

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



Estudio geoquímico de metales pesados asociados a la pluma de sólidos suspendidos provenientes de la desembocadura de la cuenca del río Tuy, Venezuela.

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

Caracas, Mayo de 2015

ACTA

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los miembros del Jurado Examinador.

Prof. Carlos Barrios

Tutor

Prof. Williams Meléndez

Tutor

Prof. José V. Gutierrez

Jurado

Prof. Santiago Marrero

Jurado

DEDICATORIA

*A mi madre Carmen Rodríguez, quien con su amor y comprensión
me ha dado fuerza para seguir adelante en mis metas.*

*A mi padre Jorge Rodríguez, la persona que más respeto y
admiro, por ser un ejemplo para mí.*

*A mi Novia Evelyn Canelón, tu amor y tu apoyo me impulsan a
lograr todas mis metas.*

A mi hermano Juan Rodríguez.

*A la memoria de mi abuela Jacinta Guerra, su recuerdo siempre
estará conmigo.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela y al Instituto de Ciencias de La Tierra, por contribuir con mi formación académica.

A mis tutores, el Prof. Carlos Barrios y el Prof. Williams Meléndez, por su apoyo y esfuerzo para que las cosas resultaran bien, por su ánimo cuando las circunstancias se ponían difíciles, por estar siempre presente ante cualquier duda durante mi formación académica, por sus consejos oportunos, por ser excelentes profesionales dedicados y comprometidos con su trabajo.

A mis familiares, por su apoyo, porque siempre estuvieron ahí cuando lo necesité, por ser parte del estímulo que me impulsó a lograr esta meta.

A mis compañeros de estudio, por compartir tantas vivencias juntos durante nuestra formación académica.

A todo el personal del laboratorio de suelos, ambiental, por todo el apoyo sincero y ayuda brindada durante la elaboración de mi proyecto.

RESUMEN

En la presente investigación se estudió la distribución y comportamiento de los metales pesados (Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr), en el material suspendido, así como su relación con los procesos fisicoquímicos en las aguas de la cuenca baja y pluma del río Tuy, Edo. Miranda, Venezuela, durante la temporada seca y lluviosa. Para alcanzar tales fines, se captaron ocho muestras de sólidos suspendidos en los meses de Mayo 2014 y Enero 2015, en cuatro puntos de muestreo, se determinaron los parámetros fisicoquímicos; pH y salinidad, posteriormente fue determinada la concentración de los sólidos suspendidos para cada punto de muestreo. Luego se llevó a cabo el procedimiento de extracción secuencial BCR- modificado, y el análisis de los elementos (Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr) asociados a las fracciones; intercambiables y carbonatos (extracto N°1), oxihidroxidos de Fe y Mn (extracto N° 2). Los resultados indican, que durante el período de lluvia la variación del pH fue mucho más marcada, para el Puente de Agua Clara (6,93) y el final de la pluma (8,11). Por otra parte, se encontró que los mayores valores de conductividad se presentaron durante el período de lluvia, con una tendencia general a disminuir desde el extremo marino de la pluma (48,20 ms/cm) hacia el Puente de Agua Clara (0,92 ms/cm), De la misma manera, se encontró que el mayor contenido de sólidos suspendidos se presentó durante la temporada de lluvia, con una tendencia a disminuir su concentración desde el Puente de Agua Clara (263,19 mg/L) hacia el extremo marino de la pluma (58,96 mg/L). Por otro lado los elementos Zn, Mn y Ni experimentaron procesos de desorción, mientras que el Fe precipita en la interfase agua de río-agua de mar (desembocadura), siendo mayores durante la temporada de sequía, para el Fe las mayores concentraciones se presentaron asociadas a el extracto N° 2, tanto para el período seco como para período el lluvioso. Mientras, que las mayores concentraciones de Zn, Ni y Mn se encontraron asociados a el extracto N° 1, en ambas épocas, lo que sugiere que estos metales pueden estar siendo incorporado al sistema a partir actividades antropogénicas desarrolladas en las zonas aledañas del río Tuy, siendo dichos metales biodisponibles al ecosistema.

ÍNDICE GENERAL

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GENERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. SISTEMAS FLUVIALES	5
3.1.1. Zonas Geomorfológicas de los Sistemas Fluviales	5
3.1.2. Desembocadura	7
3.1.3. Corrientes de Densidad	8
3.1.4. Carga Sedimentaria Transportada por los Ríos	9
3.2. FACTORES QUE CONTROLAN LA ABUNDANCIA, DISTRIBUCIÓN Y COMPOSICIÓN DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS	10
3.2.1. Clima	11
3.2.2. Topografía	11
3.2.3. Litología	12
3.2.4. Vegetación	12
3.2.5. Actividades Antropogenicas	13
3.3. METALES PESADOS	14
3.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DISTRIBUCIÓN Y MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS	18
3.4.1. pH	18
3.4.2. Eh	19
3.4.3. Materia Orgánica	19
3.4.4. Temperatura	20
3.4.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Salinidad	20
3.4.6. Potencial Iónico	21
3.5. PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS QUE INFLUYEN EN LA MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS	21
3.5.1. Adsorción	22
3.5.2. Desorción	22
3.5.3. Floculación	23

	<u>Pág.</u>
3.5.4. Intercambio Iónico_____	23
3.5.5. Precipitación_____	24
3.5.6. Acomplejamiento_____	24
3.5.7. Quelatación_____	24
3.6. EXTRACCIÓN SECUENCIAL_____	25
3.7. PARAMETROS AMBIENTALES_____	29
3.7.1. Factor de Enriquecimiento (FE)_____	29
3.7.2. Índice de Geoacumulación (I_{geo})_____	30
3.7.3. Código de Evaluación de Riesgos_____	31
4. ZONA DE ESTUDIO_____	32
4.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CUENCA DEL RÍO TUY_____	33
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL_____	35
5.1. ETAPA DE PRE-CAMPO_____	36
5.2. ETAPA DE CAMPO_____	38
5.3. ETAPA DE LABORATORIO_____	40
5.3.1. Tratamiento Físico de las Muestras_____	40
5.3.2. Análisis Químico de las Muestras_____	41
6. TRATAMIENTO DE LOS DATOS_____	46
7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS_____	47
7.1. PARÁMETROS FISOCQUÍMICOS_____	47
7.2. CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS_____	52
7.3. REPRODUCIBILIDAD DEL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL_____	55
7.4. EXACTITUD DEL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL_____	57
7.5. DISTRIBUCIÓN DE LOS METALES PESADOS ESTUDIADOS (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) EN LAS DISTINTAS FRACCIONES QUE COMPONEN LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS, OBTENIDO A PARTIR DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR- MODIFICADO_____	59
7.5.1. Cadmio, Cobalto y Cromo_____	61

	<u>Pág.</u>
7.5.2. Cobre_____	61
7.5.3. Hierro_____	64
7.5.4. Manganeseo_____	68
7.5.5. Níquel_____	73
7.5.6. Plomo_____	75
7.5.7. Zinc_____	78
8. CONCLUSIONES_____	83
9. RECOMENDACIONES_____	85
10. BIBLIOGRAFÍA_____	86
11. APÉNDICE_____	94

ÍNDICE DE TABLAS

	<u>Pág.</u>
Tabla N°1. Concentración natural de diversos elementos (en ppm) en las rocas ígneas, suelos, agua dulce, plantas terrestres y animales terrestres._____	15
Tabla N°2. Principales fuentes antropogénicas de metales pesados_____	17
Tabla N°3. Clases de factores de enriquecimiento de un metal pesado_____	30
Tabla N°4. Clasificación de dos parámetros: clase de índice de geoacumulación grado de contaminación_____	31
Tabla N°5. Código de evaluación de riegos_____	31
Tabla N°6. Coordenadas de los puntos de muestreo_____	37
Tabla N°7. Medidas de pH en los diferentes puntos de muestreo_____	49
Tabla N°8. Medidas de conductividad eléctrica en los diferentes puntos de muestreo_____	49
Tabla N°9. Concentración de sólidos suspendidos en los diferentes puntos de muestreo_____	53
Tabla N°10. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto N° 1_____	55
Tabla N°11. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto N° 2_____	56
Tabla N°12. Reproducibilidad de la muestra del Puente de Agua Clara, correspondiente a la época de lluvia en el extracto N° 1_____	56

	<u>Pág.</u>
Tabla N°13. Reproducibilidad de la muestra del Puente de Agua Clara, correspondiente a la época de lluvia en el extracto N° 2_____	57
Tabla N°14. Valores de concentración certificados y valores de concentración promedio obtenidos para los extractos N° 1 y N° 2_____	58
Tabla N°15. Concentración de Cd, Co y Cr (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	61
Tabla N°16. Concentración de Cu (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	62
Tabla N°17. Concentración de Fe (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	64
Tabla N°18. Concentración de Mn (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	69
Tabla N°19. Concentración de Ni (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	73
Tabla N°20. Concentración de Pb (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	76
Tabla N°21. Concentración de Zn (mg/kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo_____	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura N°1. Zonas geomorfológicas en sistemas fluviales_____	6
Figura N°2. Esquema que ilustra cuando un río encuentra un cuerpo permanente de agua y se genera un estuario_____	7
Figura N°3. Corriente de alta densidad, Corriente de baja densidad_____	9
Figura N°4. Ubicación de la pluma proveniente de la desembocadura de la cuenca del río Tuy_____	32
Figura N°5. Ubicación de los puntos de muestreo_____	37
Figura N°6. Toma de muestras provenientes de los puntos de muestreo ubicados en la pluma del río Tuy_____	38
Figura N°7. Toma de muestra proveniente de la cuenca baja de río Tuy (Puente de Agua Clara)_____	39
Figura N°8. Tratamiento físico de las muestras de sólidos suspendidos_____	40
Figura N°9. Diagrama del análisis químico de las muestras_____	44
Figura N°10. Variación del pH en los diferentes puntos de muestreo, correspondientes a las épocas de sequía y lluvia_____	50
Figura N°11. Distribución de los valores de conductividad eléctrica, en los diferentes puntos de muestreo durante las épocas de sequía y lluvia_____	51

	<u>Pág.</u>
Figura N°12. Distribución de la concentración de sólidos suspendidos en los diferentes puntos de muestreo, durante las épocas de sequía y lluvia_____	53
Figura N°13. Distribución de los puntos de muestreo_____	59
Figura N°14. Distribución de la concentración de Cu por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	62
Figura N°15. Distribución porcentual de Cu por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	63
Figura N°16. Distribución de la concentración de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	65
Figura N°17. Distribución de la concentración de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia_____	66
Figura N°18. Distribución porcentual de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	67
Figura N°19. Distribución porcentual de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia_____	68
Figura N°20. Distribución de la concentración de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	69
Figura N°21. Distribución de la concentración de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia_____	70
Figura N°22. Distribución porcentual de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	72

	<u>Pág.</u>
Figura N°23. Distribución porcentual de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia_____	72
Figura N°24. Distribución de la concentración de Ni por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	74
Figura N°25. Distribución porcentual de Ni por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	75
Figura N°26. Distribución de la concentración de Pb por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	76
Figura N°27. Distribución porcentual de Pb por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	77
Figura N°28. Distribución de la concentración de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	79
Figura N°29. Distribución de la concentración de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia_____	80
Figura N°30. Distribución porcentual de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía_____	81
Figura N°31. Distribución porcentual de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia_____	81
Figura N°32. Correlación entre la concentración de Zn y la concentración de Ni_____	82

1. INTRODUCCIÓN

Las grandes civilizaciones de la antigüedad y las principales ciudades de la modernidad se han establecido junto a los márgenes de los ríos y las áreas costeras, tanto por la necesidad de comunicación, como por su necesidad de aprovechar los recursos naturales, en cuanto al sustento de agua potable y fuente de alimento. A consecuencia de este asentamiento, se han generado una serie de actividades humanas, que sin un manejo adecuado han producido problemas serios de contaminación de estos ambientes.

Las distintas actividades humanas producen altas cantidades de desechos, las cuales descargan sistemáticamente componentes disueltos y materiales suspendidos a los ríos, de esta manera, son introducidos a los sistemas fluviales especies químicas, como nutrientes y contaminantes, causando impactos sustanciales en sus condiciones naturales (Carpenter et al., 1998). Parte fundamental de las fuentes antropogénicas que influyen en dicha alteración son los metales pesados que provienen de desechos domésticos, agrícolas e industriales (Acosta et al., 2002), estos además se caracterizan por ser altamente persistentes y su peligrosidad radica en que pueden ser tóxicos en bajas concentraciones (Gaad y Griffiths, 1987).

Los ríos constituyen una de las principales vías de transporte de especies químicas hacia las zonas costeras, debido a la gran afinidad que tienen estos elementos para ser transportados en el material suspendido (Guillen, 1982; Mogollón, 1985), numerosos investigadores coinciden que más del 90 % de la carga de los metales pesados de una corriente fluvial se halla en las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos (Calmano et al., 1993). A consecuencia de esto, el material suspendido es uno de los principales reservorios de metales, que actúan como recursos secundarios de contaminación en el medio ambiente marino (Rubio et al., 1996). En tal sentido, la determinación de metales asociados al material suspendido es un buen indicador del origen de los contaminantes y del impacto que éstos pueden producir en la biota marina.

Las continuas descargas de ríos contaminados a mares, lagos y océanos altera el equilibrio ecológico de estos ambientes, lo cual trae como consecuencia que muchas especies acuáticas tiendan a acumular altas concentraciones de contaminantes, incidiendo directamente sobre la salud humana. Por lo tanto, es importante evaluar el impacto ambiental de los materiales que llegan a las zonas costeras como consecuencia de la influencia de efluentes contaminantes; además de llegar a conocer los procesos que tienen lugar en zonas como la desembocadura de un río donde existen una serie de procesos fisicoquímicos, como resultado de la mezcla de agua de río con agua de mar, los cuales afectan la distribución de metales traza sobre la fase sólida y la fase disuelta (Martínez, 1988).

En la actualidad, se reconoce ampliamente que la distribución, movilidad y la biodisponibilidad de los metales pesados en el medio ambiente no sólo depende de su concentración total, sino también de la forma como estos se encuentran asociados a las diferentes fases sólidas. Para realizar el estudio de la asociación de metales se emplean extracciones químicas secuenciales, las cuales proporcionan información detallada sobre el origen, el modo de ocurrencia, la disponibilidad biológica y físico-química, así mismo la movilización y transporte de metales traza (Filgueiras et al., 2002).

En la costa norte de Venezuela, grandes ríos como el Tocuyo, Aroa, Yaracuy, Unare, Neverí, Manzanares y Tuy desembocan hacia el mar Caribe, llevando consigo grandes cantidades de material suspendido que son depositados en estos medios marinos.

Estudios realizados sobre el material suspendido y sedimentos de fondo por (Lugo, 1982; Guillen, 1982; Mogollón, 1985; Navarro, 2011) revelaron para el caso de la cuenca del río Tuy un alto grado de contaminación, debido a las descargas provenientes de efluentes tipo doméstico, industrial y agropecuario que inciden directamente sobre esta cuenca, las cuales se deben al desarrollo urbano e industrial que se manifiesta en la región nor-central del país.

En la zona de la desembocadura de la cuenca del río Tuy ubicada en Boca de Páparo, se llevan a cabo actividades de recreación y pesca, las cuales pueden verse afectado por la descarga del río Tuy y generar fuertes impactos de contaminación en el litoral barloventeño y romper con el equilibrio ecológico de esta importante región costera. Es por ello que, estudiar la concentración de metales pesados asociados a las distintas fases químicas que componen el material suspendido que llegan a la desembocadura, permitirá evaluar la distribución, movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en esta zona.

Por lo anteriormente expuesto, el proyecto plantea realizar un estudio de la concentración de los metales pesados asociados a los sólidos suspendidos provenientes de la desembocadura de la cuenca del río Tuy. De esta manera se conocerá la situación actual de esta zona. Referencia que puede contribuir a establecer un control y mejoramiento ambiental de estas zonas próximo-costeras, para alcanzar tal fin se proponen los siguientes objetivos:

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL:

- Realizar un estudio geoquímico de los metales pesados asociados a la pluma de sólidos suspendidos provenientes de la desembocadura de la cuenca del río Tuy.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Cuantificar los sólidos suspendidos en la cuenca baja y pluma de la desembocadura del río Tuy.
- Determinar la concentración de los metales pesados; Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr, en las fases (intercambiables, carbonatos, óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn) presentes en los sólidos suspendidos.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación son presentados los aspectos teóricos relacionados a las características sedimentológicas presentes en la parte baja de las cuencas fluviales y su desembocadura al medio marino. Seguido de una revisión sobre la distribución y procesos fisicoquímicos que controlan la movilidad de los metales pesados presentes en estos ambientes próximo-costeros, donde existe la mezcla de agua proveniente del continente y agua marina. Por último, se hará una descripción de las diferentes características de la zona de estudio, la cual corresponde a la cuenca baja y desembocadura del río Tuy, Venezuela. Lo antes mencionado servirá de soporte durante la discusión de los resultados a obtener en el presente estudio.

3.1. SISTEMAS FLUVIALES

Un sistema fluvial es, por definición, un sistema de canales conectados a un drenaje (cuenca). El sistema contiene un gran número de características, pero las dos más importantes son sus canales y llanuras de inundación (Perry y Taylor, 2007). Los sistemas fluviales son de relevancia en la mayoría de los ambientes sedimentarios, ya que actúan como el principal mecanismo de transporte de sedimentos lejos de las zonas de montaña hasta los lagos y mares, donde gran parte de los sedimentos clásticos son depositados (Nichols, 2009).

3.1.1. ZONAS GEOMORFOLOGIAS DE LOS SISTEMAS FLUVIALES

Existen tres zonas geomorfológicas pueden ser reconocidas dentro de los sistemas fluviales (Fig. 1). La zona de erosión de los ríos, donde el material se erosiona activamente, luego se desprende de la roca, del suelo y desde los lados del valle a través de un movimiento pendiente abajo. La zona de transferencia, donde la pendiente es menor, y por lo tanto los ríos no erosionan activamente el material sedimentario, pero tampoco se trata de un lugar de depósito.

Finalmente la parte inferior del sistema fluvial o zona depositacional (cuenca baja), donde el sedimento se deposita en los cauces de los ríos y en las llanuras de inundación o en la superficie de un abanico aluvial. Estas tres zonas geomorfológicas no están presentes en todos los sistemas fluviales y los procesos que actúan en cada una de estas zonas no son excluyentes entre sí, solo predomina un proceso dependiendo de la zona, por ejemplo, en la zona de erosión existen zonas de transferencia y depositación de sedimentos, pero sin embargo el proceso que predomina es la erosión. Por otra parte, algunos sistemas fluviales pueden ser totalmente erosionales hasta el mar o un lago, y otros pueden no mostrar una zona de transferencia. La parte de erosión de un sistema fluvial contribuye en una proporción sustancial a la fuente de sedimentos clásticos de otros ambientes sedimentarios (Nichols, 2009).

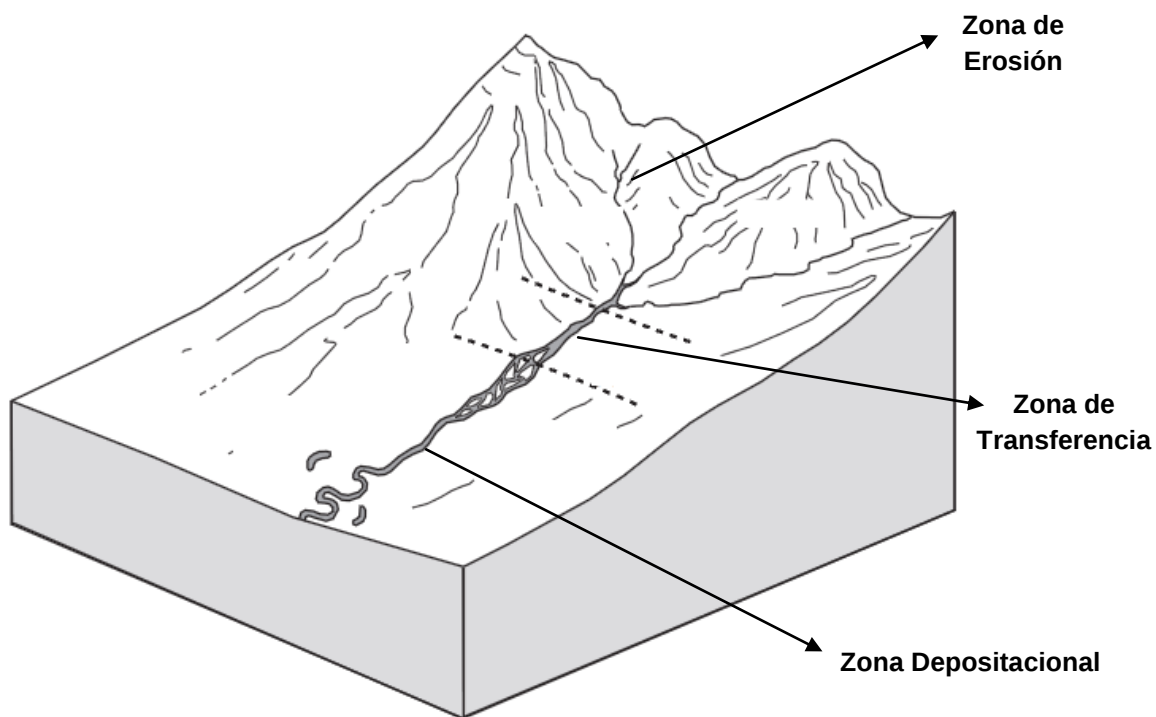


Figura 1: Zonas geomorfológicas en sistemas fluviales (tomado de Nichols, 2009).

3.1.2. DESEMBOCADURA

La desembocadura de un río es el punto donde se alcanza un cuerpo permanente de agua, que puede ser un lago o el mar (Fig. 2). Estos son lugares donde se puede formar un delta o se puede formar un estuario o puede ocurrir que no se origine ni un delta ni un estuario. Esta variación depende de la morfología de la desembocadura, el suministro de sedimentos en el río y de los procesos que actúan en el lago o el mar (Nichols, 2009).

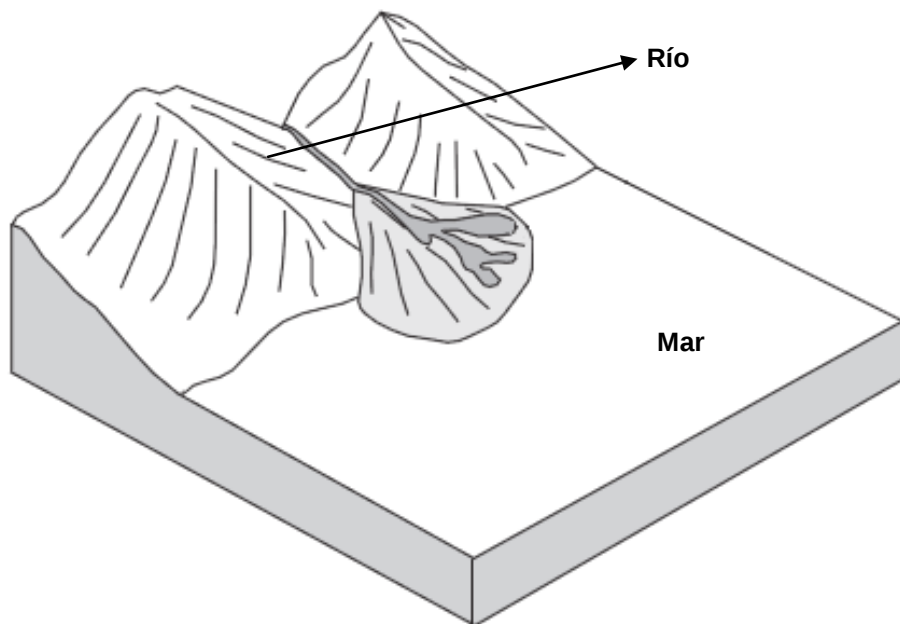


Figura 2: Esquema que ilustra cuando un río encuentra un cuerpo permanente de agua y se genera un estuario (tomado y modificado de Nichols, 2009).

Un delta se origina cuando la tasa de acumulación de sedimentos en la desembocadura del sistema fluvial ha sobrepasado la velocidad a la cual el sedimento es transportado y dispersado por las olas y las corrientes.

En contraste, un estuario es una zona de la desembocadura, donde hay una mezcla de agua dulce y el agua de mar con la acumulación de sedimentos dentro de los límites del río, pero sin ninguna acumulación sedimentaria apreciable en el mar (Nichols, 2009).

