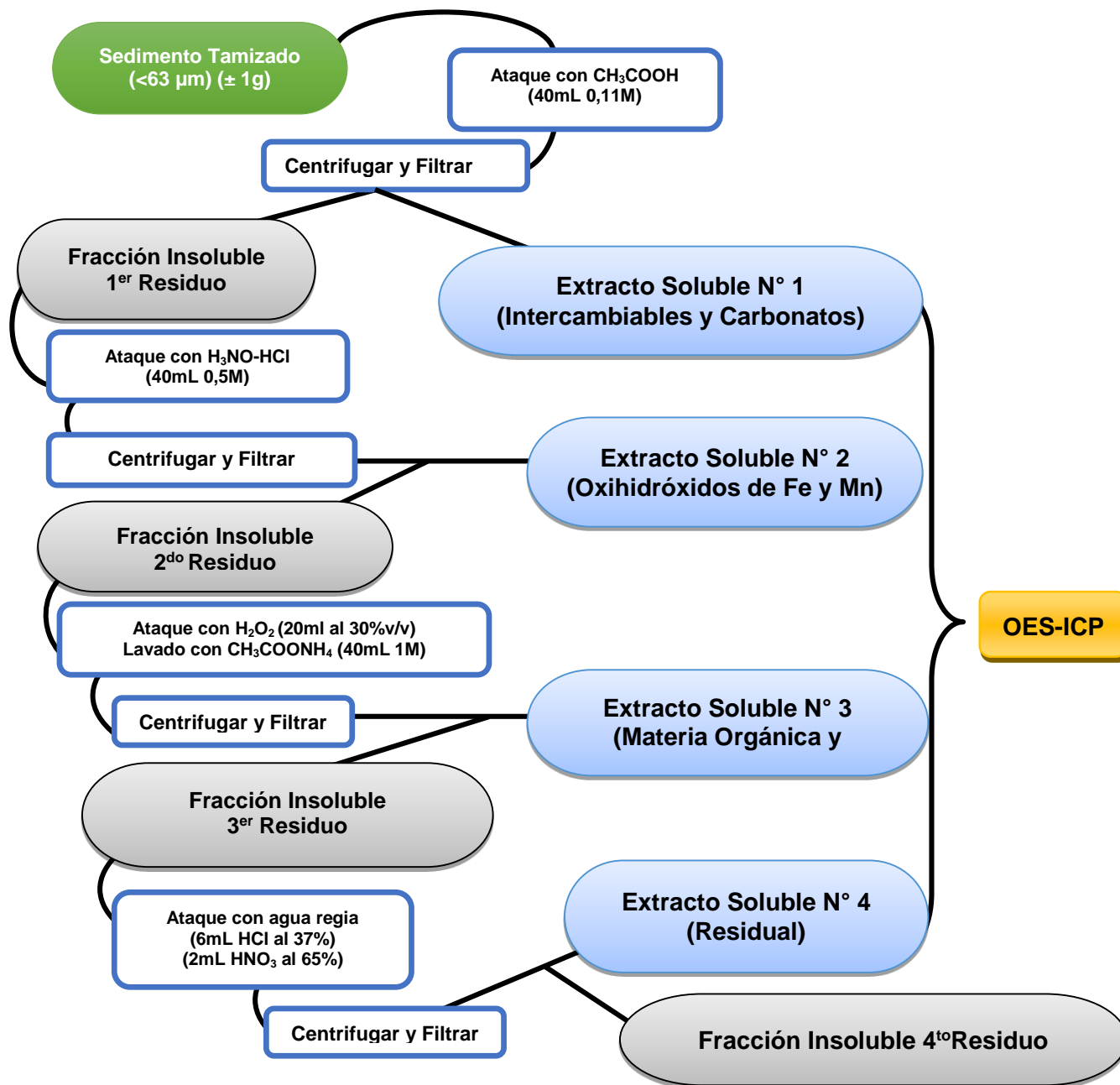


Fig. N° 12 Esquema para el procedimiento de extracción secuencial.

Como punto de partida, se requirió de 1g de muestra correspondiente a la fracción limo-arcilla por cada punto muestreado, inicialmente para obtener la fracción asociada a **iones intercambiables y carbonatos**, se agregó el sedimento en tubos plásticos de centrifuga con tapa, al cual se añadió 40 mL de ácido acético 0,11 M, fue sellado herméticamente con teflón, y por consiguiente, se agitó constantemente por un espacio de 16 horas en condiciones normales de laboratorio, con la ayuda de agitador múltiple de muñeca (marca Burrell modelo 75) (figura N°13).

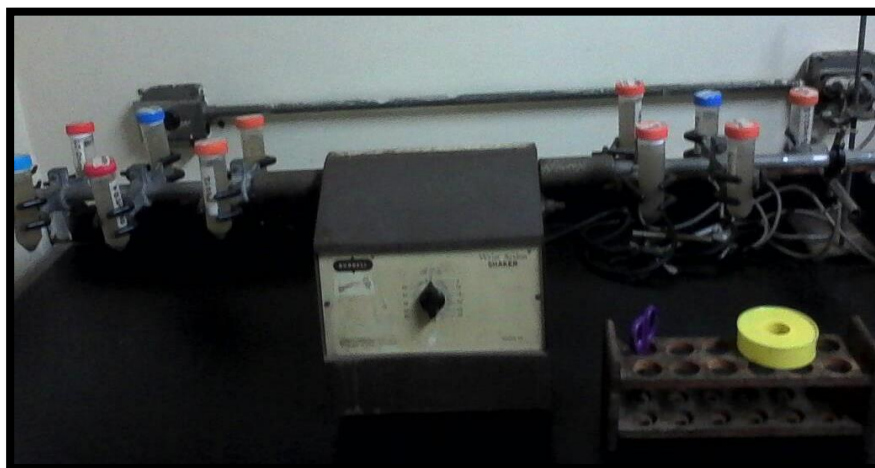


Fig. N° 13 sistema de agitación múltiple de muñeca marca Burrell modelo 75 (con muestras bajo agitación).

Seguidamente, se procedió a separar la solución extractada del residuo sólido, colocando el tubo de plástico dentro de la centrifuga (marca Thermo modelo HNS II), a una velocidad de 2500 rpm, por espacio de 40 minutos (figura N°14).



Fig. N° 14 equipo de centrifugación (Thermo modelo HNS II)

A partir de un sistema de filtración con embudo y papel de filtro, se procedió a trasvasar el sobrenadante, conteniéndolo en balones de 50 mL.



Fig. N° 15 sistema de filtración con embudo de tallo largo y papel de filtro

Posteriormente, el residuo fue lavado con 20 mL de agua deionizada y colocado nuevamente en la centrifuga bajo las mismas condiciones anteriormente descritas.

Finalmente, se procedió a trasvasar toda la solución sobrenadante por el sistema de filtración con el fin de enrasar el balón de 50mL (sin importar que aun exista solución sobrenadante en el embudo).

A partir del **1er residuo** contenido en el tubo de centrifuga, se procedió con la obtención de la fracción de **oxihidróxidos de Fe y Mn**, para lo cual se agregaron 40mL de una solución de clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M ajustado a pH de 1,5 con HNO₃, seguidamente se agitaron por espacio de 16 horas continuas bajo condiciones normales de laboratorio (temperatura ambiente y 1 atm de presión) (figura N°13).

En este punto, se procedió a realizar el centrifugado, filtrado y lavado descrito en el extracto anterior, para finalmente obtener la solución extractante que contiene los

metales asociados a **oxihidróxidos de Fe y Mn** y el **2^{do} Residuo** por separados (figura N°14 y N°15).

Por otra parte, para la obtención de la fracción asociada a **materia orgánica y sulfuros**, se añadió al 2^{do} residuo, un volumen de 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30% v/v, sometiéndolo a 1 hora con agitación ocasional y colocando la tapa del tubo de centrifuga sin enroscar para evitar posibles explosiones (figura N° 16), inmediatamente se colocó en un sistema de baño de María (figura N°16) por una 1 hora más, a una temperatura controlada de 85°C, a partir de este punto, fue calentado hasta reducir su volumen a 2mL aproximadamente, continuando con un segundo ataque con 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30% v/v, calentándose y reduciendo el volumen hasta 2mL, para finalmente, dejar enfriar y colocarle 40 mL de acetato de amonio 1 M a pH controlado de 2, para finalmente dejar agitándose por espacio de 16 horas a temperatura ambiente en el agitador múltiple (figura N°13).



Fig. N° 16 tubos de centrifuga en baño maría – muestras reposando (efervescencia) con H₂O₂

Posteriormente, se procedió a realizar el centrifugado, filtrado y lavado descrito en el extracto anterior, para finalmente obtener la solución extractante que contiene los metales asociados a **materia orgánica y sulfuros** y el **3^{er} Residuo** por separados (figura N°14 y N°15).

En un último ataque químico, con el fin de obtener la fracción asociada a componentes **residuales**, fue agregado al 3^{er} residuo 1mL de agua deionizada seguido 10 mL de agua regia, que comprende la mezcla de ácidos fuertes inorgánicos concentrados de HCl y HNO₃ en la proporción 3:1, se dejó reposar bajo campana por más de 16 horas, luego se sometió a reflujo en baño maría por 2 horas (figura N°16), a partir de este punto, se continuó su calentamiento hasta reducir el volumen a 1mL.

finalmente, se procedió a realizar el centrifugado, filtrado y lavado descrito en los extractos anteriores, para finalmente obtener la solución extractante que contiene los metales asociados a la **fracción residual** y el **4^{to} Residuo** por separados (figura N°14 y N°15)

a continuación, la tabla N°19 simplifica las concentraciones y volúmenes que son requeridos en el proceso de extracción secuencial anteriormente descrito, cabe destacar que obedecen a volúmenes requeridos por cada punto muestreado y no la totalidad de volúmenes de reactivos utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla N° 8 Reactivos requeridos en la tracción secuencial BCR realizada (modificada de Rauret *et al.*, 1999)

Reactivo Químico	Nomenclatura	Cantidades Requeridas *
Ácido acético	CH ₃ COOH	40 mL 0,11M
Clorhidrato de Hidroxilamina	H ₃ NO-HCl	40mL 0,5 M
Peróxido de Hidrógeno	H ₂ O ₂	20mL al 30% v/v
Acetato de amonio	CH ₃ COONH ₄	40 mL 1,0 M
Ácido nítrico	HNO ₃	2mL al 65% p/p
Ácido clorhídrico	HCl	6mL al 37% p/p
Ácido fluorhídrico	HF	7mL al 48% p/p

* Volúmenes necesarios para 1g de muestra solida

4.2.1.- Análisis Elemental y Curvas de calibración de la instrumentación.

La concentración de metales pesados V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe, Mn y Cd presentes en cada extracto, fueron analizados mediante espectrómetro de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (OES-ICP) (marca Perkin Elmer - Optima 2100 DV), en donde fueron realizadas las curvas de calibración respectivas para cada elemento de análisis, a partir de soluciones de patrones multielementales que fueron preparadas desde soluciones madres comenzando con patrones primarios certificados.

5.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, además de la interpretación y discusión de los mismos en función de los análisis químicos realizados sobre la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa y sus principales afluentes. En primera instancia, con la finalidad de establecer la calidad del proceso analítico fueron utilizados parámetros estadísticos para determinar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, seguido de la interpretación de las distribuciones porcentuales de cada metal de interés, para finalmente en función de índices ambientales, establecer el grado de contaminación por metales pesados en la cuenca del río Aroa.

5.1.- Reproducibilidad del método analítico

Para evaluar la precisión del método se tomó como muestra aleatoria (PH015), realizándolo por triplicado, la tabla N°9 expresa los estadísticos (\bar{X} , S y CV) referentes a la precisión del método aplicado, en este caso se refiere a la extracción secuencial del primer extracto que corresponde a la intercambiables y carbonatos.

En las réplicas de PH015 del primer extracto, se obtuvieron óptimos coeficientes de variación que oscilan entre 2% y 5% para los metales Fe, Mn, y Co, lo que refleja buena reproducibilidad de los datos obtenidos en esta extracción, sin embargo, se encuentran altos coeficientes de variación para los metales de Zn y Ni (21% y 14%

respectivamente), siendo los metales que poseen mayor dispersión de datos con respecto a al promedio obtenido, esto puede atribuirse a problemas que involucran la señal generada por el equipo de análisis (espectrofotómetro de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)) y el ruido de fondo de la misma.

Tabla N° 9 Reproducibilidad de muestra aleatoria (PH015) en extracto 1 (intercambiables y Carbonatos)

Muestra	[Pb] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)
PH015R1	<LD	<LD	<LD	2,29	56,81	1,69	107,24	0,99	<LD	<LD
PH015R2	<LD	<LD	<LD	1,79	54,04	1,64	109,67	1,04	<LD	<LD
PH015R3	<LD	<LD	<LD	2,74	51,28	2,09	105,46	1,00	<LD	<LD
Promedio	-	-	-	2,3	54	1,8	108	1,0	-	-
\bar{X}	-	-	-	2,3	54	1,8	108	1,0	-	-
S	-	-	-	0,5	3	0,3	2	0,2	-	-
CV	-	-	-	21%	5%	14%	2%	3%	-	-

Adicionalmente, fueron calculados los estadísticos para las réplicas de la muestra PH015 en la segunda extracción correspondientes a la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn (tabla N° 10), en donde se observan coeficientes de variación óptimos para los metales de Cu, Mn, V y Fe (0,13%, 8%, 4% y 9% respectivamente), reflejando buena reproducibilidad de los datos obtenidos para estos metales en esta extracción correspondiente.

Tabla N° 10 Reproducibilidad de muestra aleatoria (PH015) extracto 2 (oxihidróxidos de Fe y Mn)

Muestra	[Pb] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)
PH015R1	<LD	0,10	<LD	4,24	349,71	1,89	46,49	<LD	0,658	1,35
PH015R2	<LD	<LD	<LD	2,19	417,82	3,23	53,40	<LD	0,656	1,44
PH015R3	<LD	<LD	<LD	3,58	405,21	3,28	53,01	<LD	0,657	1,44
Promedio	-	-	-	3,3	390	2,8	51	-	0,650	1,4
\bar{X}	-	-	-	3,3	390	2,8	51	-	0,650	1,4
S	-	-	-	1,5	36	0,8	4	-	0,001	0,1
CV	-	-	-	31%	9%	28%	8%	-	0,13%	4%

Sin embargo, como se ve reflejado en la tabla 10, existen valores anómalos de CV para Zn y Ni, los cuales arrojan coeficientes de variación de 31% y 28% respectivamente, este comportamiento sugiere la norma general que está ligada a los procesos de extracción secuencial, según López y Mandado (2002), la precisión de los resultados en los procedimientos de extracción secuencial, están inversamente relacionados con el número de etapas extractivas, debido principalmente a la manipulación de las muestras entra cada etapa extractiva y la siguiente que le corresponda.

Aunado a ello, la precisión de los resultados obtenidos puede estar relacionada con la selectividad o especificidad del reactivo utilizado (clorhidrato de hidroxilamina ($\text{H}_3\text{NO-HCl}$)) para obtener el extracto objeto de estudio, ya que un problema inherente a los procesos de extracción secuencial es contar con reactivos que logren atacar una única fracción del sedimento y que las fracciones restantes permanezcan indiferentes a dicho ataque (López y Mandado, 2002).

Por su parte, la tabla N° 11 evidencia los estadísticos para las réplicas de la muestra PH015 en la tercera extracción correspondiente a la materia orgánica y sulfuros, en donde se observan coeficientes de variación óptimos para Co (8%) únicamente. Además, se observan aumentos anómalos del CV para los metales Ni, Mn y Cu (22%, 38% y 46% respectivamente), en donde esta enorme dispersión de datos puede estar ligada a lo mencionado anteriormente, especificidad del reactivo utilizado (H_2O_2 al 30% v/v) ya que no son totalmente selectivos siendo incapaces de solubilizar una única fracción del sólido en estudio e incluso a los tiempos de digestión que no son optimizados (Jones *et al.*, 1984).

Tabla N° 11 Reproducibilidad de muestra aleatoria (PH015) extracto 3 (Materia Orgánica y Sulfuros)

Muestra	[Pb] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)
PH015R1	<LD	<LD	<LD	*	0,45	8,07	10,22	1,20	1,20	0,40
PH015R2	<LD	<LD	0,80	4,43	1,10	5,27	16,51	1,29	1,74	0,45
PH015R3	<LD	<LD	0,75	6,12	0,40	6,32	22,88	1,39	0,65	0,65
Promedio										
\bar{X}	-	-	-	-	0,7	6,6	17	1,3	1,2	0,5
S	-	-	-	-	0,4	1,4	6	0,1	0,6	0,1
CV	-	-	-	-	60%	22%	38%	8%	46%	26%

*datos anómalos descartados.

También una fuente de error común en los procesos extractivos es el lavado de muestra entre una etapa y la siguiente, que puede provocar pérdida de material sólido (Breward *et al.*, 1996), por último, pero no menos importante, la manipulación de muestra entra cada etapa extractiva y la siguiente que le corresponda, debido al error que tiende a ser acarreado de pasos extractivos anteriores.

En el caso de Fe, y V ambos presentaron CV de 60% y 26%, respectivamente; estos valores obedecen principalmente a la proximidad con el límite de detección del método analítico empleado para la determinación química de las soluciones extractantes (Hall *et al.*, 1996), el cual fue por espectrofotometría de emisión óptica con fuente de plasma inductivamente acoplado (OES-ICP), para ambas especies corresponde un límite de detección de 0,25 mg/Kg.

Finalmente, la tabla N° 12 reporta los estadísticos para las réplicas de la muestra PH015 en la última extracción correspondiente a la fracción residual, en donde se observan coeficientes variación (entre 0,4% y 10%) óptimos de los metales Pb, Cd, Cr, Zn, Fe, Ni, Mn, Cu y V, lo que refleja la buena reproducibilidad de los datos obtenidos en esta extracción, esto puede estar ligado a la selectividad o especificidad que posee la solución extractante (agua regia), que obedece al ataque químico con ácidos fuertes concentrados que solubilizan en su totalidad a las especies minerales que contengan metales pesados en su estructuras cristalinas.

Tabla N° 12 Reproducibilidad de muestra aleatoria (PH015) extracto 4 (Residual)

Muestra	[Pb] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)
PH015R1	7,60	7,36	20,20	78,10	24791,08	37,01	97,15	<LD	35,37	12,93
PH015R2	8,60	7,11	18,89	78,30	24221,93	35,39	115,44	<LD	36,60	12,43
PH015R3	7,56	7,36	19,95	77,76	24907,96	34,54	98,30	<LD	35,12	12,89
Promedio X	8	7,3	19,7	78,1	24640	35	103	-	35,7	12,8
S	1	0,2	0,7	0,3	367	1	10	-	0,8	0,3
CV	8%	2%	4%	0,4%	2%	3%	10%	-	2%	2%

En general, la reproducibilidad del método es buena, a pesar de los errores asociados a las fracciones intermedias (extracto 2 y 3), en estudios ambientales es importante la reproducibilidad que aportan la primera fracción ya que es la de mayor interés para establecer posibles fuentes de contaminantes a partir de los metales pesados estudiados.

5.2.- Distribución de metales pesados

A continuación, se presentan las distribuciones porcentuales de los metales pesados estudiados y su afinidad con cada fracción de extracción secuencial obtenida de los puntos de muestreo realizados en la cuenca del río Aroa.

5.2.1.- Plomo (Pb):

Las concentraciones de Pb obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales, presentan como valor máximo 14ppm de Pb en la fracción residual, y 3ppm de Pb en la fracción residual (tabla N° 13).

Tabla N° 13 Concentración de Pb en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos	Oxihidróxidos	MO y Sulfuros	Residual
	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(±1 mg/Kg)
PH001	<LD	<LD	<LD	14
PH002	<LD	<LD	<LD	13
PH003	<LD	<LD	<LD	11
PH013	<LD	<LD	<LD	9
PH012	<LD	<LD	<LD	8
PH015	<LD	<LD	<LD	9
PH018	<LD	<LD	<LD	10
PH020	<LD	<LD	<LD	<LD
PH026	<LD	<LD	<LD	<LD
PH028	<LD	<LD	<LD	<LD
PH029	<LD	<LD	<LD	3
PH030	<LD	3	<LD	<LD
PH034	<LD	<LD	<LD	4
PH037	<LD	<LD	<LD	3

Límite de detección (LD) = 2,5 mg/Kg

La Figura N°17 expresa los valores de Pb obtenido en cada extracto estudiado, existiendo una total distribución de Pb en la fracción residual, además de un comportamiento característico asociado al punto PH030 observándose concentraciones importantes en la fracción de oxihidróxidos.

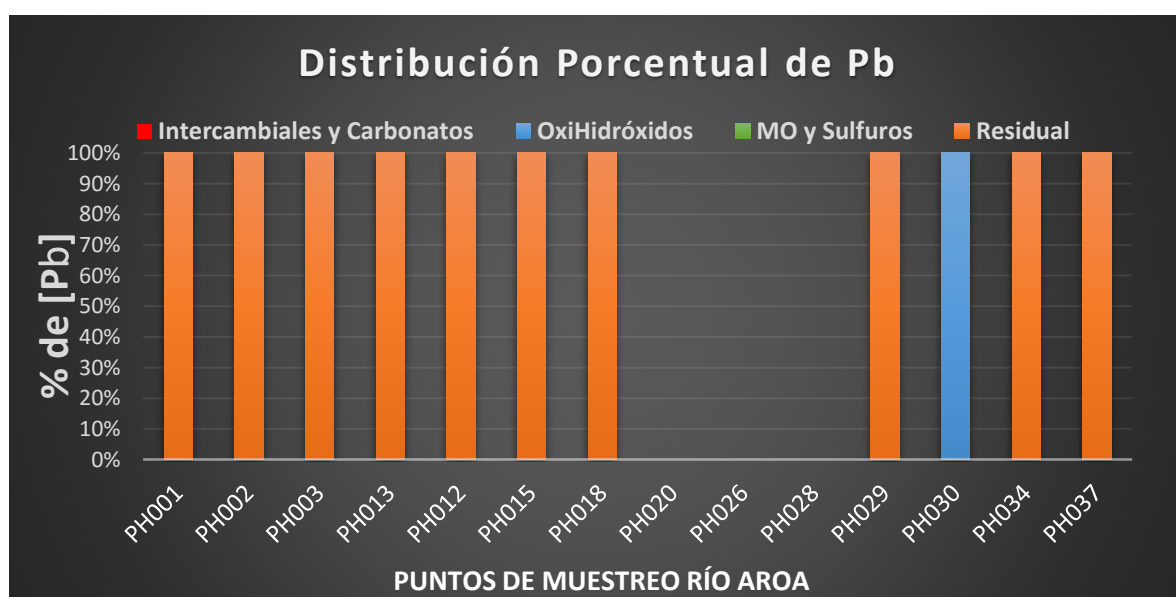


Fig. N° 17 Distribución Porcentual de Pb en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

De acuerdo a la distribución obtenida para Pb (figura N°17), el contenido de Pb en la fase residual puede estar ser atribuido a fuentes litológicas, como es el caso de minerales pertenecientes a los Esquistos de Aroa, el cual presenta esquistos epidóticos – actinolíticos, que contienen minerales del grupo del epidoto, que a su vez pueden contener cantidades apreciables de Pb presentes en la hancockita $(Ca,Pb)(Al_2Fe^{3+})(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$. Además de ello, el Pb también presenta buena correlación con Ni (Figura N° 18), con un factor de $R^2 > 0,59$, por lo que es posible estimar que Pb pueda estar sustituyendo al Ni en fases minerales de clorita $(Ni, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$, presentes en los esquistos micáceos - grafiticos de Aroa. (Urbani *et al.*, 2015; Deer *et al.*, 1992).

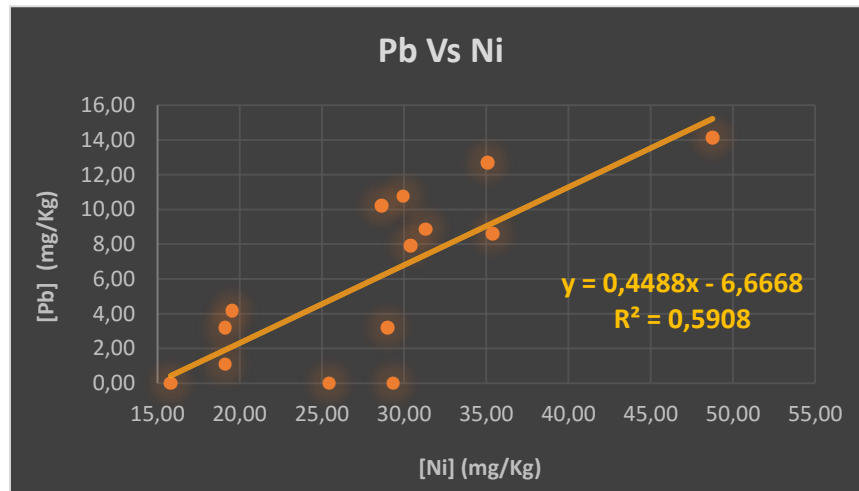


Fig. N° 18 Relación entre Pb y Ni en el extracto 4 (residual).