3.1.3. CORRIENTES DE DENSIDAD

Cerca de la costa en ambientes marinos o lacustres, el transporte de sedimentos también ocurre a través de las olas generadas por los efectos de la fricción del viento, donde estas inician el movimiento de las partículas del agua dentro de la parte superior de la columna de agua. También pueden ocurrir corrientes de densidad. Estas están asociadas tanto con el transporte de tracción como al transporte en suspensión, y se producen debido a las diferencias de densidad entre dos cuerpos de fluidos (Perry y Taylor, 2007).

Dentro de los medios acuáticos, las diferencias de densidad comúnmente son el resultado de las variaciones de temperatura, la salinidad o la carga de sedimentos en suspensión. Cuando dos cuerpos de agua se encuentran, y el fluido que entra en una masa de agua tiene una densidad más alta, por ejemplo donde el agua cargada de sedimentos entra en un lago, el fluido más denso fluye por debajo del fluido menos denso y crea una corriente de densidad conocida como una corriente de turbidez (Fig. 3). Cuando el fluido que entra en el cuerpo de agua tiene una densidad más baja, por ejemplo, cuando agua dulce entra en el mar, el flujo de esta tiende a generar una forma de pluma sobre la superficie del agua de mayor densidad (Perry y Taylor, 2007).

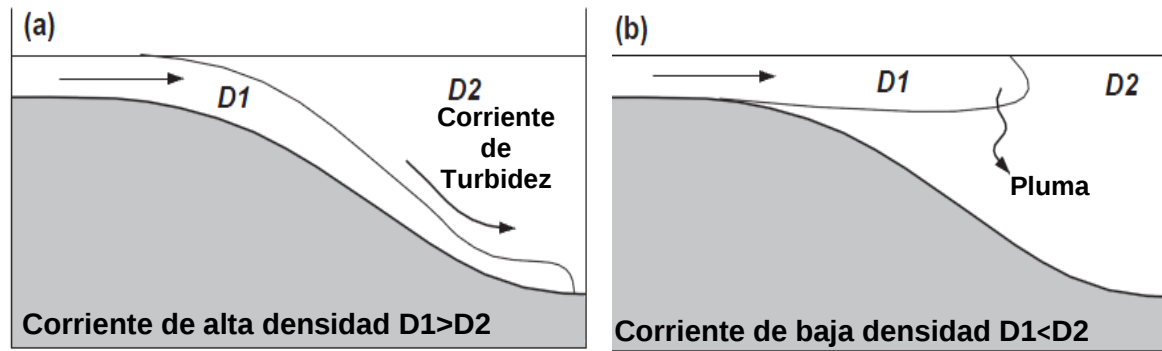


Figura 3: a) Corriente de alta densidad, b) Corriente de baja densidad (tomado de Perry y Taylor 2007).

En el primer caso (a), donde $D1 > D2$, conocida como corriente de turbidez, estas son capaces de transportar grandes volúmenes de sedimentos incluso a bajos ángulos de pendiente y se cree que son una de las principales causa de la distribución de los sedimentos del continente. En los flujos de baja densidad (b), donde $D1 < D2$, la mayor parte del sedimento fino es transportado en suspensión (Perry y Taylor, 2007).

3.1.4. CARGA SEDIMENTARIA TRANSPORTADA POR LOS RÍOS

La carga transportada por los ríos e inyectada a los lagos y océanos puede ser clasificada en tres fases, una fase disuelta, una fase suspendida y la carga de fondo la cual está directamente relacionada con los sedimentos activos del río. Las interacciones entre estas tres fases juegan un papel importante en las reacciones químicas y biológicas que ocurren en el cuerpo de agua y, que determinan su composición (Kennedy y Zellweger, 1974).

Los sólidos suspendidos, que representan una parte de la fase sólida transportada por los ríos, es un término que se refiere a la masa (mg) o la concentración (mg/l) de material inorgánico y orgánico, la cual se mantiene en la columna de agua principalmente a flujos turbulentos que actúan sobre la partícula en distintas direcciones, las cuales contrarrestan la fuerza de gravedad, impidiendo así la depositación en el fondo.

Estos sólidos suspendidos son partículas que presentan un tamaño superior a 0,45 μm (Kennedy y Zellweger, 1974). Estudios en los ríos a nivel mundial indican que los sólidos suspendidos están principalmente compuestos por partículas de tamaño de grano entre 0,45 y 62 μm (Billota y Brazier, 2008).

Por otra parte, la fase disuelta está formada por aquellas partículas de tamaño menor a 0,45 μm , y están constituidas por sustancias químicas inorgánicas y orgánicas en solución y que además están relacionadas con la conductividad del agua (Martínez, 1988).

El material en suspensión en aguas naturales está caracterizado por una gran diversidad composicional. En primer lugar contienen los sólidos inorgánicos los cuales consisten principalmente en aluminosilicatos procedentes de la erosión física y meteorización de las rocas continentales, las arcillas y oxihidróxidos de Fe y Mn. Son los principales constituyentes de estos sólidos y constituyen la mayor parte de la materia suspendida transportada por los ríos. Por otro lado, están presentes partículas orgánicas, constituidas por restos biológicos y una fracción inorgánica que está cubierta por materia orgánica (Stumm y Morgan, 1996).

3.2. FACTORES QUE CONTROLAN LA ABUNDANCIA, DISTRIBUCIÓN Y COMPOSICIÓN DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS.

Las características físicas y químicas de los sedimentos fluviales se determinan por la procedencia del mismo, es decir, el origen o la fuente y los procesos físicos, químicos y biológicos que han operado en él, durante el transporte hasta llegar a la zona depositacional en el sistema fluvial. La mayor parte del sedimento fluvial se compone de materiales provenientes de la roca, suelo y vegetación, que se liberan a los sistemas fluviales, tanto por procesos naturales (la erosión, los incendios forestales, erupciones volcánicas) como por actividades antropogénicas (represamiento, deforestación, minería) Perry y Taylor, 2007.

Schell et al. (2000) demostraron que una combinación de minerales, residuos mineros, aluviones y sedimentos derivados de la erosión, contribuyeron a la carga de sedimentos fluviales en la cuenca del río Tinto, España.

La carga sedimentaria de los ríos está controlada por una serie de factores, como; la geología de la cuenca, la naturaleza de los procesos de formación de suelos (clima, topografía, organismos) y tipos de vegetación presente, los cuales varían las características y la concentración de los sólidos suspendidos (Perry y Taylor, 2007). A continuación se describen dichos factores:

3.2.1. CLIMA

Puede ser definido principalmente como variaciones en las precipitaciones atmosféricas y la temperatura. Este desempeña un papel importante que influye en los procesos de meteorización, la sedimentación en la llanura de inundación y, en última instancia, a la morfología del canal ya que, a mayores temperaturas, hay mayor acción de los procesos de meteorización, adicionalmente, elevadas precipitaciones, conllevan a un aumento del caudal, relacionándose con un aumento de sólidos suspendidos y sedimentos de fondo, debido a que hay mayor fuerza erosiva (Perry y Taylor, 2007).

3.2.2. TOPOGRAFÍA

Está relacionada con la pendiente del terreno por donde drena el río; dado que una mayor pendiente está asociada a una mayor energía de transporte, por tal motivo, las altas concentraciones de sólidos suspendidos son probablemente debidas al incremento en la velocidad del agua del río que está directamente ligada a su capacidad de transporte. Por ello, se puede decir que la topografía va a inducir un nivel de energía de transporte al río, el cual mientras mayor es, mayor será la cantidad de sólidos suspendidos, puesto que en esta condición los mencionados sólidos estarán siendo transportados y no sedimentados.

Se ha observado que un ambiente sedimentario fluvial de baja energía de transporte está representado por sólidos suspendidos de grano fino, tipo arcilla; en contra parte, los ríos con alta energía de transporte, pueden tener en suspensión a sólidos suspendidos de tamaño de grano grueso, tipo arena muy fina (Bloom, 1999).

3.2.3. LITOLOGÍA

Por otra parte, el tipo de roca que interaccione con el agua del río, definirá la composición química y mineralógica, además incluye la forma, la angularidad y el tamaño de grano (Billotta y Brazier, 2008). Guillen (1982) propone que en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, los elementos Fe, Mn, Cr, Ni y Co provienen de la litología de la zona.

3.2.4. VEGETACIÓN

Otro factor importante en estos sistemas, es la vegetación, debido a que protege y cubre los suelos, lo que produce, que el proceso de erosión disminuya y la cantidad de sedimentos transportada sea menor; a su vez, la acción de las raíces de los arboles pueden provocar una acción mecánica que puede inducir a la meteorización de la roca. La vegetación desempeña un papel importante en los procesos de meteorización química, ya que aportan iones y ácidos al agua, además de asimilar elementos presentes en los suelos (Gibbs, 1967). Tramblay et al. (2010) expone que el porcentaje de cobertura vegetal resulta una de las variables más importantes para estimar la concentración de sólidos suspendidos, mediante modelos de regresión.

3.2.5. ACTIVIDADES ANTROPOGÉNICAS

Por otro lado las actividades antropogénicas son cada vez más de importancia a nivel mundial, ya que tienen implicaciones para ambos sistemas, hidrológicos y sedimentológicos. Se ha estimado que el 50% de la población de la Tierra vive o trabaja en un entorno urbano y este porcentaje de urbanización se prevé que aumente a varios años (Perry y Taylor, 2007).

Las perturbaciones antropogénicas traen como consecuencia un gran incremento en la concentración de los sólidos suspendidos en el agua, los cuales alteran las condiciones naturales del río generando efectos físicos y químicos. Entre los efectos físicos se presentan la reducción de la penetración de la luz y cambios en la temperatura del agua. Estos efectos causan un aumento en el costo del tratamiento del agua, reducción de la navegación de los canales y disminución en la duración de presas y reservorios de agua. Entre los efectos químicos se presentan la liberación de contaminantes a los cuerpos de agua, como metales pesados, pesticidas, materiales orgánicos y nutrientes (como el fósforo); esto afecta de forma negativa el ecosistema fluvial (Billota y Brazier, 2008). Birkett et al. (2007) determinaron que una concentración de 200 mg/L de sólidos suspendidos produce una reducción mayor del 50 % de la biomasa, en los cuales se tienen las algas. Estudio que fue realizado en cuerpos de aguas ubicados en Estados Unidos

Las fuentes principales de las partículas suspendidas en el agua se derivan de los residuos sólidos urbanos, desechos agrícolas y derrames industriales. En general, las grandes cargas de partículas en suspensión que son transportados por los ríos están relacionadas con las descargas de efluentes provenientes de zonas urbanas (Davis et al., 2003).

En la costa noroeste de Venezuela se han reportado cantidades importantes de contaminantes debido a las actividades industriales (refinación de petróleo, producción de reactivos químicos) y desarrollo turístico que se presentan en esta región, además, esta región se encuentra influenciada por las plumas de descarga de los ríos (Aroa, Yaracuy y Tocuyo), cuya áreas se ven afectadas por el crecimiento de la población humana, por ejemplo, las tierras agrícolas, la construcción de presas y la tala (Bastidas et al., 1999). El Parque Nacional Morrocoy (PNM) está ubicado en esta región, y la belleza natural de sus distintos ecosistemas ha impulsado el desarrollo de diversas actividades económicas relacionadas con el turismo, el cual a su vez, ha impulsado el desarrollo costero y la urbanización, convirtiéndose en una amenaza potencial para la biodiversidad y la capacidad de recuperación de los ecosistemas en el PNM (Garcia et al., 2008).

3.3. METALES PESADOS

Entre las fuentes antropogénicas que llegan a los sistemas fluviales están los metales pesados los cuales provienen de desechos domésticos, agrícolas e industriales y son peligrosos para la biota marina, el hombre y el deterioro del ambiental en general (Acosta, 2002).

Los metales pesados pueden ser definidos según Lawrence (2009) como aquellos elementos que forman iones positivos en solución y tienen una densidad cinco veces mayor a la del agua cuando están en su forma elemental. Son de particular importancia toxicológica, ya que muchos elementos metálicos desempeñan un papel esencial en la función de los organismos vivos, y constituyen un requisito nutricional que cumplen con un papel fisiológico.

Durante mucho tiempo se ha sabido que, las concentraciones adecuadas, de muchos metales son esenciales para la vida y los ecosistemas (Tabla N° 1), sin embargo, altas concentraciones de metales pueden dar lugar a efectos ambientales y de salud graves (Lawrence, 2009).

Tabla 1. Concentración natural de diversos elementos (en ppm) en las rocas ígneas, suelos, agua dulce, plantas terrestres y animales terrestres (Tomado de Perry y Taylor, 2007).

Elemento	Rocas Ígneas	Suelos	Agua Dulce	Plantas Terrestres	Animales Terrestres
Ag	0,07	0,1	0,00015	0,06	0,006
Al	80,000	70,000	0,25	500	4-100
As	1,8	6	0,004	0,2	≤0,2
Cd	0,2	0,06	<0,08	0,6	≤0,5
Co	25	8	0,0009	0,5	0,03
Cr	100	100	0,0002	0,25	0,075
Cu	50	20	0,01	15	2,5
Fe	55,00	40,000	0,65	140	160
Hg	0,08	0,03-0,8	0,00008	0,015	0,045
Mn	1000	900	0,01	650	0,2
Mo	1,5	2	0,00035	0,9	<0,2
Ni	75	40	0,01	3	0,8
Pb	15	10	0,005	2,5	2
Sn	2	10	0,00004	<0,3	<0,15
V	150	100	0,001	1,5	0,15
Zn	70	50	0,01	100	150

Las principales amenazas de metales, están asociados con metales pesados, tales como el plomo, arsénico, cadmio y mercurio. A diferencia de muchos contaminantes orgánicos, que finalmente se degradan en dióxido de carbono y agua, los metales pesados tienden a acumularse en el medio ambiente, especialmente en los sedimentos de lagos, estuarios o mares (Lawrence, 2009).

Los metales pesados están estrechamente relacionados con el deterioro del medio ambiente y la calidad de los recursos humanos, la vida, y por lo tanto han despertado preocupación en todo el mundo. Cada vez más países han firmado tratados para controlar y reducir la contaminación de metales pesados (Lawrence, 2009).

Debido a la importancia de los metales pesados como contaminantes, en la tabla N° 2 son presentadas las principales fuentes antropogénicas de metales pesados que pueden ser introducidos al sistema fluvial (Navarro, 2011).

En el ambiente acuático, los metales pesados están usualmente distribuidos en los sólidos disueltos, los sólidos suspendidos (los cuales comprenden los coloides) y la fase sedimentaria. Sin embargo, principalmente se encuentran en las fases de sólidos suspendidos y en los sedimentos de fondo; y en ciertas condiciones, más del 99 % de los metales pesados pueden acumularse en estas dos fases. Esto se debe al comportamiento de los sólidos suspendidos como sistemas coloidales. Las características particularmente relevantes de los sistemas coloides son: a) Debido a su enorme área superficial, la química está controlada por propiedades superficiales, lo que permite una mayor probabilidad de que las sustancias sean adsorbidas en su superficie; y b) Los coloides poseen una carga eléctrica superficial debido a la adhesión de iones, teniéndose que cada partícula del sistema coloidal tiene carga del mismo signo (negativo o positivo), y ello significa sitios de adsorción disponibles (Salomons y Stigliani, 1995).

Tabla 2. Principales fuentes antropogénicas de metales pesados (tomado de Navarro, 2011).

Fuente	Metales Pesados
Riego	Cd, Se y Pb
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Mo, Ni, Hg, Sn, Zr, Sr, Rb, Se, Sc, Te, U, V y Mn
Pesticidas	Pb, As, Br, Cu, Cr, Hg, V y Zn
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
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
Fundidoras	Cd, As, Hg, Sb, In, Se y Pb
Automóviles	Pb, Cd, Cu y Cr
Combustión del Carbón	Pb, As, Se y Sb
Pinturas	Pb y Cd
Baterías Eléctricas	Cd, Cu, Pb y Ni
Cementos	Cr
Papeleras y Similares	As, Cu, Cr, Hg, Pb y Zn
Pigmentos y Tintes	Sb, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni y Zn
Minerías	Pb, As, Sb, Cu, Cr, Ni, Zn, Cd y Hg
Plásticos	Sb, Cd, Cr, Zn
Textiles	Sb, Cu, Cr, Zn
Cerveceras	Cu y Zn
Alimentos y Diversos	Cu, Cr, Ni y Zn

Los metales pesados viajan preferencialmente en las partículas de menor tamaño que conforman el sólido suspendido, ya que los compuestos de estos metales son insolubles en agua y asociados a estas partículas, de gran área y carga superficial, adquieren estabilidad en el medio acuoso. Dichas partículas (tipo arcilla) son fácilmente transportadas, pero, finalmente, pasarán a formar parte del sedimento (Guillén, 1982). Windom et al. (1991) reportaron que aproximadamente 62 %, 40%, 92 % y 80 % de las cantidades totales de Cd, Cu, Pb y Zn son transportados por los sólidos suspendidos por los ríos de la costa este de los Estados Unidos.

3.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DISTRIBUCIÓN Y MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS

Estimar la distribución de los metales pesados en los ambientes acuáticos es muy importante para la toxicidad y los efectos potenciales en el ecosistema. Generalmente, la toxicidad es más alta para la especie iónica y es proporcional al número de oxidación, por ejemplo CrO_4^{2-} es más tóxico que Cr^{3+} . Los efectos tóxicos potenciales de los metales pesados a menudo pueden ser significativamente reducidos debido a que los metales están obligados a formar diferentes compuestos, que pueden disminuir las propiedades tóxicas (Perry y Taylor, 2007).

El ambiente químico se puede expresar en términos de, pH (es decir, la disponibilidad de iones H^+), oxígeno (O_2) y del potencial redox. Estos factores influyen en los metales pesados de diferentes maneras (Perry y Taylor, 2007).

3.4.1. PH

El pH es un factor de mucha importancia, debido a que influye en las reacciones químicas que ocurren en las aguas naturales (involucrado con procesos sedimentarios) afectando la solubilidad de las especies químicas. Un ejemplo de ello es el Fe; cuya solubilidad en medio acuoso, a un valor de pH 6, es mucho mayor que para un valor de pH de 8,5. Por su parte, el aluminio permanece en solución a pH 3 como Al^{3+} , mientras que a pH 7 precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$, y a pH 8 permanece en solución como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (González, 1982).

La solubilidad de la mayoría de los metales pesados aumenta con la disminución del pH y los metales que previamente se encuentran asociados a partículas de sedimentos pueden ser incorporados a la columna de agua y expresar sus propiedades tóxicas (Perry y Taylor, 2007). Trabajos tales como los de Millward y Moore (1982) encuentran que los metales Cu, Mn y Zn se asocian fácilmente sobre partículas de oxihidróxidos de hierro bajo condiciones de pH experimentales.

3.4.2. Eh

Los metales responden de diferentes maneras a los cambios de Eh, el cual está íntimamente relacionado con la medida de la disponibilidad de electrones en el medio y por lo tanto indica las condiciones oxidantes o reductoras del ambiente. Por ejemplo, en un ambiente reductor, el Fe permanece en solución como Fe^{2+} y en un ambiente oxidante precipita como Fe_2O_3 (González, 1982).

Una variación de las condiciones del sistema, como el cambio de condiciones anóxicas a oxidantes, puede producir, por ejemplo, que los metales pesados puedan ser liberados al agua, colocando en riesgo el agua y a los organismos que allí habitan (González, 1982).

Por otra parte, el potencial redox o Eh está íntimamente relacionado con el oxígeno disuelto. La presencia del oxígeno es esencial en el agua para la vida de los organismos que allí habitan, y es el principal agente oxidante de este sistema. Este parámetro puede indicar contaminación elevada si presenta valores bajos, dado que indica condiciones de degradación de materia orgánica o una actividad bacteriana intensa, en la cual se consumen oxígeno; y el sistema resulta perjudicial o fatal para la fauna y flora acuática; Por ello se le puede considerar como un indicador de contaminación (Fukue et al., 2007).

3.4.3. MATERIA ORGÁNICA

En los ríos, la materia orgánica está principalmente compuesta por sustancias húmicas y fúlvicas. Por lo tanto, la degradación de la materia orgánica en la fase de sólidos suspendidos y sedimentos de fondo conlleva la liberación de los metales pesados que están absorbidos o acomplexados (Peng et al., 2009).

Es importante destacar que los factores del pH, materia orgánica y Eh son los de mayor importancia dado que una pequeña variación de la concentración de H^+ , e^- y materia orgánica afectará su coeficiente de reparto, es decir, definirá si se acumulará en la fase disuelta o en la fase sólida. Existen otros factores que afectan la distribución de los metales pesados en los sistemas fluviales, entre estos factores se encuentran la temperatura, salinidad, capacidad de intercambio catiónico y el potencial iónico (Navarro, 2011).

3.4.4. TEMPERATURA

La temperatura es un parámetro importante que establece la movilidad de algunas especies químicas, y que influye, por lo general, en el retardo o aceleración de la actividad biológica, la absorción de oxígeno, la precipitación de compuestos, los procesos de mezcla, floculación y sedimentación. Múltiples factores, principalmente ambientales, pueden hacer que la temperatura del agua varíe continuamente (Siegel, 2002).

3.4.5. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CÁTIONICO (CIC) Y SALINIDAD

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es la competencia entre los cationes por un ligando o anión, ello definirá su movilidad. La CIC y la salinidad están relacionadas. Esta última es un parámetro referido a la concentración de iones o sales disueltas en el agua. Si la concentración de iones en el agua es alta, mayor será la salinidad y viceversa. Además, un aumento de la salinidad es asociada con un incremento en las concentraciones de los principales cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , que compiten con los metales traza por los sitios de sorción (Emile y Jhonathan, 1998).

3.4.6. POTENCIAL IÓNICO

El potencial iónico (densidad de carga) se refiere a la relación carga/radio del ión. Este potencial muestra el grado de hidratación de una especie química, influyendo en la capacidad de solvatación de los elementos en agua (González, 1982).

Tessier et al. (1979) Determinaron que los metales pesados en los sólidos suspendidos pueden estar adsorbidos en la superficie de las arcillas o en los oxihidróxidos de Fe y Mn, de igual forma pueden estar acomplejados con la materia orgánica, ocluidos en materiales amorfos, también suelen estar en la estructura de minerales secundarios como carbonatos, sulfatos y óxidos y en la estructura de minerales primarios como silicatos.

En función de todos los factores mencionados, es posible afirmar que los cambios en las condiciones fisicoquímicas promueven la fijación de los metales pesados a los sólidos suspendidos y a los sedimentos de fondo, por lo que actúan como un importante medio de transporte y fuente de metales pesados. De igual forma las variaciones fisicoquímicas pueden inhibir la adsorción de los metales pesados (importante mecanismo de transporte), lo que trae como consecuencia que los metales sean biodisponibles (Theofanis et al. 2001).

3.5. PROCESOS FISICOQUÍMICOS QUE INFLUYEN EN LA MOVILIDAD DE LOS METALES PESADOS

Cuando las aguas de un río se mezclan con las aguas del mar, en la desembocadura, ocurre una transición más o menos brusca de un medio de baja fuerza iónica a otro de elevada salinidad. Por esto, es posible que una amplia gama de fenómenos fisicoquímicos en la zona de mezcla tengan lugar, tales como: floculación de partículas coloidales, adsorción, precipitación de sólidos disueltos que transporta el río, desorción de especies químicas desde la superficies de las partículas, intercambio iónico y sedimentación tanto de las partículas suspendidas como de las partículas floculadas (Martínez, 1988), algunos de estos procesos se exponen a continuación:

3.5.1. ADSORCIÓN

Es el proceso fisicoquímico superficial que consiste en la acumulación de materia en la interfase sólido-agua, es decir, es el proceso mediante el cual, los átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie por fuerzas que pueden ser electrostáticas, tipo Van Der Waals, entre otras. En el sistema natural, el proceso de adsorción ocurre frecuentemente entre los metales pesados y las arcillas; debido a que éstas últimas poseen una carga superficial generalmente negativa, y una alta área superficial; lo cual hace energéticamente favorable la adhesión de los metales en la superficie de las arcillas (Castellan, 1998).

Experimentos basados en adsorción-desorción, determinaron que los metales pesados asociados más recientemente a los sólidos suspendidos son menos estables en esa condición que los que llevan más tiempo adsorbidos (Peng et al., 2009).

3.5.2. DESORCIÓN

Es el fenómeno contrario a la adsorción que involucra la remoción de una especie química en la superficie de un sólido. La remoción de elementos desde las partículas suspendidas transportadas por los ríos en la zona de mezcla estuarina podría ser causada por varios cambios químicos como: pH, fuerza iónica, salinidad, propios del sistema. La desorción es un proceso reversible que puede alcanzar un equilibrio adsorción-desorción (Martínez, 1988).

Arrieche (1980) indica que en la zona de mezcla agua de río - agua de mar, del río Tuy podría estar ocurriendo el fenómeno de adsorción para los elementos Cu, Pb y Zn. Además, propone que el aumento de la salinidad al mezclarse agua de río con agua de mar trae como consecuencia el fenómeno de desorción.

3.5.3. FLOCULACIÓN

Es el proceso que ocurre cuando la superficie cargada de un coloide es neutralizada por la acción de un electrolito cargado con signo opuesto (ejemplo: Na^+ , K^+ en el agua de mar); la floculación se debe al rompimiento de la doble capa eléctrica que estabiliza el coloide. Un coloide es una agregación de partículas cargadas con un tamaño variable entre 10^{-7} y 10^{-5} cm (Martínez, 1988).

Mogollón (1985) señala en estudios de los sedimentos del río Tuy que el elemento hierro se acumula en los sedimentos de la desembocadura del río debido al mecanismo de floculación por la influencia del agua marina. De igual forma, Sholkovitz (1976) realiza experimentos a nivel de laboratorio y encuentra que la floculación de materia orgánica e inorgánica disuelta se lleva a cabo cuando la salinidad se incrementa en un 15-20 ‰, y además concluye que la floculación de este material ejerce un control importante sobre la remoción de Fe, Mn, Al, P y $\text{C}_{\text{orgánico}}$.

3.5.4. INTERCABIO IÓNICO

Es el proceso mediante el cual una estructura mineral o amorfa remueve iones de cargas positivas (cationes) o negativas (aniones), de una solución salina, que transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. Este fenómeno está controlado por la naturaleza de las especies involucradas y las condiciones fisicoquímicas del medio. El tipo de energía involucrada que atrae a los iones hacia el sólido puede ser electrostática o parcialmente química (Canham, 2000).

Mogollón (1985), encuentra en los sedimentos de la desembocadura del río Tuy una elevada concentración de sodio con respecto a las demás zonas estudiadas, este comportamiento es atribuido probablemente al intercambio catiónico de los sedimentos con el agua de río, lo cual se facilita con el incremento de la salinidad de las aguas del río en la desembocadura al mar.

3.5.5. PRECIPITACIÓN

Se refiere a la formación de sólidos mediante el proceso de nucleación en una solución por un incremento en la concentración de las especies; es decir, por sobresaturación de la solución. Este proceso está determinado por la naturaleza de las especies presentes y las características fisicoquímicas del medio donde tiene lugar (Canham, 2000).

Por otra parte, la coprecipitación es el proceso mediante el cual los compuestos solubles, son separados de la solución durante la formación de un precipitado, 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 (Skoog et al., 2001).

3.5.6. ACOMPLEJAMIENTO

Es la unión de un átomo o ión central con uno o más ligandos para formar una especie metal-ligando denominada complejo. La solubilidad de muchos cationes puede ser incrementada considerablemente, cuando forman enlaces con compuestos orgánicos o inorgánicos para formar complejos. El acomplejamiento viene dado por la naturaleza de la especie metálica, tipo de ligando y condiciones fisicoquímicas del medio (Canham, 2000).

3.5.7. QUELATACIÓN

Por su parte la quelatación viene dada por la formación de compuestos cíclicos organometálicos, en los que el metal es parte de uno o más anillos de cinco o seis miembros, son de baja densidad y solubilidad en agua y a menudo de color intenso. Las especies que determinan este tipo de compuestos son denominados agentes quelatantes (Canham, 2000).

Todos estos fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar donde se mezcla el agua de río con el agua de mar, son importantes ya que ellos afectan la distribución de metales traza sobre las partículas y las fases disueltas y por consiguiente la composición de los sedimentos depositados (Martínez, 1988).

Un entendimiento más detallado acerca del ciclo de los metales pesados en el medio ambiente podría, no obstante requerir información sobre la "especiación química" de los metales en solución, es decir, las formas fisicoquímicas específicas que forman parte de la concentración total de un elemento en solución. La especiación de los metales pesados en solución es controlada en gran parte por el intercambio entre la fase acuosa-sólida, las reacciones redox y por la serie de ligandos disponibles para la formación de complejos. Por otra parte, la especiación de los metales gobierna la biodisponibilidad y/o toxicidad de los metales para los organismos acuáticos, además de tener influencia en el ciclo de los metales a través de los estuarios al igual que en la interfase agua-sedimentos en ambientes con diferentes condiciones redox (Stumm y Morgan, 1996).

3.6. EXTRACCIÓN SECUENCIAL

En la actualidad, se reconoce ampliamente que la distribución, movilidad y la biodisponibilidad de los metales pesados en el medio ambiente no sólo depende de su concentración total, sino también de la forma como estos se encuentran asociados a la fase sólida. Algunas variaciones de las condiciones químicas o físicas en el medio ambiente puede acelerar hasta cierto punto la liberación de metales tóxicos en ella, causando así la contaminación. La biodisponibilidad de metales pesados depende en gran medida de las características de la superficie de la partícula, el tipo de fuerza de la unión y de las propiedades de la solución en contacto con las muestras sólidas (Filguerias et al., 2002).

Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente a una especie o fracción química, su índice de biodisponibilidad es elevado debido a que el metal puede ser solubilizado con ligeros cambios en las condiciones ambientales del sedimento. Por otra parte, cuando los metales se encuentran enlazados fuertemente a la especie química su estabilidad es muy alta y se necesitarían condiciones ambientales muy drásticas para que se conviertan a formas solubles. 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 reduce. Esta información sólo es posible obtenerla con un estudio de especiación (González et al., 2009).

La determinación analítica del contenido total de elementos traza en sedimentos y rocas no suministra la información necesaria para determinar las asociaciones de fase de dichos elementos, ni tampoco permite deducir su potencial capacidad de movilización, circunstancia que sin duda ha contribuido de manera importante a la aparición y posterior desarrollo de las metodologías de extracción secuencial (López y Collado, 2002).

Las extracciones químicas secuenciales constituyen una metodología operativa consistente en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas. En campos de investigación relacionados con las ciencias geológicas, las muestras sólidas que se someten a este tipo de procedimientos son principalmente sedimentos, rocas y suelos. La finalidad que se persigue al aplicar una metodología de extracción química secuencial es determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. A esta distribución se le ha denominado especiación, y se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales (López y Collado, 2002).

La determinación del reparto de los elementos traza entre las distintas fracciones de un sólido, permite profundizar en el conocimiento tanto de la movilidad potencial de dichos elementos como de su disponibilidad biológica, lo que constituye una clara aplicación de estas metodologías en disciplinas asociadas a las ciencias ambientales (López y Collado, 2002).

Los procedimientos de extracción química secuencial poseen una metodología común basada en la exposición sucesiva de una misma muestra sólida a soluciones extractantes de fuerza creciente y/o de características diferentes. Estos agentes empleados en los ataques pueden clasificarse, de un modo global y según Tessier y Campbell (1988), de la manera siguiente:

- Electrolitos inertes concentrados.
- Ácidos débiles.
- Agentes reductores.
- Agentes acomplejantes.
- Agentes oxidantes.
- Ácidos fuertes.

Hasta la fecha todavía no existe una secuencia de aplicación de estas soluciones reactivas plenamente aceptada, ni todos los métodos desarrollados incluyen la totalidad de los agentes citados en la lista anterior. Todo ello condiciona que los distintos protocolos de extracción secuencial consultados empleen un conjunto de reactivos seleccionados en función de sus objetivos particulares, que se aplican además según un orden determinado por los autores dependiendo de factores de diversa índole (naturaleza y composición de la muestra sólida, fases específicas de la muestra que se desean extraer) (López y Collado, 2002).

A pesar de todo ello existen cinco clases de fracciones o fases constituyentes de los sólidos que suelen ser objetivo común de las investigaciones llevadas a cabo en el campo de las extracciones químicas secuenciales, que coinciden además con las etapas de ataque establecidas en el protocolo de Tessier (1988) y que, expuestas en su orden secuencial y con los tipos de reactivos que se aplican, son las que siguen:

- Fase intercambiable (electrolitos concentrados)
- Fracción carbonatada (ácidos débiles)
- Fracción de óxidos y oxihidróxidos metálicos (de Fe y Mn, principalmente) (agentes reductores)
- Fracción ligada a la materia orgánica (agentes oxidantes)
- Fracción residual (ácidos fuertes)

La problemática asociada a las metodologías de extracción secuencial es variada y suele constituir una parte considerable de los trabajos de investigación en los que se emplean. A continuación se enumeran los problemas más comunes encontrados en la literatura sobre esquemas de extracción secuencial (López y Collado, 2002).

- Selectividad de los reactivos (capacidad de un reactivo para atacar una única fracción del material sólido)
- Problemas para la reproducibilidad de las mediciones a causa de la heterogeneidad de las muestras naturales empleadas.
- Ausencia de validación de los protocolos experimentales.
- El problema conocido como redistribución elemental, que tiene lugar cuando los elementos traza liberados en una etapa de un esquema de extracción secuencial se asocian a otra fracción del material sólido, previamente a la recuperación de la solución reactiva

3.7. PARAMETROS AMBIENTALES

Los estudios de fraccionamiento no sólo son muy útiles para determinar el grado de asociación de los metales en los sedimentos, y en qué medida pueden ser removilizados al medio ambiente, sino también para distinguir los metales de origen natural de los que tienen un origen antropogénico (Passos et al., 2011).

Para ello, en el campo de la geoquímica ambiental, son usados ciertos índices, como criterios para clasificar y conocer el grado de enriquecimiento que tiene el sedimento en un elemento, por lo que dan un buen indicio del nivel de contaminación de un sistema particular. Estos índices de contaminación son el resultado de una normalización geoquímica, las cuales permiten conocer, también, el potencial de toxicidad del sedimento. Entre estos indicadores, los más utilizados en el análisis ambiental son el factor de enriquecimiento (FE), el índice de geoacumulación (I_{geo}) y el código de evaluación de riegos (Navarro, 2011).

3.7.1. FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (FE)

Se basa en la estandarización de la concentración de un elemento de prueba contra uno de referencia, identificándose las concentraciones anormales del elemento. El factor de enriquecimiento ha sido utilizado en estudios de ecotoxicología y química ambiental como marco de referencia. Considera los elementos más abundantes de la corteza terrestre tales como Al, Si y Fe como elementos de referencia. El modelo del factor de enriquecimiento se representa como:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_n}{C_m}\right)_{\text{muestra}}}{\left(\frac{C_n}{C_m}\right)_{\text{referencia}}}$$

Donde C_n es la concentración del elemento a estudiar y C_m es la concentración del elemento empleado como referencia. En el denominador se usa el contenido base de ambos elementos en un ambiente de referencia. El (FE) informa de la dinámica de un elemento químico de la corteza terrestre que puede ser transportado por la lluvia, viento o por fuentes antropogénicas, en la tabla N° 3 se presentan las características de cada intervalo del (FE) (Juárez et al., 2005).

Tabla 3. Clases de factores de enriquecimiento de un metal pesado (tomado de Juárez et al., 2005).

Clases de FE	Origen del metal pesado
1-10	De la roca parental
10-500	Moderadamente enriquecido, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca parental
>500	Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico

3.7.2. INDICE DE GEOACUMULACIÓN (I_{GEO})

Por otra parte, el índice de geoacumulación (I_{geo}) permite informar de un valor numérico que presenta un intervalo donde el sedimento puede considerarse contaminado por sustancias orgánicas e inorgánicas. Este índice se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$I_{geo} = \frac{\log 2 (C_n)}{(1.5 B_n)}$$

Donde C_n es la concentración del elemento de interés y B_n la concentración base del metal (encontrado en la corteza terrestre). Se distinguen seis clases de índices de geoacumulación, como se muestran en el tabla N° 4 (Juárez et al., 2005)

Tabla 4. Clasificación de dos parámetros: clase de índice de geoacumulación y grado de contaminación (tomado de Juárez et al., 2005).

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

3.7.3. CÓDIGO DE EVALUACIÓN DE RIESGOS

El código de evaluación de riesgos da una indicación del posible riesgo mediante la aplicación de una escala para el porcentaje de metales presentes en la fracción donde se encuentran débilmente adsorbidos al sedimento y la fracción de carbonato. Por consiguiente, si este valor es $<1\%$ no hay riesgo para el sistema acuático, 1-10% indica bajo riesgo, 11-30% riesgo medio, alto riesgo 31-50%, y $> 50\%$ riesgo muy alto. Este esquema de clasificación se presenta en la tabla N° 5 (Passos et al., 2011).

Tabla 5. Código de evaluación de riesgos (tomado de Passos et al., 2011).

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

4. ZONA DE ESTUDIO

La cuenca baja del río Tuy se encuentra ubicada en el Estado Miranda, Venezuela y desemboca hacia el mar Caribe, en el sector de Caño Copey entre Páparo y San José de Río Chico a una distancia de aproximadamente 262 Km, con referencia a las cabeceras del río Tuy (Fig. 4).

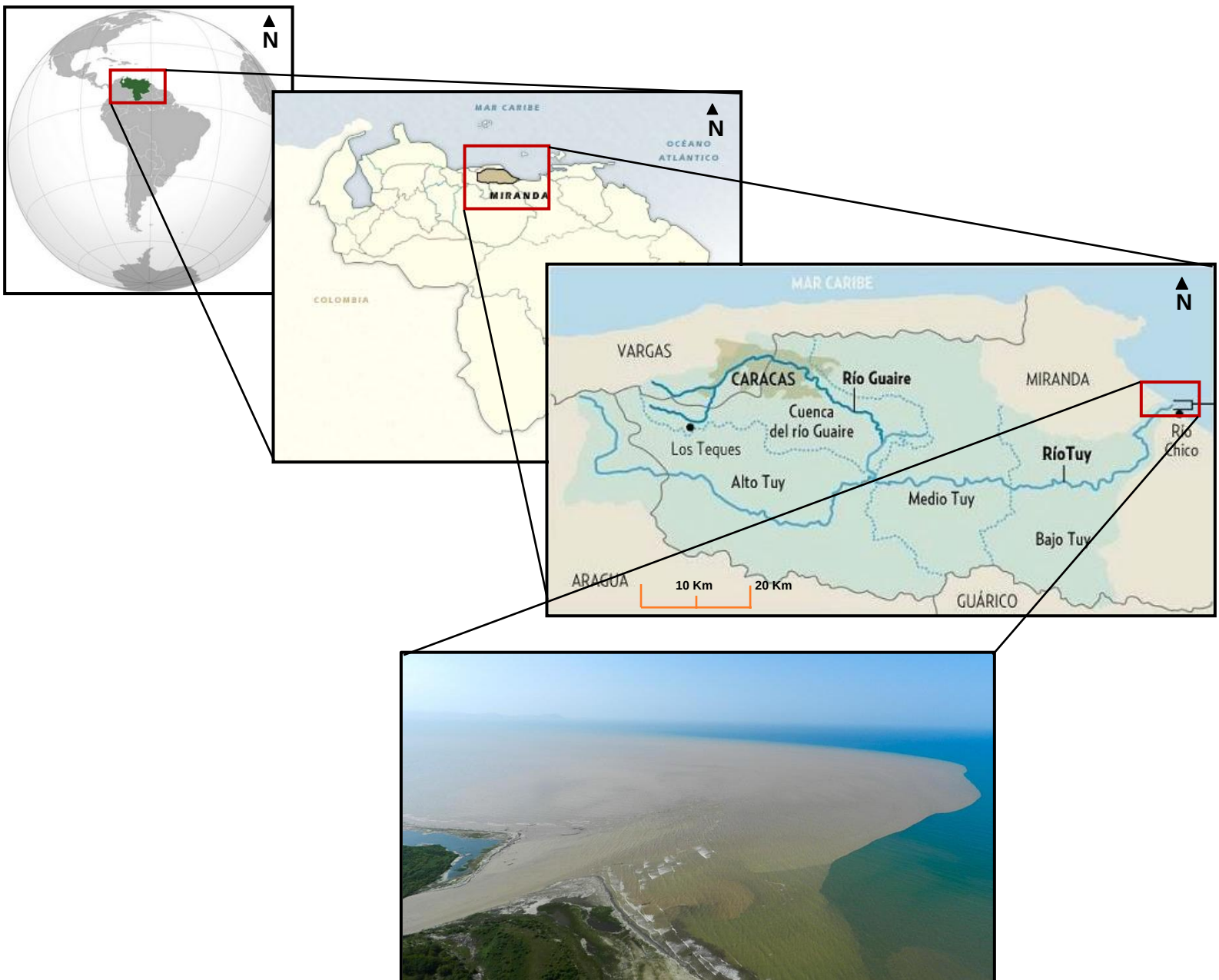


Figura 4: Ubicación de la pluma proveniente de la desembocadura de la cuenca del río Tuy

La cuenca del río Tuy tiene un área aproximada de 6600 Km² y se encuentra ubicada en la región nor-central de Venezuela, abarcando la parte centro-oriental del Estado Aragua y la zona central del Estado Miranda (Ramírez, 1990). Su nacimiento se encuentra en la vertiente sur de la Serranía del Litoral a unos 2400 metros de altura, cerca del Pico Codazzi (2429 m.s.n.m), al norte de la Colonia Tovar, estado Aragua. Allí corre en dirección norte-sur; luego se desvía para tomar una dirección oeste-este hasta su desembocadura en Boca de Paparo, Miranda (Picard, 1968).

4.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CUENCA DEL RÍO TUY

Entre los principales afluentes, que drenan hacia el río Tuy, están los siguientes ríos: Guare, Tarma, Ocumarito, Sucuta, Guaire, Taguacita, Taguaza, Caucagua, Panaquirito, Quebrada Yaguapo, Urba, Sapo y el río Cuira, las cuales presentan una contribución importante sobre la composición química del río Tuy, que es la corriente principal de esta cuenca hidrográfica (Henríquez, 2011).

Entre las localidades más importantes que presentan un gran desarrollo de actividades domésticas, agropecuarias e industrial, se tiene: Hacienda Buen Paso, Hacienda Santa Teresa, Guayas, Tacata, Cua, Aeropuerto Metropolitano, Lagartijo, Santa Teresa del Tuy, Araguaita, Panaquire y Los Galpones (Henríquez, 2011).

La geología local de la cuenca del río Tuy, se encuentra enmarcada dentro de las siguientes formaciones:

- Formación Las Mercedes: conformada por esquistos calcáreo-grafitoso-micáceo-sericíticos, filitas grafitoso-sericíticas, calizas recristalizadas y meta-areniscas, ubicadas al nor-este de la cuenca de Santa Lucía y Ocumare del Tuy (Picard, 1968).

- Formación El Caño: conformada por metatobas laminadas, metalavas, conglomerados volcánicos, filitas tobáceas, y “sills” hipoabisales comprendiendo los estados Carabobo, Aragua, Miranda y Guárico (González de Juana et al., 1980).
- Formación Tuy: consiste en una intercalación monótona de capas de 1 a 3 m de espesor de gravas heterogéneas y conglomerados líticos, con matriz limo-arcillosa y en algunas ocasiones por cemento calcáreo, intercaladas con arcillas y lutitas y cantidades menores de margas y arenisca. Ubicada entre la cuenca Santa Lucia y Ocumare del Tuy, entre Pichao y la Virginia (Picard, 1968).
- Formación Siquire: conformada por areniscas líticas con cemento calcáreo y limonitas bien estratificadas, intercaladas con lutitas laminadas y astillosas con restos de vegetales y peces, conglomerados, algunas calizas y margas. Aflorando al este y oeste de Santa Lucia y noroeste de Santa Teresa (González de Juana et al., 1980).
- Formación Aramina: conformada por calizas impuras, conglomerados basales, lutitas arcillosas y areniscas interestratificadas. Ubicada en la quebrada Aramina, en la carretera Caucaagua-Higuerote (González de Juana et al., 1980).
- Formación Cumaca: conformada por lutitas grises verdosas y negras, y arcillas lutíticas con un porcentaje relativamente pequeño de areniscas. Ubicada en la quebrada Cumuca al suroeste de Caucaagua (González de Juana et al., 1980).

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se describen las diferentes etapas que se realizaron dentro de la metodología experimental, la cual incluyó: actividades de campo, tratamiento físico y análisis químicos de las muestras captadas. De igual forma se incluyen los métodos desarrollados en las actividades de laboratorio y tratamiento de los datos, con la finalidad de cumplir los objetivos planteados en la presente investigación.

5.1. ETAPA DE PRE-CAMPO

Consistió en la recopilación de toda la información relacionada con la zona de estudio (informes técnicos, mapas, imágenes satelitales etc.), los cuales sirvieron de base para establecer los puntos dentro de la zona, en donde se captaron las muestras de sólidos suspendidos. Además, se realizó una salida exploratoria hacia la zona de estudio, con el objetivo de preparar la logística que se desarrolló al momento de realizar el muestreo final. Para ello, durante esta etapa se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- Reconocimiento de la zona de estudio, con la finalidad de verificar; vías de acceso, clima, transporte y hospedaje.
- Revisión de los mapas de la zona de estudio e imágenes satelitales, con el objetivo de establecer los puntos de muestreo.
- Localización de un medio de transporte (lancha) que nos permitiera coleccionar las muestras de sólidos suspendidos en los diferentes puntos de muestreo durante la salida final de campo.
- Determinación del tiempo que toma en captar una de las muestras, lo cual permitió estimar la duración de la salida final de campo.
- Acondicionamiento y preparación del equipo y material de campo.

Debido a las condiciones ambientales encontradas en la zona de estudio, en cuanto a, la corriente marina y el fuerte oleaje generado por la mezcla agua de río agua de mar, condiciones que se acrecentaron durante la época de lluvia. Se establecieron 4 puntos de muestreo, tanto para el época de sequía como para la época de lluvia de la cuenca del río Tuy, dichos puntos de muestreo están distribuidos en: tres puntos ubicados en la pluma de sólidos suspendidos de la cuenca río Tuy (Fig.5) y un punto que corresponde a la zona de la cuenca baja del río Tuy, ubicada en la región Agua Clara hacia la vía de San José de Río Chico, la cual se encuentra a una distancia de 12 Km con respecto a la desembocadura del río Tuy al mar Caribe. En cada punto se planteó obtener una muestra de sólidos suspendidos, a la cual se le realizó la determinación de un conjunto de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Zn). La ubicación de cada punto de muestreo se encuentra señalada en la tabla N° 6.

Para la toma de las muestras se estableció captarlas en bidones de 25 litros de capacidad, con la finalidad de obtener en cada punto de muestreo una concentración de sólidos de suspendidos de aproximadamente 13775 mg/L de acuerdo a la concentración (551 mg/L) reportada por Navarro, (2011) para la cuenca baja de río Tuy, específicamente en la zona de Boca de Páparo. La escogencia de estos recipientes plásticos de 25 litros se debe a las ventajas que ofrecen en cuanto a: resistencia, bajo costo, facilidad de transporte, manejo y bajo poder de sorción de las especies químicas sobre las paredes de los mismos.

Tabla 6. Coordenadas de los puntos de muestreo

Puntos de Muestreo	Coordenadas	
	Latitud	Longitud
P₁	10°18'14"N	66°03'04"W
P₂	10°23'42.96"N	65°59'8.57"W
P₃	10°23'53.52"N	65°59'3.08"W
P₄	10°24'8.54"N	65°58'54.89"W



Figura 5: Ubicación de los puntos de muestreo (imagen satelital, Google Earth 2015)

El Punto P₁ corresponde a la zona de la cuenca baja del río Tuy, ubicada en la región Agua Clara hacia la vía de San José de Río Chico, la cual se encuentra a una distancia de 12 Km con respecto a la desembocadura del río Tuy al mar Caribe.

5.2. ETAPA DE CAMPO

Consistió de dos salidas de campo de tres días de duración hacia la zona de estudio, una primera salida de campo llevada a cabo durante el mes de Mayo del 2014 y la segunda salida llevada a cabo durante en el mes de Enero del 2015, correspondiendo a las épocas de sequía y lluvia de la cuenca del río Tuy respectivamente. Durante esta etapa se desarrolló el plan de muestreo, llevando a cabo actividades de, recolección y preservación de las muestras de sólidos suspendidos así como también, se realizaron medidas in situ de los parámetros fisicoquímicos: pH y salinidad.

Para la toma de muestra de los sólidos suspendidos, se procedió a captar en recipientes plásticos de 25 litros de capacidad, muestras de aguas provenientes de cada punto de muestreo, a 50 cm de profundidad. Posteriormente las muestras fueron trasladadas al laboratorio, donde se dejó reposar durante 24 horas el agua en los recipientes con la finalidad, que los sólidos suspendidos se depositaran en el fondo del mismo.