El punto de muestreo correspondiente a PH030 (figura N°10), se encuentran en contacto con la Formación Ojo de Agua, la cual consta de una litología dominada por areniscas micáceas intercaladas con lutitas, en donde el Pb puede estar sustituyendo al V en fases minerales del grupo de la clorita, como la Roscoelita $(K (V^{3+}, Al)_2(AlSi_3O_{10}) (OH)_2)$, esto es coincidente con la buena correlación que existe entre Pb y V (figura N°19), observándose un $R^2 > 0,69$.

Con respecto a la distribución espacial de Pb en la cuenca del río Aroa, el **apéndice G.1** refleja la distribución a lo largo de la cuenca y la predominancia de la fracción

residual como fracción del sedimento en el que se encuentra el Pb en cada punto muestreado.

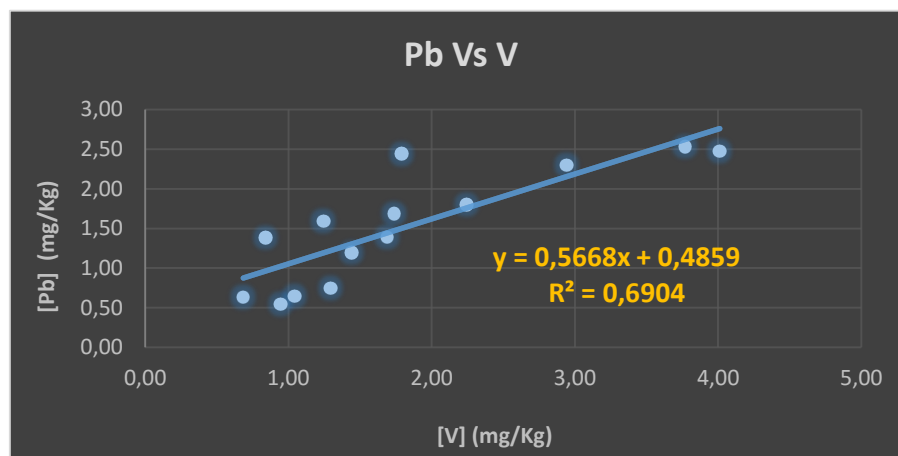


Fig. N° 19 Relación entre Pb y V en el extracto 2 (oxihidróxidos).

5.2.2.- Cadmio (Cd):

En cuanto a las concentraciones de Cd obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales (tabla N° 14), se tiene como valor máximo 7,9ppm de Cd en la fracción residual.

Tabla N° 14 Concentración de Cd en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (mg/Kg)	Oxihidróxidos (mg/Kg)	MO y Sulfuros (mg/Kg)	Residual (±0,2mg/Kg)
PH001	<LD	<LD	<LD	7,5
PH002	<LD	<LD	<LD	7,9
PH003	<LD	<LD	<LD	6,5
PH013	<LD	<LD	<LD	6,9
PH012	<LD	<LD	<LD	5,5
PH015	<LD	<LD	<LD	7,1
PH018	<LD	<LD	<LD	7,2
PH020	<LD	<LD	<LD	4,3
PH026	<LD	<LD	<LD	5,9
PH028	<LD	<LD	<LD	7,5
PH029	<LD	0,5	<LD	5,9
PH030	<LD	0,4	<LD	5,7
PH034	<LD	<LD	<LD	5,0
PH037	<LD	<LD	<LD	4,6

Límite de detección (LD) = 0,25 mg/kg

La figura N°20 expresa los porcentajes de Cd contenido por extracto en función de cada punto muestreado, observándose una mayor concentración (entre 90% y 95%) de Cd en la fracción residual, sin embargo, existen concentraciones notorias en la fracción de oxihidróxidos (alrededor de 10%) en los puntos PH029 y PH030.

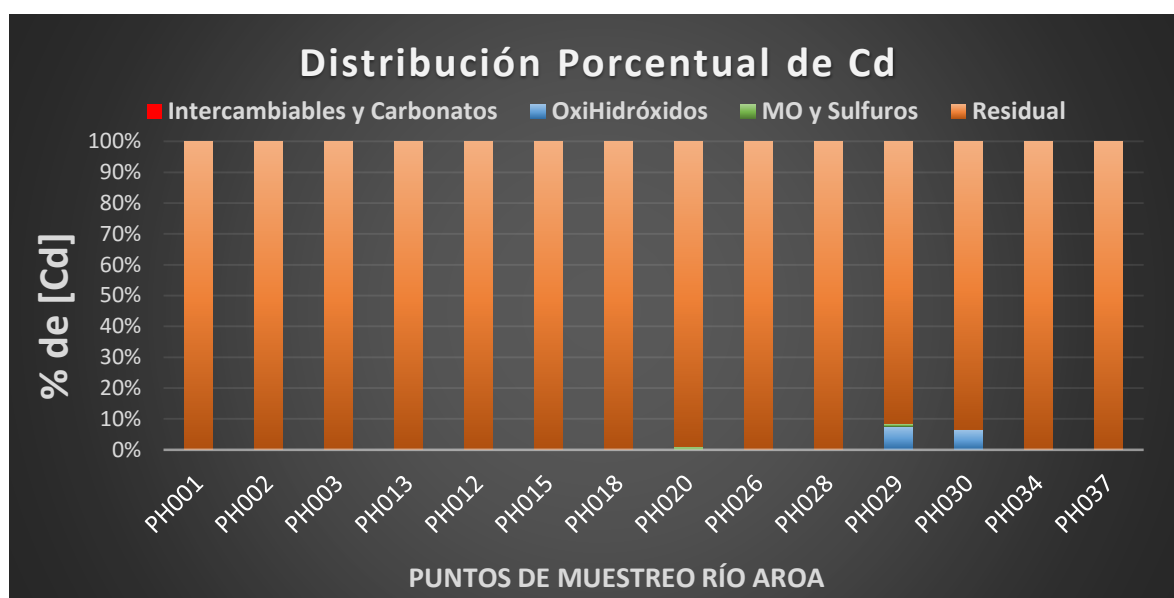


Fig. N° 20 Distribución Porcentual de Cd en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

Las correlaciones establecidas para Cd arrojan valores muy óptimos con Fe (R^2 de 0,97) seguido de Ni ($R^2 < 0,60$), observados en la figura N° 21 y N°22, lo que sugiere que las concentraciones obtenidas de Cd en la fracción residual (tabla N°14), obedecen a posibles sustituciones de Cd en fases minerales de pirita (FeS_2), cabe destacar, que la posible presencia en la última etapa extractiva de mineralizaciones con sulfuros puede deberse a problemas experimentales en donde no procedieron buenas digestiones causando que fueran incorporados en la siguiente etapa extractiva (ataque con agua regia), además, el Cd igualmente puede realizar sustituciones con Ni en minerales del grupo de la clorita ($(Ni, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$), (Urbani *et al.*, 2015 ; Deer, 1992 ; Bellizzia *et al.*, 1976).

Además, la distribución espacial de Cd en la cuenca del río Aroa, es apreciable en el **apéndice G.2**, el cual refleja la distribución a lo largo de la cuenca y la

predominancia de la fracción residual como fracción del sedimento en el que se encuentra el Cd en cada punto muestreado.

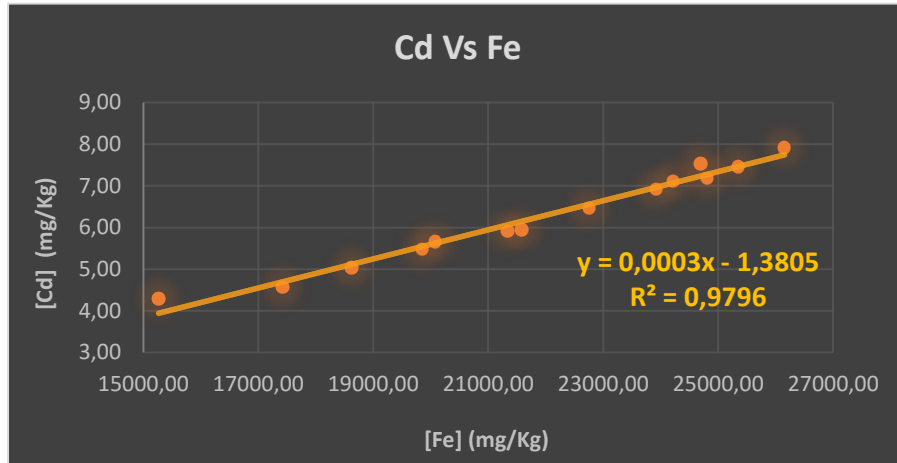


Fig. N° 21 Relación entre Cd y Fe en el extracto 4 (residual).

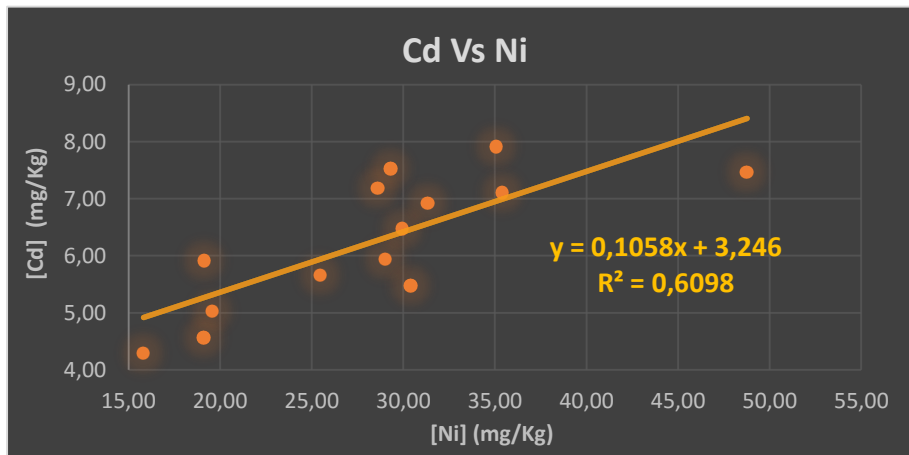


Fig. N° 22 Relación entre Cd y Ni en el extracto 4 (residual).

5.2.3.- Cromo (Cr):

Las concentraciones de Cr obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales, se pueden observar en la tabla N° 15, el cual reporta valores máximos de 54,5ppm de Cr en la fracción residual y 3ppm de Cr en la fracción de MO y Sulfuros.

Tabla N° 15 Concentración de Cr en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (mg/Kg)	Oxihidróxidos (mg/Kg)	MO y Sulfuros (mg/Kg)	Residual (±0,7mg/Kg)
PH001	<LD	<LD	<LD	34,6
PH002	0,3	<LD	<LD	8,9
PH003	<LD	<LD	2	9,3
PH013	<LD	<LD	<LD	10,6
PH012	<LD	<LD	2	17,8
PH015	<LD	<LD	1	18,9
PH018	<LD	<LD	<LD	10,8
PH020	<LD	<LD	1	29,9
PH026	0,5	<LD	<LD	18,5
PH028	<LD	<LD	3	54,5
PH029	<LD	<LD	1	25,7
PH030	<LD	<LD	3	49,7
PH034	<LD	<LD	<LD	10,1
PH037	<LD	<LD	<LD	12,3

Límite de detección (LD)= 0,25mg/Kg

La Figura N°23 reporta los porcentajes de Cr contenidos en cada extracto en función de cada punto muestreado, del cual se observa una tendencia constante con concentraciones (entre 85% y 99%) de Cr en la fracción residual, sin embargo, existen concentraciones notorias en la fracción de materia orgánica (alrededor de 10%) en los puntos PH003, PH012 y ligeramente en PH030, PH029 y PH028.

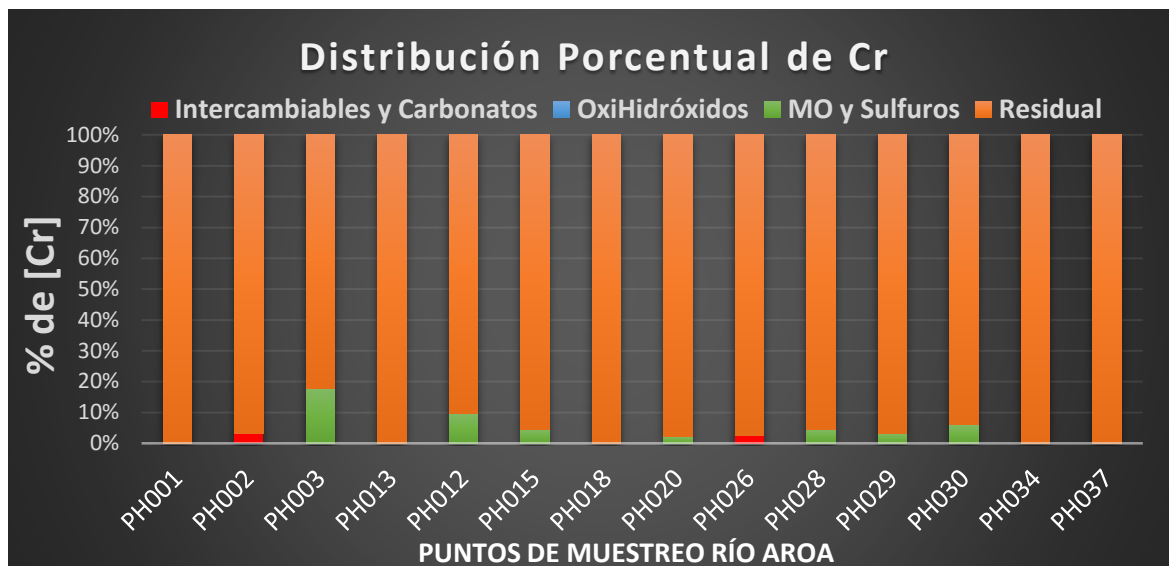


Fig. N° 23 Distribución Porcentual de Cr en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

El Cr por encontrarse mayormente en fase residual, denota una posible fuente litológica, las correlaciones establecidas para Cr arrojan buena correlación con Al, V, y Mn, (Figura N° 24,25 y 26), con correlaciones de $R^2 > 0,74$, $R^2 > 0,80$, $R^2 > 0,68$, respectivamente, por tanto, es posible inferir que los esquistos moscovíticos – grafiticos provenientes de los esquistos de Aroa, podrían contener Cr en cantidades traza e incluso formando fases minerales como fuchsita ($K(Al,Cr)_3Si_3O_{10}(OH)_2$) rica en Cr, además de variantes del grupo del epidoto, como la tawmawita ($(Ca_2)(Al,Fe^{3+},Cr)_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$) (Urbani *et al.*, 2015; Deer, 1992; Bellizzia *et al.*, 1976).

En cuanto a la distribución espacial de Cr en la cuenca del río Aroa, se puede apreciar en el **apéndice G.3**, el cual permite visualizar espacialmente la poca presencia de Cr en la fracción de MO y Sulfuros que guardan relación con las poblaciones de Crucito (PH020), Cayures (PH003), Cupa y Cararapita (PH012), Santa Rosa (PH015) Yumare y Carabobo (PH028, PH029 y PH030), lo cual estima que el Cr puede estar acompañado por la materia orgánica presente en la fracción del sedimento estudiado.

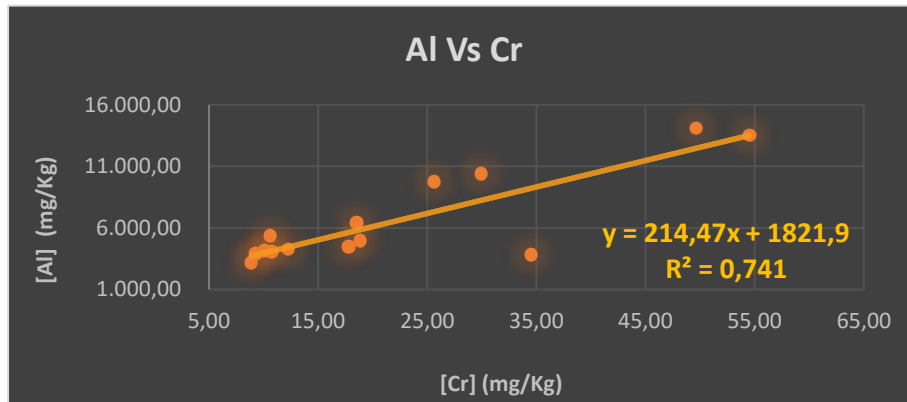


Fig. N° 24 Relación entre Al y Cr en el extracto 4 (residual)

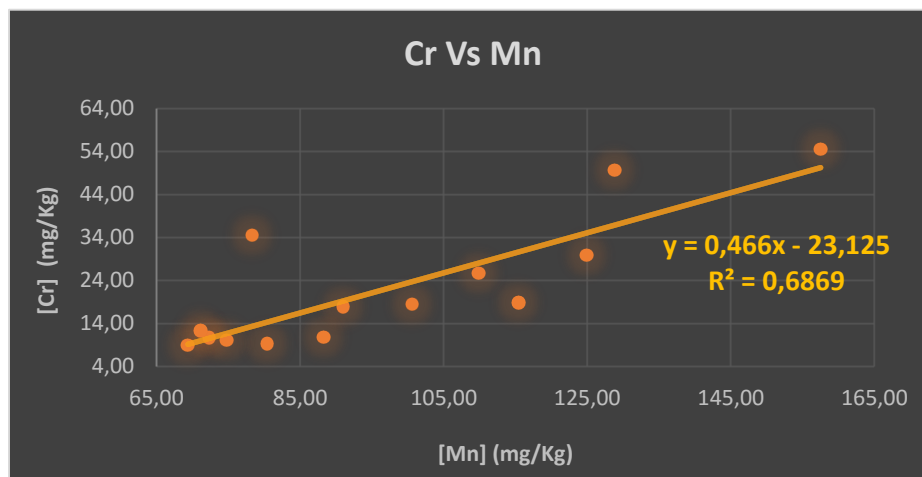


Fig. N° 25 Relación entre Cr y Mn en el extracto 4 (residual)

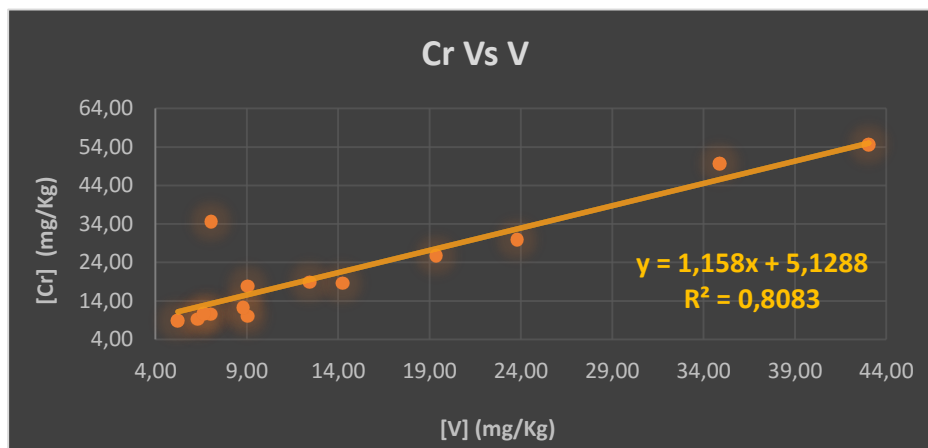


Fig. N° 26 Relación entre Cr y V en el extracto 4 (residual)

5.2.4.- Zinc (Zn):

Las concentraciones de Zn obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales, vienen representados en la tabla N° 17, con valores máximos de 227 ppm de Zn en la fracción de materia orgánica y sulfuros, también 114,9 ppm de Zn en fracción residual y concentraciones máximas de 70,0ppm de Zn en fracción de intercambiables y carbonatos.

Tabla N° 16 Concentración de Zn en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (±0,5 mg/Kg)	Oxihidróxidos (1,5 mg/Kg)	MO y Sulfuros (mg/Kg)	Residual (±0,3 mg/Kg)
PH001	20,7	10,8	13	83,8
PH002	26,2	3,4	12	76,7
PH003	45,7	2,0	<LD	72,8
PH013	9,6	30,6	16	114,9
PH012	36,5	17,9	<LD	65,4
PH015	1,8	48,0	<LD	78,3
PH018	15,7	7,2	33	79,9
PH020	42,	11,8	227	69,5
PH026	70,0	3,9	49	49,6
PH028	43,3	72,0	87	58,4
PH029	18,4	8,9	7	114,9
PH030	19,5	6,0	7	57,4
PH034	53,3	2,3	78	52,6
PH037	56,8	3,3	11	51,3

Límite de detección (LD) = 0,25 mg/Kg

La figura N°27 reporta los porcentajes de Zn contenidos en cada extracto en función de cada punto muestreado, del cual se observa concentraciones de Zn mayormente distribuidos en la fase residual (hasta un 65%). Con respecto a los puntos de muestreo cercanos a poblaciones como Crucito (PH020), Carabobo (PH026 y PH028) y El Hacha (PH034) (figura N°11), presentan concentraciones de Zn asociadas mayormente a la fracción de MO y Sulfuros (entre 20% y 70%), además de un marcado porcentaje de distribución en la fracción de intercambiables y carbonatos (entre 20% y 45%).

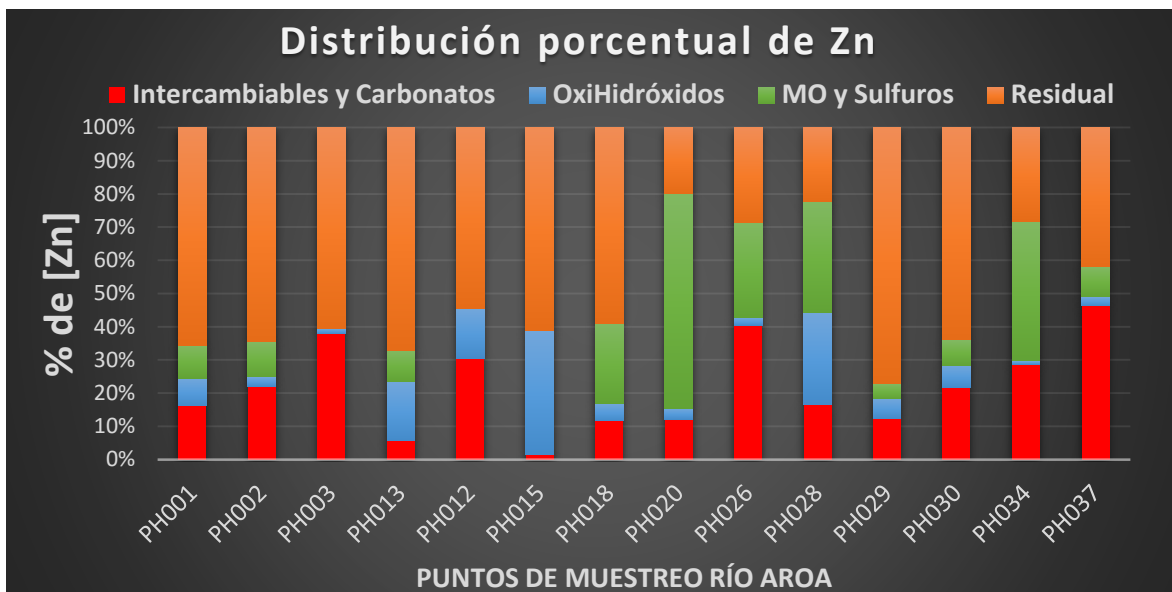


Fig. N° 27 Distribución Porcentual de Zn en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

El aporte de Zn está condicionado por distintas fuentes litológicas, de las cuales se puede establecer fases minerales propias de esfalerita (ZnS) asociado a los sulfuros de los esquistos de Aroa, esto se sustenta debido a la no correlación con valores de CO reportados por padrón (2015) (apéndice D) que sugieran la presencia de Zn en la fracción de MO, asociándolo estrictamente a sulfuros (piritas y piritas cupríferas (Urbani *et al.*, 2015 ; Deer, 1992 ; Bellizzia *et al.*, 1976), además, existen rocas gráficas en los Esquistos de Aroa, como las metareniscas cuarcíferas feldespáticas moscovíticas gráficas, que pueden contener Zn formando fases minerales como la Willemita $(Zn_2)(SiO_4)$.