Figura 6: Toma de muestras provenientes de los puntos de muestreo ubicados en la pluma del río Tuy

Para la toma de muestra en el punto P_0 , correspondiente a la zona de la cuenca baja del río Tuy, ubicada en la región Agua Clara, antes de la desembocadura del río Tuy al Mar Caribe, zona que se caracterizó por presentar un caudal del río muy alto, se procedió a captar la muestra sobre el puente de la misma, con ayuda de una cuerda, se sujetó un recipiente plástico de 5 litros y se dejó llenar el recipiente, colocando un peso al envase para que el mismo pueda penetrar 50 cm en el agua del río, posteriormente se transvasó al recipiente de 25 litros de capacidad, esta operación se realizó varias veces hasta completar el recipiente de 25 litros. Posteriormente las muestras fueron trasladadas al laboratorio, donde se dejó reposar durante 24 horas el agua en los recipientes con la finalidad, que los sólidos suspendidos se depositaran en el fondo del mismo.



Figura 7: Toma de muestra proveniente de la cuenca baja de río Tuy (Puente de Agua Clara)

Adicionalmente se tomaron en cada punto de muestreo una muestra de sólidos suspendidos en un recipiente plástico de 1 litro de capacidad, con la finalidad de cuantificar en cada punto la cantidad de sólidos suspendidos, así como también comparar, la cantidad de sólidos suspendidos transportados por el río y la cantidad de sólidos suspendidos que llegaron a su desembocadura.

El trabajo de campo fue complementado con las determinaciones in situ de los parámetros fisicoquímicos de pH y salinidad del agua. Con la ayuda de un medidor de pH marca Orión, modelo 3-Star Plus, se utilizarán soluciones de pH 4.0 y 7.0 para calibrar el equipo.

5.3. ETAPA DE LABORATORIO

Las actividades de laboratorio comprendieron el tratamiento físico de las muestras y el posterior análisis químico de las mismas.

5.3.1. TRATAMIENTO FÍSICO DE LAS MUESTRAS

Consistió en la decantación sucesiva de cada una de las muestras, una vez que estas se dejaron reposar en el laboratorio durante 24 horas, con el objetivo de obtener los sólidos suspendidos con la menor cantidad de agua posible. Posteriormente las muestras decantadas se pasaron por un tamiz de 230 mallas (62 μm) para separar la fracción de limo-arcilla, la cual era la fracción de interés, por último se secaron a temperatura ambiente en envases plásticos debidamente tapados durante varios días.



Figura 8: Tratamiento físico de las muestras de sólidos suspendidos

Durante esta etapa se realizó la cuantificación de los sólidos suspendidos para cada punto de muestreo, para ello se procedió a filtrar las muestras captadas adicionalmente con los recipientes plásticos de 1L de capacidad, mediante filtración por succión, con la ayuda de un papel de filtro de 0,45 μm previamente pesado, por último se dejaron secar a temperatura ambiente durante varias días. Una vez secos, se procedió nuevamente a pesarlos, la diferencia de peso entre los filtros antes y después de la filtración dividido entre el volumen de muestra, representa la cantidad de sólidos suspendidos por unidad de volumen.

5.3.2. ANALISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS

Para el análisis químico de la especies: Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr, en las diferentes fases que componen los sólidos suspendidos, se procedió de acuerdo al método de extracción secuencial descrito por (Nemati et al., 2011). El cual es una modificación del método de extracción secuencial de la *European Community Bureau of Reference (BCR)*, ahora conocido como *Standards Measurements and Testing Program (SMT)*. Donde la preparación de las soluciones extractantes se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Solución I (ácido acético 0,11 M): se tomaron 3 mL de ácido acético glacial 99,5 % m/m y se enrazó hasta 500 mL con agua desionizada.
- Solución II (cloruro de hidroxilamonio, 0,5 M, pH 1,5): se pesó (17, 2655 g) de cloruro de hidroxilamonio y se disolvió en 400 mL de agua desionizada. Posteriormente se acidificó la solución con ácido nítrico concentrado a pH 1,5 y se enrazó hasta 500 mL.
- Solución III (peróxido de hidrógeno 8,8 M).

- Solución IV (acetato de amonio 1,0 M): se pesó (38,5475 g) de acetato de amonio y se disolvió en 400 mL de agua desionizada. Posterior mente se acidificó la solución a pH 2,0 con ácido nítrico concentrado y se enrazó hasta 5000 mL.
- Se utilizó como material certificado de referencia (BCR - 701)

A continuación se presentará el tratamiento que se realizó a las distintas muestras de sólidos suspendidos para obtener cada una de las fracciones anteriormente mencionadas:

Paso N° 1: Fracción intercambiable (metales débilmente adsorbidos y carbonatos)

Se añadió 20 mL de ácido acético 0,11 M (solución I) a 0,5 g de muestra en un tubo de centrifuga y dejó bajo agitación mecánica durante 16 h a temperatura ambiente.

Paso N° 2: Fracción fácilmente reducible (óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn)

Se añadió 20 mL de cloruro de hidroxilamonio recién preparada (solución II) al residuo sólido del paso N° 1, posteriormente se dejó bajo agitación mecánica durante 16 h a temperatura ambiente.

Paso N° 3: Fracción oxidable (materia orgánica)

Se trató el residuo del paso N° 2 dos veces con 10 mL de peróxido de hidrógeno 8,8 M (solución III). En primer lugar, se añadió 10 mL de peróxido de hidrógeno al residuo del paso N° 2. Posteriormente se dejó en digestión a temperatura ambiente durante 1 h, con agitación ocasional manual, seguido de una digestión a 85 ± 2 °C durante otra hora en un baño de agua.

Durante esta digestión, se cubrió el tubo de centrifuga para evitar la pérdida sustancial de peróxido de hidrógeno. Posteriormente, se descubrió el tubo y se continuó el calentamiento hasta que el volumen de la solución se redujo a aproximadamente de 2 a 3 mL. Luego de esto, se agregó adicionalmente 10 mL de peróxido de hidrógeno y se continuó la digestión bajo calentamiento a 85 ± 2 °C durante otra hora, hasta que el volumen se redujo de 2 a 3 mL. Finalmente, se añadieron 20 mL de acetato de amonio 1,0 M (solución IV) y dejó en agitación mecánica durante 16 h a temperatura ambiente.

Paso N° 4: Fracción residual (arcillas y resistatos)

Se añadió el residuo del paso N° 3 1,0 mL de agua desionizada para obtener una suspensión. A continuación, se añadió 7,0 mL de HCl concentrado y 2 mL de HNO₃ concentrado gota a gota para reducir la formación de espuma. Luego se dejó en reposo durante 16 h a temperatura ambiente.

Posteriormente se transvaso la suspensión a recipientes cerrados de teflón y se procedió a calentar en baño de arena durante 1 h a una temperatura de aproximadamente $150^\circ \pm 2$ °C hasta que el volumen de la solución se redujo a aproximadamente 1 mL. Luego de esto fueron añadidos 7 mL de HF concentrado y se dejó en digestión por 1 hora bajo calentamiento hasta sequedad. Finalmente se añadieron 2 mL de HNO₃ al residuo insoluble y se filtró por gravedad el extracto resultante.

Entre cada extracción sucesiva, la separación se efectuó por centrifugación a 3500 rpm durante 30 minutos. El sobrenadante se filtró por gravedad y el residuo se lavó con 20 mL de agua deionizada, de igual manera, se centrifugó a 3500 rpm durante 30 minutos y se desechó el sobrenadante. Cada uno de los extractos se colocó en balones aforados de 25 mL, cuyo volumen fue completado con agua desionizada y transvasados a envases plásticos de 50 mL debidamente rotulados.

La metodología antes descrita se puede observar esquematizada en la figura N° 9

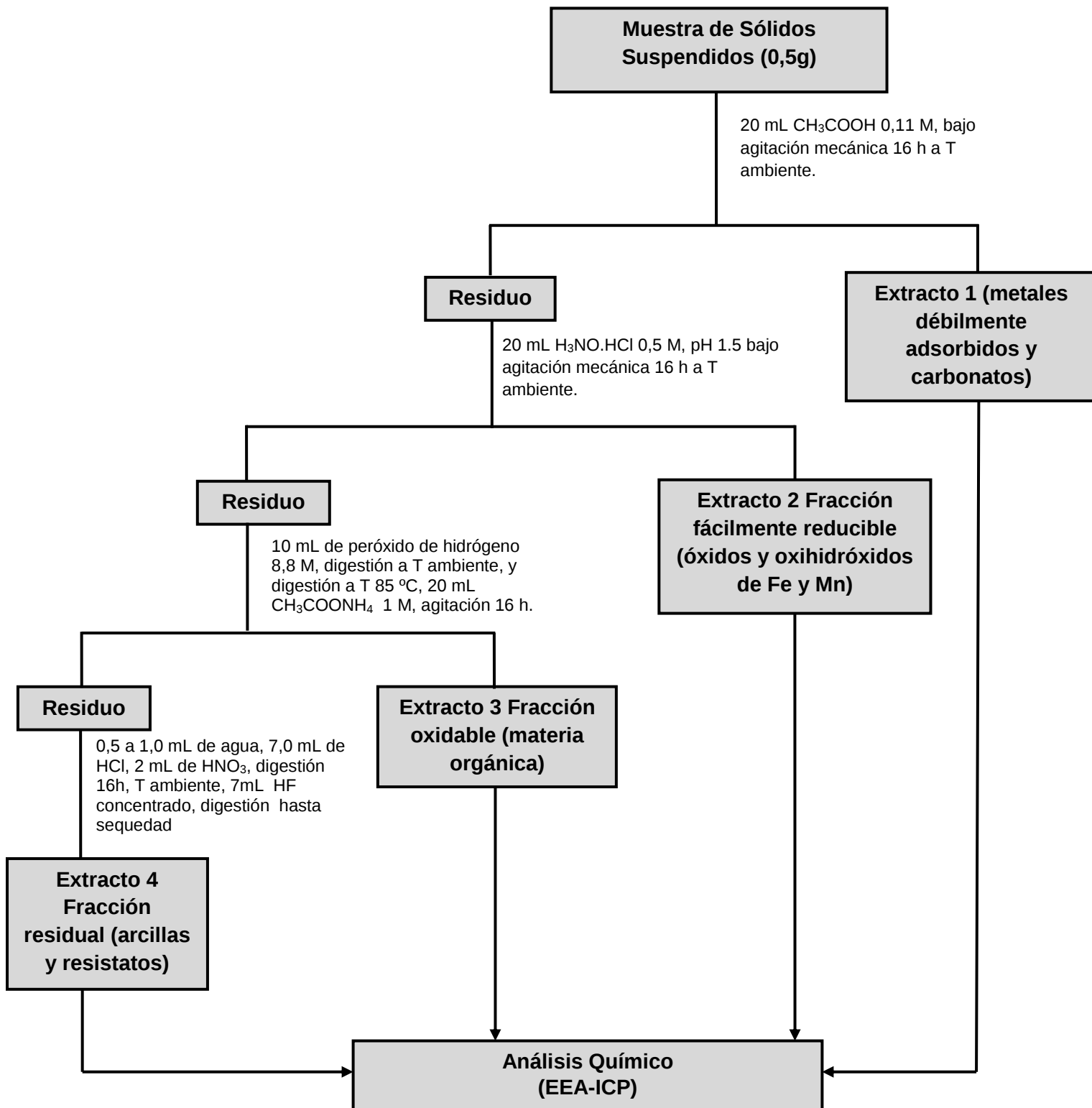


Figura 9: Diagrama del análisis químico de las muestras.

La determinación de la concentración de los metales pesados (Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Co, Ni, Cu y Pb) para cada extracto, se realizó mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (EEA-ICP). Para conocer las concentraciones de los elementos, se realizaron curvas de calibración para cada uno de los metales pesados, basándose en patrones multielementales de concentraciones conocidas, los cuales contienen los elementos a determinar y que fueron preparados en el laboratorio a partir de soluciones madres de 1000 ppm. Para ello, se representó gráficamente la intensidad de la señal para cada solución patrón frente a la concentración, una vez obtenida la curva de calibración, se analizaron las muestras y se obtuvo la intensidad de la señal de las mismas, utilizando idénticas condiciones a las usadas cuando se realizó la curva de calibración. De la intensidad de la señal obtenida para cada muestra se determinó la concentración de cada elemento a partir de la curva de calibrado por extrapolación, se procuró trabajar en el intervalo lineal de la curva. De igual manera, fueron preparadas las soluciones blanco para cada metodología propuesta.

Es importante señalar que debido a problemas de disponibilidad del equipo de EEA-ICP al momento de realizar los análisis, no fue posible la determinación de las concentraciones para los elementos presentes en los extractos 3 y 4 de la secuencia de extracción antes descrita.

6. TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Esta etapa consistió en la aplicación de estadística básica a los datos obtenidos, con el objetivo de evaluar la reproducibilidad del método, Para ello, los análisis de una muestra fueron realizados por triplicado para cada extracción realizada, posteriormente con los datos obtenidos se determinó el coeficiente de variación y la desviación estándar para cada elemento, lo cual es un reflejo de la precisión del método.

La validación de la metodología se realizó utilizando un patrón certificado, BCR- 701 evaluando de esta manera la exactitud. La metodología empleada para el patrón fue la misma realizada para las muestras. Se realizó cada paso por triplicado para evaluar la precisión y mediante el porcentaje de recuperación se evaluó la exactitud. Se realizaron gráficos de la distribución de los metales pesados estudiados en porcentaje por cada extracto.

Además, se realizó correlación interelemental para determinar el origen de los metales pesados provenientes de una fuente en común. Para estudiar la posible correlación entre los elementos se recurrió a los diagramas de dispersión, que son representaciones gráficas en un sistema de ejes cartesianos donde cada par (x, y) se representa por un punto. La representación gráfica resultante se denomina diagrama de dispersión o nube de puntos. Una medida de la fiabilidad de esta estimación (lineal) es el coeficiente de determinación r^2 . El valor de r^2 nos indicó la proporción de la variación de la variable Y que puede ser explicada por la variación de la variable X. Valores aceptables para r^2 varían dependiendo del estudio, para este trabajo los valores aceptables fueron los mayores a 0,7.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección son presentados y discutidos los resultados obtenidos en el presente estudio. Inicialmente serán presentados y discutidos los resultados obtenidos en cuanto a la variación de los parámetros fisicoquímicos medidos en campo tales como; pH y conductividad eléctrica. Seguido, se presentarán y discutirán las determinaciones realizadas en el laboratorio; iniciando con la concentración de sólidos suspendidos obtenida para cada punto de muestreo, seguidamente se presentará y discutirá la validación del método de extracción secuencial mediante el patrón BCR-701, para luego presentar la distribución de los metales pesados en porcentajes para cada extracto. Adicionalmente serán presentados gráficos de distribución de la concentración de sólidos suspendidos y gráficos de correlación de concentración de los elementos estudiados con la finalidad de estimar posibles asociaciones entre ellos.

7.1. PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

Los parámetros fisicoquímicos cumplen un papel fundamental en la distribución, comportamiento y destino de los metales pesados en ambientes acuáticos. En los ríos las tasas de transporte natural de estos elementos químicos, pueden llegar a ser igual al ingreso por actividades humanas (Forstner y Wittmann, 1981; Salomons et al., 1988). En los sistemas marinos, el comportamiento de los metales es más complejo, debido al fuerte gradiente en la composición química del agua, a la variabilidad en los niveles del material en suspensión y los complejos procesos hidrodinámicos.

Para estudiar los procesos que afecta el comportamiento de los metales pesados en sistemas estuarinos, se usan básicamente dos procesos: remoción y adición.

Shumilin et al. (1993) señalan que la remoción de metales en estuarios puede ocurrir por procesos geoquímicos y/o biológicos. En el primer caso es debido a la adsorción del material en suspensión o por procesos de floculación, coagulación y precipitación, en los que están involucrados los cambios en el pH, temperatura y salinidad. En el segundo caso, la remoción es realizada por asimilación del fitoplancton. Por otra parte,

la adición de metales al estuario puede ser por procesos geoquímicos (desorción desde las partículas en suspensión y/o sedimentos) o de origen antropogénico.

Atendiendo a los diferentes tipos de procesos que tienen lugar en la interfase agua de río- agua de mar, hay que señalar que el río Tuy no forma un estuario, sino que forma una pluma de flujo laminar, donde se puede apreciar procesos de mezcla de dos tipos de aguas (río y mar) de diferentes características fisicoquímicas

Al captar cada muestra de sólidos suspendidos asociados a los diferentes puntos de muestreo, se realizaron in situ las mediciones de diversos parámetros fisicoquímicos, con el objetivo de conocer sus características actuales. La tabla N° 7 señala los valores de pH y la tabla N° 8 los valores de conductividad eléctrica encontrados en cada punto de muestreo. Es importante resaltar, que las muestras de sólidos suspendidos fueron recolectadas en el mes de Mayo del 2014 y en el mes de Enero del 2015, correspondiendo a las épocas de sequía y lluvia respectivamente de la cuenca del río Tuy.

Tabla 7. Medidas de pH en los diferentes puntos de muestreo

Ubicación	pH	
	Época de Sequía	Época de Lluvia
Puente de Agua Clara	7,44	6,93
Desembocadura	7,43	7,52
Mitad de la Pluma	7,52	7,97
Final de la Pluma	7,76	8,11

Tabla 8. Medidas de conductividad eléctrica en los diferentes puntos de muestreo

Ubicación	Conductividad Eléctrica (ms/cm)	
	Época de Sequía	Época de Lluvia
Puente de Agua Clara	0,70	0,91
Desembocadura	0,72	2,22
Mitad de la Pluma	17,48	41,70
Final de la Pluma	40,20	48,90

El pH es uno de los parámetros fisicoquímicos que juega un papel fundamental en la distribución y destino de los metales pesados en los ambientes marinos, como consecuencia, de los cambios que ocurren en la zona de mezcla (agua de río-mar) se favorecen las transformaciones de las formas iónicas a especies hidrolizadas (Shumilin et al., 1993). La figura N° 10 muestra la variación del pH en los diferentes puntos de muestreo de la cuenca baja y pluma del río Tuy durante las épocas de sequía y lluvia.

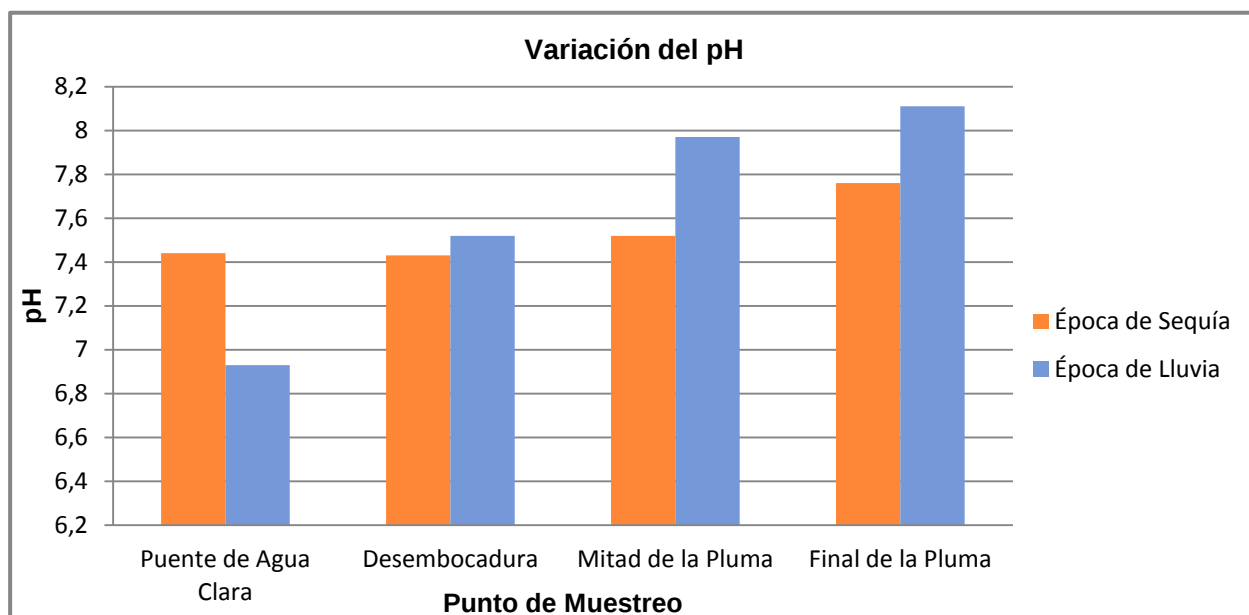


Figura 10: Variación del pH en los diferentes puntos de muestreo, correspondientes a las épocas de sequía y lluvia.

Primeramente se observa en la figura N° 10 como tendencia general que el pH aumenta desde la cuenca baja (puente de Agua Clara) hacia el extremo final de la pluma, durante las épocas de sequía y lluvia. Los valores de pH encontrados en este estudio oscilaron entre 7,44 y 7,76 para la cuenca baja (Puente de Agua Clara) y el extremo final de la pluma respectivamente durante la época de sequía, mientras que para la época de lluvia la variación del pH fue mucho más marcada, encontrándose valores de pH que oscilaron entre 6,93 y 8,11 para la cuenca baja (Puente de Agua Clara) y el extremo final de la pluma respectivamente. Este comportamiento es debido a que durante la época de lluvia la carga sedimentaria y el material orgánico que es transportado por el río Tuy aumenta, por lo tanto, los procesos de descomposición de la materia orgánica y generación de CO_2 por la hidrólisis ácida de los carbonatos acidifica el medio, por otra parte, el aumento del pH que se observa en el extremo final de la pluma durante este período, se debe al incremento de las concentraciones de sales básicas disueltas en el agua de mar las cuales provocan reacciones alcalinas que incrementan el pH.

La conductividad eléctrica es una medida que se realiza al agua pura la cual refleja los iones en disolución; siendo esta medida proporcional a la cantidad de esos electrolitos. Se ha determinado que a mayores iones en solución, hay mayor movilidad de los metales pesados en el agua. (García y Dorronsoro, 2000; Du Laing et al., 2008). Ya que un aumento en la conductividad eléctrica es asociada con un incremento en las concentraciones de los principales cationes como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , que compiten con los metales por los sitios de sorción (García y Dorronsoro, 2000; Du Laing et al., 2008). Una mayor conductividad eléctrica indica mayores iones en competencia, lo cual afectará a la especiación de los metales disueltos y el nivel de toxicidad. Por esto se usan los valores de conductividad como índice aproximado de concentración de solutos.

La figura N° 11 muestra la distribución de los valores de conductividad eléctrica encontrados en los diferentes puntos de muestreo de la cuenca baja y pluma del río Tuy durante las épocas de sequía y lluvia.

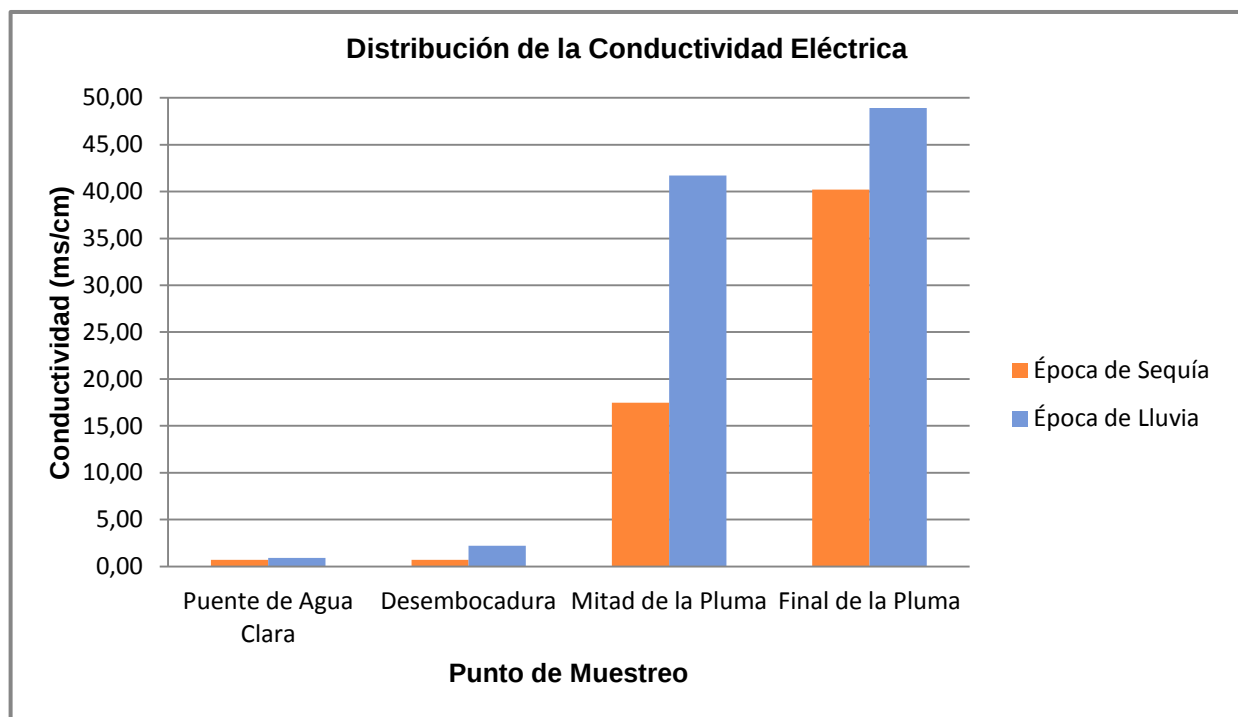


Figura 11: Distribución de los valores de conductividad eléctrica, en los diferentes puntos de muestreo durante las épocas de sequía y lluvia.

En primera instancia se puede observar en la figura N° 11, una tendencia general de disminuir la conductividad eléctrica desde el extremo marino de la pluma (final de la pluma) hacia la cuenca baja (Puente de Agua Clara), tanto para la época de sequía como para la época de lluvia. Los valores de conductividad eléctrica encontrados en este estudio oscilaron entre 0,70 ms/cm y 40,20 ms/cm para la cuenca baja del río Tuy y el extremo final de la pluma respectivamente (extremo marino), durante la época de sequía, mientras que para la época de lluvia se encontraron valores que oscilaron entre 0,92 ms/cm y 48,20 ms/cm para la cuenca baja y el extremo final de la pluma respectivamente. Este comportamiento se debe a un efecto de dilución que ocurre cuando el agua de mar que presenta una mayor concentración de sales básicas disueltas y por lo tanto una mayor conductividad eléctrica, se mezcla con el agua de río que presenta una menor conductividad eléctrica, debido a que posee una menor concentración de sales básicas disueltas con respecto al agua de mar.

7.2. CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS

El estudio de la naturaleza y variabilidad temporal y espacial del material en suspensión es de suma importancia para caracterizar un ambiente fluvial y su efecto en el área bajo su influencia. Este material está constituido de una fracción orgánica y otra inorgánica cuyas proporciones son variables. La determinación del material en suspensión constituye una medida indirecta del grado de turbidez de un cuerpo de agua (Harding et al., 1986).

Los metales traza se adhieren a la superficie del material en suspensión y son transportados por los ríos en grandes cantidades durante el periodo de mayor flujo (Shumilin et al., 1993). Gibss (1977) reportó que más del 95% de los metales traza son transportados asociado con el material en suspensión, en los ríos Amazonas y Yukón. En la tabla N° 9 se muestra la concentración de los sólidos suspendidos encontrados en cada punto de muestreo durante las épocas de sequía y lluvia de la cuenca del río Tuy.

Tabla 9. Concentración de sólidos suspendidos en los diferentes puntos de muestreo

Ubicación	Concentración de Sólidos Suspendidos (mg/L)	
	Época de Sequía	Época de Lluvia
Puente de Agua Clara	47	263
Desembocadura	27	143
Mitad de la Pluma	23	66
Final de la Pluma	20	59

La figura N° 12 muestra la distribución de la concentración de los sólidos suspendidos encontrados en los diferentes puntos de muestreo de la cuenca baja y pluma del río Tuy durante las épocas de sequía y lluvia.

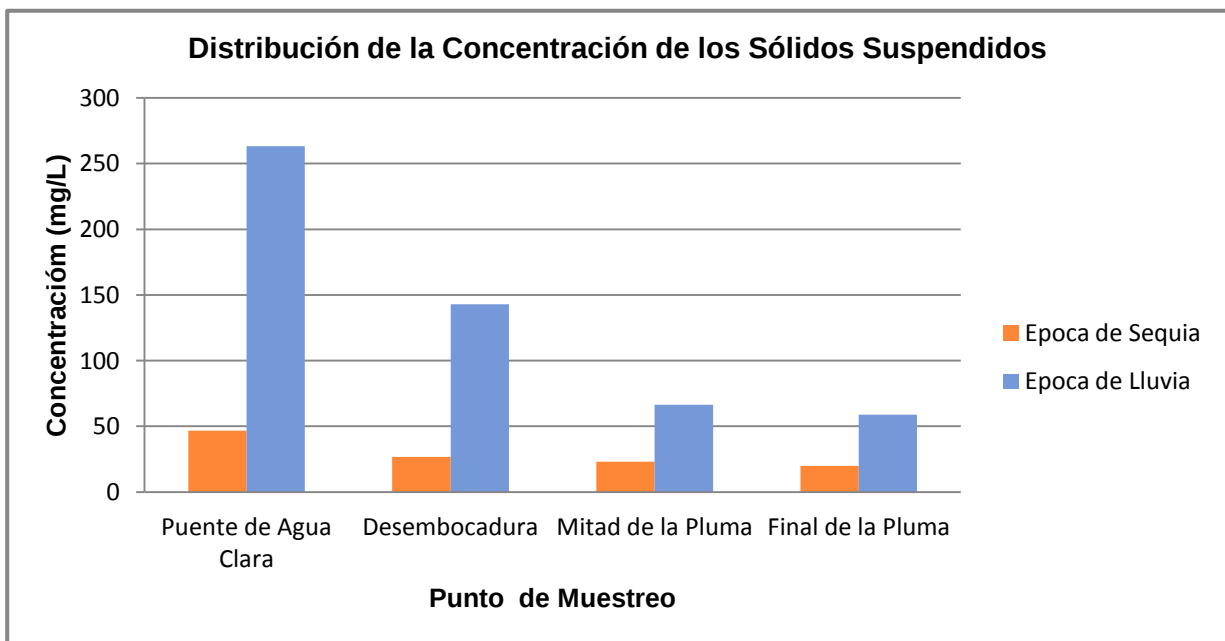


Figura 12: Distribución de la concentración de sólidos suspendidos en los diferentes puntos de muestreo, durante las épocas de sequía y lluvia.

Se puede observar en la figura N° 12, una tendencia general a disminuir la concentración de sólidos suspendidos desde la cuenca baja (Puente de Agua Clara) hacia el extremo marino de la pluma (final de la pluma), tanto para la época de sequía, como para la época de lluvia. La concentración de sólidos suspendidos encontrados en este estudio oscilaron entre 46,65 mg/L y 19,96 mg/L para la cuenca baja (Puente de Agua Clara) y el extremo final de la pluma respectivamente durante la época de sequía, mientras que para la época de lluvia la variación en la concentración del material en suspensión fue mucho más marcada, encontrándose valores que oscilaron entre 263,19 mg/L y 58,96 mg/L para la cuenca baja (Puente de Agua Clara) y el extremo final de la pluma respectivamente. Esta tendencia a disminuir la concentración de sólidos suspendidos, puede explicarse debido a varios factores que ocurren como consecuencia de la mezcla de agua de río- mar. En primer lugar puede deberse a un efecto de dilución que ocurre cuando el agua de río, la cual presenta una mayor concentración de sólidos suspendidos se mezcla con el agua de mar, también puede deberse a un efecto hidrodinámico donde el choque de estas dos aguas (agua de río-mar) y el oleaje proveniente del mar pueden estar removilizando y dispersando el material en suspensión, por ultimo puede estar ocurriendo un proceso de floculación del material en suspensión, debido al cambio en los parámetros fisicoquímicos, al pasar de un medio de baja salinidad a un medio de alta salinidad.

Por otra parte, se puede observar un elevado incremento en la concentración de los sólidos suspendidos durante la época de lluvia en comparación con la época de sequía, este comportamiento se debe a que probablemente durante la época de lluvia y como consecuencia de las altas precipitaciones atmosféricas, ocurre un proceso de resuspensión temporal de los sedimentos de fondo del río, que origina un aumento en la energía de transporte del agua y un aumento del caudal del río conferida por la introducción de agua meteórica al sistema fluvial, que es capaz de transportar transitoriamente los sedimentos de fondo someros que estaban depositados.

7.3. REPRODUCIBILIDAD DEL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL

Para evaluar la reproducibilidad del método se realizó por triplicado la extracción secuencial del patrón certificado BCR-701 y de uno de los puntos de muestreo durante la época de lluvia (Puente de Agua Clara). A continuación se presentan las concentraciones de los metales Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn Ni, Pb y Zn en el patrón certificado BCR-701 para los dos extractos obtenidos, además de su promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (tablas N° 10, 11, 12 y 13).

Tabla 10. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto N° 1

Patrón BCR-701	Cd (mg/Kg)	Co (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
Réplica 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	135	< 50	< 50	150
Réplica 2	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	130	< 50	< 50	145
Réplica 3	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	135	< 50	< 50	150
Promedio	—	—	—	—	—	133	—	—	148
S	—	—	—	—	—	3	—	—	3
CV	—	—	—	—	—	2	—	—	2

Tabla 11. Reproducibilidad del patrón BCR-701 en el extracto N° 2

Patrón BCR-701	Cd (mg/Kg)	Co (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
Réplica 1	< 50	< 50	< 50	103	5500	90	< 50	80	83
Réplica 2	< 50	< 50	< 50	100	5250	85	< 50	80	88
Réplica 3	< 50	< 50	< 50	100	5500	85	< 50	80	85
Promedio	—	—	—	101	5417	87	—	80	85
S	—	—	—	1	144	3	—	0	3
CV	—	—	—	1	3	3	—	—	3

Se puede observar en las tablas N° 10 y N° 11, que para el patrón certificado BCR-701 se obtuvieron coeficientes de variación óptimos menores al 4%; a pesar que para el extracto N° 1 la mayoría de los elementos se encontraron por debajo de la mínima concentración determinada (50 mg/Kg). Sin embargo, en general se puede decir que el método de extracción es preciso, debido a que existe una elevada reproducibilidad de la mayoría de los resultados obtenidos.

Tabla 12. Reproducibilidad de la muestra del Puente de Agua Clara, correspondiente a la época de lluvia en el extracto N° 1

Puente de Agua Clara	Cd (mg/Kg)	Co (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
Réplica 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	565	< 50	< 50	83
Réplica 2	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	545	< 50	< 50	70
Réplica 3	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	455	< 50	< 50	68
Promedio	—	—	—	—	—	522	—	—	73
S	—	—	—	—	—	59	—	—	8
CV	—	—	—	—	—	11	—	—	11

Tabla 13. Reproducibilidad de la muestra del Puente de Agua Clara, correspondiente a la época de lluvia en el extracto N° 2

Puente de Agua Clara	Cd (mg/Kg)	Co (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
Replica 1	< 50	< 50	< 50	< 50	6150	160	< 50	< 50	50
Replica 2	< 50	< 50	< 50	< 50	5300	170	< 50	< 50	65
Replica 3	< 50	< 50	< 50	< 50	7000	205	< 50	< 50	60
Promedio	—	—	—	—	6150	178	—	—	58
S	—	—	—	—	850	24	—	—	8
CV	—	—	—	—	14	13	—	—	13

De manera similar al caso anterior, se puede apreciar en las tablas N° 12 y N°13 que para la muestra del Puente de Agua Clara captada durante la época de lluvia, se observaron coeficientes de variación entre 11 – 14%; a pesar que para ambos extractos la mayoría de los elementos se encontraron por debajo de la mínima concentración determinada (50 mg/Kg). Sin embargo, en general se puede decir que el método de extracción es preciso, debido a que existe una elevada reproducibilidad de la mayoría de los resultados obtenidos. Los valores mayores de los coeficientes de variación para este caso, en comparación a los obtenidos para el patrón BCR-701, se deben a la heterogeneidad de la muestra, lo que puede repercutir en la reproducibilidad del proceso de extracción secuencial.

7.4. EXACTITUD DEL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL

Para evaluar la exactitud del procedimiento de extracción secuencial BCR-modificado, se empleó el patrón certificado BCR-701. En la tabla N° 14, se muestran los valores de concentración certificados y los valores de concentración promedio obtenidos del patrón BCR-701 para los extractos N° 1 y N° 2, así como también se muestra el porcentaje de recuperación para cada elemento.

Tabla 14. Valores de concentración certificados y valores de concentración promedio obtenidos para los extractos N° 1 y N° 2

Extracto N°1		
Elementos	Mn (mg/Kg)	Zn(mg/Kg)
Valor Obtenido	133	148
Valor Reportado	140	205
%R	95	72
Extracto N° 2		
Elementos	Zn (mg/Kg)	
Valor Obtenido	85	
Valor Reportado	114	
%R	75	

Se puede observar en la tabla N° 14, que los porcentajes de recuperación obtenidos tanto para el primer como el segundo extracto se encuentran entre 72 - 95%, valores cercanos a los considerados como aceptables (85 - 115%) de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-115-SCFI-2001 (criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos).

7.5. DISTRIBUCIÓN DE LOS METALES PESADOS ESTUDIADOS (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) EN LAS DISTINTAS FRACCIONES QUE COMPONEN LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS, OBTENIDO A PARTIR DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR-MODIFICADO

La determinación de los metales pesados a través del método de extracción secuencial, asociados a las distintas fases que componen los sólidos suspendidos, tanto para la época de sequía como para la época de lluvia, se presentan en gráficas donde muestran la distribución de cada uno de los metales en los distintos extractos, para los diferentes puntos de muestreo. Los puntos de muestreo corresponden a 4 puntos ubicados en la cuenca baja y pluma del río Tuy, el primer punto (P_1) corresponde a la cuenca baja del río Tuy (extremo fluvial) ubicado en el puente de Agua Clara, el segundo punto (P_2) corresponde a la interfase agua de río-mar (desembocadura), el tercer punto (P_3) se ubica en la zona de mezcla (mitad de la pluma) y el último punto (P_4) corresponde al extremo marino de la pluma (final de la pluma).



Figura 13: Distribución de los puntos de muestreo

A continuación, se presenta la distribución de cada uno de los metales pesados estudiados en las diferentes fracciones que componen los sólidos suspendidos, obtenidos mediante el procedimiento de extracción secuencial para los diferentes puntos de muestreo.

7.5.1. CADMIO, COBALTO Y CROMO

Se puede apreciar en la tabla N° 15, que para cada punto de muestreo la concentración de estos metales (Cd, Co y Cr) se encuentran por debajo de la mínima concentración determinada (50 mg/Kg) tanto para el extracto N° 1 asociado a la fracción fácilmente intercambiable y carbonatos, como para el extracto N° 2 asociado a los oxihidroxidos de hierro y manganeso, correspondientes a la época de sequía y lluvia de la cuenca del río Tuy. Sin embargo, estos resultados indican que dichos metales presentan una baja biodisponibilidad para el ecosistema. De Acuerdo con el decreto 2635 (Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos) el límite máximo de concentración permitido en desechos sólidos, para el caso del Cr es de 500 mg/Kg, encontrándose este valor muy por encima de la mínima concentración determinada (50 mg/Kg), por otra parte, el límite máximo de concentración permitido en desechos sólidos, de acuerdo a este decreto para el Cd es de 10 mg/Kg, por lo tanto es necesario determinar con mayor precisión la concentración de Cd en los diferentes extractos, para indicar su posible riesgo al ecosistema.

Tabla 15. Concentración de Cd, Co y Cr (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestro	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	< 50	< 50	< 50	< 50
Desembocadura	< 50	< 50	< 50	< 50
Mitad de la Pluma	< 50	< 50	< 50	< 50
Final de la Pluma	< 50	< 50	< 50	< 50

Martínez (1999) observó un comportamiento no conservativo de estos metales, es decir, observó aportes desde la cuenca baja del río Manzanares hacia la pluma con remociones en la zona de mezcla. Detectó que las mayores concentraciones de estos elementos se encontraban durante la temporada de lluvia, de igual manera, observó que la distribución de estos metales en el material suspendido reveló una alta proporción asociado a la fase residual, con poca o ninguna asociación a las fracciones fácilmente intercambiable-carbonatos y oxihidroxidos de Fe y Mn.

7.5.2 COBRE

De manera similar a los metales descritos anteriormente, se puede observar en la tabla N° 16 y gráficas N° 14 y N° 15, que en la mayoría de los puntos de muestreo la concentración de Cu se encuentra por debajo de la mínima concentración determinada (50 mg/Kg), tanto para el extracto N° 1 asociado a la fracción fácilmente intercámbiale y carbonatos, como para el extracto N°2 asociado a los oxihidroxidos de hierro y manganeso, durante la temporada de sequía y lluvia de la cuenca del río Tuy. Sin embargo, se puede apreciar un porcentaje de Cu en la mitad y final de la pluma asociado a los extractos N° 2 y N° 1 respectivamente, correspondientes a la temporada de sequía.

No obstante estos porcentajes no son significativos ya que las concentraciones de Cu en estos puntos de muestreo se encuentran muy cercanas a la mínima concentración determinada (50 mg/Kg).

Tabla 16. Concentración de Cu (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestreo	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	< 50	< 50	< 50	< 50
Desembocadura	< 50	< 50	< 50	< 50
Mitad de la Pluma	< 50	55	< 50	< 50
Final de la Pluma	60	< 50	< 50	< 50

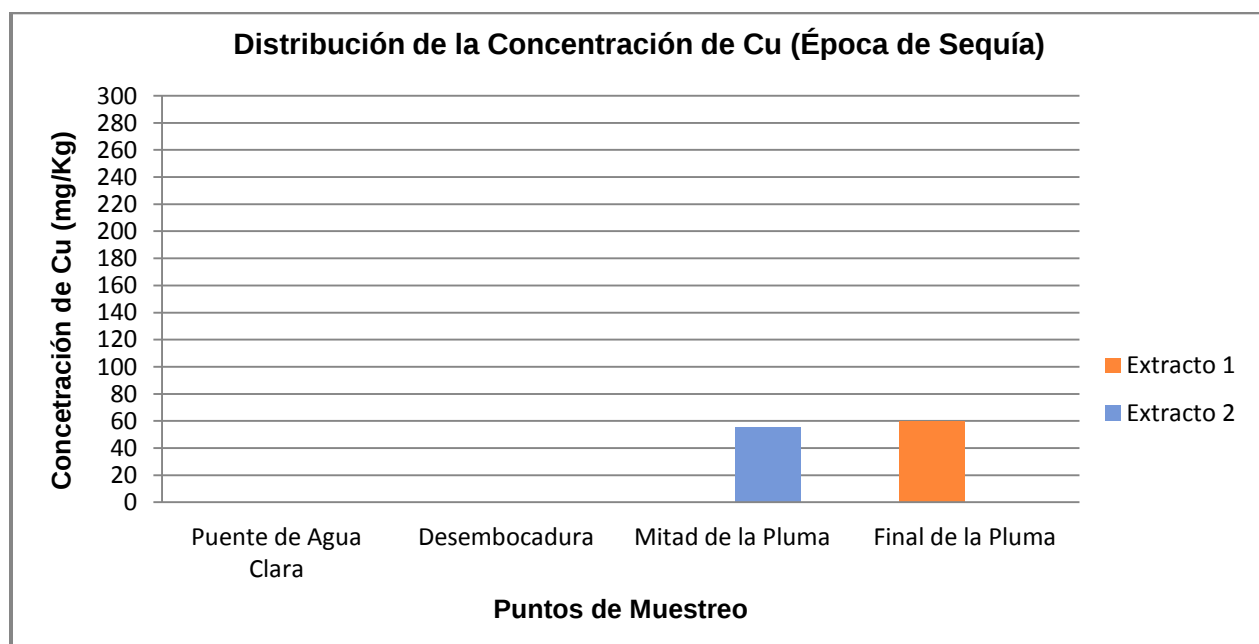


Figura 14: Distribución de la concentración de Cu por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

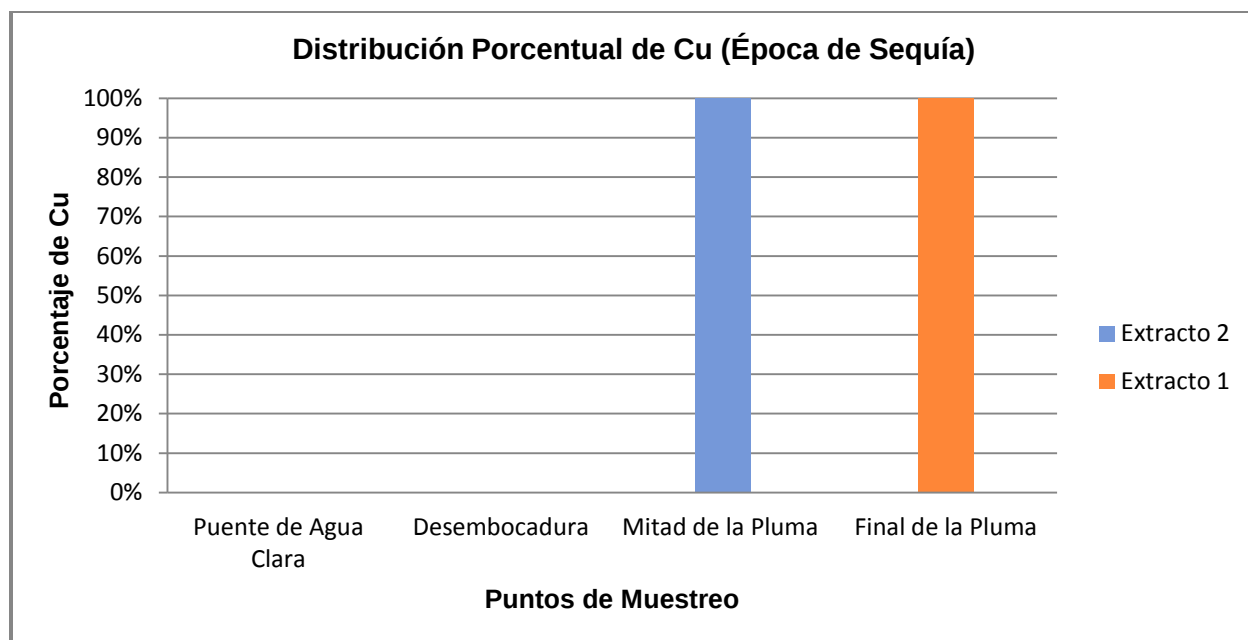


Figura 15: Distribución porcentual de Cu por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

Martínez (1999), reportó mayores concentraciones de Cu en el material suspendido asociado al extremo fluvial (cuenca baja) del río Manzanares con remoción del metal a lo largo de la zona de mezcla, durante el período de lluvia, además, observó que las mayores concentraciones de Cu se encontraban asociada a la fracción fácilmente intercambiable y carbonatos (extracto N° 1), sugiriendo que la incorporación de este metal al sistema, se debía a los aportes provenientes de las actividades humanas que se desarrollaban en el margen del río y la costa. Por otra parte, L´Herroux et al. (1998) observaron que durante la zona de mezcla agua de río-mar en el estuario Aber-Wrac’h (Francia) las mayores concentraciones de Cu se encuentran asociados a la fracción de materia orgánica.

7.5.3. HIERRO

Los resultados que se presentan en la tabla N°17 y gráfica N° 16 muestran que el Fe en el extracto N° 2 asociado a los oxihidroxidos de hierro y manganeso durante la época de sequía, presenta mayores concentraciones en el material suspendido captado en el extremo fluvial (puente de Agua Clara), por otra parte, en la zona de interfase agua de río-agua de mar (desembocadura) se observa una disminución considerable en la concentración de Fe asociado al material en suspensión.

Lo antes descrito se debe al aumento de la fuerza iónica y del pH, generado por la mezcla agua de río-agua de mar, la cual origina la precipitación y floculación del Fe como oxihidróxidos (formación de fase sólida), de igual manera se observa que hacia la zona de mezcla agua de río- agua de mar (mitad de la pluma) hay un incremento considerable en la concentración de Fe, debido a la resuspensión de sedimentos de fondo, los cuales pueden presentar un alto porcentaje de oxihidróxidos de Fe, generado por el fuerte oleaje como consecuencia de la interacción hidrodinámica agua de río- agua de mar. Por último, se observa en el extremo marino de la pluma (final de la pluma) una disminución de la concentración de Fe, como consecuencia de la disminución del fuerte oleaje anteriormente descrito y del aumento de la fuerza iónica y del pH en el agua de mar.