Por su parte, la ausencia de correlaciones de los metales estudiados con el Zn y la no correlación con Cino reportado por Padrón (2015) asociados en la fracción de intercambiables y carbonatos, descarta asociaciones con carbonatos y establece la presencia de este metal en la fracción de intercambiables, correspondiendo a la fracción más lábil del sedimento, por tanto el Zn esta débilmente fijado en el sedimento, de allí a que se pueda inferir procedencias para este metal por fuentes antrópicas, generadas por efluentes agropecuarios a partir del uso de fertilizantes,

abonos, plaguicidas y sistemas de irrigación (Bautista, 1999; Colín 2001; Perry Taylor, 2007), siendo incorporados al sedimento. Los valores más drásticos presentes en la fracción de intercambiables están ubicados en las muestras (PH026 hasta PH037) (figura N°11), esto puede deberse, que justo al norte de dicha zona, se encuentra la colonia agrícola de Yumare, el cual ejerce actividades agrícolas intensivas, por tanto, las aguas de escorrentías drenan en la cuenca de estudio.

En cuanto a la distribución espacial de Zn en la cuenca del río Aroa, es observada en el **apéndice G.4**, destacando que las mayores distribuciones de Zn en la fracción de intercambiables están asociadas a zonas con poblaciones resaltantes como Cayures, Cupa, El Hacha, Carabobo y Yumare, además del punto de muestreo más próximo a la colonia agrícola de Yumare (PH037), que presenta la mayor distribución de Zn en la fracción descrita, de allí a que pueda estar atribuido a fuentes de origen antrópico como se mencionó anteriormente.

5.2.5.- Hierro (Fe):

En el caso de Fe, las concentraciones obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales, vienen expresadas en la tabla N°17, con concentraciones máximas de 26.155ppm de Fe en la fracción residual y 1.964ppm de Fe en la fracción de oxihidróxidos.

Tabla N° 17 Concentración de Fe en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y			
	Carbonatos (±3 mg/Kg)	Oxihidróxidos (±36 mg/Kg)	MO y Sulfuros (±0,4 mg/Kg)	Residual (± 367 mg/Kg)
PH001	<LD	302	3,4	25348
PH002	41	453	<LD	26155
PH003	38	449	3,4	22759
PH013	19	468	1,8	23922
PH012	2	579	1,5	19848
PH015	54	418	<LD	24222
PH018	5	771	<LD	24813
PH020	<LD	642	3,7	15265
PH026	6	828	0,8	21344
PH028	3	840	7,3	24700
PH029	<LD	1632	0,9	21590
PH030	17	1964	7,4	20078
PH034	<LD	388	4,1	18624
PH037	<LD	820	4,4	17429

Límite de detección (LD) = 0,25 mg /Kg

La figura N°28 expresa los porcentajes de hierro contenidos en cada extracto en función de cada punto muestreado, observándose un comportamiento bastante constante, en el cual el Fe se encuentra distribuido mayormente en la fase residual (95% a 99%), a excepción de los puntos en contacto con la formación ojo de agua (figura N°10) (PH020, PH026, PH028, PH029, PH030) que presentan un característico aumento de Fe en la fracción de oxihidróxidos (de 5% a 10%).

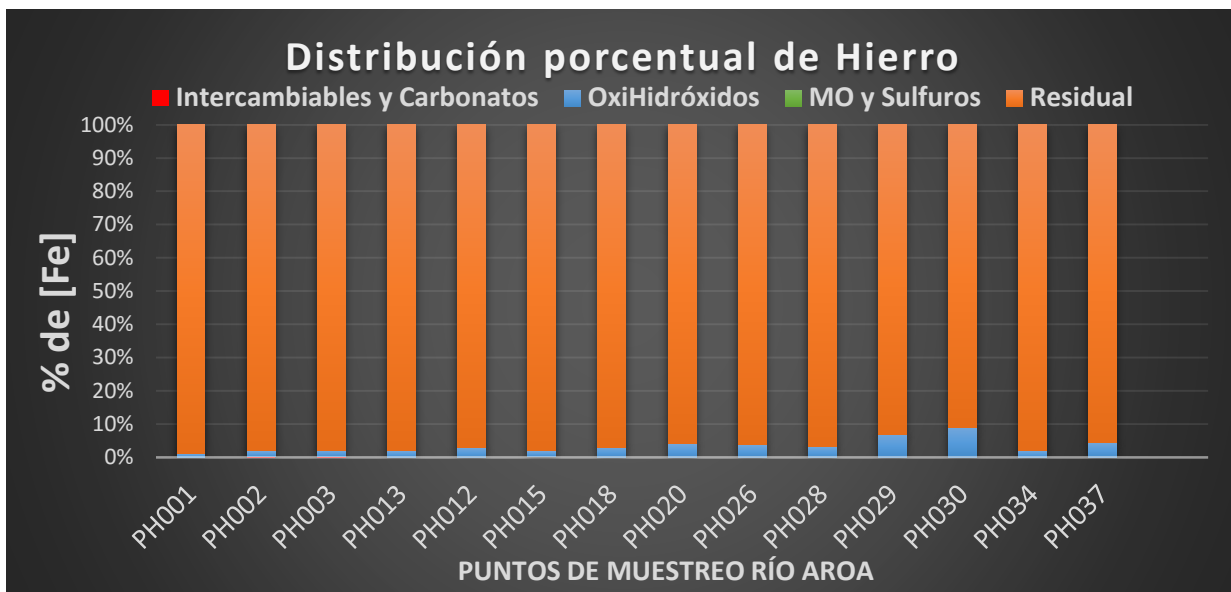


Fig. N° 28 Distribución Porcentual de Hierro en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

De acuerdo a la figura N°28, el Fe no presenta riesgo ambiental alguno puesto que está asociado a fuentes litológicas estrictamente, tomando en cuenta los aportes litológicos de la zona, el Fe puede estar asociado a fases minerales de tremolita-ferro-actinolita $\text{Ca}^2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$, contenidos en cuerpos de esquistos epidóticos-actinolíticos que están presentes en los Esquistos de Aroa, conjuntamente asociada con menas de piritas cupríferas (CuFe_2S), además, la Formación Ojo de Agua aporta una fuente adicional de oxihidróxidos de Fe y Mn, producto de la meteorización de areniscas micáceas interestratificadas (chamosita $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})$) (Bellizzia *et al.*, 1967).

De manera cónsona, la distribución espacial de Fe en la cuenca del río Aroa, es visualizada en el **apéndice G.5**, en donde se observa la distribución a lo largo de la cuenca y la predominancia de la fracción residual como fracción del sedimento en el que se encuentra el Fe en cada punto muestreado.

5.2.6.- Níquel (Ni):

En relación a Ni, las concentraciones obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales, se pueden observar en la tabla N° 18, con concentraciones mayores de 49ppm en fracción residual y 11,0ppm en la fracción de intercambiables y carbonatos.

Tabla N° 18 Concentración de Ni en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (±0,3 mg/Kg)	Oxihidróxidos (±0,8 mg/Kg)	MO y Sulfuros (±1,4 mg/Kg)	Residual (±1 mg/Kg)	
Muestras estudiadas	PH001	3,9	1,9	4,2	49
	PH002	3,7	1,7	5,5	35
	PH003	5,7	1,4	2,9	30
	PH013	2,0	2,1	3,5	31
	PH012	3,0	2,0	1,2	30
	PH015	1,6	3,2	1,8	35
	PH018	2,5	2,	8,6	29
	PH020	5,7	3,8	8,1	16
	PH026	8,0	2,1	5,0	19
	PH028	11,0	8,1	11,4	29
	PH029	5,0	7,4	5,6	29
	PH030	7,1	4,1	6,1	26
	PH034	4,5	1,7	9,1	20
	PH037	5,8	1,7	3,3	19
	Límite de detección (LD) = 0,25 mg/Kg				

En la figura N°29 se reflejan los porcentajes de Ni en función de cada punto muestreado, lo cual describe predominancia en porcentajes atribuidos a la fracción residual (50% a 80%), con variaciones en los puntos de muestreo cercanos a poblaciones que atribuyen concentraciones de Ni a fracciones lábiles como lo son intercambiables y carbonatos (alrededor de 20%) seguido de concentraciones notorias hacia la fracción oxihidróxidos y materia orgánica respectivamente (alrededor de 22%), en las poblaciones de Cayures(PH003), Crucito(PH020), Carabobo(PH026 y PH028), Yumare(PH030), El Hacha(PH034) y colonia agrícola Yumare(PH037)(figura N°11).

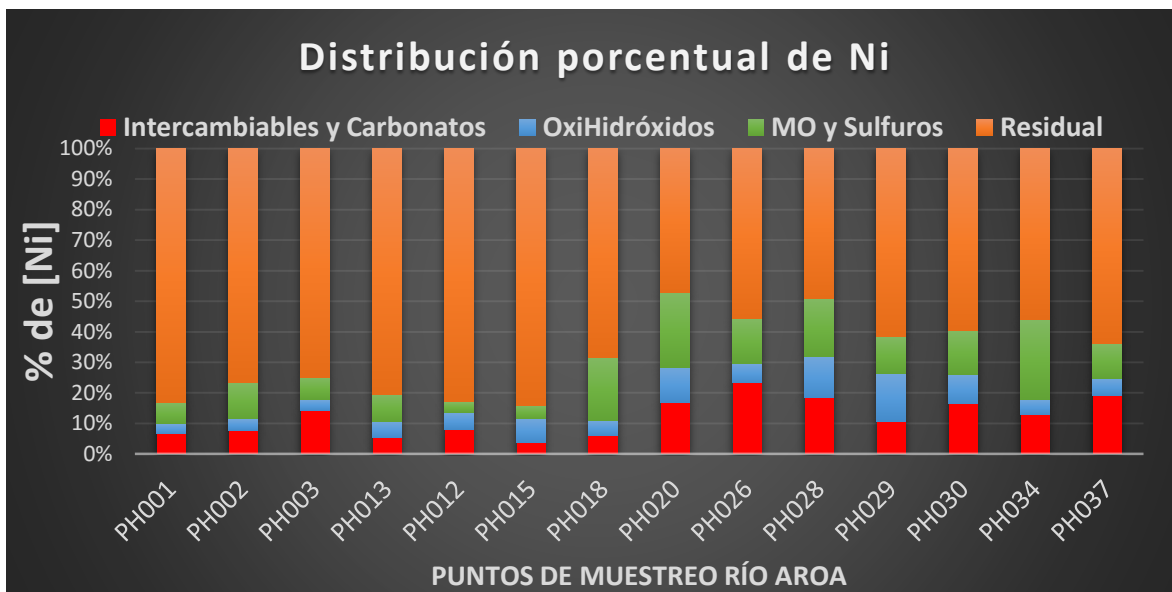


Fig. N° 29 Distribución Porcentual de Ni en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

El comportamiento de Ni en su fase residual, se debe a fuentes litológicas pertenecientes a Esquistos de Aroa, Complejo Nirgua y Formación Ojo de Agua, las cuales pueden albergar mineralizaciones con Ni sustituido, provenientes de sulfuros de Fe, lo cual es sustentado con la buena correlación de Fe con Ni (figura N°30) ($R^2 > 0,70$), en donde, pequeñas cantidades de Ni pueden sustituir al Fe en pirrotita (Fe_7S_8-FeS (troilita)), presentes como impurezas en la pentlandita $[(Fe, Ni)_9S_8]$ o bien en la Bravoita $(Fe, Ni)S_2$. Además, el Ni puede estar presente en minerales del grupo de la clorita $(Ni, Mg, Al)_6[Si, Al]_4O_{10}(OH)_8$ (Urbani *et al.*, 2015; Deer, 1992; Bellizzia *et al.*, 1976)

En cuanto a las concentraciones detectadas en la fracción de intercambiables y carbonatos, no existen correlaciones de Ni con el resto de metales estudiados, a excepción del Cu ($R^2 > 0,76$), sin embargo, la no correlación con C_{ino} a partir de los valores reportados por Padrón (2015) (apéndice B) descarta aportes de origen litológico, por lo tanto, las concentraciones de Ni pueden estar asociadas a la fracción de intercambiables siendo la fracción más lábil del sedimento, de allí a que sea posible inferir la existencia de fuentes puntuales de origen antrópico que puedan

estar incorporando concentraciones notorias de Ni al sedimento, generado en poblaciones cercanas por aguas residuales domésticas, uso continuo de fertilizantes y abonos con fines agrícolas (Bautista, 1999).

Un comportamiento particular del Ni es observado en la distribución espacial de Ni en la cuenca del río Aroa, mediante el **apéndice G.6**, observándose que la zona poblacional que obedece a Carabobo, Yumare Crucito y Colonia de Yumare, se encuentran las mayores distribuciones de Ni en la fracción de intercambiables, de allí que pueda estimarse una fuente antrópica que aporta Ni al sistema natural, el cual está débilmente fijado a los sedimentos de fondo estudiados.

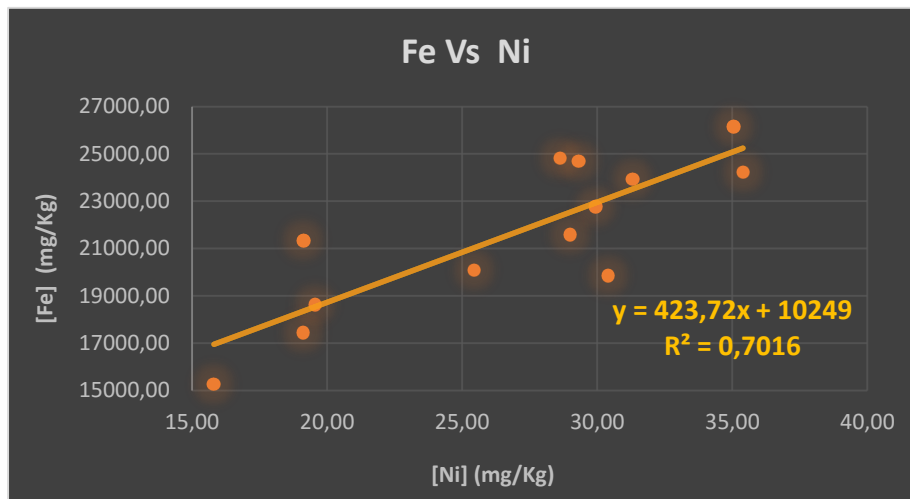


Fig. N° 30 Relación entre Fe y Ni en el extracto 4 (residual).

5.2.7.- Manganeso (Mn):

Por otra parte, las concentraciones de Mn obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales (tabla N°19), reportan altas concentraciones de Mn en la fase de intercambiables y carbonatos con 280ppm de Mn, en la fracción de oxihidróxidos con valores máximos de 251ppm de Mn, además de valores muy cercanos al límite de detección en la fracción de materia orgánica.

Tabla N° 19 Concentración de Mn en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos	Oxihidróxidos	MO	Residual
	(±2 mg/Kg)	(±4 mg/Kg)	(±6 mg/Kg)	(±10 mg/Kg)
PH001	117	45	9	78
PH002	94	43	8	69
PH003	108	40	1	80
PH013	94	43	7	72
PH012	119	22	1	91
PH015	110	53	5,	115
PH018	157	61	21	88
PH020	106	53	17	125
PH026	178	74	14	101
PH028	202	84	22	158
PH029	195	251	22	110
PH030	280	98	15	129
PH034	75	84	6	74
PH037	134	29	6	71

Límite de detección (LD) = 0,05 mg/Kg

La figura N°31 expresa los porcentajes de Mn contenidos por extracto estudiado en función de cada punto muestreado, reflejando altos porcentajes en la fracción de intercambiables y carbonatos (entre 30% y 55%), además de distribuciones menores en la fracción de oxihidróxidos y fracción residual (entre 10% y 25%).

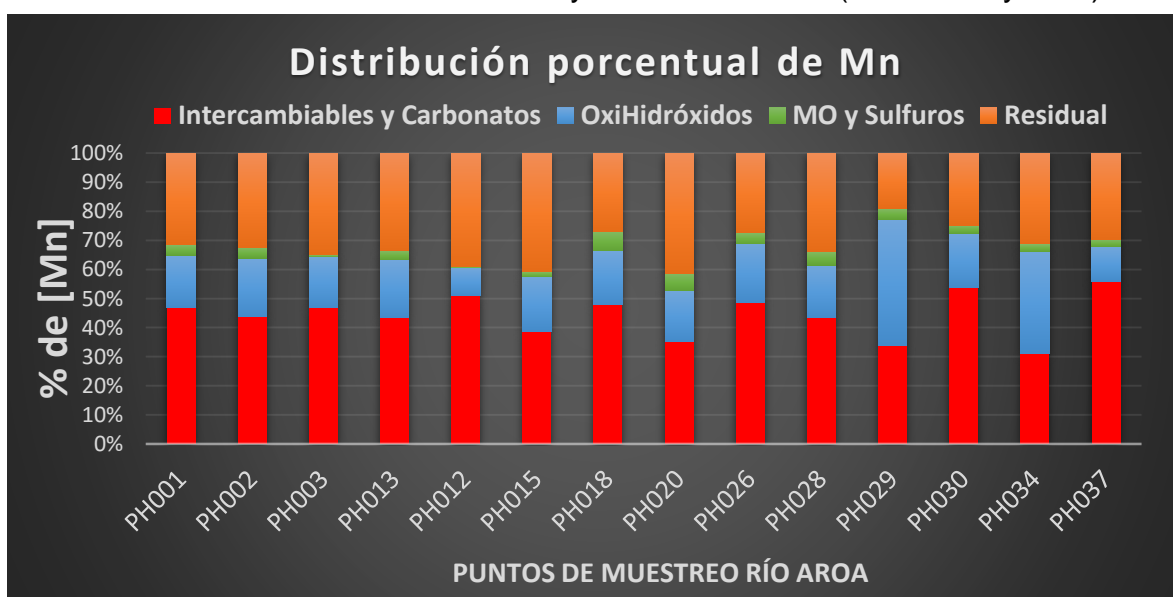


Fig. N° 31 Distribución Porcentual de Mn en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa. Una de las fuentes que incorpora Mn al sistema en estudio, es proveniente del aporte litológico, el mismo se encuentra ligado a la fracción residual, en donde puede estar originado por la presencia de micas moscovitas ($K_2Al_4[Al_2Si_6O_{10}](OH,F)_4$), la cual está contenida en esquistos micáceos –grafíticos de los Esquistos de Aroa, en donde el Mn puede sustituir al Al en posiciones octaédricas junto con Cr, Fe y V, en concentraciones traza (Deer, 1992), incluso en fases asociadas a esquistos epidóticos-actinolíticos en minerales como la piemontita $(Ca_2)(Al_2Mn^{3+})(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, esta aseveración puede ser sustentada por las buenas correlaciones con Al, V y Cr (Figura 32, 33 y 34), reflejando valores de $R^2 > 0,86$, $R^2 > 0,86$ y $R^2 > 0,68$ respectivamente.

Buenas correlaciones de Mn – Co y Mn-Cu destacan en la fracción de MO y Sulfuros, además de no existir correlación con CO (apéndice D), permite discernir que el Mn podría estar sustituyendo al Cu en fases de calcopirita ($FeCuS_2$) e incluso formar fases propias con significativas impurezas de Co que se asocian en sulfuros tipo Alabandina (MnS).

En la fracción de intercambiables y carbonatos no se observan correlaciones de Mn con C_{ino} (apéndice B) e incluso no existe correlaciones de los metales bajo estudio, esto sugiere que el Mn que está contenido en esta fracción obedece a fuentes de origen antrópico, por descargas residuales de origen doméstico y usos de abonos y fertilizantes (Bautista, 1999; Colín 2001; Perry Taylor, 2007). Sin embargo, la distribución espacial de Mn visualizado en el **apéndice G.7**, no permite establecer una fuente puntual de Mn para la fracción de intercambiables, ya que la distribución de esta especie en dicha fracción se encuentra oscilando a lo largo de los puntos estudiados en la cuenca del río Aroa.

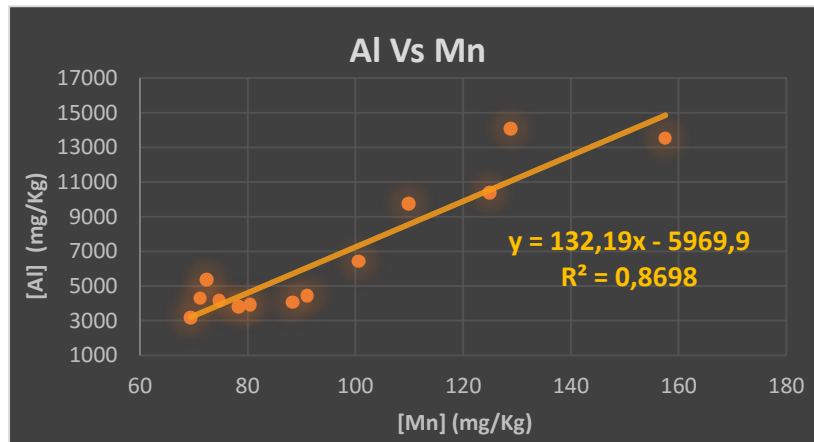


Fig. N° 32 Relación entre Al y Mn en el extracto 4 (residual).

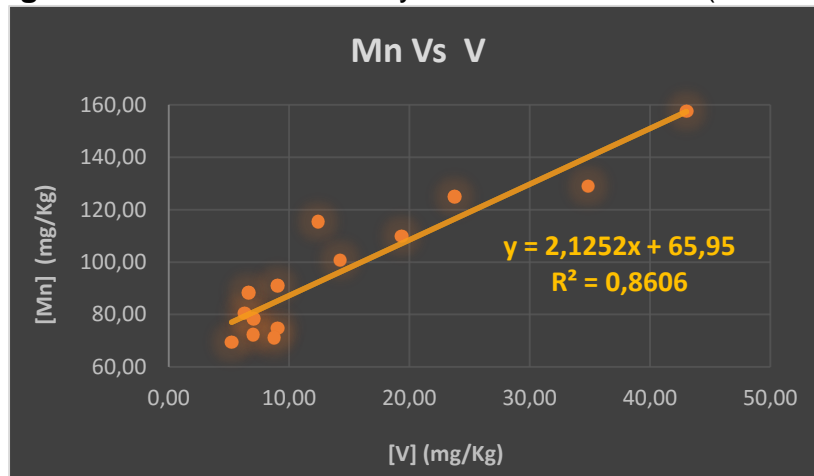


Fig. N° 33 Relación entre Mn y V en el extracto 4 (residual).

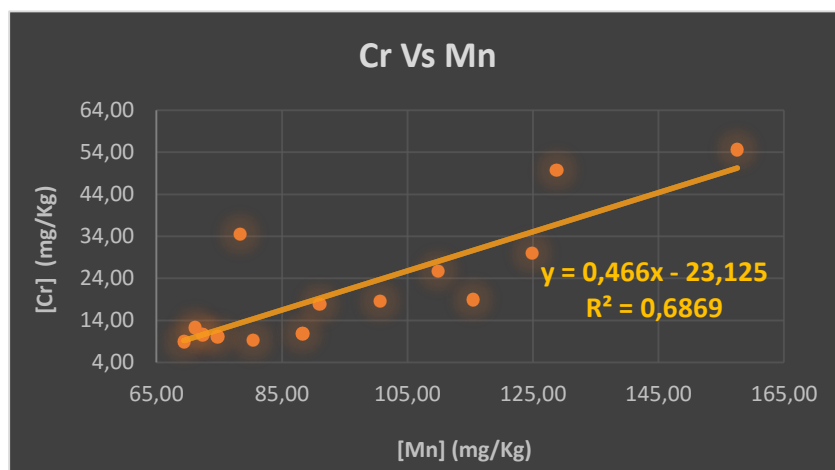


Fig. N° 34 Relación entre Cr y Mn en el extracto 4 (residual).

5.2.8.- Cobalto (Co):

Las concentraciones de Co obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales, se pueden observar en la tabla N° 20, detectándose valores máximos de Co de 3,0ppm de Co en la fracción intercambiable y carbonatos, y valores que se encuentran por debajo de 2,1ppm de Co en la fracción de materia orgánica.

Tabla N° 20 Concentración de Co en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (±0,2 mg/Kg)	Oxihidróxidos (mg/Kg)	MO y sulfuros (±0,1 mg/Kg)	Residual (mg/Kg)	
Muestras estudiadas	PH001	1,3	<LD	1,1	<LD
	PH002	0,6	<LD	1,1	<LD
	PH003	0,9	<LD	<LD	<LD
	PH013	0,5	<LD	0,7	<LD
	PH012	1,1	<LD	<LD	<LD
	PH015	1,0	<LD	<LD	<LD
	PH018	1,1	<LD	1,5	<LD
	PH020	1,0	<LD	1,0	<LD
	PH026	1,2	<LD	0,9	<LD
	PH028	3,0	0,8	1,6	<LD
	PH029	0,7	<LD	2,1	<LD
	PH030	1,9	<LD	1,7	<LD
	PH034	0,4	0,5	0,3	<LD
	PH037	1,0	<LD	0,5	<LD
	Límite de detección (LD) = 0,25 mg /Kg				

La figura N°35 describe porcentajes de Co presentes por extracto estudiado en función de cada punto muestreado, arrojando altos porcentajes en la fracción de intercambiables y carbonatos (entre 40% y 99%), seguido de porcentajes evidentes en la fracción de materia orgánica (entre 50% y 60%) y notablemente no presenta porcentajes asociados a la fase residual.