Tabla 17. Concentración de Fe (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestreo	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	< 50	10250	< 50	6150
Desembocadura	< 50	4500	< 50	6500
Mitad de la Pluma	< 50	8500	< 50	6500
Final de la Pluma	< 50	5350	< 50	6000

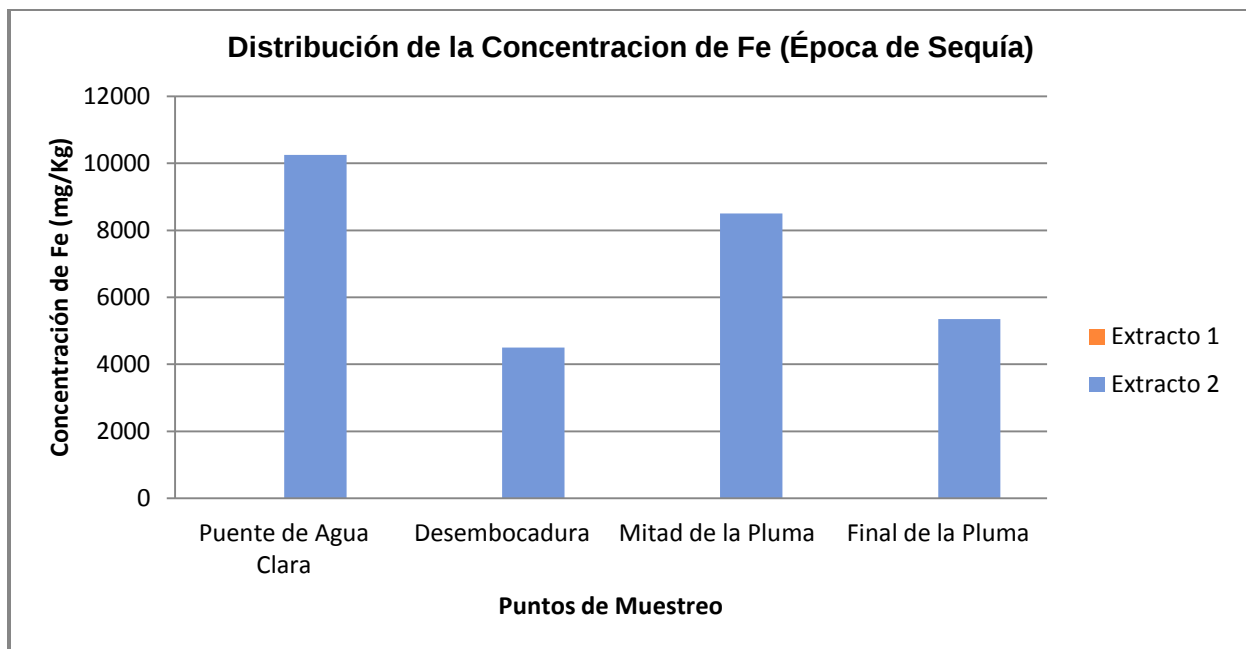


Figura 16: Distribución de la concentración de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

Por otra parte, los resultados que se presentan en la gráfica N° 17, muestran que durante la época de lluvia la concentración de Fe asociada al material en suspensión se mantiene aproximadamente constante en los diferentes puntos de muestreo, debido, a que durante el periodo de lluvia el caudal del río aumenta considerablemente en respuesta al aumento de las precipitaciones; por lo tanto, la masa de agua fluvial que llega a la desembocadura e interactúa con el agua de mar es mayor, generando que los cambios de fuerza iónica y pH sean muchos más discretos y que la interfase agua de río-agua de mar y las zonas de mezcla donde se genera fuerte oleaje debido a la interacción hidrodinámica de dichas aguas, se encuentren desplazadas con respecto a las zonas durante el periodo de sequía.

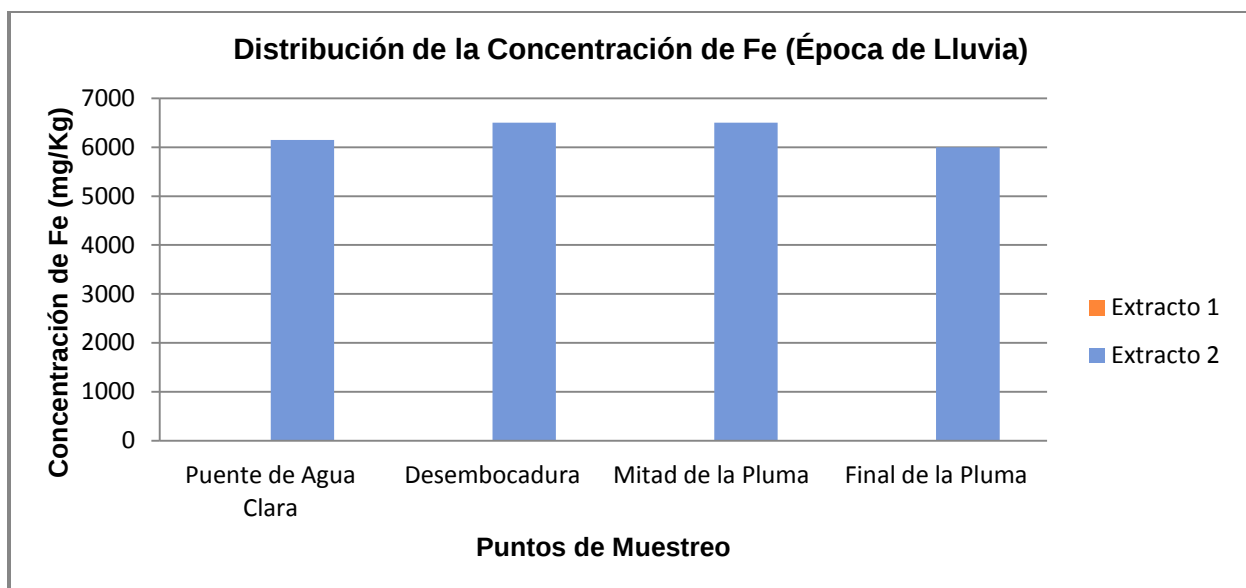


Figura 17: Distribución de la concentración de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia

Martínez (1999) encontró que las mayores concentraciones de Fe se presentaban asociadas al material suspendido durante la temporada de lluvia en el extremo fluvial (cuenca baja) del río Manzanares, mientras que hacia el extremo marino de la pluma encontró bajas concentraciones de Fe, atribuyendo esto, al incremento de la fuerza iónica y del pH en el agua de mar, por otra parte, encontró que las mayores concentraciones de Fe se encontraban asociadas a la fracción residual, atribuyendo esto al contenido de Fe en aluminosilicatos, tal es el caso de las arcillas.

En la tabla N°17 y gráficas N° 18 y N° 19 se puede apreciar que el mayor porcentaje de Fe se encuentra asociado al extracto N° 2 correspondiente a los oxihidroxidos de hierro y manganeso, tanto para la época de sequía como para la época de lluvia.

Pérez (2014), encontró que el Fe se encontraba asociado en mayor proporción a la fracción residual en todos los puntos de muestreo a los largo de la cuenca del río Tuy. De la igual manera, Márquez *et al.* (2012), reportaron que la mayor concentración de Fe en porcentaje se encontraba asociada a la fracción residual en los sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela, indicando de esta manera que el Fe es de origen litogénico, debido a las características mineralógicas presentes en la zona.

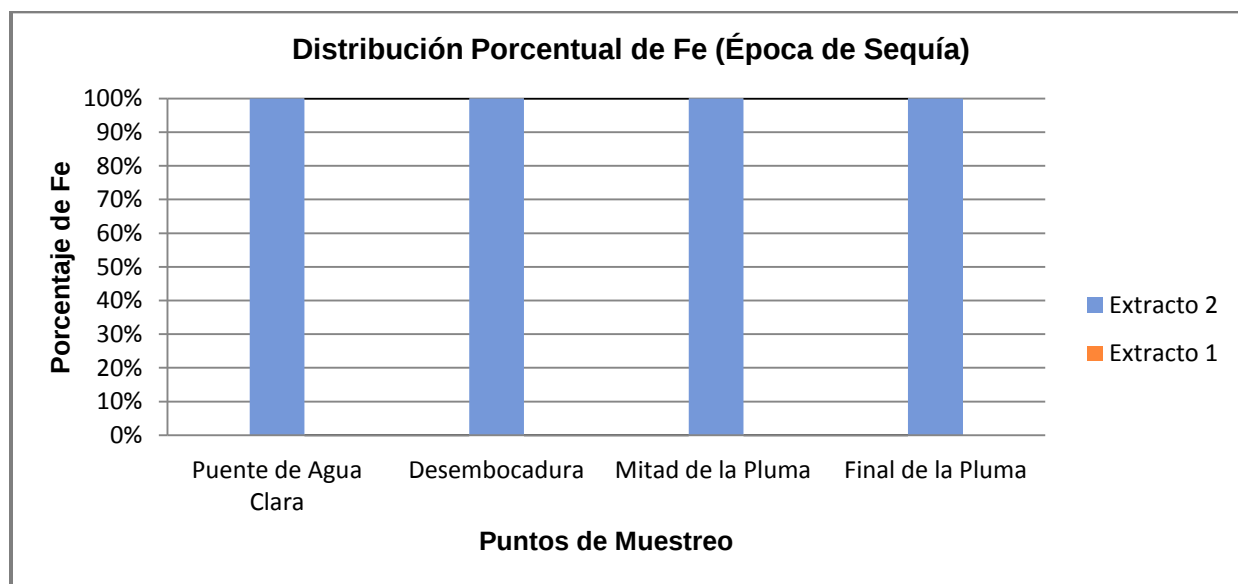


Figura 18: Distribución porcentual de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

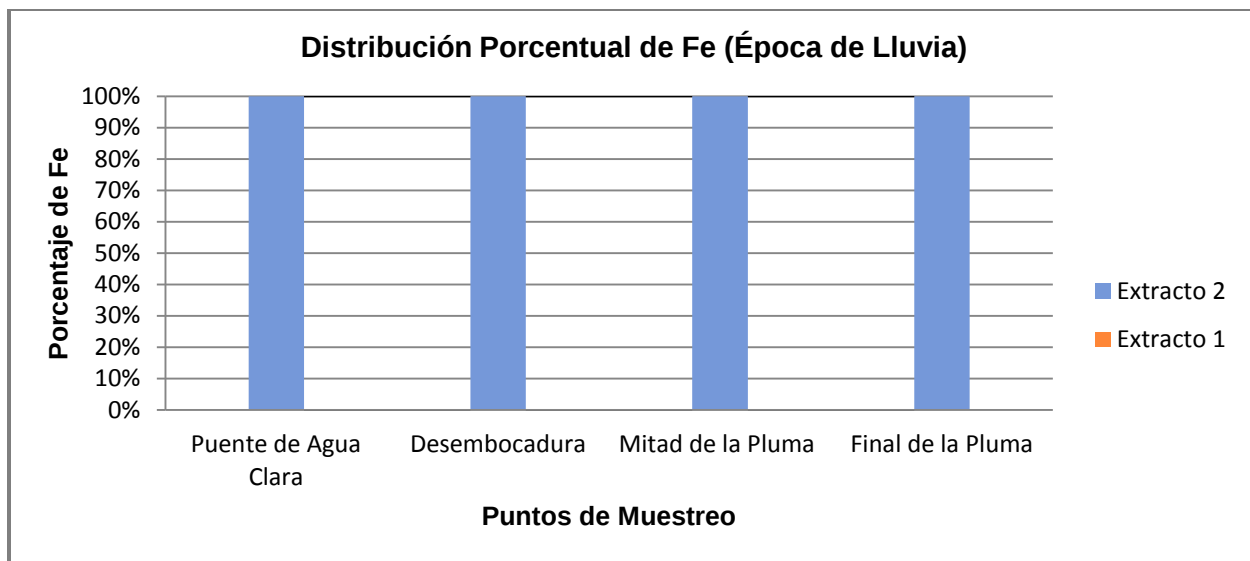


Figura 19: Distribución porcentual de Fe por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia

7.5.4. MANGANESO

Los resultados que se presentan en la tabla N°18 y gráfica N° 20 muestran que el Mn, tanto para el extracto N° 1 como para el N° 2 asociados a la fracción fácilmente intercámbiale-carbonatos y a los oxihidroxidos de hierro y manganeso, respectivamente, correspondiente al período de sequía, presenta un comportamiento similar al Fe, es decir, presenta mayores concentraciones en el material suspendido captado en el extremo fluvial (puente de Agua Clara) y una menor concentración hacia la zona de interfase agua de río-agua de mar (desembocadura), debido al aumento de la fuerza iónica y del pH, generado por la mezcla agua de río-agua de mar, la cual origina la precipitación y floculación del Mn como oxihidróxidos (formación de fase sólida). Hacia la mitad de la pluma se observa un incremento considerable en la concentración de Mn, debido a la resuspensión de sedimentos de fondo generado por el fuerte oleaje como consecuencia de la interacción hidrodinámica agua de río- agua de mar, por último, se observa en el extremo marino de la pluma (final de la pluma) una disminución de la concentración de Mn, como consecuencia de la disminución del fuerte oleaje.

Tabla 18. Concentración de Mn (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestreo	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	640	615	522	178
Desembocadura	400	400	485	130
Mitad de la Pluma	725	800	550	125
Final de la Pluma	550	210	535	125

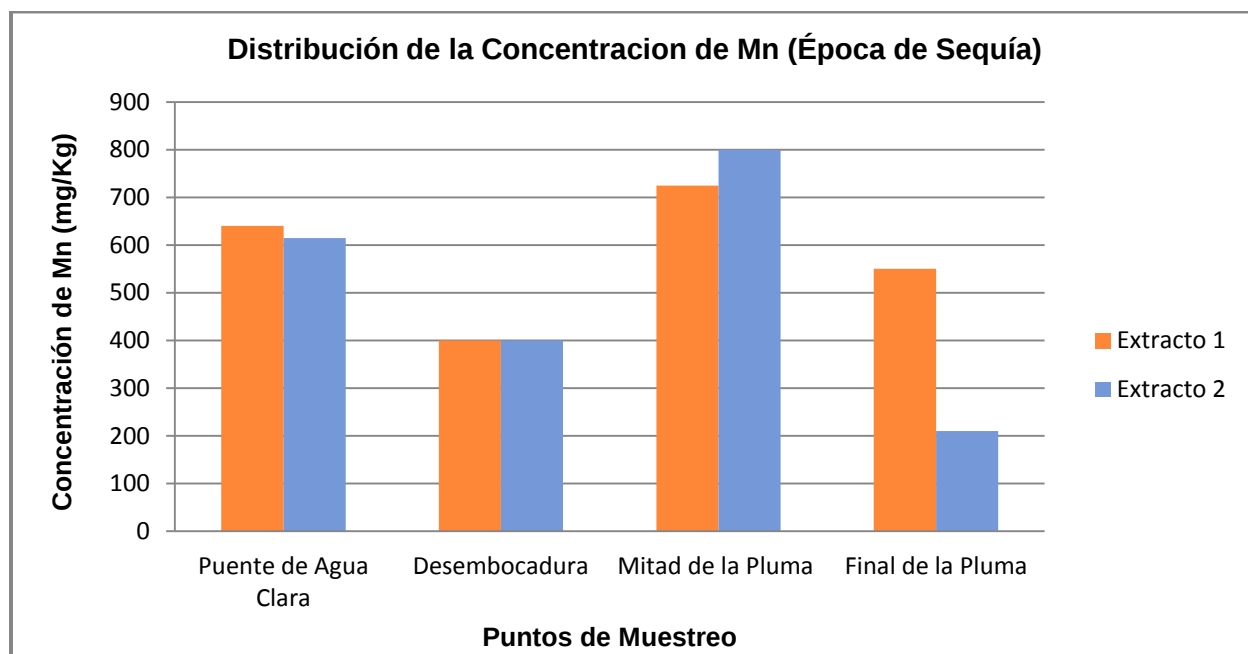


Figura 20: Distribución de la concentración de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

Por otra parte, los resultados que se presentan en la gráfica N° 21, muestran que tanto para el extracto N° 1 como para el N° 2, correspondientes a la temporada lluviosa, el Mn al igual que el Fe, presenta una concentración que se mantiene aproximadamente constante en los diferentes puntos de muestreo, debido a que durante el periodo de lluvia el caudal del río aumenta considerablemente en respuesta al aumento de las precipitaciones, por lo tanto, la masa de agua de río que llega a la desembocadura e interactúa con el agua de mar es mayor, generando que los cambios de fuerza iónica y pH sean muchos más discretos y que la interfase agua de río- agua de mar y las zonas de mezcla donde se genera fuerte oleaje debido a la interacción hidrodinámica de dichas aguas, se encuentren desplazadas con respecto a las zonas durante el periodo de sequía.

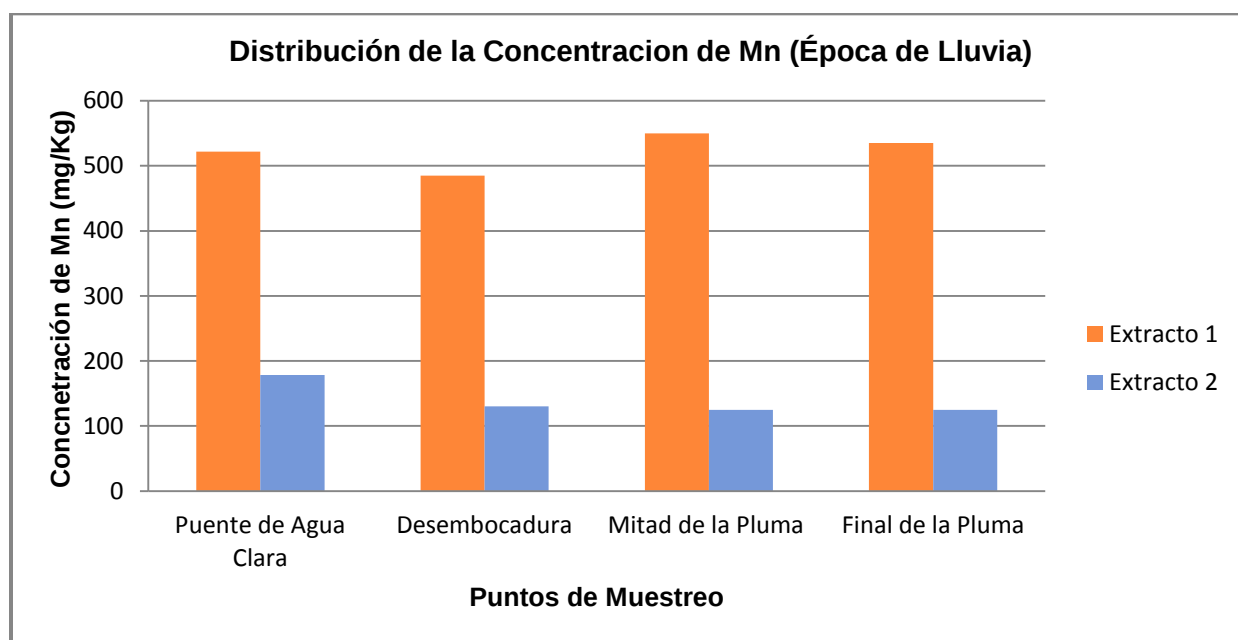


Figura 21: Distribución de la concentración de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia

Al igual que para los demás metales estudiados, Martínez (1999) reportó que el Mn asociado al material en suspensión de la cuenca baja y pluma del río Manzanares presenta un comportamiento no conservativo, con la mayores concentraciones en el extremo fluvial y remoción del metal en los primeros momentos de la mezcla agua de río-agua de mar. Además, indicó que las variaciones estacionales en las concentraciones de Mn en el material suspendido están muy relacionadas con el gasto del río. Graham et al. (1976) indicaron que el comportamiento del Mn está influenciado por las condiciones fisicoquímicas que prevalecen en cada estación del año, mientras que Morris y Bale (1979), señalaron que la adsorción y coprecipitación de este elemento con los óxihidróxidos de hierro está asociado al aumento del pH, las concentraciones de oxígeno e incremento de la fuerza iónica

En la gráfica N° 22, se puede observar que no existe una diferencia apreciable entre las concentraciones en porcentaje de Mn asociados a los extractos N° 1 y N° 2, durante la temporada de sequía, en los diferentes puntos de muestreo de muestreo, sin embargo, en la gráfica N° 23 se puede apreciar que durante el período de lluvia el mayor porcentaje de Mn se encuentra asociado al extracto N° 1 correspondiente a la fracción fácilmente intercambiable-carbonatos, en los diferentes puntos de muestreo. Esto puede sugerir que el Mn está siendo incorporado al sistema a partir a partir de los vertidos de desechos industriales y domésticos, muy ricos en materia orgánica, fertilizantes utilizados en las actividades agrícolas y demás actividades antropogénicas desarrolladas en las zonas aledañas del río Tuy, donde el Mn puede estar adsorbido por el material en suspensión y puede desorberse fácilmente cuando comienzan a mezclarse las aguas dulces con las marinas, intercambiándose por iones sodios, muy abundantes en el agua de mar.

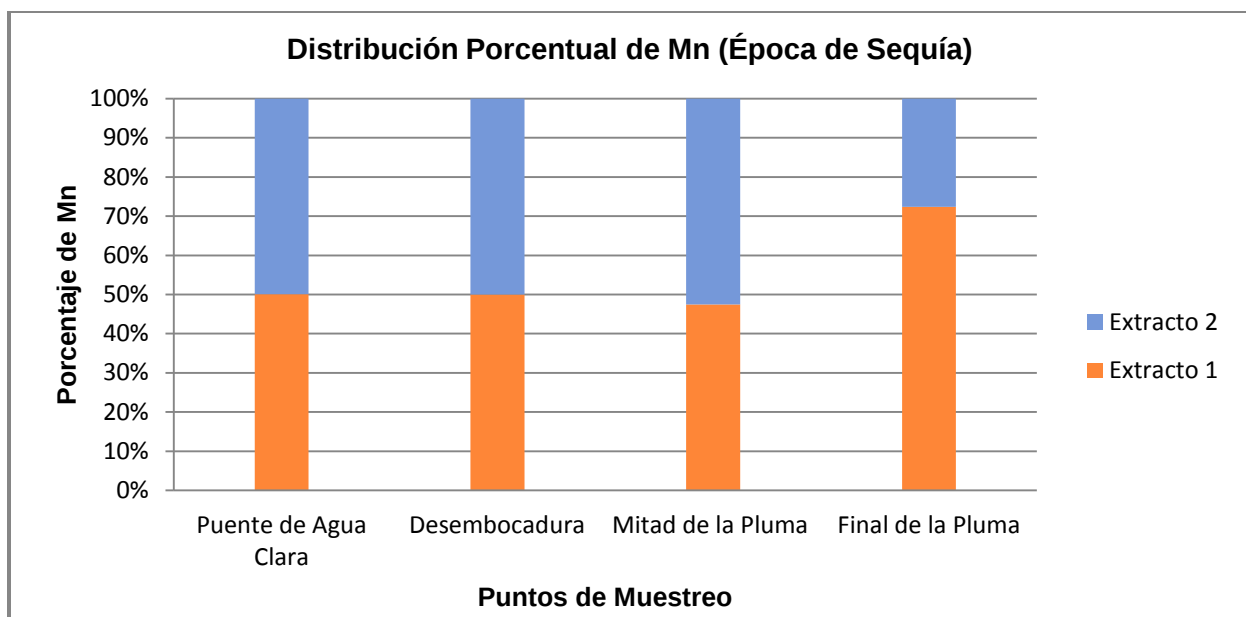


Figura 22: Distribución porcentual de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía.

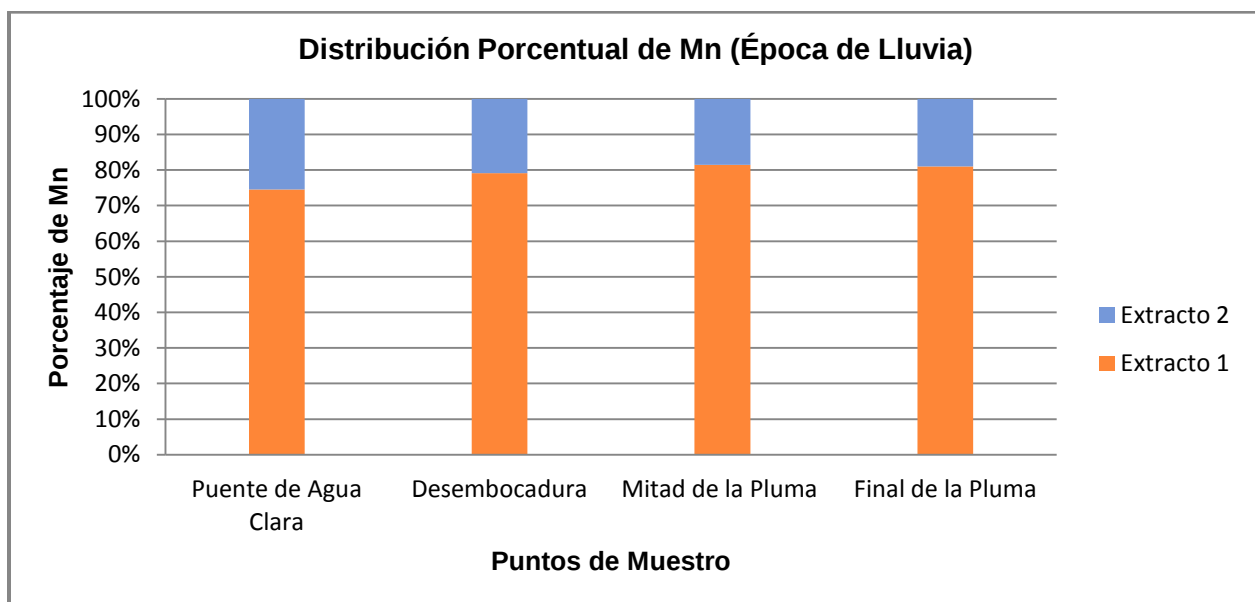


Figura 23: Distribución porcentual de Mn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia.