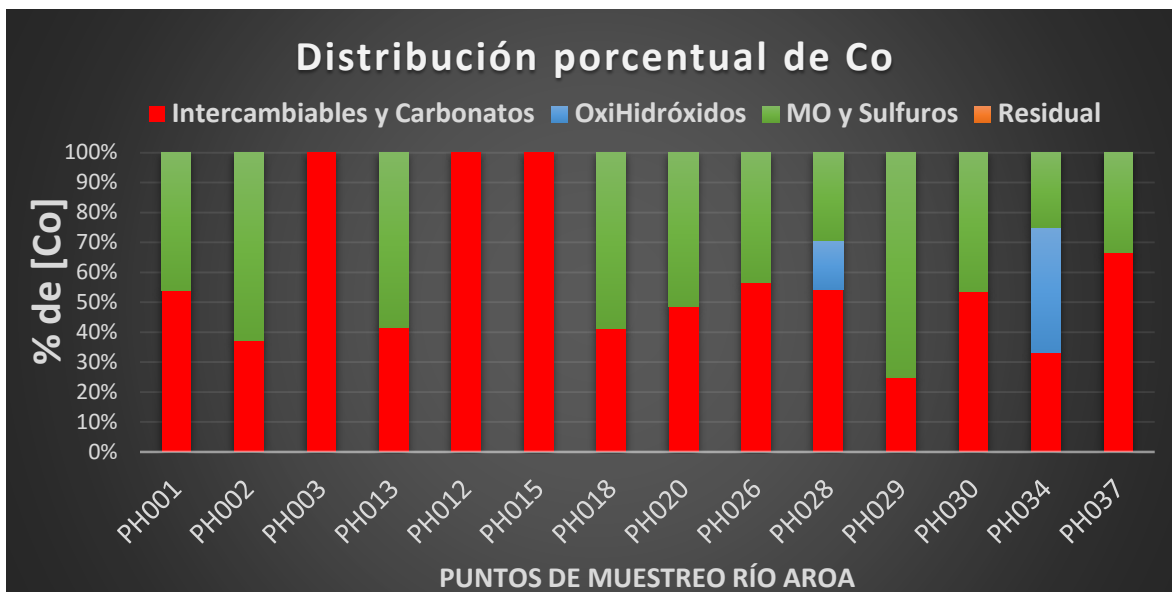


Fig. N° 35 Distribución Porcentual de Co en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

Debido a esto, la presencia de Co en la fracción de MO y sulfuros, puede estar ligado principalmente a sulfuros de cobre (carrollita $[CuCo_2S_4]$, junto a calcosina (Cu_2S) y calcopirita $(FeCuS_2)$, sustituyendo al Cu en dicho mineral, además de estar presente como impurezas en la Alabandina (MnS) (Svete *et al.* (2001) provenientes del distrito minero de los Esquistos de Aroa, esta afirmación puede ser sustentada por las buenas correlaciones de Co-Mn y Co-Cu (figuras N°36 y 37), del cual se aprecian factores de $R^2 > 0,79$ y $R^2 > 0,57$ respectivamente.

Sin embargo, las concentraciones de Co presentes en la fracción de intercambiables y carbonatos no presentan correlación con C_{ino} a partir de los valores obtenidos por Padrón (2015) (apéndice B), por lo que se descarta asociaciones con carbonatos; buenas correlaciones con Cu, Ni y Pb, sugieren inferir fuentes antrópicas provenientes de fertilizantes, abonos y aguas residuales que son producidas por las actividades agrícolas provenientes de las zonas pobladas Santa rosa (PH015), Cayures (PH003), Cupa (PH012), Carabobo (PH026 y PH028) Yumare (PH030) y colonia agrícola de Yumare (PH037) (figura N° 11).

Finalmente, la distribución espacial de Co a lo largo de la cuenca del río Aroa, es observada en el apéndice **G.8**, donde se observan 3 poblados que guardan relación

con las distribuciones de Co únicamente presentes en la fracción de intercambiables, como lo son el poblado de Cayures, Santa rosa y Cupa, lo cual podría asociarse fuentes puntuales de aporte de Co a la fracción anteriormente descrita.

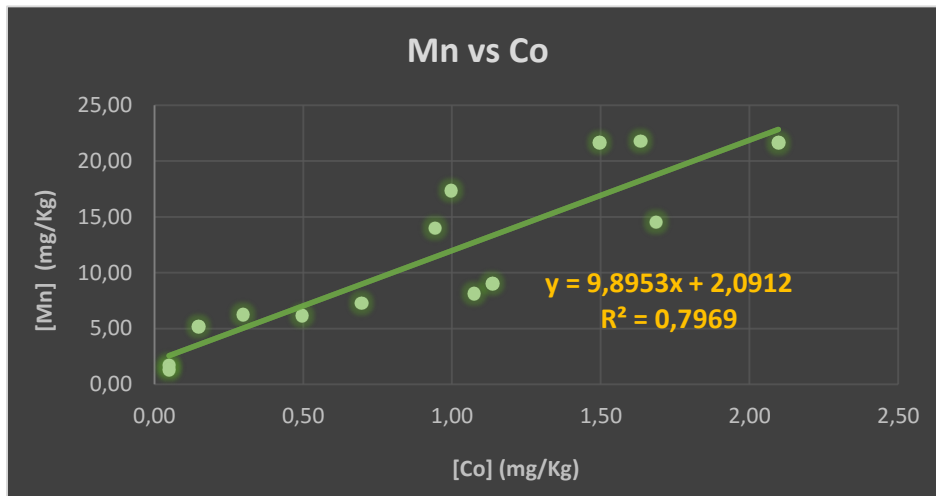


Fig. N° 36 Relación entre Mn y Co en el extracto 3 (MO y Sulfuros).

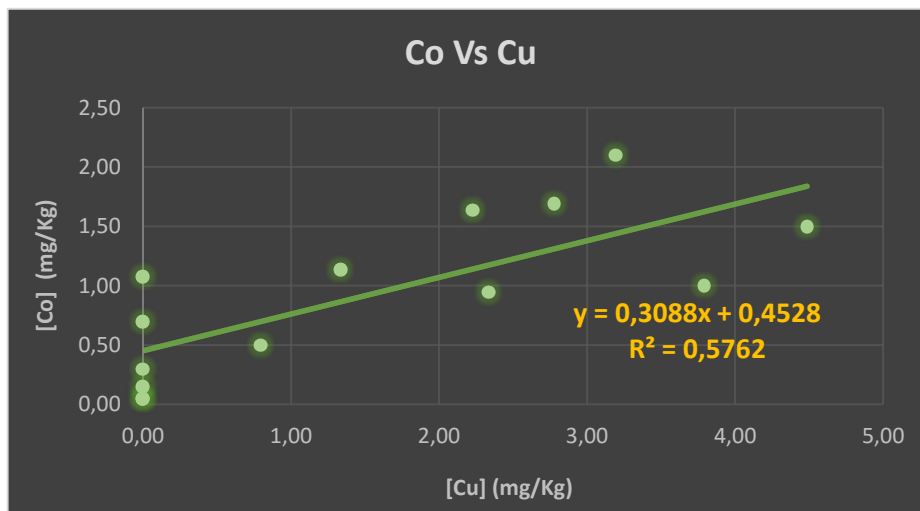


Fig. N° 37 Relación entre Co y Mn en el extracto 3 (MO y Sulfuros).

5.2.9.- Cobre (Cu):

En cuanto a Cu, las concentraciones obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales (tabla N°21), expresa valores máximos de 46,3ppm de Cu en la fracción residual y 5,0 ppm de Cu en la fracción de intercambiables y carbonatos.

Tabla N° 21 Concentración de Cu en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (mg/Kg)	Oxihidróxidos (±0,001mg/Kg)	MO y Sulfuros (± 0,6 mg/Kg)	Residual (±0,8 mg/Kg)
PH001	<LD	<LD	1,3	24,8
PH002	<LD	<LD	<LD	28,2
PH003	<LD	<LD	<LD	24,3
PH013	0,4	<LD	<LD	24,4
PH012	<LD	0,450	<LD	22,7
PH015	<LD	0,650	<LD	36,6
PH018	2,2	5,140	4,5	46,3
PH020	0,9	<LD	3,8	14,8
PH026	4,6	<LD	2,3	25,99
PH028	5,0	0,740	2,2	41,4
PH029	2,0	<LD	3,2	28,3
PH030	1,0	<LD	2,8	24,5
PH034	0,5	<LD	<LD	19,2
PH037	1,3	1,840	0,8	24,6

Límite de detección (LD) = 0,25 mg/Kg

La figura N° 38 describe la distribución de Cu por extracto estudiado en función de cada punto muestreado, en el cual se puede apreciar un comportamiento constante de altos porcentajes de Cu en la fracción residual (80 a 99%), sin embargo, es notable la presencia de Cu distribuido en las fracciones restantes cercano a puntos muestreados con zonas pobladas Crucito (PH020), Carabobo (PH026 y PH028) Yumare (PH029 y PH030) y colonia agrícola de Yumare (PH037) (figura N°11).

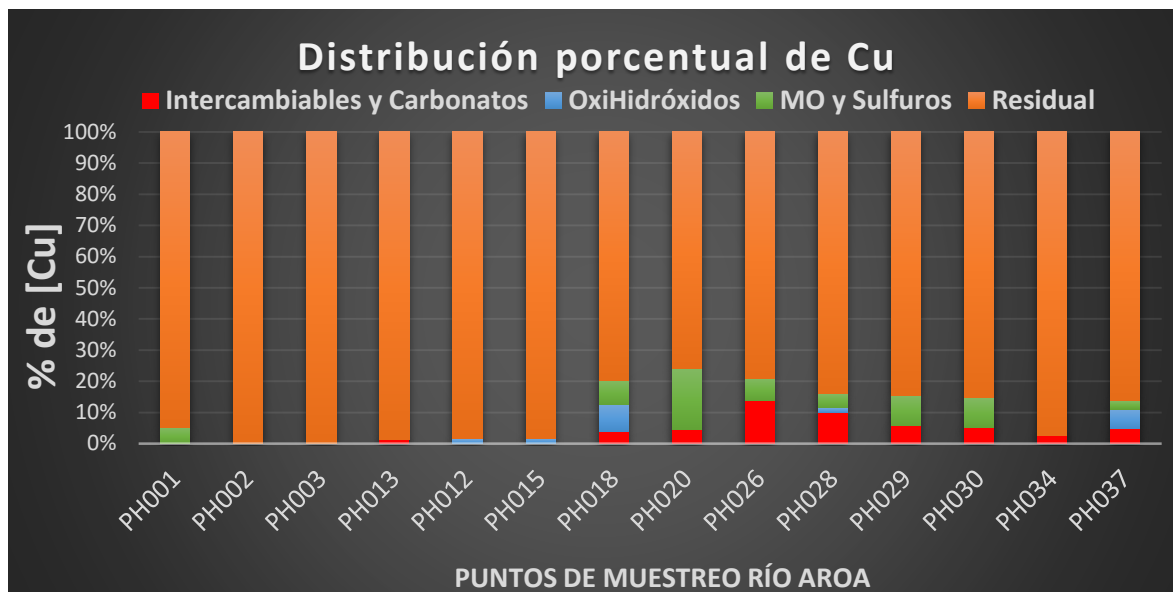


Fig. N° 38 Distribución Porcentual de Cu en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

La presencia de Cu en la cuenca del río Aroa puede estar mayormente influenciada por aportes de origen litológicos, provenientes del complejo Nirgua y Esquistos de Aroa, en donde se cuenta con presencia de piritas cupríferas (calcopirita $FeCuS_2$) (Bellizzia *et al.*, 1976) lo cual coincide con la buena correlación que presenta con Fe ($R^2 > 0,044$) (figura N°39). sin embargo, las anomalías presentes en las fracciones de intercambiables y carbonatos, particularmente corresponden a zonas pobladas de Crucito (PH020), Carabobo (PH026 y PH028) Yumare (PH030) y colonia agrícola de Yumare (PH037)(figura N°11), esto permite sugerir un aporte adicional de origen antrópico, producto de descargas residuales domesticas junto a fertilizantes, abonos y plaguicidas empleados en el desarrollo de actividades agropecuarias preponderantes en las poblaciones anteriormente descritas, destacando que no presenta correlaciones con C_{ino} (apéndice B), que permitan inferir posibles fases minerales en carbonatos que aporten Cu al sistema.

En cuanto a la distribución espacial de Cu a lo largo de la cuenca del río Aroa, se expresa en el apéndice **G.9**, en donde se puede visualizar la zona poblacional que obedece a los poblados de Carabobo, Yumare, crucito y Colonia agrícola de

Yumare, como una fuente puntual de Cu asociado a las fracciones más lábiles del sedimento, específicamente a intercambiables.

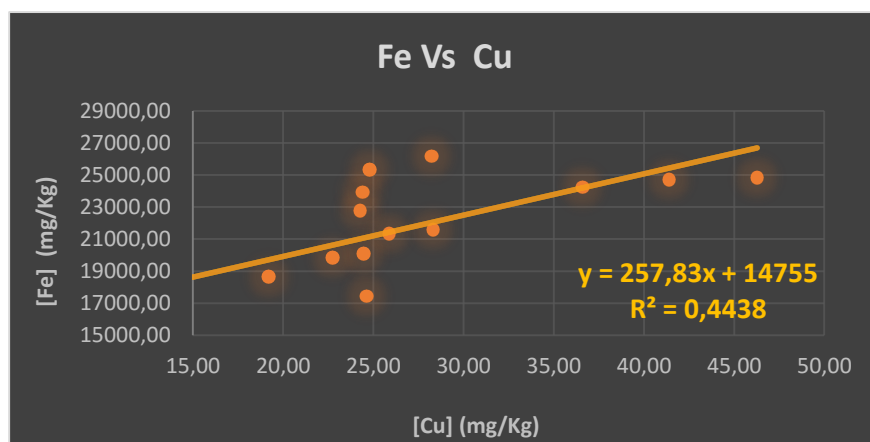


Fig. N° 39 Relación entre Fe y Cu en el extracto 4 (Residual).

5.2.10.- Vanadio (V):

Finalmente, las concentraciones de V obtenidas en cada extracto generado por las extracciones secuenciales (tabla N° 22), se aprecian valores máximos de 43,0ppm de V en fase residual y alrededor de 5,0 ppm de V en fase de oxihidróxidos y MO y sulfuros.

Tabla N° 22 Concentración de V en la cuenca del río Aroa y afluentes.

Extractos	Intercambiables y Carbonatos (mg/Kg)	Oxihidróxidos (±0,1 mg/Kg)	MO y sulfuros (±0,1 mg/Kg)	Residual (±0,3mg/Kg)	
Muestras estudiadas	PH001	<LD	0,8	0,6	7,1
	PH002	<LD	0,7	0,3	5,2
	PH003	<LD	1,0	<LD	6,3
	PH013	<LD	1,1	0,4	7,0
	PH012	<LD	1,2	0,3	9,1
	PH015	<LD	1,4	<LD	12,4
	PH018	<LD	1,3	0,4	6,6
	PH020	<LD	2,2	0,6	23,8
	PH026	<LD	1,7	1,1	14,3
	PH028	<LD	4,0	5,9	43,0
	PH029	<LD	3,0	1,8	19,8
	PH030	<LD	3,8	3,4	34,9
	PH034	<LD	1,8	1,1	9,1
	PH037	<LD	1,7	0,8	8,8
	Límite de detección (LD) = 0,25 mg/Kg				

La figura N° 40 expresa los porcentajes de Vanadio presentes por extracto estudiado en función de cada punto muestreado, arrojando altos porcentajes en la fracción residual (entre 80% y 90%), seguido de porcentajes significativos en la fracción de materia orgánica y la fracción oxihidróxidos (entre 2% y 20%), con notable ausencia de V en la fracción intercambiables y carbonatos debido a bajas concentraciones, encontrándose por debajo del límite de detección del equipo.

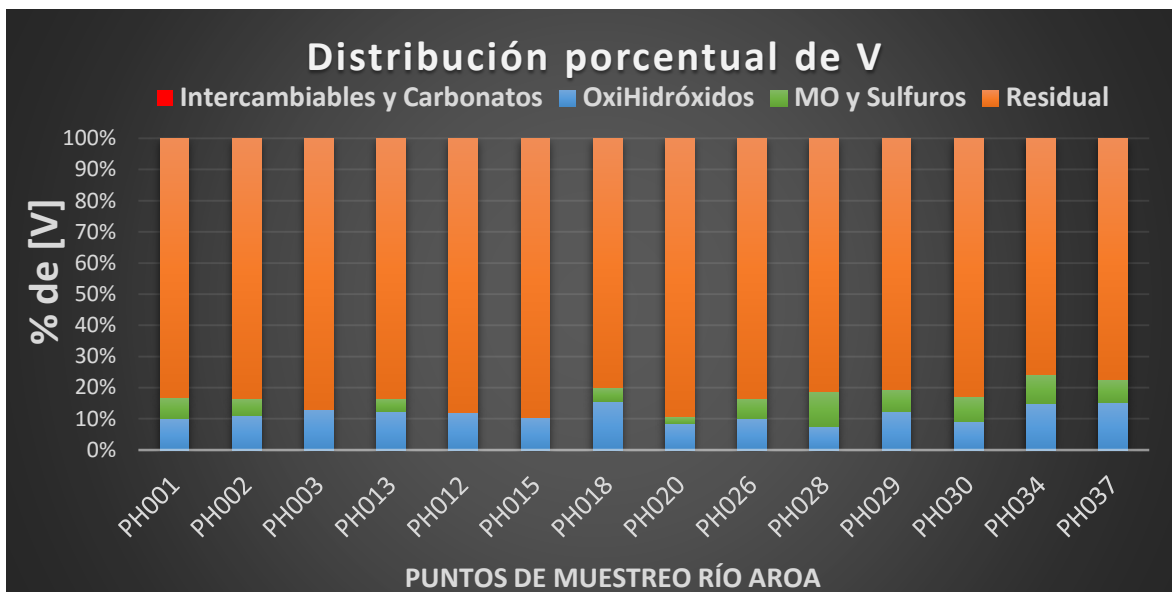


Fig. N° 40 Distribución Porcentual de Vanadio en cada extracto estudiado pertenecientes a los puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

Fuentes litológicas de V pueden estar asociadas a minerales del grupo del epidoto contenido en los esquistos epidóticos-actinolíticos de Aroa, formando fases como la mukinita $(Ca_2)(Al_2V^{3+})(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, en donde el V ocupa posiciones de sustitución con Al, con presencia de Cr como posibles impurezas en este mineral, apoyado en buenas correlaciones con Al y Cr (figura N°41 y 42), con valores de $R^2 > 0,93$, y $R^2 > 0,80$ respectivamente.

Por su parte, la distribución espacial de V a lo largo de la cuenca del río Aroa, puede visualizarse en el apéndice **G.10**, el cual permite establecer relación entre zonas pobladas y la distribución de V en la fracción de MO, lo cual estima que el V puede estar acompañado por la materia orgánica presente en la fracción del sedimento estudiado.

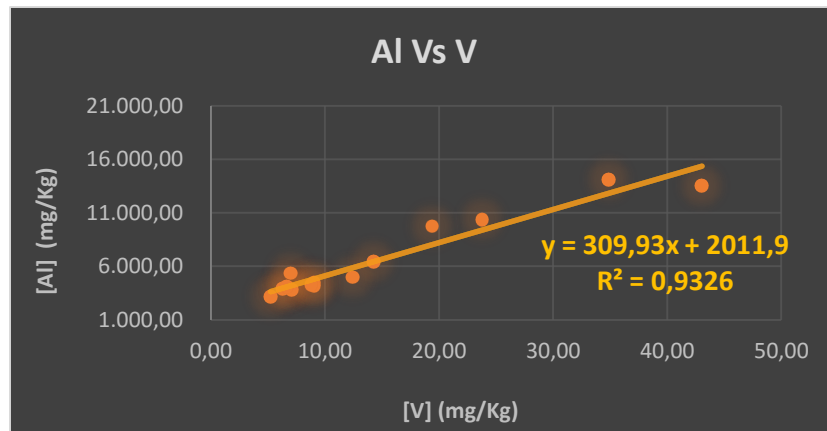


Fig. N° 41 Relación entre Al y V en el extracto 4 (residual).

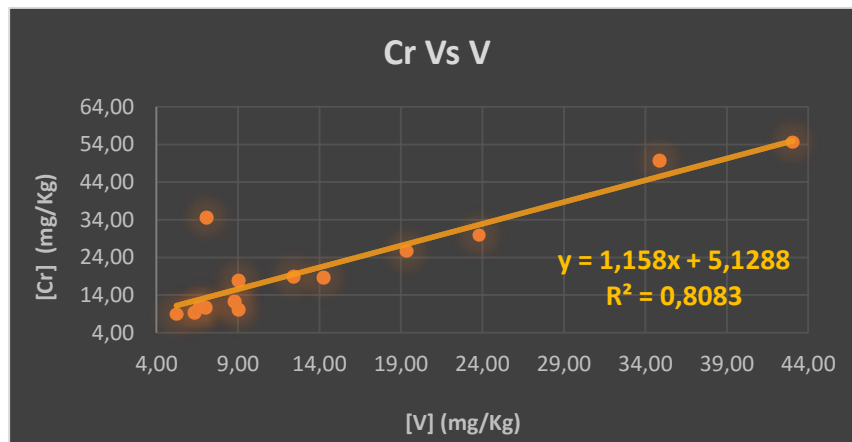


Fig. N° 42 Relación entre Cr y V en el extracto 4 (residual).

5.3.- Parámetros para la determinación de contaminación por metales pesados (FE, I_{geo} y CER)

Las tablas N°23 y N°24, expresan los valores obtenidos para la determinación del factor de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (I_{geo}), tomando como valores de referencia los obtenidos por Turekian y Wedepohl (1961) de la distribución de elementos en la corteza terrestre, específicamente los valores que corresponden a rocas sedimentarias tipo lutitas, destacando al Al, como elemento conservativo y normalizador.

Los valores de FE, indican que los sedimentos de fondos estudiados en la cuenca del río Aroa, poseen deficiencias de enriquecimiento (<2) en elementos como Co y

V, Con enriquecimiento moderado (2-5) en los puntos PH001 y PH002 para Co, igualmente de Cr en la mayoría del sistema fluvial estudiado.

Elementos como Fe, Ni, Mn y Cu, presentan en su mayoría enriquecimiento significativo (5-20) con ligeras variaciones en enriquecimiento moderado (2-5), sin embargo, un punto característico es destacado, en el punto de muestreo PH018 (tabla N°23), asociado a la población de cararapita, se han obtenido valores de enriquecimiento muy alto (20-40) para el elemento Cu, lo que sugiere una anomalía o posible fuente puntual de aporte de Cu a los sedimentos.

Para los elementos Zn y Pb, se encuentran altamente enriquecidos (20-40) en los sedimentos de fondo estudiados, un comportamiento particular ocurre con el Pb, ya que solo se encuentra altamente enriquecido en los puntos PH003, PH0013, PH012, PH015 y PH018, lo que sugiere una zona dentro del sistema fluvial en el cual se encuentra un aporte importante de Pb (apéndice G.1), destacándose la presencia de los esquistos de Aroa, los cuales contienen menas de sulfuros masivo.

El Cd es el elemento que posee un comportamiento que merece suma atención, en donde el FE expresa un extremado enriquecimiento (>40) a lo largo del sistema, esto puede definirse como una contribución de Cd característico de la zona de estudio, Lawson y Winchester (1979), sugieren que valores de FE entre 10 y 500 describen moderado enriquecimiento e indican otra fuente de enriquecimiento adicional al aporte litológico (roca parental), sin embargo, no es suficiente para estimar posible contaminación al sistema por este metal.

Tabla N° 23 Factor de Enriquecimiento (FE) en muestras de la cuenca del río Aroa

Muestras	Pb	Cd	Cr	Zn	Fe	Ni	Mn	Co	Cu	V	Grado de Contaminación
PH001	48	532	8	28	11	18	6	3	12	1	Deficiencia de Enriquecimiento (<2)
PH002	49	688	3	31	14	17	6	2	16	1	
PH003	35	459	3	26	10	12	6	1	11	1	Enriquecimiento Moderado (2-5)
PH013	20	356	2	27	8	8	4	1	8	1	
PH012	26	336	4	22	8	10	5	1	9	1	Enriquecimiento Significativo (5-20)
PH015	25	382	3	21	8	10	5	1	13	2	
PH018	32	489	2	28	11	12	8	3	25	1	Enriquecimiento muy alto (20-40)
PH020	3	110	3	28	3	4	3	1	3	2	
PH026	4	246	3	22	6	6	5	1	9	2	Enriquecimiento extremadamente alto (>40)
PH028	3	149	4	16	3	5	3	2	6	2	
PH029	7	181	2	13	4	6	6	1	6	2	Enriquecimiento muy alto (20-40)
PH030	3	115	3	5	3	4	3	1	4	2	
PH034	19	316	2	37	8	10	5	1	8	2	Enriquecimiento extremadamente alto (>40)
PH037	14	296	3	24	7	8	5	1	12	2	

Para los valores de índice de geoacumulación (I_{geo}) determinados en la cuenca de estudio, clasifican a los sedimentos de la cuenca de no contaminados en metales como Cr, Fe, Ni, Mn, Co, Cu y V ya que presentan valores de $I_{geo} < 0$, además, los sedimentos de estudios se encuentran de no contaminado (<0) a moderadamente contaminados (0-1) en metales pesados como Zn y Pb. Esto sugiere que los metales anteriormente descritos no presentan acumulaciones en el sedimento, tal que puedan alterar el sistema natural que abarca la cuenca del río Aroa.

En el caso de Cd, permite englobar a los sedimentos de fondo de la Cuenca del río Aroa como fuertemente a extremadamente contaminados por este metal, ya que posee valores de I_{geo} que se encuentran por encima de 3 y exceden valores de 4. Esto sugiere un grado considerable de contaminación en el ambiente de estudio.

Tabla N° 24 Índice de Geoacumulación (I_{geo}) en muestras de la cuenca del río Aroa

Muestras	Pb	Cd	Cr	Zn	Fe	Ni	Mn	Co	Cu	V	Grado de Contaminación
PH001	0,6	4,1	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	No contaminado (<0)
PH002	0,4	4,2	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH003	0,2	3,9	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	No Contaminado a Moderadamente Contaminado (0-1)
PH013	<0	4,0	<0	0,3	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH012	<0	3,7	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	Moderadamente Contaminado (1-2)
PH015	0,1	4,0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH018	0,1	4,1	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	Moderado a Fuertemente Contaminado (2-3)
PH020	<0	3,3	<0	1,3	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH026	<0	3,7	<0	0,3	<0	<0	<0	<0	<0	<0	Fuertemente contaminado (3-4)
PH028	<0	4,1	<0	0,9	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH029	<0	3,9	<0	0,1	<0	<0	<0	<0	<0	<0	Fuertemente contaminado a Extremadamente Contaminado (4-5)
PH030	<0	3,8	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH034	<0	3,5	<0	0,4	<0	<0	<0	<0	<0	<0	
PH037	<0	3,4	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	

El código de evaluación de riesgo (CER), es el parámetro determinante en estimar la biodisponibilidad de un metal pesado, además de tomar en cuenta un criterio previo en función del FE e I_{geo} , el CER es quien permite inferir en su totalidad el riesgo que presenta un metal pesado. Para la cuenca del río Aroa, elementos como V, Fe, y Cr, no representan ningún riesgo ambiental ya que se encuentran valores de CER<1% (tabla N°25), por tanto, la cuenca del río Aroa puede ser visto como un ambiente seguro con concentraciones V, Fe y Cr aún tolerables en el sistema (Perin *et al.* 1985).

Particularmente, Pb y Cd presentan valores de CER entre 1% y 22%, englobando a estos metales con riesgo medio, en el caso de Pb, ameritan supervisión y control en el tiempo, ya que existen valores puntuales de 22%(PH028) y 19%(PH030) en zonas pobladas de Carabobo y Yumare respectivamente que merecen atención a fin de evaluar posibles evoluciones de estos valores que puedan ser significativos en un futuro.

Cd por su parte, a pesar de los alarmantes valores expresados en FE e I_{geo} , este metal no representa un riesgo ambiental como debería de esperarse, ya que los valores de CER obtenidos para Cd (entre 1% y 3%), expresan bajo riesgo, indicando así, que este metal no está presente en la fracción lábil del sedimento que constituye a intercambiables y carbonatos, más bien, se encuentra estrictamente presente en fracciones del sedimento que no pueden ser dispuestos por cambios fisicoquímicos de origen natural (fracción residual).

En el caso de Cu, el CER para este metal expresa valores que oscilan entre 0% y 14%, ubicando a este metal bajo ningún riesgo a un riesgo bajo, destaca el punto de PH026 (poblado de Carabobo) el cual ubica al Cu como un elemento de riesgo medio, por lo que es preciso realizar control y supervisión en dicho poblado, ya que en un futuro pueden encontrarse valores que merezcan ubicar a este metal como posible contaminante dentro del sistema de estudio.

Metales como Zn y Ni, reportan valores de CER que oscilan entre 1% y 30%, lo que permite inferir que estas especies representan bajo riesgo a riesgo medio, sin embargo, merecen especial atención debido a la presencia de anomalías para Zn en los puntos de muestreo PH003 (poblado de Cayures), PH0026 (poblado de Carabobo) y PH037 (colonia Agrícola de Yumare), que pueden representar altos riesgos ambientales sino se controlan los aportes provenientes de estos puntos específicamente, por tanto es factible destacar fuentes de aporte antrópicos en las zonas descritas que aún no sobrepasan límites de contaminación pero que merecen supervisión y control debido a los valores anteriormente descritos.

Finalmente, para los metales Mn y Co, los valores de CER, expresan niveles alarmantes de alto riesgo ambiental (entre 30% y 96%) presentes en la fracción más lábil del sedimento que pueden ser perjudiciales para el sistema natural que se está estudiando, sin embargo, no es posible afirmar esta aseveración, puesto que los niveles de concentración de estos elementos no superan los niveles de referencia (tabla N° 2), ni están enriquecidos en los sedimentos, como bien lo reflejan los valores de FE e I_{geo} (tabla N°23 y N°24) para ambos elementos, es por ende que

estos metales a pesar de encontrarse mayormente distribuidos en la fracción de intercambiables y carbonatos, no representa riesgo ambiental alguno. Es importante destacar que a pesar de la información directa que puede generar el parámetro del CER, es absolutamente sesgada y errada su interpretación individualmente, sino son tomados en cuenta más de un parámetro para inferir contaminación en un sistema natural, el CER carece de sentido y dejan de ser confiables los valores que puedan generarse con este parámetro.

Tabla N° 25 Código de Evaluación de Riesgo (CER) en muestras de la cuenca del río Aroa

Muestras	Pb	Cd	Cr	Zn	Fe	Ni	Mn	Co	Cu	V	%de metales presentes en extracto 1 (intercambiables y Carbonatos)
PH001	2%	2%	0%	16%	0%	7%	47%	54%	0%	0%	Ninguno (<1%)
PH002	1%	1%	3%	22%	0%	8%	44%	37%	0%	0%	
PH003	1%	2%	0%	38%	0%	14%	47%	94%	0%	0%	Bajo Riesgo (1%-10%)
PH013	1%	2%	0%	6%	0%	5%	43%	42%	1%	0%	
PH012	2%	2%	0%	30%	0%	8%	51%	96%	0%	0%	Riesgo Medio (11%-30%)
PH015	2%	1%	0%	1%	0%	4%	39%	88%	0%	0%	
PH018	0%	3%	0%	12%	0%	6%	48%	41%	4%	0%	Alto Riesgo (31% - 50%)
PH020	8%	1%	0%	12%	0%	17%	35%	49%	5%	0%	
PH026	2%	1%	2%	40%	0%	23%	49%	57%	14%	0%	Muy Alto Riesgo (>50%)
PH028	22%	1%	0%	17%	0%	18%	43%	54%	10%	0%	
PH029	7%	3%	0%	12%	0%	11%	34%	25%	6%	0%	
PH030	19%	2%	0%	22%	0%	17%	54%	53%	5%	0%	
PH034	6%	1%	0%	29%	0%	13%	31%	33%	3%	0%	
PH037	7%	3%	0%	46%	0%	19%	56%	67%	5%	0%	

6.- CONCLUSIONES

- ✓ La tendencia general que presentan los sedimentos de fondo de la Cuenca del río Aroa, en relación a la concentración de los metales pesados y a la fracción del sedimento en la que son detectados obedecen el siguiente orden de distribución: Fracción residual > Materia orgánica y sulfuros > oxihidróxidos de Fe y Mn > Intercambiables y Carbonatos para los metales Pb, Cd, Cr, Fe y V, y una distribución de : Fracción residual > Materia orgánica y sulfuros > intercambiables y carbonatos > oxihidróxidos de Fe y Mn para los metales Zn, Ni, Mn Co y Cu.
- ✓ Una de las fuentes importantes de aporte de los metales estudiados a la cuenca del río Aroa, se debe a las fuentes litológicas provenientes de los Esquistos de Aroa, Complejo Nirgua. Fm. Ojo de Agua y Complejo Yumare, específicamente a minerales del grupo de la clorita y asociaciones con sulfuros de Fe y Cu.
- ✓ Las poblaciones de Yumare, Carabobo, El Hacha, Aroa, Colonia agrícola de Yumare y Crucito, son sectores que pueden estar aportando concentraciones de Cu, Zn, Ni, Mn y Co, asociadas a actividades de origen antrópico, dichas concentraciones se ven reflejadas en la fracción de intercambiables (mayor biodisponibilidad); sin embargo, las mismas no superan los valores de referencia reportados por Turekian y Wedepohl en 1961.
- ✓ Los valores de CO y C_{ino} presentados por Padrón (2015), no establecen correlación alguna con los metales pesados estudiados en este trabajo, descartando orígenes asociado con la fijación de metales en materia orgánica y el aporte litológico por parte de rocas carbonáticas, respectivamente.

- ✓ El Zn es el metal que puede estar influenciando a los sedimentos de la Cuenca del río Aroa, por tener un mayor grado de biodisponibilidad en comparación con el resto de los metales estudiados (mayor valor en CER); sin embargo, el parámetro de I_{geo} describe que actualmente puede ser catalogado como un metal no contaminante a moderadamente contaminante.
- ✓ El I_{geo} para Cd, así como su FE, indican que los sedimentos se encuentran extremadamente enriquecidos en este metal, denotando que la Cuenca del río Aroa se encuentra fuertemente contaminada a extremadamente contaminada; sin embargo, el CER para Cd, permite detectar la baja biodisponibilidad de esta especie en el sistema natural ($CER < 3\%$ - bajo riesgo), por tanto, este metal no representa riesgo de contaminación en el sistema bajo estudio.
- ✓ Los sedimentos estudiados pertenecientes a la cuenca del río Aroa, se encuentran con deficiencias de enriquecimiento en metales como V y Co, además de estar enriquecidos moderadamente en metales como Mn, Ni, Cu y Fe y finalmente enriquecidos significativamente en Cr y Pb.
- ✓ El CER para Mn y Co expresa valores atípicos que oscilan entre 31% y 96%, sin embargo, no se puede asociar un alto riesgo de contaminación por fuentes antrópicas debido a que estos metales no se encuentran enriquecidos o acumulados en la fracción limo-arcilla del sedimento, por tanto, el CER es un parámetro que no puede ser interpretado de manera aislada, deben existir parámetros adicionales (FE e I_{geo}) para así afianzar la interpretación que se requiere dar.

7.- RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar el estudio de otras especies químicas como fósforo inorgánico (P) y azufre (S), que permitan identificar o descartar la posible influencia antrópica sobre los sedimentos de fondo estudiados en el presente trabajo de investigación.

- ✓ Realizar estudios a futuro, que permitan determinar la variabilidad de las concentraciones de metales pesados en el tiempo, debido que el estado Yaracuy es un estado altamente influenciado por las extensas actividades agropecuarias que se desarrollan a lo largo de la cuenca del río Aroa.

- ✓ Se recomienda establecer estudios en la determinación de la calidad de aguas que constituyen a la Cuenca del río Aroa, a fin de conocer la distribución y comportamiento de metales pesados al igual de los expresados en este trabajo de investigación.

- ✓ Se propone realizar estudios en la composición mineralógica de los sedimentos de fondo de la Cuenca del río Aroa a partir de análisis por difracción de rayos X para estimar las fases minerales en la que se encuentran los metales pesados bajo estudiados.

8.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguila del, P., Lugo, J., Vaca, R. (2005). Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma Ciencia Ergo Sum ISSN 1405-0269 G
- Alvarado, A. (1985). El origen de los suelos. Centro Agronómico de Investigación y Enseñanza. Editorial CATIE, 58p.
- American Public Health Association, APHA (1995). Standard methods for the examination of water and wastewater: 20th ed. Choice Reviews Online, 37(05), 37-2792.
- Andara, A. (1993). Transporte de Nutrientes por los Ríos Mitare, Tocuyo, Yaracuy, Unare, Neverí y Manzanares. T.M. Facultad de Ciencias U.C.V.
- Apuntes de sedimento y rocas sedimentarias. (2016). Geologia.unam.mx. Recuperado 18 de Mayo de 2016 a partir de <http://www.geologia.unam.mx:8080/igl/index.php/solis-pichardo-g/263-apuntes-sobre-rocas-sedimentarias>
- Arche, A. (2010). Sedimentología: Del proceso físico a la cuenca sedimentaria. España, Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.1290p.
- Bautista, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. México. Ediciones de Universidad Autónoma de Yucatán, 101p.
- Bellizzia A., D. Rodríguez G. & E. Zambrano. (1976). Geología del estado Yaracuy. Mem. IV Congreso Geológico Venezolano, Caracas 1969. Bol. Geol., Public. Esp. 5, 6: 3317-3417.
- Breward, N.; Williams, M. y Bradley, D. (1996). Comparison of alternative extraction methods for determining particulate metal fractionation in carbonate-rich Mediterranean soils. *Applied Geochem.*, 11, 101-104.
- Bridge, J. S. (2003). Rivers and Floodplains. Blackwell, Oxford. 504p.

- Bueno, H. (1977). Química Analítica y Análisis Agrícola.. Universidad de Guayaquil. Cuarta Edición, 368p.
- Caldera, Y., Gutiérrez, E., Polanco, D. (2005). Análisis de metales en aguas y sedimentos del Parque Nacional Morrocoy aplicando métodos estadísticos multivariantes. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo, Venezuela. 13(4), 449 – 463.
- Casanova, E. (2005). Introducción a la ciencia del suelo. Caracas. Universidad Central de Venezuela, Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, 482p.
- Chira, J. (2010). Metales biodisponibles en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra, departamentos de Ancash y Huánuco. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas, 13(26). Lima, Perú.
- Colín, B. (2001). Química ambiental. España: Editorial reverté S.A., 373p.
- COPLANARH. 1974. Informe geomorfológico del sistema montañoso noroccidental. Inventario nacional de tierras. Comisión del Plan Nacional de Aprovechamiento de los Recursos Hidráulicos. 184p.
- COPLANARH. 1975. Inventario nacional de tierras. Regiones: costa noroccidental, centro occidental y central. Comisión del Plan Nacional de Aprovechamiento de los Recursos Hidráulicos, volumen I, Ministerio de Agricultura y Cría, Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias, Venezuela. 493p.
- Ergin, M., Saydam, C., Baştürk, Ö., Erdem, E., & Yörük, R. (1991). Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and İzmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. Chemical Geology, 91(3) 269-285.
- De Freitas, F. (2008): Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón. Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Octubre. 112p.

- Diaz, M. (1984). Sedimentacion Fluvial. Ciclo de seminarios de sedimentología, vol. 1. Division de Geologia del Institutos Geologico y Minero de España, Madrid. 177-191.
- Filgueiras, A., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. The Royal Society of Chemistry, 4, 823-857.
- Gibbs, R. (1967). The Geochemistry of the Amazon River System: Part I. The Factors that Control the Salinity and the Composition and Concentration of the Suspended Solids. Geol Soc America Bull, 78(10), 1203p.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in analytical chemistry, 21(6-7), 451-466.
- González, A. (2010). Composición química y disponibilidad ambiental de los elementos en los sedimentos del lago de Valencia, Edo. Aragua y Edo. Carabobo. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 116p.
- González, E., Tornero, M., Cruz, Y., Bonilla, N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 25(1), 15-22.
- González, M. y Henríquez J. (2002). Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén. Departamento de Ingeniería Geográfica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, 105p.
- González, F. (1982) Introducción a la geoquímica. Secretaría General de los Estados Americanos. Washington, D.C. 139p.
- Hall, G. E. M.; Vaive, I. E.; Beer, R. y Hoashi, M. (1996). Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. 1. *Geochem. Explor.*, 56, 59-78.

- Henríquez, R. (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Venezuela. 95p
- Huber, O. 1997. Ambientes fisiográficos y vegetales de Venezuela. En: E. La Marca (Ed.), Vertebrados actuales y fósiles de Venezuela. Museo de Ciencia y Tecnología de Mérida, Venezuela. Pp. 279-298.
- Jiménez, B. (2001). La contaminación ambiental en México. Editorial Limusa S.A. México. 926p.
- Jones, K. C.; Peterson. P. J. Y Davies, B. D. (1984). Extraction of silver from soils and its determination by atomic absorption spectrometry. *Geoderma*, 33, 157-158
- Lawson, D. R. y J. W. Winchester (1979). "A Estándar Crustal Aerosol as a Reference for Elemental Enrichment Factors", *Atmospheric Environment*. 10: 925-930.
- LEV. (1997) código estratigráfico de las cuencas petroleras de Venezuela. Recuperado 2 de mayo 2016 a partir <http://www.pdvsa.com/lexico/lexicoh.htm>
- Lentino, M. y A. R. Bruni. 1994. Humedales costeros de Venezuela: situación ambiental. Sociedad Conservacionista Audubon de Venezuela, Caracas. 188 pp.
- López, P., Mandado, J. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. Revista Estudios Geológicos, 58, Universidad de Zaragoza, España. 133-144.
- Los peces de Aroa y Yaracuy. (2006). Mucubaji.com. Recuperado 2 de Mayo 2016, a partir de http://www.mucubaji.com/guaquira/WEB_PECES_AROA_YARACUY/Cuencas.htm
- Liu, J., Yin, P., Chen, B., Gao, F., Song, H., & Li, M. (2016). Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*. MPB-

07700. 7p.

Manaham, S. (2001). Frontmatter: Fundamentals of Environmental Chemistry. Boca Raton: Editorial CRC Press LLC. 568p.

Márquez, A., García, O., Senior, W., Martínez, G., González, A. (2012). Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela. Revista Científica de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia, 20(1), 60-73.

Mason, B. (1960): Principios de Geoquímica. Barcelona. Editorial Omega. Segunda Edición, 333p.

Matteucci, S., A. Colma Y L. Pla. 1979. La vegetación de Falcón. Instituto Universitario de Tecnología, Coro. 292 p.

Miall, A. (1977). A review of the braided-river depositional environment. Earth-Science Reviews, 13(1), 1-62.

Moreno, R. (2009): Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Geoquímica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas. 73p.

Mogollón, J., Ramírez A., y Bifano, A., (1989). Determinación de los niveles de contaminación en sedimentos del Estado Anzoátegui, Venezuela. Memorias VII Congreso Geológico Venezolano, Barquisimeto. Estado Lara, Venezuela, 1121-1230.

Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. Umschau, 79 (24): 778-783.

Müller, G. (1981). Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und Seiner Nebenflüsse. Chemiker- Zeitung, 6 157-164.

Müller, G. y Irion, G., 1984. Chronology of heavy metal contamination in sediments

- from the Skagerrak (North Sea). *Mitt. Geol. Paläontol. Inst. Univ. Hamburg*, 56:13-421.
- Nemati, K., Abu, N., Bin, M., Low, K. (2011). Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environ monit assess*, 176, 313-320.
- Orta, L. (2008). Estudio geoquímico de metales pesados en sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Facultad de ciencias. Universidad Central de Venezuela. 127p.
- Páez, F., y Osuna, J., 1(990). Heavy metals distribution in geochemical fractions of surface sediments from the lower Gulf Of California. México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad nacional abierta de México NAM. No. 686.
- Paramasivam, K., Ramasamy, V., Suresh, G. (2015). Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 137, 397-407.
- Pérez, M. (2014) Distribución de los metales pesados (V, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) asociados a la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, empleando extracción selectiva. T.E.G. Facultad de Ciencias U.C.V. Caracas, Mayo. 121p.
- Perin, G., Craboledda, L., Luchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M. L., Orio, A. (1985). Heavy metal in the environment, 2, 454-456.
- Perry, C. y Taylor, K. (2007). *Environmental sedimentology*. Singapore: Blackwell publishing. First edition , 441 p.
- Ramírez, M., 2006. Caracterización geoquímica de los sólidos suspendidos de la cuenca baja del río Tocuyo y los sedimentos de sus zonas de influencia. Estado Falcón. T.E.G. Facultad de Ciencias U.C.V.

- Rate, A., Robertson, A., Borg, A. (2000). Distribution of heavy metals in near-shore sediments of the Swan River Estuary, western Australia. *Water, Air and Soil Pollution*, 124. 155-168.
- Raudel, R. (2002). *El Agua en el Medio Ambiente: muestreo y análisis*. Mexico: Editorial Plaza y Valdés S.A., Primera Edición, 51p.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. y Quevauviller Ph., (1999), Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring*. 1, pp 57-61
- Rayner - Canham, G., (2000). *Química inorgánica Descriptiva*. México: Editorial Prentice Hall. Second edition, 595p.
- Rodríguez, D., Amaro, A., Coronel, J., & Taphorn, D. (2006). Los peces del río Aroa, cuenca del Caribe, Venezuela. *Fundación La Salle de Ciencias Naturales* 2006. 164: 101-127
- Rodríguez, E., Romero, D., Martínez, G., Fermín, I., & Senior, W. (2012). Influencia del río Manzanares en la biodisponibilidad de metales pesados (Co, Cr, Pb, Zn) en la zona costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. *Universidad de Oriente, Núcleo Sucre y Núcleo Anzoátegui*. pp. 57-63.
- Rubio, B., Gago, L., Vilas, F., Nombela, M., García, S., Alejo, I. y Pazos, O., (1996). Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas* 12, 137-152.
- Ruda, E. (2004). *Contaminación y salud del suelo*. Editorial Universidad Nacional Litoral, 9-14.
- Rust, B. R. (1978): A classification of alluvial channel systems. En A. D. Miall (ed.), *Fluvial Sedimentology*. *Can. Soc. Petrol. Geol. Mem.*, 5, pp. 187-198.
- Sabater, S. y Elosegui, A. (2009). *Conceptos y técnicas en ecología fluvial*. Bilbao: Fundación BBVA. 166p.
- Schlumberger Oilfield Glossary. (2016). *Glossary.oilfield.slb.com*. Recuperado 18

Mayo de 2016, apartir de
<http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/d/detrital.aspx>

- Sánchez, M., De Luxan, M., Frías, M. (1986). La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. Revista científica del CSIC. España. 16p.
- Siegel, F., (2002). Environmental Geochemistry of potentially toxic metals. Berlin: Springer. . First edition, 218p.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., y Martinez Gomez, M. (2001). Principios de análisis instrumental. Madrid: McGraw-Hill Interamericana. Fifth edition, 1028p.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, J.F., y Croudi, S.R., (2001). Química Analítica. Editorial McGraw-Hill. Mexico: Séptima Edición, 795 p.
- Smith, R. 1972. La vegetación actual de la región centro occidental: Falcón, Lara, Portuguesa y Yaracuy de Venezuela. Un resumen ecológico de acuerdo a la fotointerpretación. Boletín IFLA 39/40: 3-44.
- Suárez, C. (2011). Concentración total y biodisponible de metales pesados en sedimentos de la región de la Mojana. Tesis de grado. Universidad de Córdoba. Colombia. 88p.
- Sutherland, R. (2010). BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. Analytica Chimica Acta, 680(1-2), 10-20.
- Svete P., Milačič R., Pihlar B. (2001). Partitioning of Zn, Pb, and Cd in river sediments from lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. J Environ Monit. 3, 586-590.
- Tarback, E., Lutgens, F. and Tasa, D. (2005). Ciencias de la tierra. Madrid: Pearson Educación. 736p.
- Tessier, A., Campbell, P., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51(7), 844-851.