Pérez (2014), reportó que para la mayoría de los puntos de muestreo en la cuenca del río Tuy, el Mn se encuentra asociado a la fracción de intercambiables y carbonatos (extracto N°1), indicando de esta manera un alta biodisponibilidad de este metal en las zonas estudiadas. Por otra parte, Márquez *et al.* (2012) encontró una buena correlación ($r^2=0,76$) entre carbonatos y Mn, asociando de esta manera dicho metal a esta fracción.

7.5.5. NIQUEL

Se puede apreciar en la tabla N° 19 y en la gráfica N° 24, tanto para el extracto N° 1 como para el N° 2 correspondientes a la época de sequía, que el Ni presenta un comportamiento similar a lo metales anteriormente descritos, es decir, presenta concentraciones aproximadamente constantes en el material suspendido captado en el extremo fluvial (puente de Agua Clara) y en la zona de interfase agua de río-agua de mar (desembocadura), sin embargo, hacia la zona de mezcla agua de río-agua de mar (mitad de la pluma) se observa un incremento considerable en la concentración de Ni, debido a la resuspensión de sedimentos de fondo, por último, se observa, en el extremo marino de la pluma (final de la pluma) una disminución de la concentración de Ni.

Tabla 19. Concentración de Ni (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestreo	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	160	118	< 50	< 50
Desembocadura	170	78	< 50	< 50
Mitad de la Pluma	253	105	< 50	< 50
Final de la Pluma	225	< 50	< 50	< 50

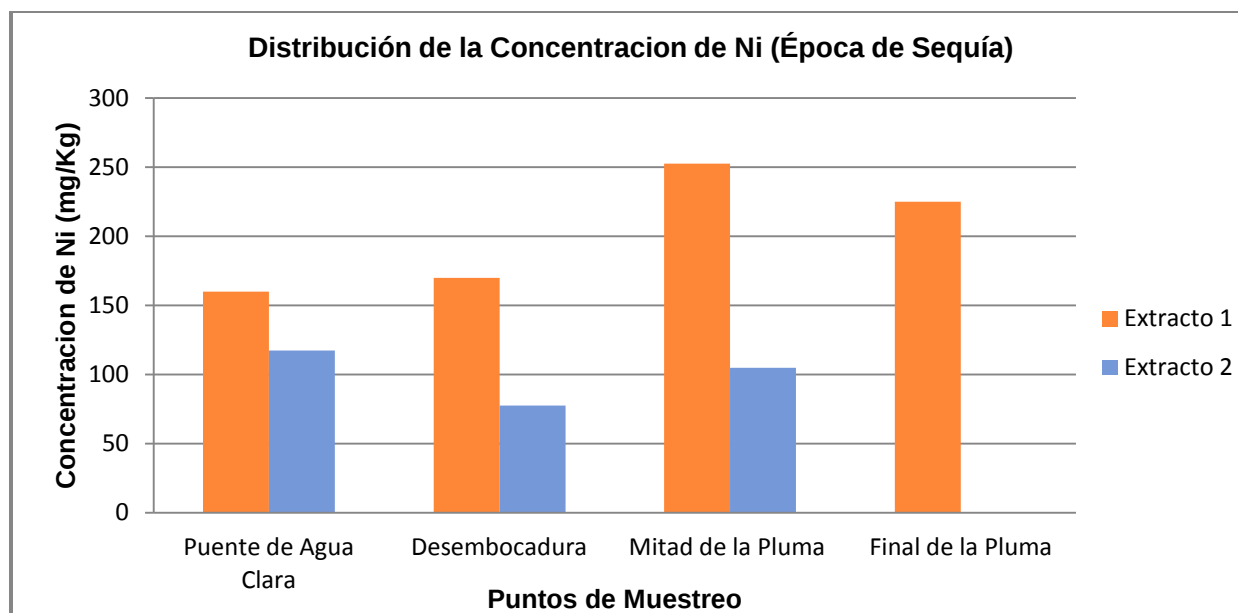


Figura 24: Distribución de la concentración de Ni por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

En la gráfica N° 25 se puede observar que al igual que el Mn, el mayor porcentaje de Ni se encuentra asociado al extracto N° 1 correspondiente a la fracción fácilmente intercambiable-carbonatos, para la época de sequía en los diferentes puntos de muestreo. Esto puede sugerir que el Ni está siendo incorporado al sistema a partir a partir de los vertidos de desechos industriales, domésticos y demás actividades antropogénicas desarrolladas en las zonas aledañas del río Tuy.

Pérez (2014), encontró que el mayor porcentaje de Ni se encuentra asociado a la fracción residual para la mayoría de los puntos de muestreo en la cuenca del río Tuy, mientras que el porcentaje de Ni en las demás fracciones no fue significativo (2-11%). Por otra parte, en contraposición Martínez (1999) reportó que las mayores concentraciones de Ni se encontraban asociada a los oxihidroxidos de Fe y Mn (extracto 2), tanto para el período lluvioso como seco de la cuenca del río Manzanares.

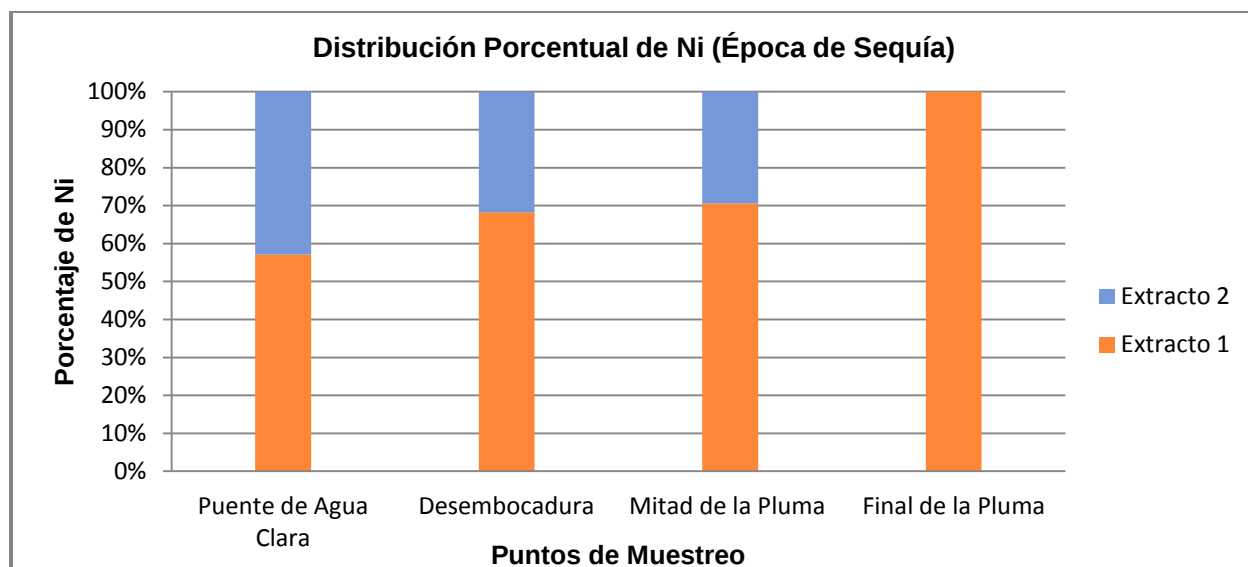


Figura 25: Distribución porcentual de Ni por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía.

7.5.6. PLOMO

Se puede apreciar en la tabla N° 20 y en las figuras N° 26 y N° 27, que para la mayoría de los puntos de muestreo la concentración de Pb se encuentra por debajo de la mínima concentración determinada (50 mg/Kg), tanto para el extracto N° 1 asociado a la fracción fácilmente intercámbiable y carbonatos, como para el extracto N° 2 asociado a los oxihidroxidos de hierro y manganeso, correspondientes al período seco y lluvioso de la cuenca del río Tuy. Sin embargo, en la figura N° 27 se puede apreciar un porcentaje de Pb en el extremo marino de la pluma (final de la pluma) asociado al extracto N° 2, correspondiente a la época de sequía. No obstante este porcentaje no es significativo, ya que la concentración de Pb en este punto de muestreo se encuentra muy cercana la mínima concentración determinada (50 mg/Kg).

Tabla 20. Concentración de Pb (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestreo	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	< 50	< 50	< 50	< 50
Desembocadura	< 50	< 50	< 50	< 50
Mitad de la Pluma	< 50	< 50	< 50	< 50
Final de la Pluma	< 50	75	< 50	< 50

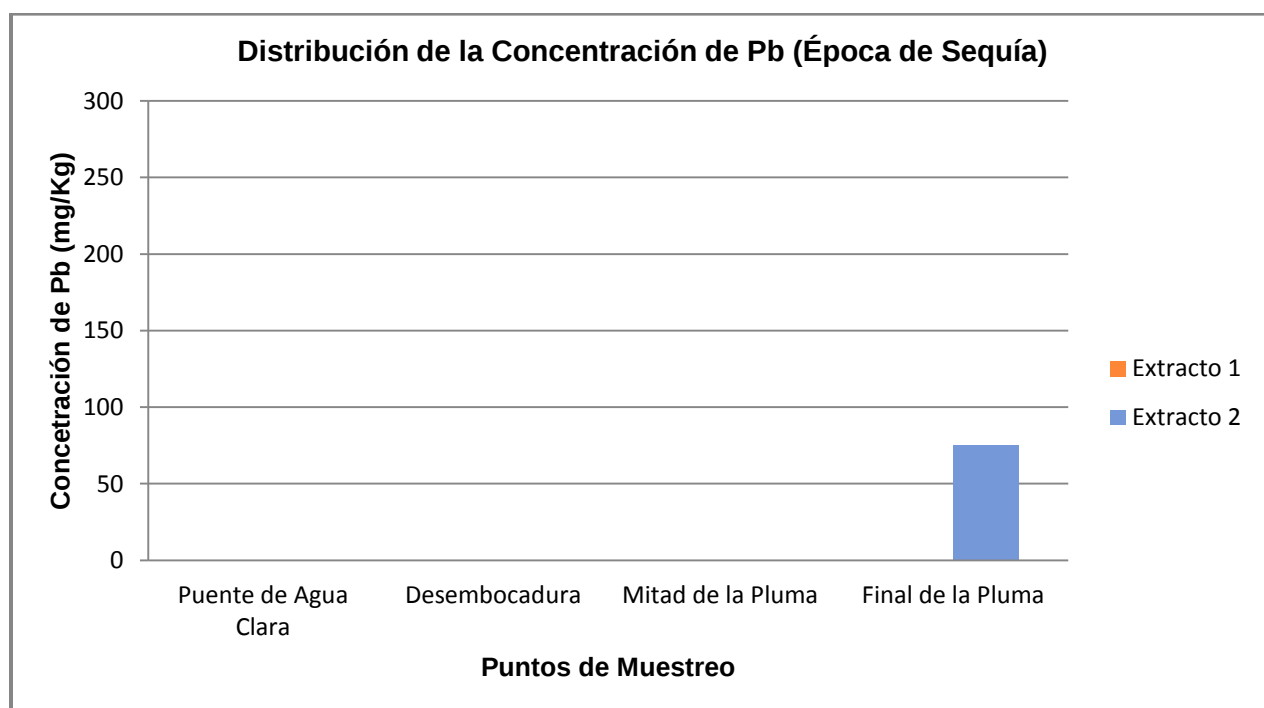


Figura 26: Distribución de la concentración de Pb por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

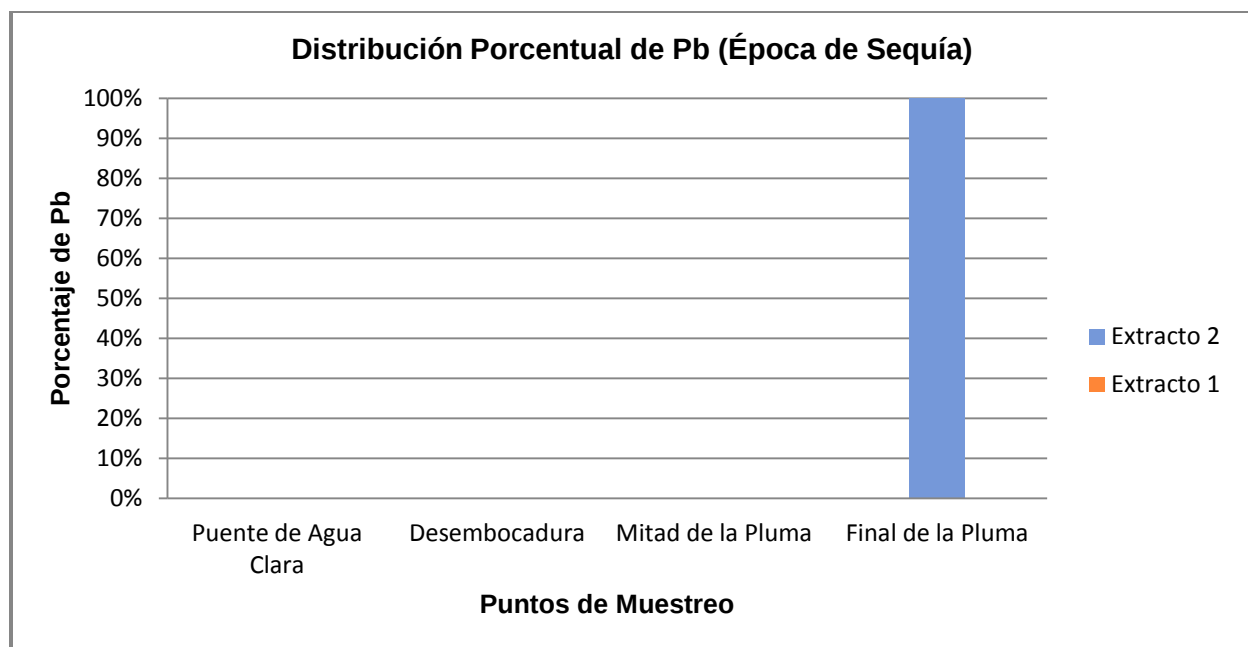


Figura 27: Distribución porcentual de Pb por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía.

Martínez (1999), reportó que las mayores concentraciones de Pb se encontraron durante el período de lluvia en el material suspendido captado en el extremo fluvial de la pluma del río Manzanares, además, encontró una buena correlación entre la concentración total de Pb y la cantidad de sólidos suspendidos, de igual forma, reportó que las mayores concentraciones de Pb se encontraban asociado a la fracción de intercambiables y carbonatos (extracto N° 1), por otra parte, Pérez (2014) encontró que el Pb se presentaba mayoritariamente en la fracción asociada a la materia orgánica y en la fracción residual.

7.5.7. ZINC

Se puede apreciar en la tabla N° 21 y en la gráfica N° 28 que las variaciones en la concentración de Zn en los diferentes puntos de muestreo, tanto para el extracto N° 1 como para el N° 2, correspondientes al período seco, son muy similares a la de los metales anteriormente descritos, es decir, presenta mayores concentraciones en el material suspendido captado en el extremo fluvial (puente de Agua Clara) y una menor concentración hacia la zona de interfase agua de río- agua de mar (desembocadura), ya hacia la zona de mezcla agua de río-agua de mar (mitad de la pluma) se observa un incremento considerable en la concentración de Zn, debido a la resuspensión de sedimentos de fondo, por último, en el extremo marino de la pluma (final de la pluma) se observa una disminución de la concentración de Zn.

Tabla 21. Concentración de Zn (mg/Kg) por extracto en los distintos puntos de muestreo

Punto de Muestreo	Época de Sequía		Época de Lluvia	
	Extracto N° 1	Extracto N° 2	Extracto N° 1	Extracto N° 2
Puente de Agua Clara	220	180	73	58
Desembocadura	160	80	80	< 50
Mitad de la Pluma	328	180	75	< 50
Final de la Pluma	200	50	72	< 50

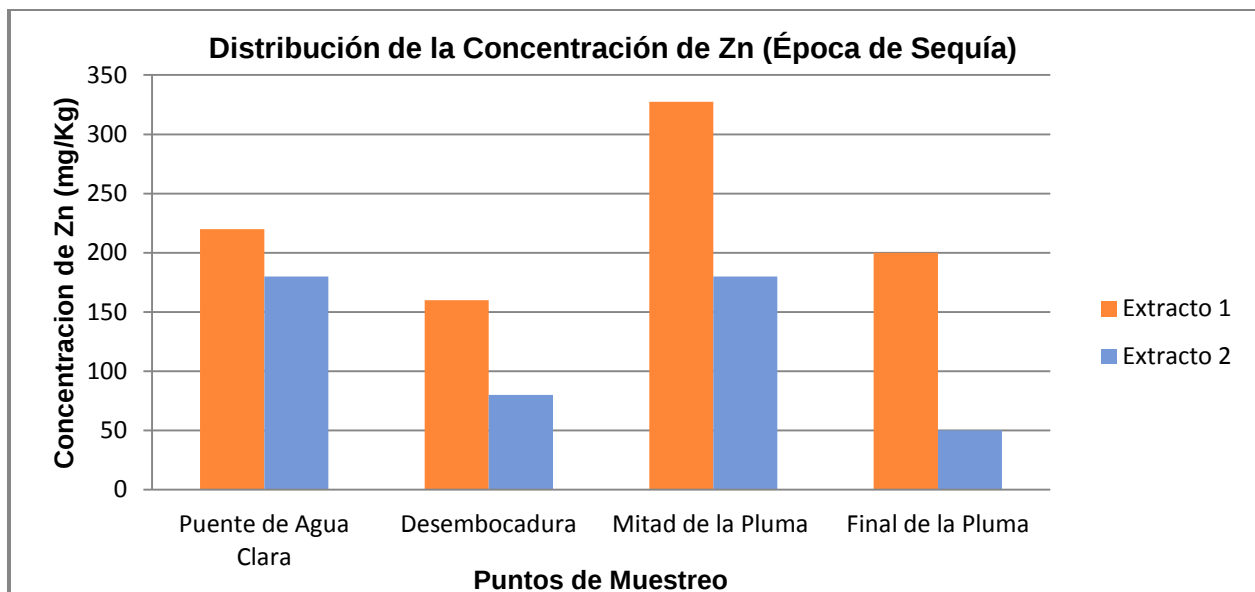


Figura 28: Distribución de la concentración de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía

De igual forma, en la gráfica N° 29 se puede observar que tanto para el extracto N° 1 como para el N° 2, correspondientes a la época de lluvia, las variaciones en la concentración de Zn, a través de los diferentes puntos de muestreo, es muy similar a la de los metales anteriormente descritos, es decir, presenta una concentración que se mantiene aproximadamente constante en los diferentes puntos de muestreo, debido a las consideraciones anteriormente descritas.

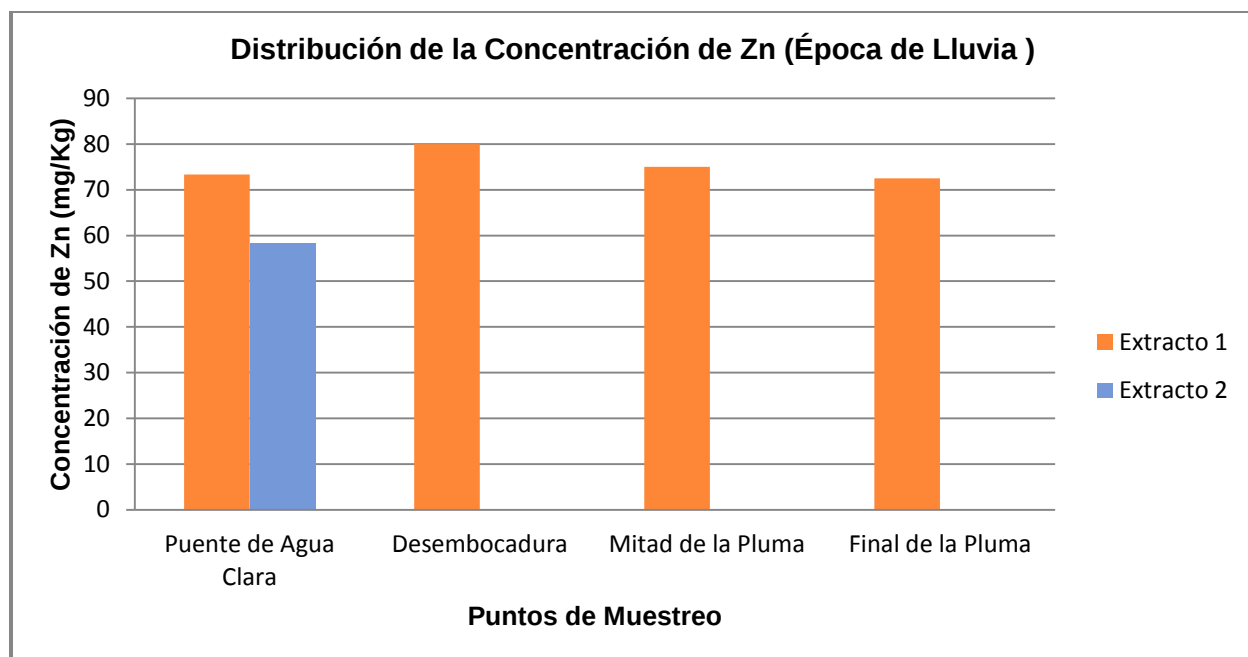


Figura 29: Distribución de la concentración de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia

En las gráficas N° 30 y N° 31 se pueden observar que al igual que los metales anteriormente descritos, la mayor concentración en porcentaje de Zn se encuentra asociado al extracto N° 1 correspondiente a la fracción fácilmente intercambiable-carbonatos, tanto para el período seco como para el período lluvioso, en los diferentes puntos de muestreo. Esto puede sugerir que el Zn está siendo incorporado al sistema a partir de los vertidos de desechos industriales, domésticos y demás actividades antropogénicas desarrolladas en las zonas aledañas del río Tuy. De acuerdo al decreto 2635 (Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos) la concentración Zn permitida para los desechos sólidos es de 500 mg/Kg, encontrándose este valor muy por encima a los reportados en el presente estudio.

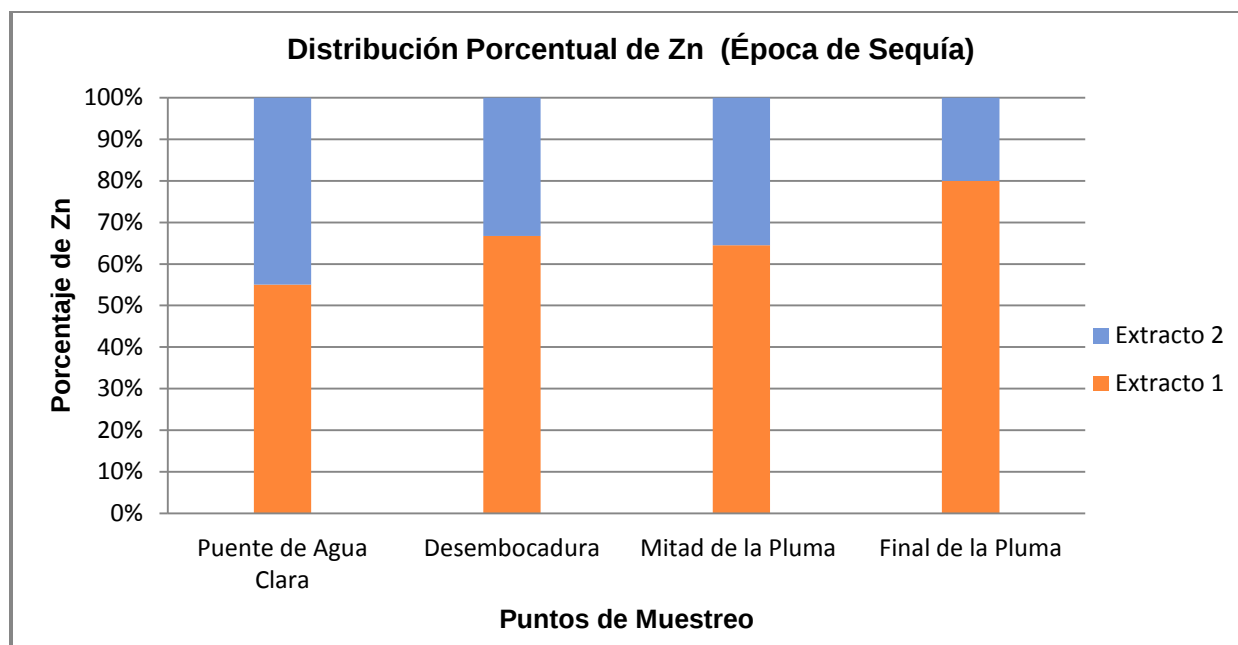


Figura 30: Distribución porcentual de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de sequía.