- Thomas, R., Ure, A., Davidson, C., Litt1ejohn, D., Rauret, G., Rubio, R., y López, J. (1994). Three-stage sequentia1 extraction procedure for the determination of meta1s in river sediments. *Analytica Chimica. Acta* (286), 423-429.
- Thomber, M. (1992). The chemical mobility and transport of elements in the weathering enviroment (chapt. 1.5) en Butt, C. y Zeegers, H. (Eds). *Geochemistry in tropical and subtropical terrains*. Elsevier, 79-96p.
- Thompson, G. y Turk, J. (1998). *Introduction to physical geology*. Fort Worth: Saunders College Pub. 398p.
- Torres, D., Capote, T., 2004. Agroquímicos un Problema Ambiental Global: Uso del Análisis Químico como Herramienta para el Monitoreo Ambiental. *Ecosistemas*. 3, 1697-2473.
- Urbani, F., Grande, S., Gómez, A., Mendi, D., Reategui W., Boquero, M. (2015) Descripción estratigráfica actualizada de algunas unidades geológicas de la región comprendida entre carora y cabo codera, Venezuela. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas y PDVSA-INTEVEP
- Val, Rafael; Rivera, F.; Gutiérrez A.; Mejía, R.; Sánchez, P.; Aparicio, J y Díaz, L. (2005): La medición de sedimentos en México. Universidad Autónoma de Tabasco, México. Editorial UNESCO, 113p.
- Vilar, S., Antezana, J., Carral, P., Álvarez, A. (2003). Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos. *Boletín Geológico y Minero, Madrid, España*. 114 (4), 453-461.
- Villaescusa, J., Gutiérrez, E., Flores, G. (1997). Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja california, México, y california, EUA. Universidad Autónoma de Baja California, México. *Ciencias Marinas*, 23(1), 43-70.
- Wedepohl, K. (1994). The Composition of the Continental Crust. *Mineralogical Magazine*, 58A(2), 959-960.
- Wen, L.-S., P. Santschi, G. Gill & C. Paternostro. 1999. Estuarine trace metal

distributions in Galveston Bay: importance of colloidal form in speciation of dissolved phase. *Mar. Chem.*, 63 pp 185-212.

Wilson, I. (1973). Equilibrium Cross-section of Meandering and Braided Rivers. *Nature*, 241(5389), 393-394.

Zahra, A., Hashmi, M., Malik, R., & Ahmed, Z. (2014). Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science Of The Total Environment*, 470-471.

Zhang, J., Huang, W., Liu, S., Liu, M., Yu, Q., y Wang, J. (1992). Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison. *Marine Chemistry*, 40(3-4), 161-178.

9.- APÉNDICES

Apéndice A. Masa en gramos de las muestras estudiadas en la Cuenca del río Aroa

N° Control	Muestra	Masa Inicial ($\pm 0,0001$ g)
1	PH001	1,0121
2	PH002	1,0239
3	PH003	1,0051
4	PH013	1,0043
5	PH012	1,0049
7	PH015R1	1,0052
8	PH015R2	1,0057
9	PH015R3	1,0054
11	PH018	1,0027
12	PH020	1,0023
13	PH026	1,0066
14	PH028	1,0095
15	PH029	1,0014
16	PH030	1,0078
17	PH034	1,0046
18	PH037	1,0069

Apéndice B. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción de Intercambiables y Carbonatos (extracto 1).

	[Pb] (mg/Kg)	[Al] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)	C _{ino} (mg/Kg)
[Pb] (mg/Kg)	1,000											
[Al] (mg/Kg)	0,500	1,000										
[Cd] (mg/Kg)	-0,265	-0,696	1,000									
[Cr] (mg/Kg)	-0,073	0,170	-0,463	1,000								
[Zn] (mg/Kg)	0,075	0,415	-0,505	0,414	1,000							
[Fe] (mg/Kg)	-0,290	-0,229	0,017	0,011	-0,415	1,000						
[Ni] (mg/Kg)	0,588	0,396	-0,464	0,448	0,612	-0,342	1,000					
[Mn] (mg/Kg)	0,516	0,115	0,044	0,320	-0,039	-0,220	0,587	1,000				
[Co] (mg/Kg)	0,638	0,192	-0,317	0,197	0,088	-0,169	0,728	0,665	1,000			
[Cu] (mg/Kg)	0,264	0,295	-0,264	0,562	0,421	-0,398	0,770	0,608	0,642	1,000		
[V] (mg/Kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,000	
C _{ino} (mg/Kg)	-0,553	-0,793	0,702	-0,338	-0,369	0,443	-0,614	-0,468	-0,543	-0,552	-	1,000

Apéndice C. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn (extracto 2).

	[Pb] (mg/Kg)	[Al] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)
[Pb] (mg/Kg)	1,000										
[Al] (mg/Kg)	0,534	1,000									
[Cd] (mg/Kg)	0,274	-0,069	1,000								
[Cr] (mg/Kg)	-	-	-	1,000							
[Zn] (mg/Kg)	0,171	0,498	-0,175	-	1,000						
[Fe] (mg/Kg)	0,573	0,205	0,841	-	-0,114	1,000					
[Ni] (mg/Kg)	0,629	0,602	0,501	-	0,576	0,567	1,000				
[Mn] (mg/Kg)	0,516	0,104	0,754	-	-0,030	0,675	0,704	1,000			
[Co] (mg/Kg)	0,528	0,440	-0,241	-	0,605	-0,064	0,514	0,101	1,000		
[Cu] (mg/Kg)	-0,243	-0,228	-0,070	-	-0,022	-0,001	-0,120	-0,136	-0,042	1,000	
[V] (mg/Kg)	0,831	0,652	0,460	-	0,384	0,754	0,837	0,551	0,531	-0,093	1,000

Apéndice D. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción de materia orgánica y sulfuros (extracto 3).

	[Pb] (mg/Kg)	[Al] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)	CO (mg/Kg)
[Pb] (mg/Kg)	1											
[Al] (mg/Kg)	0,098	1,000										
[Cd] (mg/Kg)	0,085	0,625	1,000									
[Cr] (mg/Kg)	0,027	0,049	-0,275	1,000								
[Zn] (mg/Kg)	-0,074	0,705	0,160	-0,075	1,000							
[Fe] (mg/Kg)	-0,358	0,232	-0,122	0,635	0,258	1,000						
[Ni] (mg/Kg)	-0,367	0,270	0,014	0,047	0,605	0,415	1,000					
[Mn] (mg/Kg)	-0,262	0,391	0,161	0,076	0,406	0,141	0,734	1,000				
[Co] (mg/Kg)	-0,406	0,351	0,347	0,143	0,122	0,189	0,569	0,893	1,000			
[Cu] (mg/Kg)	-0,052	0,561	0,168	0,080	0,447	0,098	0,570	0,897	0,759	1,000		
[V] (mg/Kg)	-0,463	0,023	-0,163	0,620	0,168	0,730	0,615	0,564	0,573	0,322	1,000	
CO (mg/Kg)	-0,138	0,242	0,152	0,686	-0,195	0,501	0,137	0,381	0,597	0,405	0,578	1,000

Apéndice E. Correlaciones establecidas entre las especies estudiadas pertenecientes a la fracción residual (extracto 4).

	[Pb] (mg/Kg)	[Al] (mg/Kg)	[Cd] (mg/Kg)	[Cr] (mg/Kg)	[Zn] (mg/Kg)	[Fe] (mg/Kg)	[Ni] (mg/Kg)	[Mn] (mg/Kg)	[Co] (mg/Kg)	[Cu] (mg/Kg)	[V] (mg/Kg)
[Pb] (mg/Kg)	1,000										
[Al] (mg/Kg)	-0,775	1,000									
[Cd] (mg/Kg)	0,614	-0,172	1,000								
[Cr] (mg/Kg)	-0,512	0,861	0,061	1,000							
[Zn] (mg/Kg)	0,413	-0,098	0,377	-0,170	1,000						
[Fe] (mg/Kg)	0,648	-0,237	0,990	-0,010	0,406	1,000					
[Ni] (mg/Kg)	0,769	-0,292	0,781	0,097	0,472	0,788	1,000				
[Mn] (mg/Kg)	-0,667	0,884	-0,017	0,829	-0,173	-0,095	-0,178	1,000			
[Co] (mg/Kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,000		
[Cu] (mg/Kg)	0,169	0,051	0,662	0,131	0,109	0,666	0,311	0,289	-	1,000	
[V] (mg/Kg)	-0,755	0,966	-0,086	0,899	-0,244	-0,163	-0,248	0,928	-	0,160	1,000

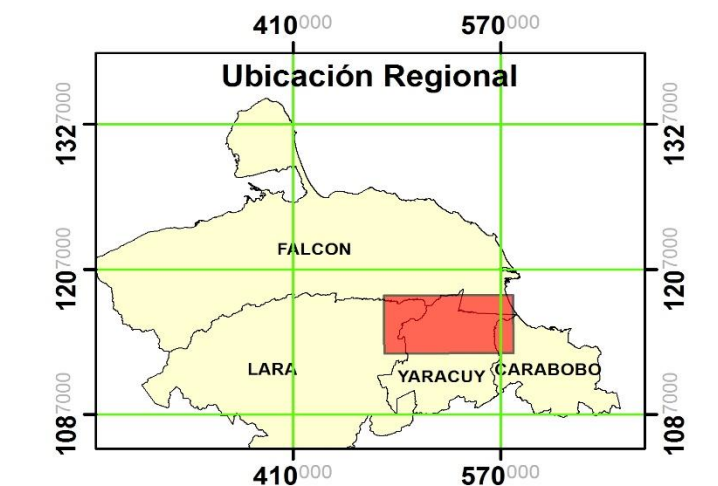
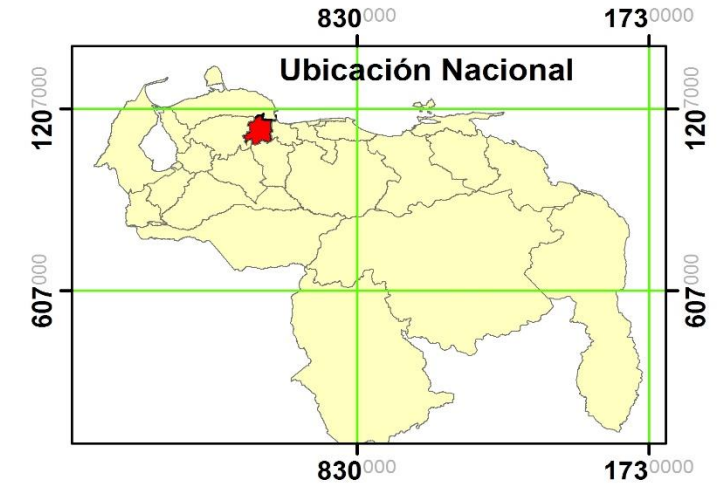
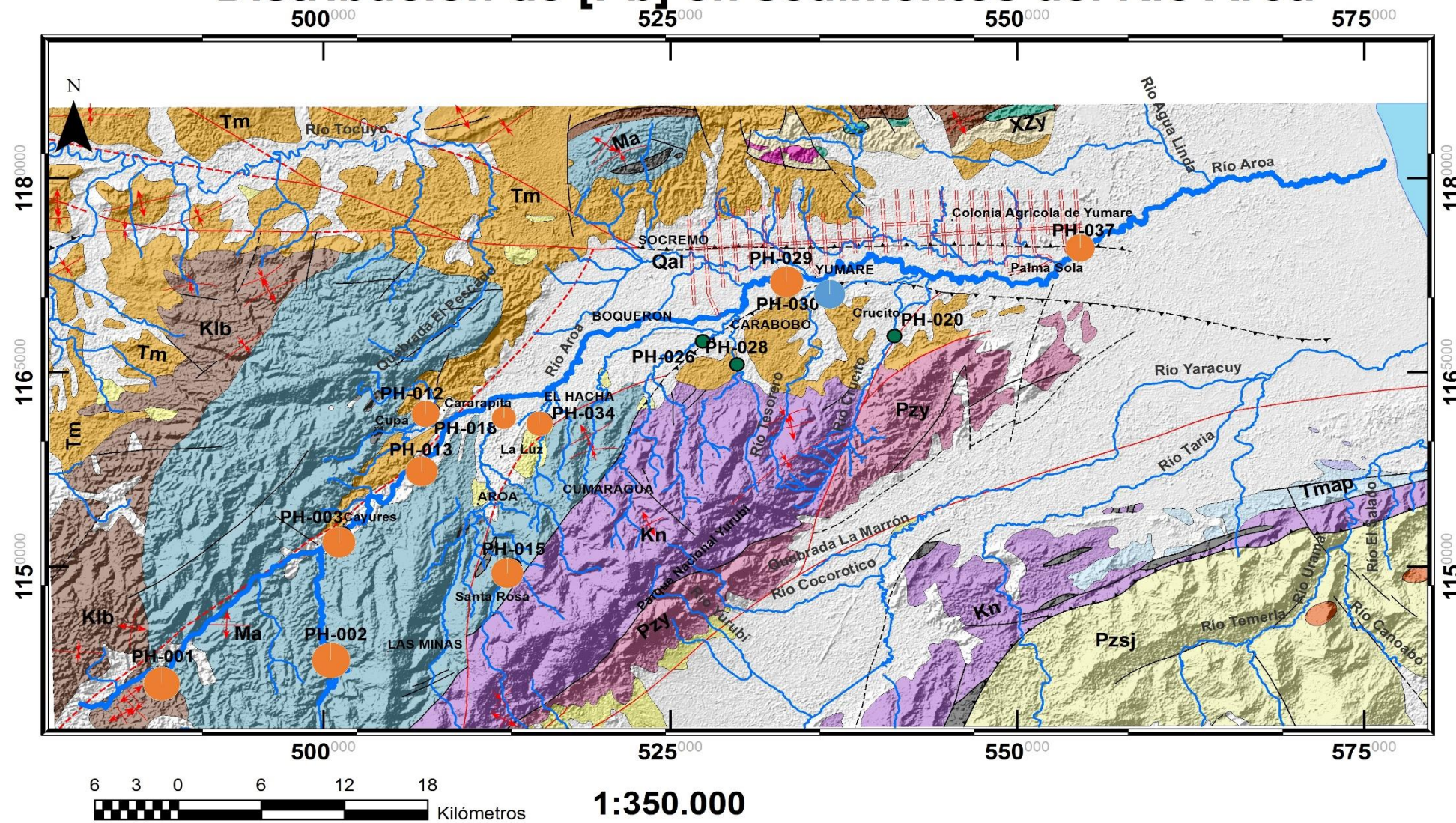
Apéndice F. Concentraciones obtenidas de CO y C_{ino} presentes en los sedimentos de fondo del río Aroa (modificado de Padrón, 2015).

Muestra	% CO (±0,02)	% C.ino (±0,04)
PH001	0,97	1,84
PH002	0,3	3,26
PH003	0,53	3,41
PH013	0,25	2,95
PH012	0,59	1,78
PH015	0,37	1,53
PH018	0,5	2,53
PH020	0,35	0,33
PH026	0,63	0,22
PH028	0,86	nd
PH029	0,92	1,92
PH030	1,68	0,12
PH034	0,28	0,39
PH037	0,21	2,04

nd = no detectado

Apéndice G.1. Distribución espacial de la concentración de plomo contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Pb] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

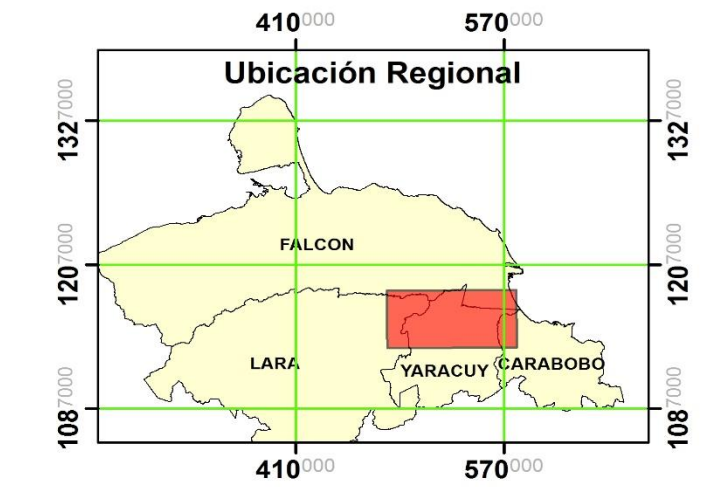
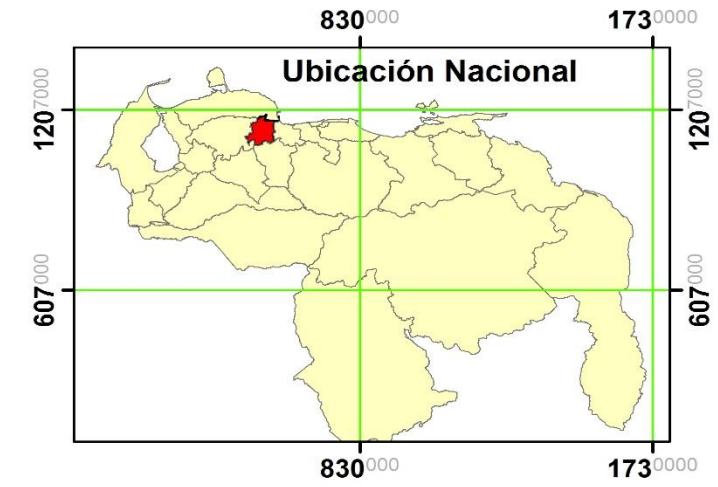
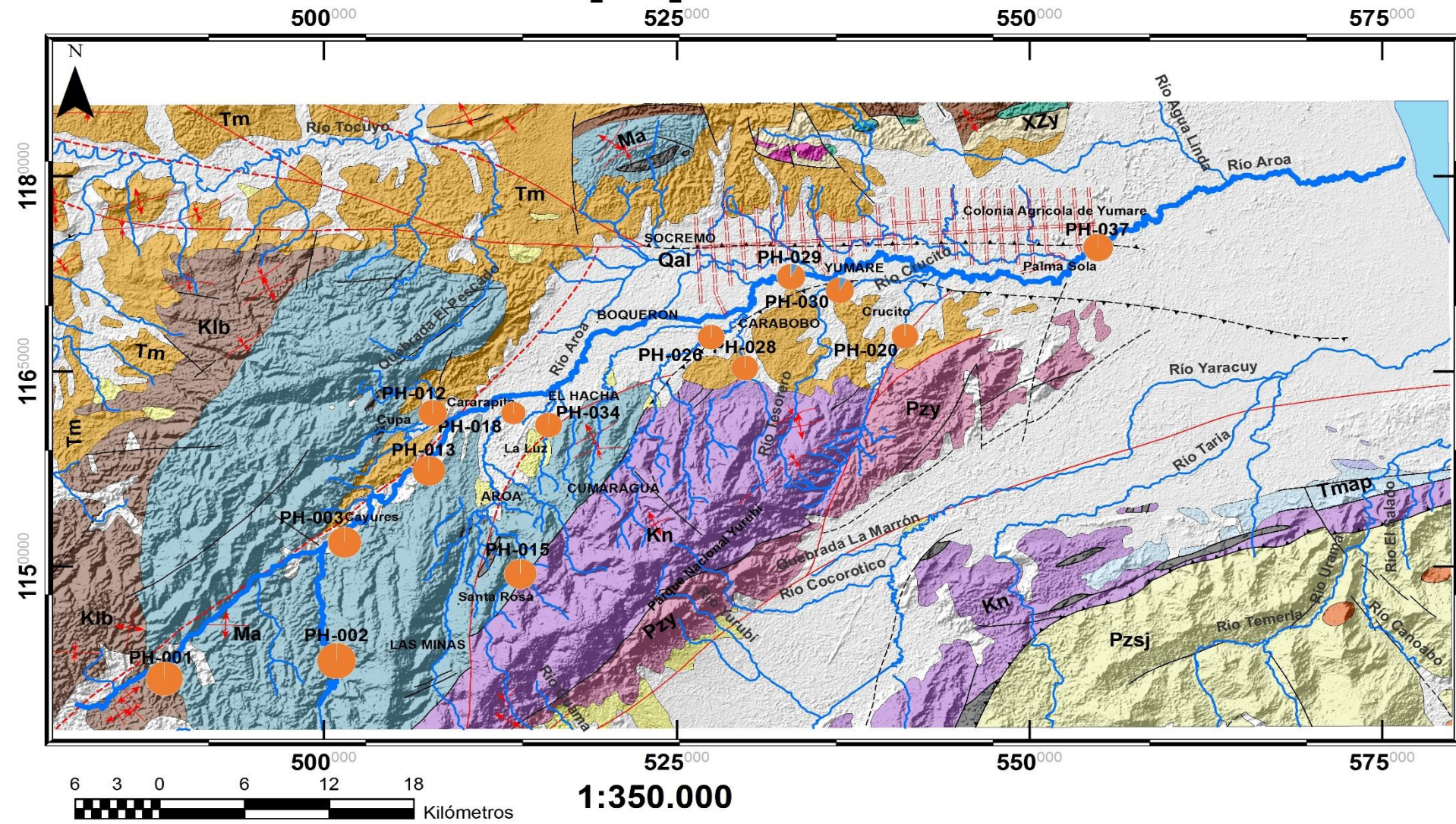
LEYENDA

Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	Qal - Aluvion
Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	Qs - Sedimentos
Tributarios	Contactos - Localización precisa	Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	Tm - Rocas Sed. mioceno
Río Aroa	Klippe - Loc. precisa	Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	Tmap - Fm. Maporita
Anticlinal o antiforme - Loc. precisa	Falla Normal - Loc. Precisa	Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramáficas ?	Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
Anticlinal o antiforme - Loc. inferida	Falla Normal - Loc. aproximada	Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	Tu - Fm. Urama
Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual Oxihidróxidos	MO y Sulfuros Intercambiables	Pzsj - Complejo San Julian	XZy - Complejo Yumare
Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida			Pzy - Fm ojo de Agua	Yp - Augen. Peña Mora
Desembocadura				

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.2. Distribución espacial de la concentración de cadmio contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Cd] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

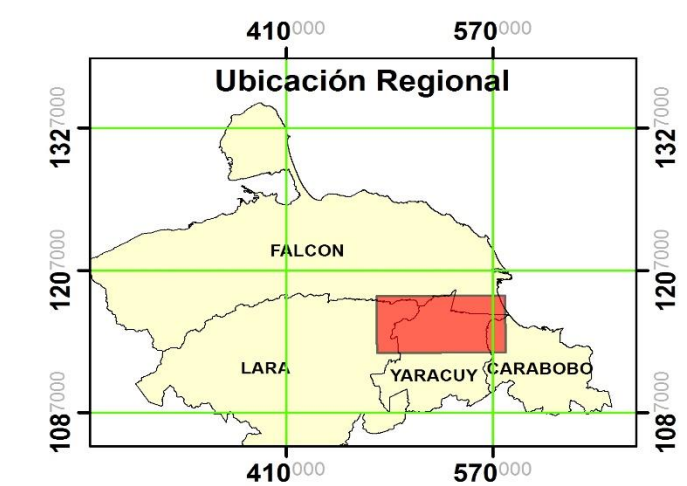
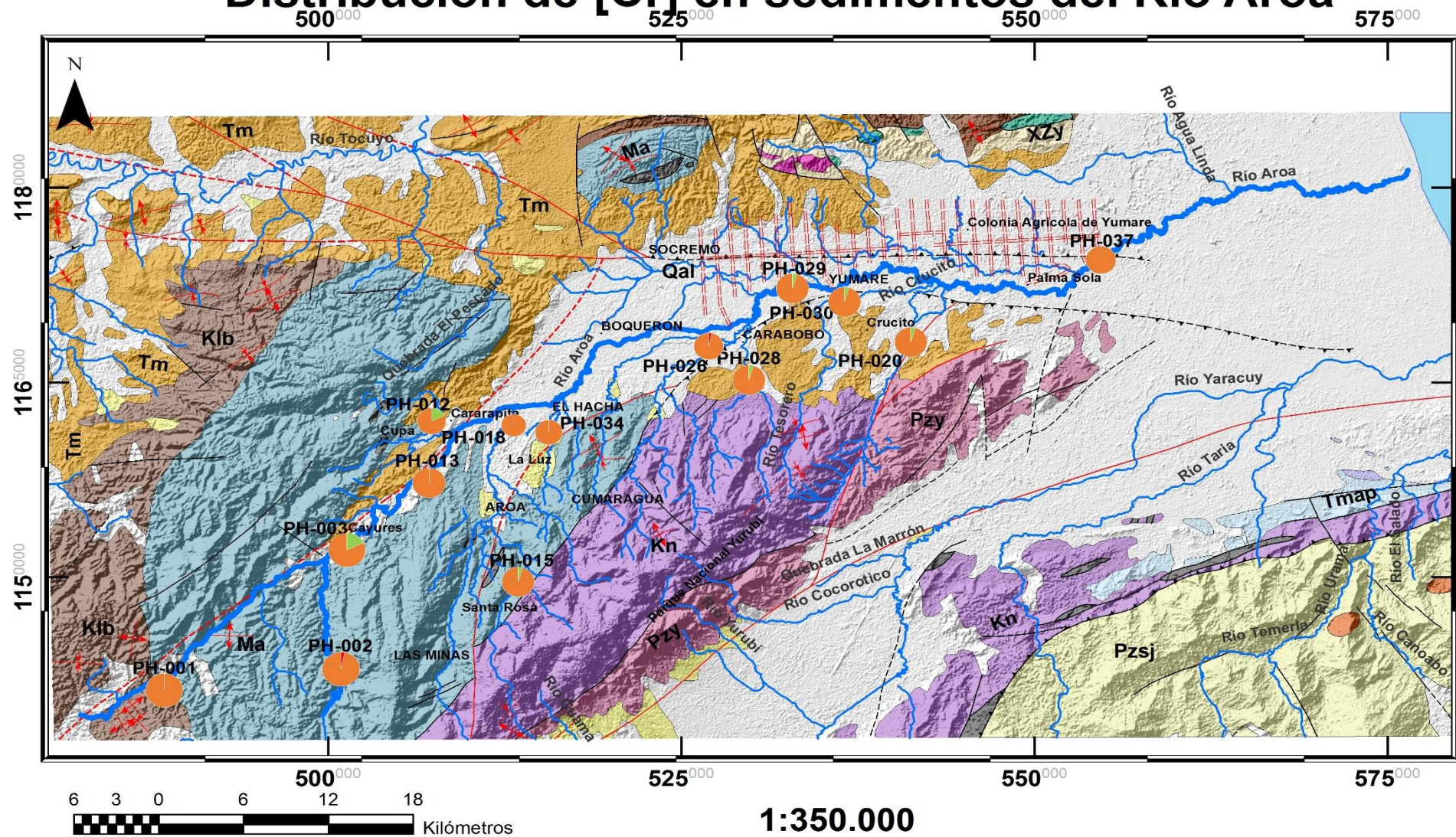
LEYENDA

● Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	↔ Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	□ Qal - Aluvion
--- Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	↔ Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	□ Qs - Sedimentos
~ Tributarios	— Contactos - Localización precisa	↔ Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	□ Tm - Rocas Sed. mioceno
~ Río Aroa	↔ Klippe - Loc. precisa	--- Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	□ Tmap - Fm. Maporita
↕ Anticinal o antiforme - Loc. precisa	↔ Falla Normal - Loc. Precisa	— Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramaficas ?	□ Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
↕ Anticinal o antiforme - Loc. inferida	--- Falla Normal - Loc. aproximada	--- Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	□ Tu - Fm Urama
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual		Pzsj - Complejo San Julian	□ XZy - Complejo Yumare
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida	Oxihidróxidos		Pzy - Fm ojo de Agua	□ Yp - Augen. Peña Mora
~ Desembocadura	MO y Sulfuros			
	Intercambiables			

Software Empledo:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.3. Distribución espacial de la concentración de Cromo contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Cr] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

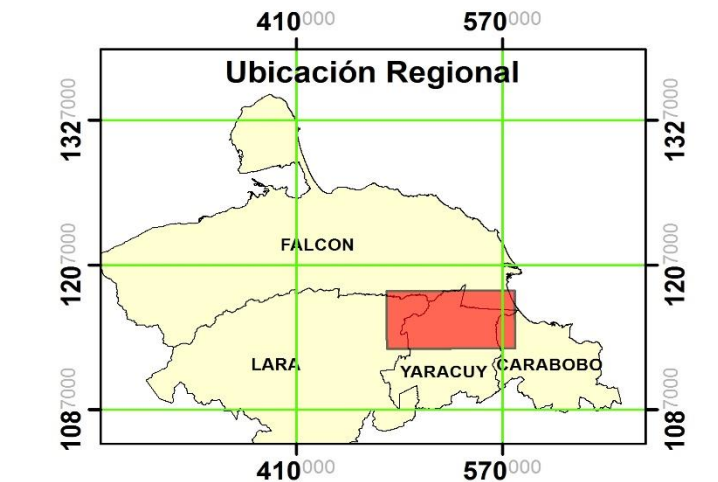
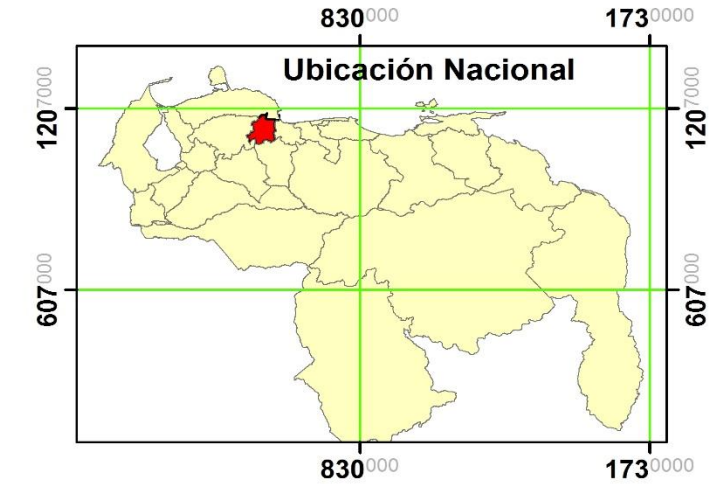
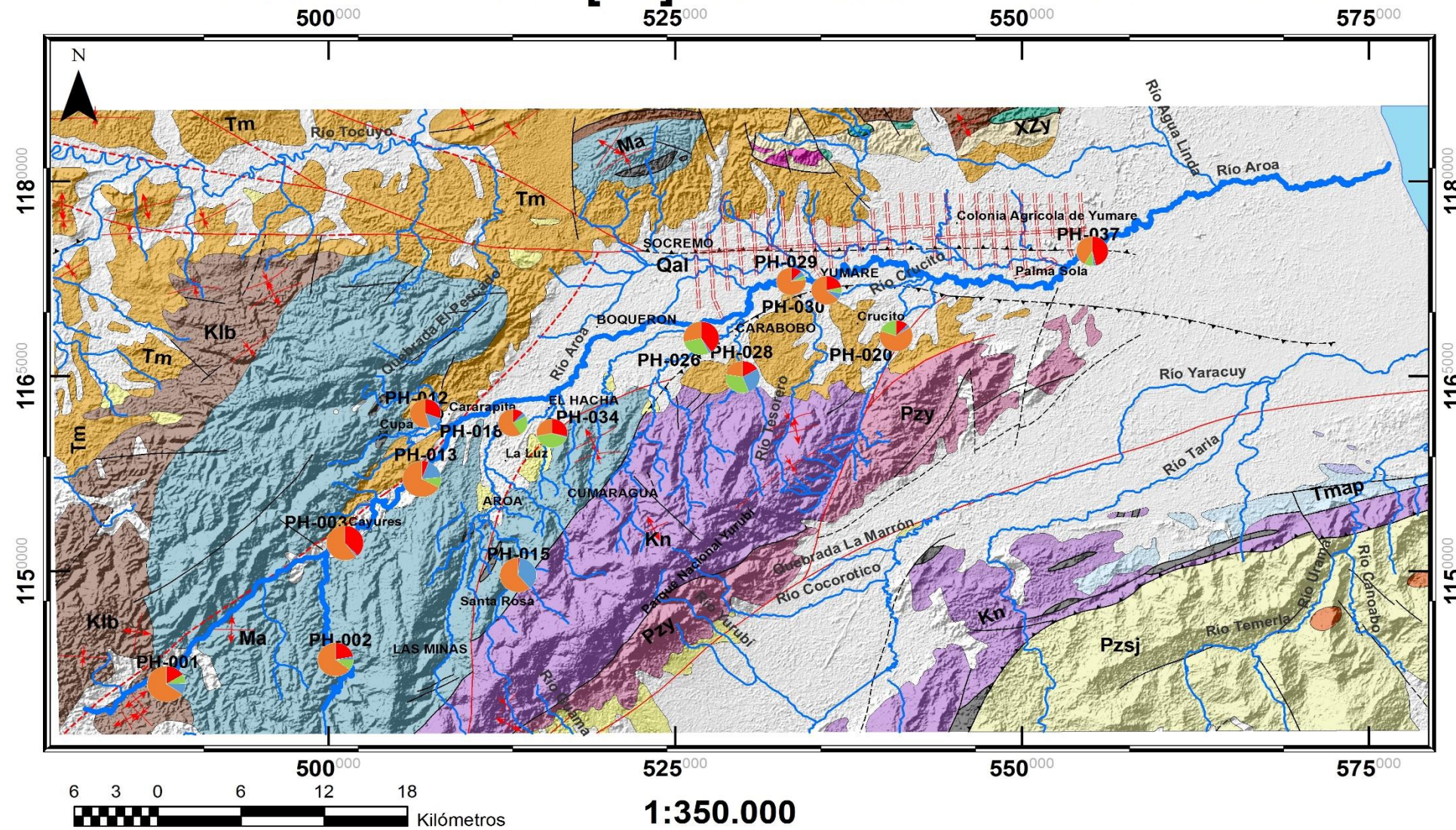
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

LEYENDA			
● Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	↔ Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico
--- Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	↔ Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare
~ Tributarios	— Contactos - Localización precisa	↔ Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua
~ Río Aroa	↔ Klippe - Loc. precisa	--- Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa
↕ Anticlinal o antiforme - Loc. precisa	↔ Falla Normal - Loc. Precisa	— Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramáficas ?
↕ Anticlinal o antiforme - Loc. inferida	--- Falla Normal - Loc. aproximada	--- Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual Oxihidróxidos		Pzsj - Complejo San Julian
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida		MO y Sulfuros Intercambiables	Pzy - Fm ojo de Agua
~ Desembocadura			Qal - Aluvion
			Qs - Sedimentos
			Tm - Rocas Sed. mioceno
			Tmap - Fm. Maporita
			Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
			Tu - Fm Urama
			XZy - Complejo Yumare
			Yp - Augen. Peña Mora

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.4. Distribución espacial de la concentración de Zinc contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Zn] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

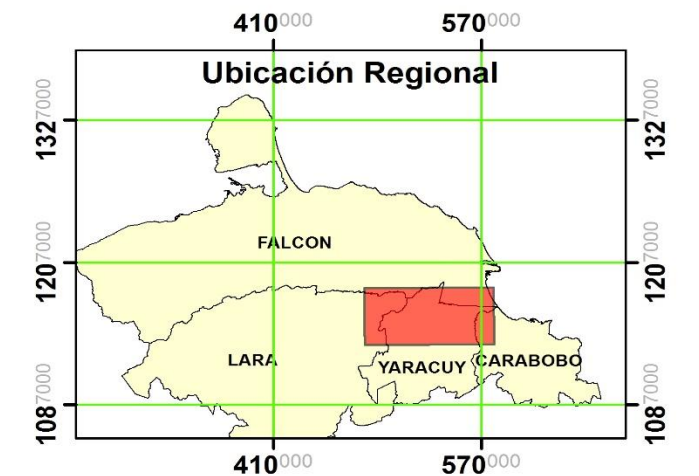
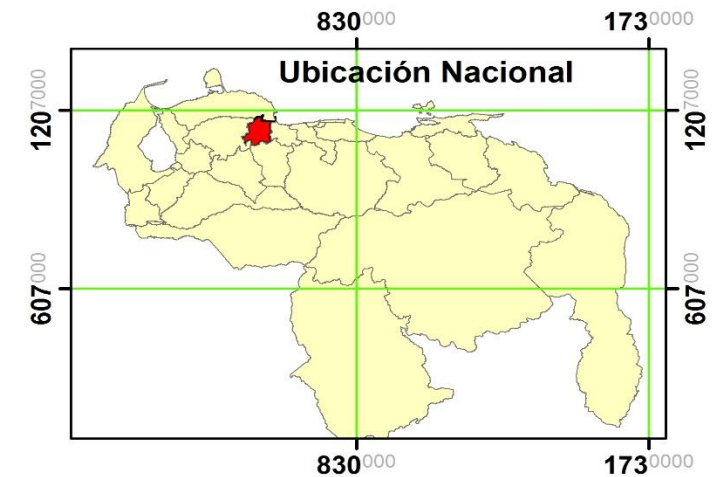
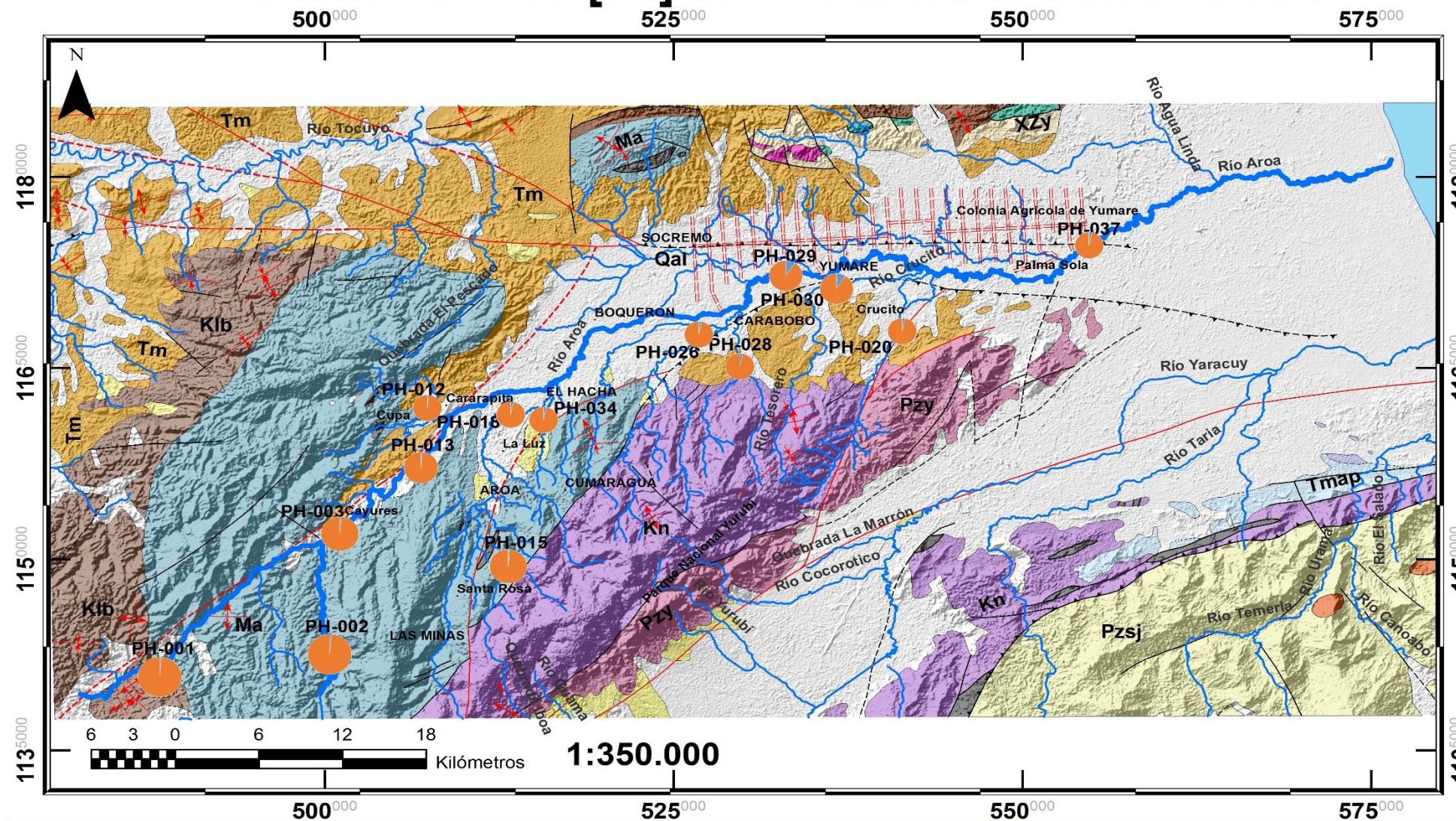
LEYENDA

- | | | | | |
|--|--|---|---------------------------------------|----------------------------|
| ● Puntos de Muestreo | Contactos Geológicos | ↔ Falla de Empuje - Loc. Precisa | KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico | □ Qal - Aluvion |
| ==== Divisiones Agrícolas | Representation: Geo_contac | ↔ Falla de Arrastre - Loc. aproximada | Klb - Fm. Bobare | □ Qs - Sedimentos |
| ~ Tributarios | — Contactos - Localización precisa | ↔ Falla Transversal - Loc. Precisa | Kn - Complejo Nirgua | □ Tm - Rocas Sed. mioceno |
| — Río Aroa | ↔ Klippe - Loc. precisa | --- Falla Transversal - Loc. aproximada | Ma - Equistos de Aroa | □ Tmap - Fm. Maporita |
| ↔ Anticlinal o antiforme - Loc. precisa | ↔ Falla Normal - Loc. Precisa | — Falla desconocida - Loc. Precisa | Mo - Rocas Ultramáficas ? | □ Tom - Rocas Sed. Oli-Mio |
| ↔ Anticlinal o antiforme - Loc. inferida | --- Falla Normal - Loc. aproximada | --- Falla desconocida - Loc. aproximada | Msq - Fm. San Quintín | □ Tu - Fm. Urama |
| ↔ Sinclinal o sinforme - Loc. precisa | Fracción Residual Oxihidróxidos | | Pzsj - Complejo San Julian | □ XZy - Complejo Yumare |
| ↔ Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida | ● Oxihidróxidos | MO y Sulfuros Intercambiables | Pzy - Fm ojo de Agua | □ Yp - Augen. Peña Mora |
| Desembocadura | ● MO y Sulfuros | ● Intercambiables | | |

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.5. Distribución espacial de la concentración de Hierro contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Fe] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

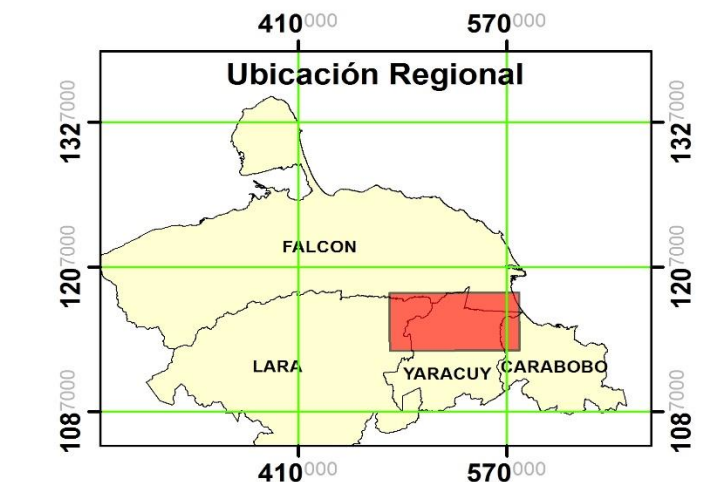
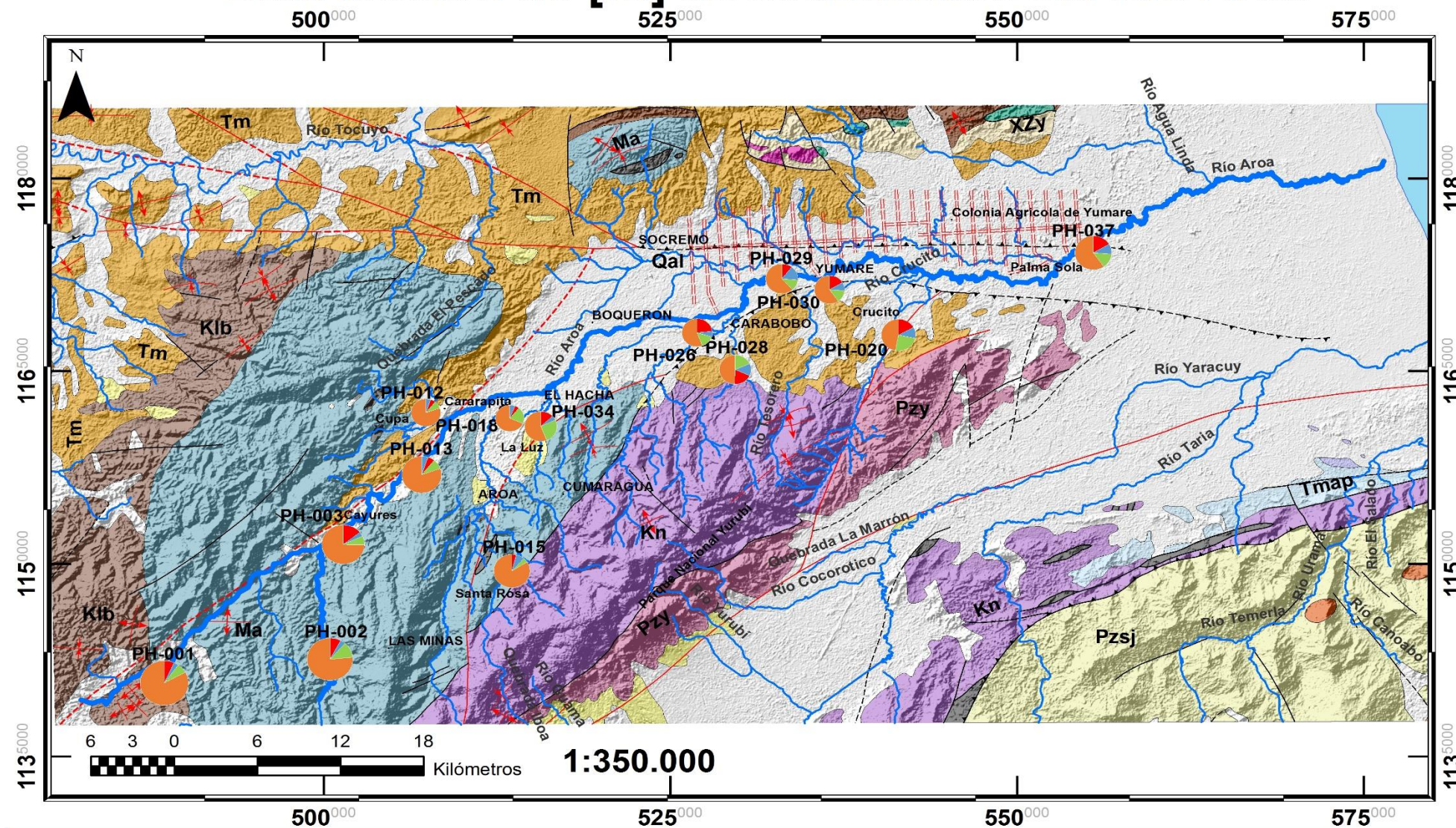
LEYENDA

Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	Qal - Aluvion
Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	Qs - Sedimentos
Tributarios	Contactos - Localización precisa	Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	Tm - Rocas Sed. mioceno
Río Aroa	Klippe - Loc. precisa	Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	Tmap - Fm. Maporita
Anticlinal o antiforme - Loc. precisa	Falla Normal - Loc. Precisa	Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramáficas ?	Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
Anticlinal o antiforme - Loc. inferida	Falla Normal - Loc. aproximada	Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	Tu - Fm Urama
Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual Oxihidróxidos	Falla desconocida - Loc. aproximada	Pzsj - Complejo San Julian	XZy - Complejo Yumare
Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida		MO y Sulfuros Intercambiables	Pzy - Fm ojo de Agua	Yp - Augen. Peña Mora
Desembocadura				

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.6. Distribución espacial de la concentración de Níquel contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Ni] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