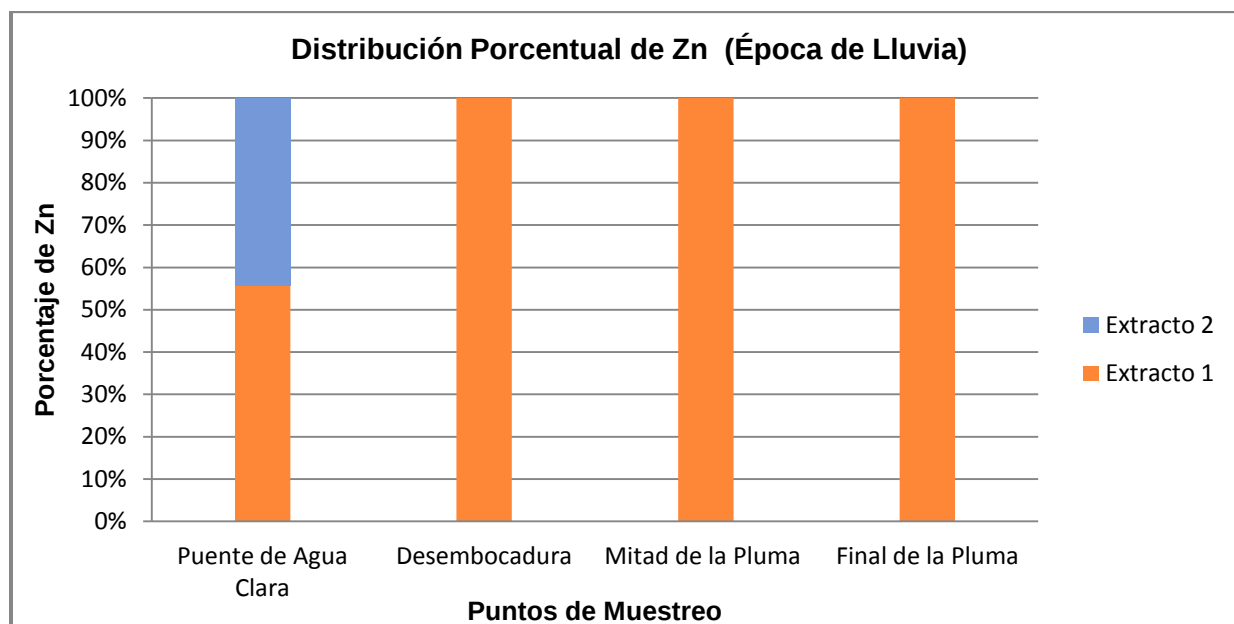


Figura 31: Distribución porcentual de Zn por extracto en los distintos puntos de muestreo correspondiente a la época de lluvia.

Se puede observar en la gráfica N° 32, que existe un comportamiento lineal entre la concentración de Zn y Ni ($R^2 = 0,7603$) asociada a los diferentes fases que componen los sólidos suspendidos, esto puede sugerir, que estos metales están siendo incorporados al sistemas a partir de una misma fuente de origen antrópica.

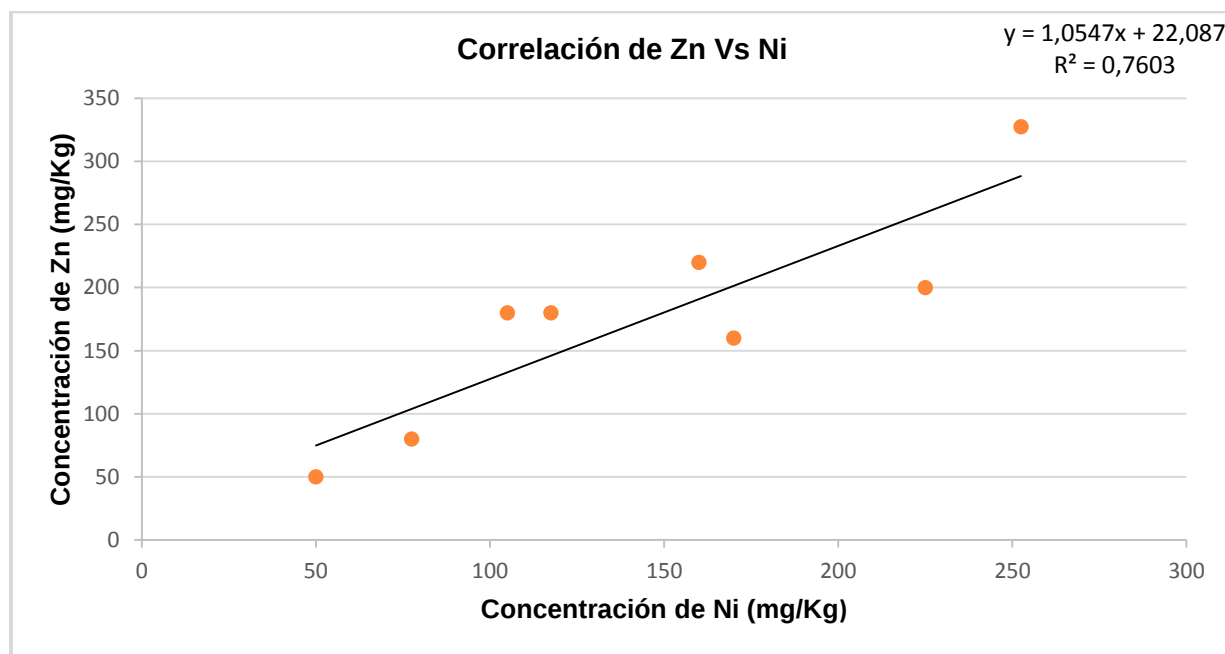


Figura 32: Correlación entre la concentración de Zn y la concentración de Ni.

Debido a que al momento de realizar los análisis, no fue posible la determinación de las concentraciones de los elementos presentes en los extractos N° 3 (fracción asociada a la materia orgánica) y N° 4 (fracción residual) de la secuencia de extracción antes descrita, no fue posible determinar la concentración total de los elementos estudiados asociados al material suspendido, por lo tanto, no fueron calculados los distintos parámetros ambientales (índice de geoacumulación, factor de enriquecimiento y código de evaluación de riesgos) utilizados como criterios para clasificar y conocer el grado de enriquecimiento que tiene el sedimento en cuanto a los elementos estudiados.

8. CONCLUSIONES

- Durante el período lluvioso, el aumento del pH y la conductividad eléctrica es mucho más marcado, debido a que durante este período la carga sedimentaria y el material orgánico que es transportado por el río Tuy aumenta, por lo tanto, los procesos de descomposición de la materia orgánica y generación de CO₂ por la hidrólisis ácida de los carbonatos que producen la acidificación del medio.
- El material en suspensión está estrechamente relacionado con el caudal del río, en el período de lluvia los niveles del material suspendido se elevan considerablemente (puente Agua Clara 263 mg/L, desembocadura 143 mg/L, mitad de la pluma 66 mg/L, final de pluma 59 mg/L) con respecto al período de sequía (puente Agua Clara 47 mg/L, desembocadura 27 mg/L, mitad de la pluma 23 mg/L, final de pluma 20 mg/L).
- El proceso de remoción que experimentan la mayoría de los metales estudiados, en la interfase agua de río-agua de mar (desembocadura), se debe a la floculación (principalmente formación de oxihidroxidos de Fe y Mn) y a la desorción, como consecuencia de los cambios en el pH y fuerza iónica que tienen lugar durante la mezcla de los dos tipos de agua.
- Las mayores concentraciones de Fe se encontraron asociadas a la fracción de oxihidroxidos de Fe y Mn (extracto N°2), tanto para el período seco como para período el lluvioso.

- Las mayores concentraciones de Zn, Ni y Mn se encontraron asociados a la fracción fácilmente intercambiable y carbonatos (extracto N° 1), tanto para la época de sequía como para la época de lluvia, lo que sugiere que estos metales pueden estar siendo incorporado al sistema a partir actividades antropogénicas desarrolladas en las zonas aledañas del río Tuy, siendo dichos metales biodisponibles al ecosistema.

9. RECOMENDACIONES

- Complementar el estudio, realizando el análisis de los extractos 3 y 4, obtenidos en el presente estudio, mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR – modificado.
- Determinar la concentración de carbono orgánico para corroborar cuales metales pesados están asociados a la fase de materia orgánica que compone los sólidos suspendidos.
- Realizar un estudio sobre especiación de metales pesados en la fase acuosa para determinar la relación entre los metales disueltos y el material en suspensión.
- Realizar estudios en núcleos de sedimentos de la cuenca baja y el área de influencia de la pluma del mismo para determinar la evolución de las concentraciones de estos metales en el tiempo.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, V., Loderios, C., Senior, W., Martínez, G., 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia*. 27 (12): 690-686p.
- Arrieché, I.E., 1980. Influencia del río Tuy sobre el mar Caribe. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 61p.
- Bastidas, C., Bone, D., García, E., 1999. Sedimentation rates and metal content of sediments in a Venezuelan coral reef. *Marine Pollution Bulletin*. 38(1): 24-16p.
- Billota, G., Brazier, R., 2008. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Research*. 42: 2861–2849p.
- Birkett, C., Tollner, E., Gattie, D., 2007. Total suspended solids and flow regime effects on periphyton development in a laboratory channel. *Transactions American Society Agricultural Engineers*. 50 (3): 1104–1095p.
- Bloom, A., 1998. *Geomorphology: A Systematic Analysis of Late Cenozoic Landforms*. Prentice Hall. New Jersey.USA. 482p.
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science Technology* 28 (8): 223-235p.
- Canham, R. G., 2000. *Química Inorgánica Descriptiva*. Segunda edición. Prentice Hall. México. 595p.

- Carpenter, S., Caraco, N., Correll, D., Howarth, R., Sharpley, A., Smith, V., 1998. Nonpoint pollution of surface waters. *Ecological Applications*. 8 (3): 559-568p.
- Castellan, G., 1998. *Fisicoquímica*. Segunda edición. Addison Wesley Longman. México. 452p.
- Davis, T.; Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 37: 4311–4330p.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments. *Sci Tot Environ*. 407: 3972-3985p.
- Emile, M.; Jonathan, R., 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere* .37: 874-861p.
- Filgueiras, A., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J Environ Monit*. 4: 823 –857p.
- Forstner, U., Wittmann, G., 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. McGraw-Hill. 473p.
- Fukue, M., Mulligan, C., Sato, Y., Fujikawa, T., 2007. Effects of organic suspended solids and their sedimentation on the surrounding sea area. *Environ Pollution*. 149: 78–70p.
- Gaad, G., Griffiths, A., 1987. Microorganisms and heavy metals toxicity. *Microbial Ecology*. 4: 317-303p.

- García I., Simón M., Dorronsoro C., Aguilar J., Martín F., Ortiz I. 2000. Contaminación de suelos por oxidación de lodos piríticos. *Edafología*, 7: 159-168.
- García, M., Cruz-Motta, J., Farina, O., Bastidas, C., 2008. Anthropogenic influences on heavy metals across marine habitats in the western coast of Venezuela. *Continental Shelf Research*. 28: 2757–2766p
- Gibbs, R., 1967. The geochemistry of the Amazon river system, the factor that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*. 78 (10): 1232-1203p.
- Gibbs, R., 1977. transport phases of transition metals in amazon and Yukon rivers. *Geol. Soc. of Amer. Bull.* 88: 829-843p.
- González de Juana, C.; Iturralde de Arozena J., Picard Cadillat, X., 1980. *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones FONVIVES. Caracas. 1031p.
- González, F. B., 1982. *Introducción a la Geoquímica*. Segunda edición. Eva V. Chesneau. Washington D.C. 144p.
- González, E., Tornero, M., Cruz, Y., Bonilla, N., 2009. Concentración total y especiación de metales pesados en sólidos de origen urbano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25 (1): 15-22p.
- Guillén, R., 1982. Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y C(orgánico) en los sedimentos del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 83p

- Graham, W., Barder, M., Klinkhammer, G., 1976. Manganese in Nagarransent Bay. *Limnol. Oceanogr.* 21(1-6):665-683p.
- Harding, L., Meeson, B., Fisher, T., 1986. Phytoplankton production in two east coast estuaries: Photosynthesis-light functions and patterns of carbon assimilation in Chesapeake and Delaware Bays. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* 23:773-806p.
- Juarez, P., Lugo, J., Paulin, 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.* 12 (2):161-155p.
- Kennedy, V., Zellweger, G., 1974. Filter pore-size effects on the Analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water. *Water Resources Research.* 10 (4): 790-785p.
- Lawrence, K. W., Jiaping, P. C., Yung, H., Nazih, K. S., 2009. Heavy metals in the environment. CRC Press. Estados Unidos. 489p.
- L'Herroux, L., Le Roux, S., Appriou, P., 1998. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Mar. Poll.* 36(1):56-64p.
- López, J., Collado, M., 2002. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos.* 58: 133-144p.
- Martínez, G. 1999. Especiación de metales pesados en la cuenca baja y pluma del río Manzanares, Edo Sucre, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Postgrado en Ciencias Marinas. Universidad de Oriente. 160p.

- Martínez, M. J., 1988. Influencia del agua de mar sobre los fenómenos de acumulación y remoción de las especies químicas Na^+ , K^+ , Mg^+ , Fe , $\text{C}(\text{orgánico})$, Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, en sedimentos secos de la cuenca del río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 116p.
- 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.
- Millward, G., Moore, R., 1982. The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions. Water Research.16: 985-981p.
- Mogollón, J.L., 1985. Estudio geoquímico de la contaminación en sedimentos de la cuenca del río Tuy. Trabajo de Ascenso. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 153p.
- Morris, A., Bale, A., 1979 effect of rapid precipitation of dissolved Mn in river waters on estuarine Mn distribution. Nature. 229: 303-327p.
- Navarro, J. A., 2011. Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 95p.
- Nemati, K., Bakar, N., Abas, M., Sobhanzadeh, E., 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: 313–320p.

- Nichols, G., 2009. *Sedimentology and Stratigraphy*. Segunda edición. Wiley Blackwell. Reino Unido. 419p.
- Nriagu, J. O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental Pollution*. 50: 139 - 161p.
- Passos, E., Alves, J., Garcia, C., Costa, A., 2011. Fraccionamiento de metales en los sedimentos del río Sergipe, en el noreste, Brasil. *Journal Brazil Chemical Society*. 22 (5): 836-828p.
- Peng, J.; Song, Y.; Peng Y.; Cui, X.; Qiu G., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*. 161: 640–633p.
- Perez, 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. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 106p.
- Perry, C., Taylor, K., 2007. *Environmental Sedimentology*. Blackwell Publishing. Reino Unido. 441p.
- Picard, X., 1968. Geología de la Cuenca de Santa Lucía, Ocumare del Tuy. *Boletín de Geología* N° 19. Caracas. 296 p.
- Ramirez, A., 1990. Chemical weathering on the Tuy River basin, Venezuela. *Chemical Geology*. 84: 122-123p.
- Rodríguez, M. J., Marín, G. R. 1999. *Fisicoquímica de Aguas*. Ediciones Díaz de Santos. Madrid-España. 467p.

- Rubio, B., Gago, L., Vilas, F., Nombela, M., Garcia, S., Alejo, I., Pazos, O. 1996 Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*. 12: 152-137p.
- Sadiq, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker. New York. 393 p.
- Salomons, W., Kerdijk, H., Van Payer, H., Klomp, R., Shurcur, A., 1988. Behaviour and impact assessment of heavy metals in estuarine and coastal zone. *Metals in Coastals Environments of Latin America*. 157-198p.
- Salomons, W., Stigliani, W., 1995. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Springer. 352p.
- Schell, C., Black, S., Hudson-Edwards, K.A. 2000. Sediment source characteristics of the Rio Tinto, Huelva, SW Spain. In I. Foster (ed) *Tracers in Geomorphology*. John Wiley and Sons. 503-520 p.
- Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochemica et Cosmochimica*. 40: 845-831p.
- Shumilin, E., Anikev, V., Goryachev, N., Kassa, A., Fazlullin, S., 1993. Estimation of the role of biochemical barriers in the trace metal migration in river. *Mar. Chem.* 43: 217-224p.
- Siegel, F., 2002. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer. Alemania. 218p.
- Skoog, W., et al., 2009. Fundamentos de química analítica. Octava edición. Cengage Learning. 1065p.

- Stoker, H.S., Seager, S.L. 1981. Química ambiental: Contaminación del aire y del agua. Primera Edición. Blume Ecología. Barcelona. España. 320p.
- Stumm, W., Morgan, J., 1996. Aquatic Chemistry. Tercera edición. John Wiley & Sons Inc. New York. 1022p.
- Tramblay Y., Ouarda T., Hilaire A., Poulin J., 2010. Regional estimation of extreme suspended sediment concentrations using watershed characteristics. Journal of Hydrology. 380: 317–305p.
- Tessier, A., Campbell P., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 51 (7):851–844p.
- Theofanis, Z.; Astrid, S.; Lidia, G.; Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilization and demobilization, Science Total Environmental. 266: 202–195p.
- Windom, H., Byrd, T., Smith, R., Huan, F. 1991. Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. Environmental Science and Technology. 25: 1137–1142p.

11. APÉNDICE

APENDICE A. VALORES REPORTADOS PARA EL PATRÓN BCR-701

Extracto N°1	Valor certificado (mg/kg)	Incertidumbre (mg/Kg)
Cd	7,34	0,35
Cr	2,26	0,16
Cu	49,3	1,7
Ni	15,4	0,9
Zn	205	6

Extracto N°2	Valor certificado (mg/Kg)	Incertidumbre (mg/Kg)
Cd	3,77	0,28
Cr	45,7	2,0
Cu	124	3
Ni	26,6	1,3
Zn	114	5

Extracto N°3	Valor certificado (mg/Kg)	Incertidumbre (mg/Kg)
Cd	0,27	0,06
Cr	143	7
Cu	55,2	4,0
Ni	15,3	0,9
Zn	45,7	4,0

APENDICE B. LIMITES MAXIMOS DE CONCENTRACIÓN PERMITIDOS DE ACUERDO AL DECRETO 2635 (NORMAS PARA EL CONTROL DE LA RECUPERACIÓN DE MATERIALES PELIGROSOS Y EL MANEJO DE LOS DESECHOS SÓLIDOS)

Elementos	Concentración (mg/kg)
Arsénico	40
Bario	40.000
Cadmio	10
Mercurio	10
Selenio	10
Plata	10
Cromo	500
Zinc	500
Plomo	500

APENDICE C. CUANTIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS (ÉPOCA DE SEQUÍA)

Muestra	Volumen Total (L) $\pm 0,0002$	Peso del Papel de Filtro(g) $\pm 0,0001$	Peso del Papel de Filtro + SS(g) $\pm 0,0001$	Peso de los SS(g) $\pm 0,0001$	Concentración de los SS(mg/L) $\pm 0,0005$
Puente Agua Clara	0,9560	0,0722	0,1168	0,0446	46,6527
Desembocadura	0,8440	0,0731	0,0932	0,0201	23,8152
Final de la pluma	0,9680	0,0741	0,1002	0,0261	26,9628
Mitad de la Pluma	0,9060	0,0727	0,1136	0,0409	45,1435

APENDICE D. CUANTIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS (ÉPOCA DE LLUVIA)

Muestra	Volumen Total (L) $\pm 0,0002$	Peso del Papel de Filtro (g) $\pm 0,0001$	Peso del Papel de Filtro + SS(g) $\pm 0,0001$	Peso de los SS (g) $\pm 0,0001$	Concentración de los SS (mg/L) $\pm 0,0005$
Final de la Pluma	0,9840	0,0869	0,1646	0,0777	78,9634
Mitad de la Pluma	0,9620	0,0865	0,1504	0,0639	66,4241
Desembocadura	0,9660	0,0869	0,2249	0,1380	142,8571
Puente Agua Clara	0,9780	0,0870	0,3444	0,2574	263,1902

APÉNCIDE E. INFORME DE ENSAYO REPORTADO POR LA GERENCIA DEPARTAMENTAL DE QUÍMICA
ANALÍTICA PDVSA-INTEVEP

Muestra	Cd (mg/Kg)	Co (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)
Puente de Agua Clara ES Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	640,0	160,0	< 50	220,0
Desembocadura ES Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	400,0	170,0	< 50	160,0
Mitad de la Pluma ES Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	725,0	252,5	< 50	327,5
Final de la Pluma ES Extracto 1	< 50	< 50	< 50	60,0	< 50	550,0	225,0	< 50	200,0
Puente de Agua Clara ELL Extracto 1 réplica 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	565,0	< 50	< 50	82,5
Puente de Agua Clara ELL Extracto 1 réplica 2	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	545,0	< 50	< 50	70,0
Puente de Agua Clara ELL Extracto 1 réplica 3	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	455,0	< 50	< 50	67,5
Desembocadura ELL Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	485,0	< 50	< 50	80,0
Mitad de la Pluma ELL Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	550,0	< 50	< 50	75,0
Final de la Pluma ELL Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	535,0	< 50	< 50	72,5
Patrón BCR - 701 Extracto 1 Replica 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	100,0	< 50	< 50	190,0
Patrón BCR - 701 Extracto 1 Replica 2	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	135,0	< 50	< 50	150,0
Patrón BCR - 701 Extracto 1 Replica 3	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	130,0	< 50	< 50	145,0
Patrón BCR - 701 Extracto 1 Replica 4	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	135,0	< 50	< 50	150,0
Patrón BCR - 701 Extracto 1 Replica 5	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	130,0	< 50	< 50	152,5
Blanco Extracto 1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	170,0
Puente de Agua Clara ES Extracto 2	< 50	< 50	< 50	< 50	10250,0	615,0	117,5	< 50	180,0
Desembocadura ES Extracto 2	< 50	< 50	< 50	< 50	4500,0	400,0	77,5	< 50	80,0
Mitad de la Pluma ES Extracto 2	< 50	< 50	< 50	55,0	8500,0	800,0	105,0	< 50	180,0
Final de la Pluma ES Extracto 2	< 50	< 50	< 50	< 50	5350,0	210,0	< 50	75,0	50,0
Puente de Agua Clara ELL Extracto 2 réplica 1	< 50	< 50	< 50	< 50	6150,0	160,0	< 50	< 50	50,0
Puente de Agua Clara ELL Extracto 2 réplica 2	< 50	< 50	< 50	< 50	5300,0	170,0	< 50	< 50	65,0
Puente de Agua Clara ELL Extracto 2 réplica 3	< 50	< 50	< 50	< 50	7000,0	205,0	< 50	< 50	60,0

Desembocadura ELL Extracto 2	< 50	< 50	< 50	< 50	6500,0	130,0	< 50	< 50	< 50
Mitad de la Pluma ELL Extracto 2	< 50	< 50	< 50	< 50	6500,0	125,0	< 50	< 50	< 50
Final de la Pluma ELL Extracto 2	< 50	< 50	< 50	< 50	6000,0	125,0	< 50	< 50	< 50
Patrón BCR - 701 Extracto 2 Replica 1	< 50	< 50	< 50	95,0	5000,0	80,0	< 50	75,0	82,5
Patrón BCR - 701 Extracto 2 Replica 2	< 50	< 50	< 50	102,5	5500,0	90,0	< 50	80,0	175,0
Patrón BCR - 701 Extracto 2 Replica 3	< 50	< 50	< 50	100,0	5250,0	85,0	< 50	80,0	87,5
Patrón BCR - 701 Extracto 2 Replica 4	< 50	< 50	< 50	100,0	5500,0	85,0	< 50	80,0	85,0