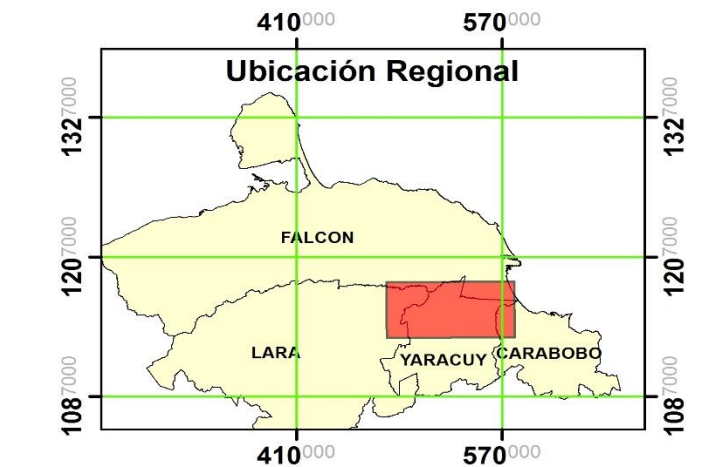
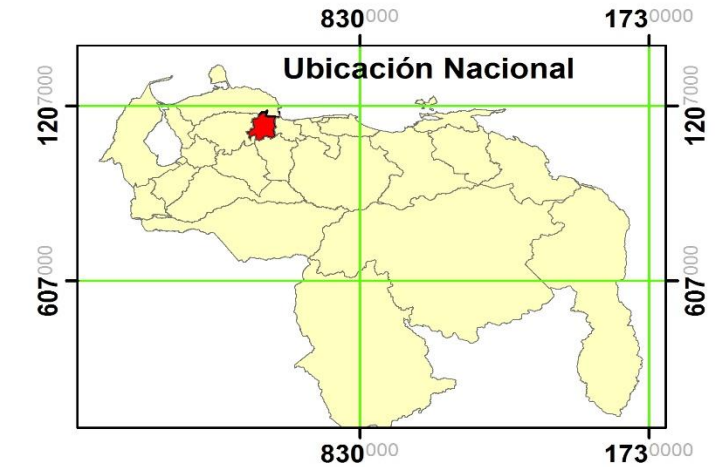
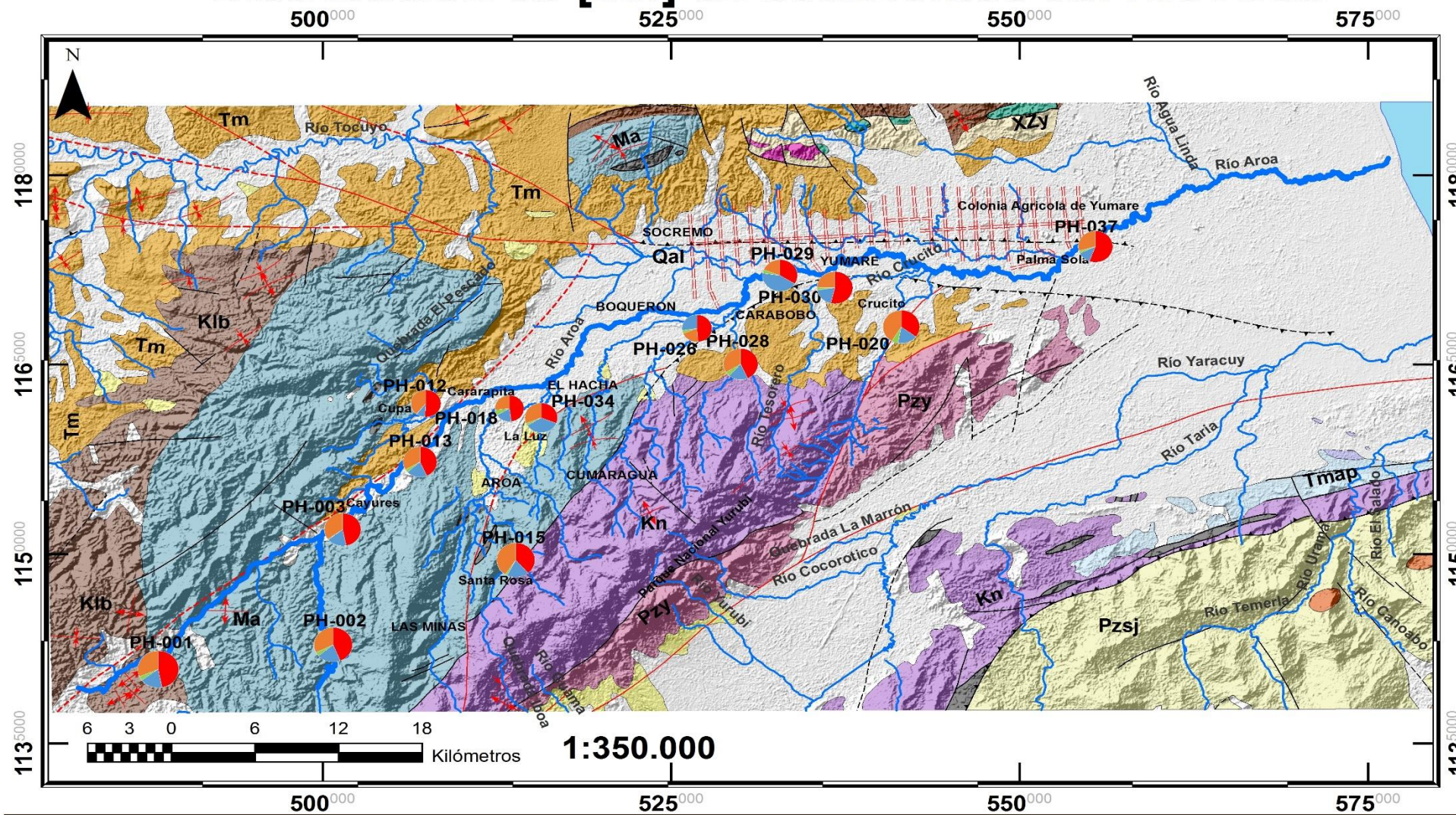
LEYENDA

● Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	↔ Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	□ Qal - Aluvión
--- Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	↔ Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	□ Qs - Sedimentos
~ Tributarios	— Contactos - Localización precisa	↔ Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	□ Tm - Rocas Sed. mioceno
— Río Aroa	↔ Klippe - Loc. precisa	--- Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	□ Tmap - Fm. Maporita
↕ Anticlinal o antiforne - Loc. precisa	↔ Falla Normal - Loc. Precisa	— Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramáficas ?	□ Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
↕ Anticlinal o antiforne - Loc. inferida	--- Falla Normal - Loc. aproximada	--- Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	□ Tu - Fm. Urama
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fración Residual Oxihidróxidos		Pzsj - Complejo San Julian	□ XZy - Complejo Yumare
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida		MO y Sulfuros Intercambiables	Pzy - Fm. ojo de Agua	□ Yp - Augen. Peña Mora
☪ Desembocadura	●			

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.7. Distribución espacial de la concentración de Manganeso contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Mn] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

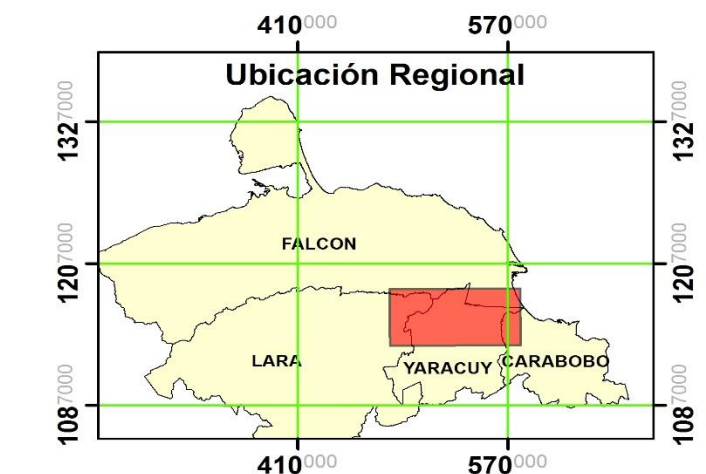
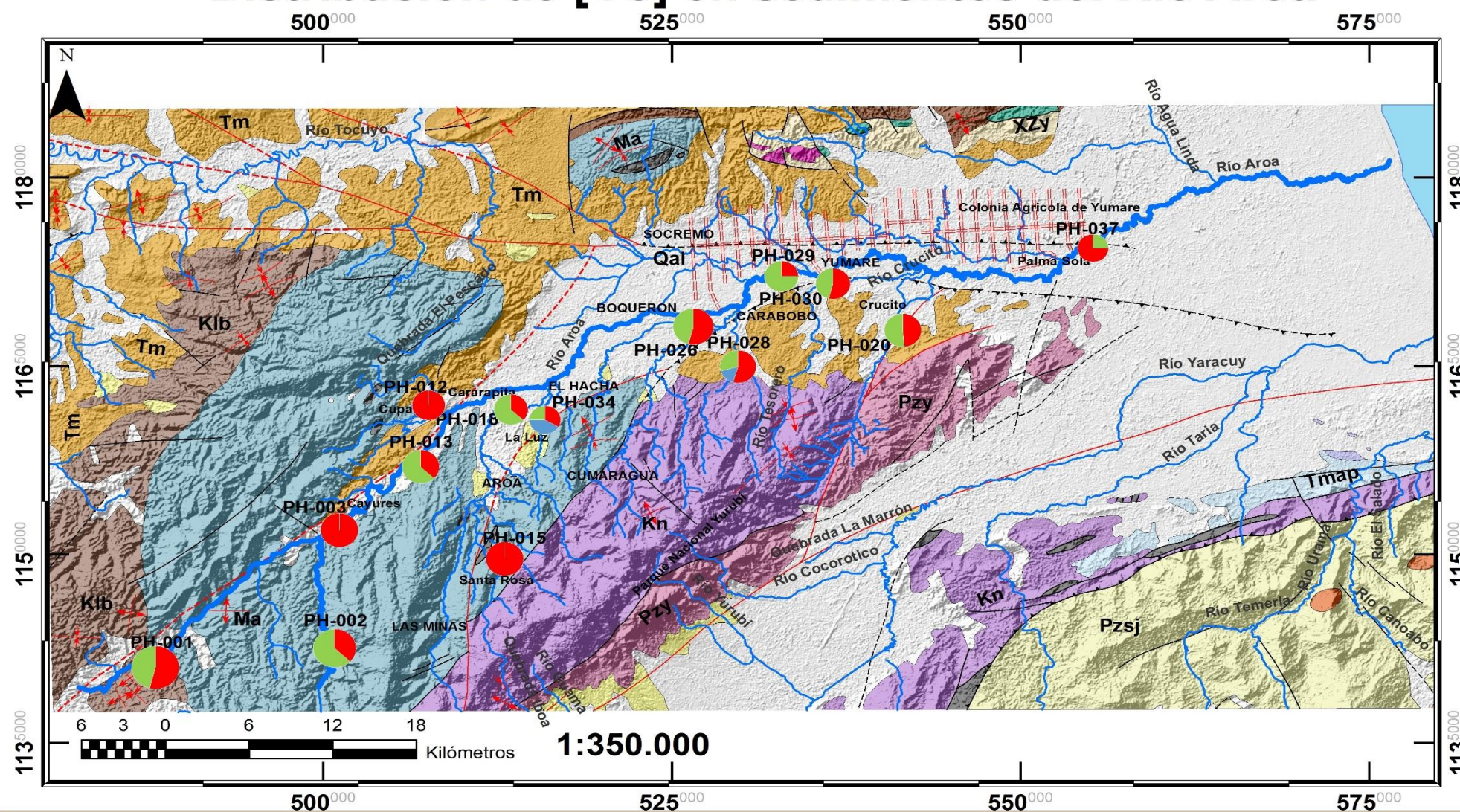
LEYENDA

● Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	↔ Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	□ Qal - Aluvion
--- Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	↔ Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	□ Qs - Sedimentos
~ Tributarios	— Contactos - Localización precisa	↔ Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	□ Tm - Rocas Sed. mioceno
— Río Aroa	↔ Klippe - Loc. precisa	--- Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	□ Tmap - Fm. Maporita
↕ Anticlinal o antiforme - Loc. precisa	↔ Falla Normal - Loc. Precisa	--- Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramaficas ?	□ Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
↕ Anticlinal o antiforme - Loc. inferida	--- Falla Normal - Loc. aproximada	--- Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	□ Tu - Fm Urama
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual Oxihidróxidos	MO y Sulfuros Intercambiables	□ Pzsj - Complejo San Julian	□ XZy - Complejo Yumare
↕ Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida	● (Orange)	● (Green)	□ Pzy - Fm ojo de Agua	□ Yp - Augen. Peña Mora
☪ Desembocadura	● (Blue)	● (Red)		

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.8. Distribución espacial de la concentración de Cobalto contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Co] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

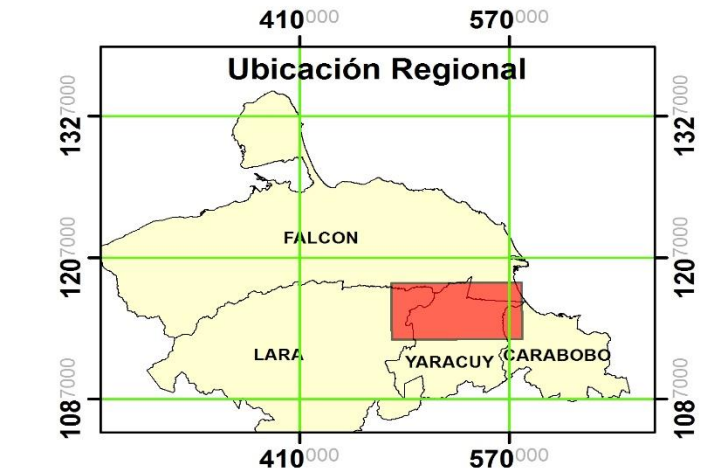
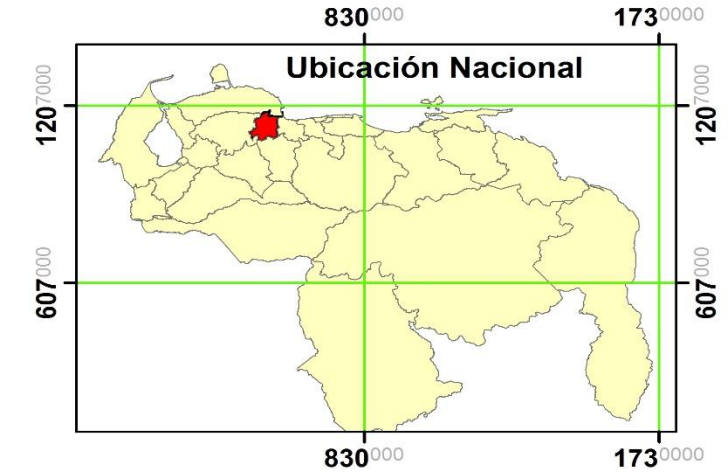
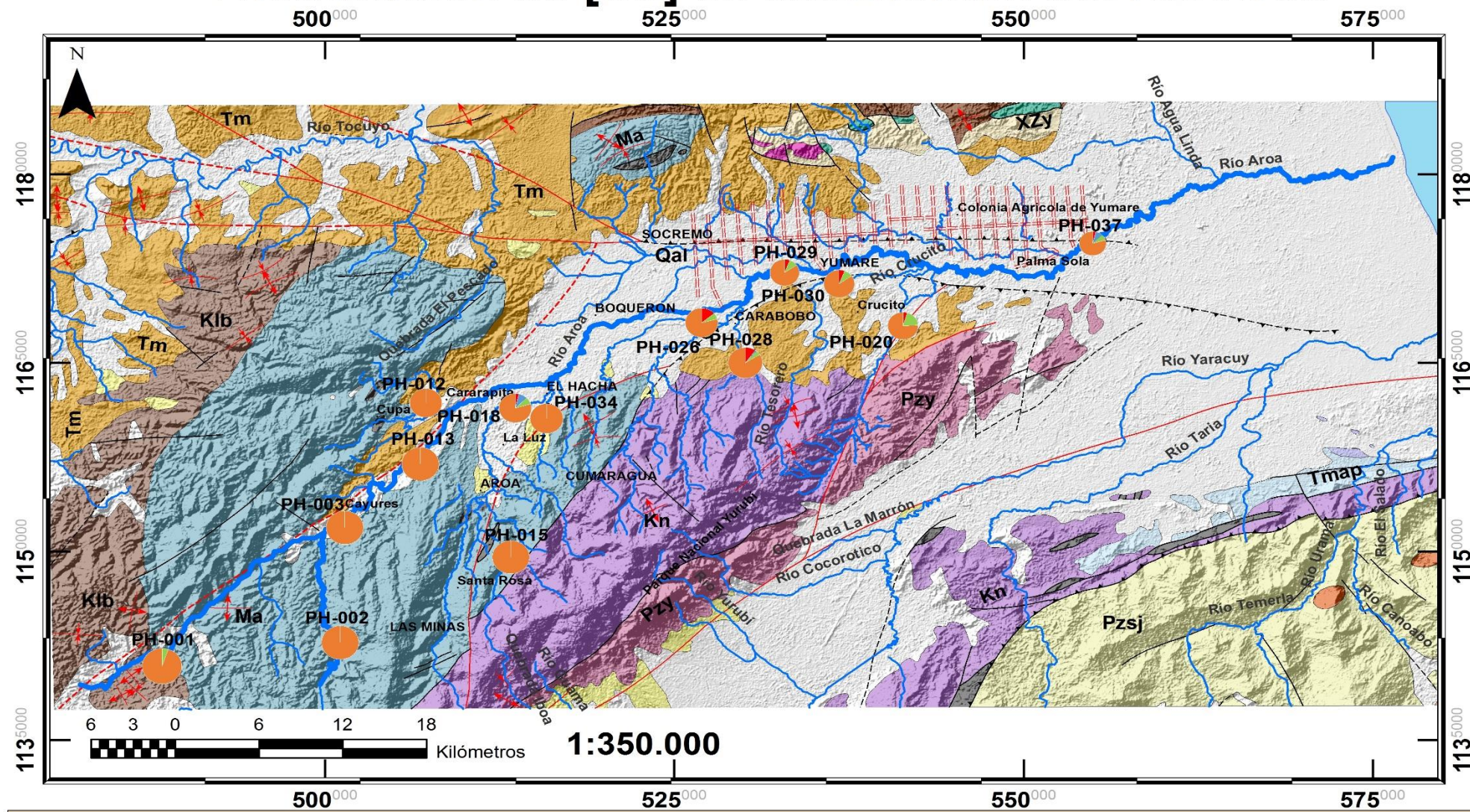
LEYENDA

Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	Qal - Aluvion
Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	Qs - Sedimentos
Tributarios	Contactos - Localización precisa	Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	Tm - Rocas Sed. mioceno
Río Aroa	Klippe - Loc. precisa	Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	Tmap - Fm. Maporita
Anticlinal o antiforme - Loc. precisa	Falla Normal - Loc. Precisa	Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramaficas ?	Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
Anticlinal o antiforme - Loc. inferida	Falla Normal - Loc. aproximada	Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	Tu - Fm Urama
Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual Oxihidróxidos	MO y Sulfuros Intercambiables	Pzsj - Complejo San Julian	XZy - Complejo Yumare
Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida			Pzy - Fm ojo de Agua	Yp - Augen. Peña Mora
Desembocadura				

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.9. Distribución espacial de la concentración de Cobre contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [Cu] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

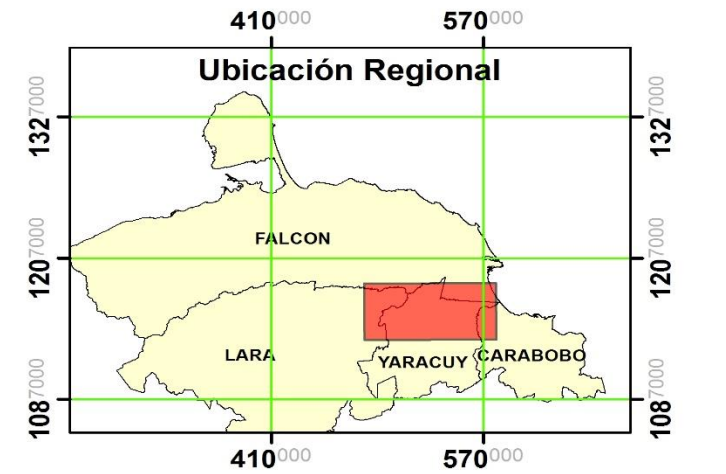
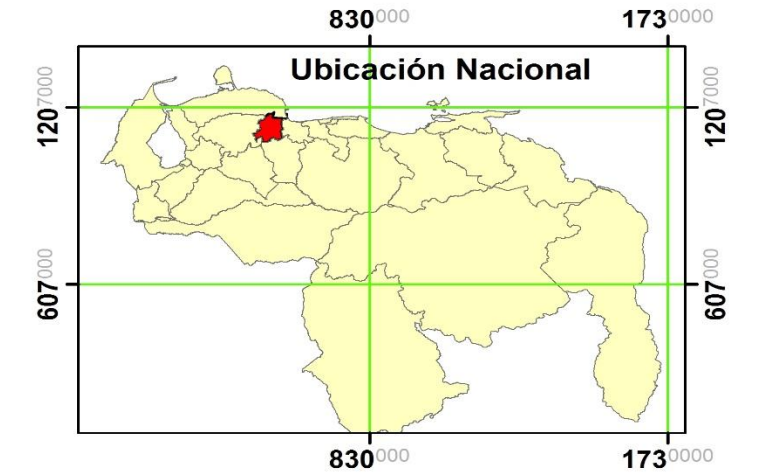
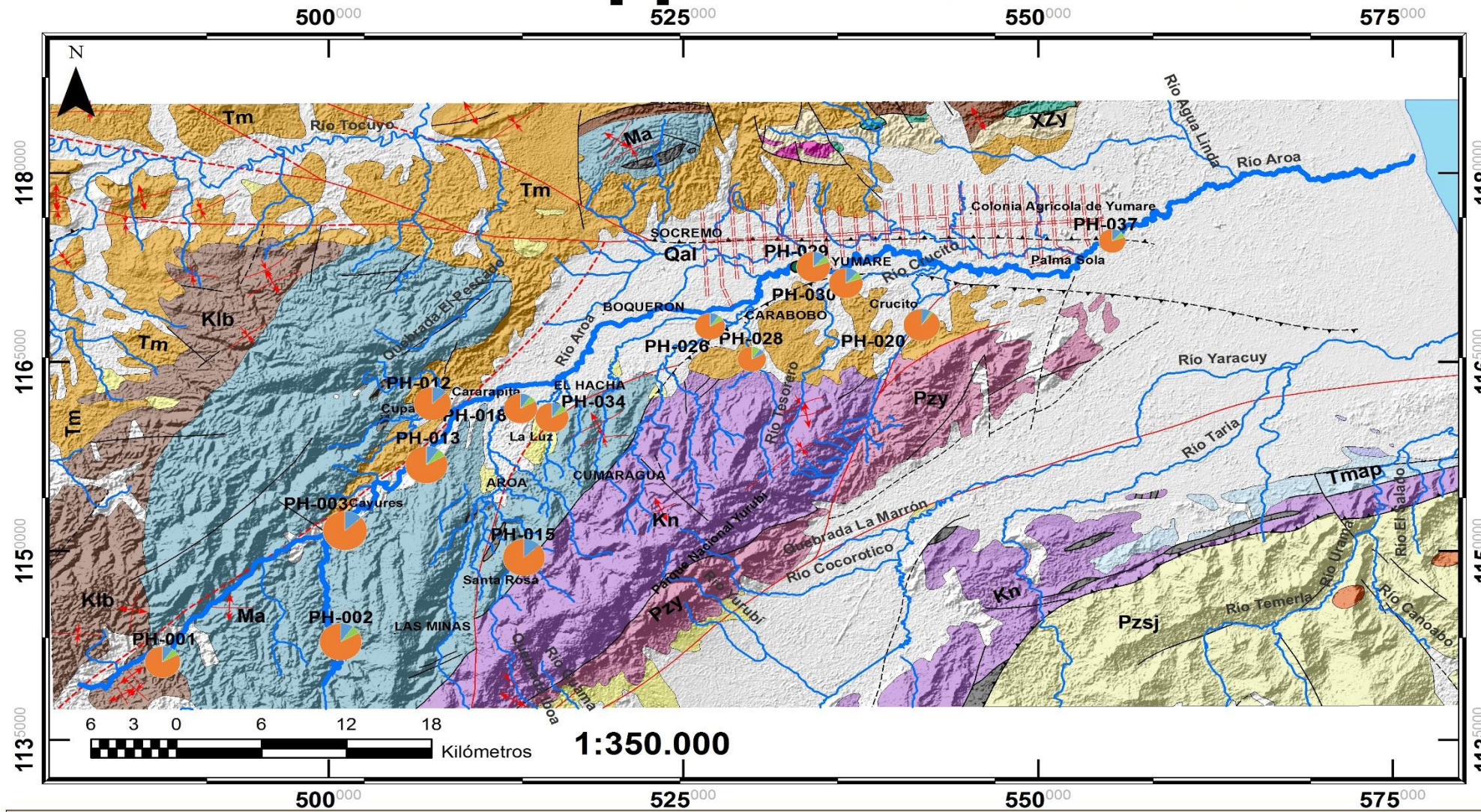
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias



Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N

Apéndice G.10. Distribución espacial de la concentración de Vanadio contenida en las distintas fracciones asociadas a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

Distribución de [V] en sedimentos del Río Aroa



Elaborado por: Br. Ronald Cuenca
Fecha: 17/06/2017

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias

LEYENDA

Puntos de Muestreo	Contactos Geológicos	Falla de Empuje - Loc. Precisa	KTu - Rocas Sedimentarias - cretácico	Qal - Aluvion
Divisiones Agrícolas	Representation: Geo_contac	Falla de Arrastre - Loc. aproximada	Klb - Fm. Bobare	Qs - Sedimentos
Tributarios	Contactos - Localización precisa	Falla Transversal - Loc. Precisa	Kn - Complejo Nirgua	Tm - Rocas Sed. mioceno
Río Aroa	Klippe - Loc. precisa	Falla Transversal - Loc. aproximada	Ma - Equistos de Aroa	Tmap - Fm. Maporita
Anticlinal o antiforne - Loc. precisa	Falla Normal - Loc. Precisa	Falla desconocida - Loc. Precisa	Mo - Rocas Ultramaficas ?	Tom - Rocas Sed. Oli-Mio
Anticlinal o antiforne - Loc. inferida	Falla Normal - Loc. aproximada	Falla desconocida - Loc. aproximada	Msq - Fm. San Quintín	Tu - Fm Urama
Sinclinal o sinforme - Loc. precisa	Fracción Residual Oxihidróxidos	MO y Sulfuros Intercambiables	Pzsj - Complejo San Julian	XZy - Complejo Yumare
Sinclinal o sinforme - Loc. Inferida			Pzy - Fm ojo de Agua	Yp - Augen. Peña Mora
Desembocadura				

Software Empleado:
ArcGIS & QGIS
Datum: WGS1984 19N