

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DISPONIBILIDAD AMBIENTAL DE LOS
ELEMENTOS EN LOS SEDIMENTOS DEL LAGO DE VALENCIA, EDO. ARAGUA
y EDO. CARABOBO**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Anamelia González
Cárdenas para optar al título de
Licenciada en Química.

Caracas, noviembre 2010

RESUMEN

En éste trabajo se presentan los resultados correspondientes al estudio de los sedimentos de fondo del Lago de Valencia, Venezuela, con el objetivo de evaluar su estado ambiental, de acuerdo a su concentración de metales. Este estudio surge como consecuencia de la importancia del elevado desarrollo urbano e industrial observado en la zona en los últimos 20 años, así como por su impacto sobre las aguas del lago cuyo destino principal es el de riego de las zonas agrícolas aledañas. Los últimos estudios realizados datan de 1988 [7].

En el estudio se consideraron los sedimentos recolectados entre junio-octubre de 2009, de manera bimensual en cinco estaciones (E_i) seleccionadas de acuerdo a las principales influencias industriales, urbanas, domésticas y agrícolas que se desarrollan en los alrededores del lago. Los sedimentos fueron analizados para determinar la composición total de los elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Al, Si y Hg, así como carbono orgánico e inorgánico, y su fraccionamiento químico. Las metodologías aplicadas fueron validadas empleando los estándar de referencia LKSD-4 y BCR-701.

De acuerdo al Factor de Enriquecimiento (FE) y al Índice de Geoacumulación (I_{geo}) obtenidos empleando los valores de línea base determinados para el Lago de Valencia por Mogollón [7], los sedimentos de fondo del lago se encuentran enriquecidos con $Pb > Zn > Cu > Cr$ y se clasifican de no contaminados a moderadamente contaminados. Adicionalmente, la concentración de Corg es elevada lo que sugiere una fuerte intervención antrópica.

Los análisis de agrupamiento realizados indicaron que la composición química de los sedimentos presenta pequeñas variaciones temporales que ocurren en la época de lluvias, específicamente para las especies Cinorg, Ca, Mg, Mn, Al y Ni, para las

que, a excepción del Al y Ni, su variación fue atribuida a su precipitación en forma de carbonatos, que ocurre en todo el lago durante la época de lluvias.

Por otra parte, la composición de los sedimentos presentó variaciones espaciales en las concentraciones de Corg, Cu, Zn, Pb y Hg. Excepto para el Hg, la concentración de los elementos aumenta con la del Corg en las estaciones más profundas debido a sus condiciones anóxicas y reductoras (E1 y E5) y es incrementada por el aporte antrópico doméstico-industrial introducido mediante los ríos Caño Central y Los Guayos (E3) y doméstico-industrial-agrícola por los ríos Guey y Tipitapa (E5). Para el resto de los elementos, los resultados indican que su concentración en los sedimentos es resultante del aporte litogeoquímico de la zona y su variación en el espacio y en el tiempo es pequeña.

Los resultados del fraccionamiento químico indican que el riesgo que presentan los sedimentos también varía espacialmente: los sedimentos de la E4 (norte del lago) no presentan riesgo alguno; las estaciones E2 y E5 (sur y este del lago) se parecen en el riesgo medio de sus sedimentos de Zn, Ni y Co, y la E3 (Oeste) riesgo alto en Cr y bajo en Co. En el centro del lago (E1), los sedimentos tienen una composición mixta, presentando un riesgo medio de Co y Zn. Adicionalmente, los sedimentos de las estaciones presentan un riesgo bajo de Cd, Pb y Cu. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Mogollón (1988) [7] quien obtuvo enriquecimiento de los sedimentos con Pb, Zn, Cu, Cr y Ni, el cual estaría localizado en el eje de los ríos Los Guayos y Guey.

El riesgo determinado para los sedimentos es potencial y solo se observaría bajo condiciones fisicoquímicas de las aguas que favorezcan el intercambio, lo cual se espera que no ocurra ya que las aguas del embalse son básicas debido a la naturaleza carbonática de la litología de la zona.

Este trabajo forma parte del proyecto del CDCH de la UCV PG 03-00-6495-2006.

INDICE GENREAL

	Pág.
I. Introducción	1
II. Revisión Bibliográfica	3
2.1. Sedimentos	3
2.2. Los Metales Pesados en los Sedimentos	5
2.3. Importancia del Estudio de Metales Pesados en los Sedimentos	7
2.4. Determinación del Contenido de Metales Pesados en los Sedimentos	8
2.4.1. Muestreo de Sedimentos	9
2.4.2. Tamizado y Secado de las Muestras de Sedimentos	9
2.4.3. Tratamiento de las Muestras de Sedimentos	10
2.4.3.1. Digestión de Sedimentos	11
2.4.3.2. Extracción Secuencial	12
2.4.4. Análisis Químico de los Sedimentos	15
2.5. Criterios para Establecer la Contaminación por Metales Pesados en Sedimentos	17
2.5.1. Comparación con Valores Base	17
2.5.2. Índices de Contaminación	18
2.5.2.1. Factor de Enriquecimiento (FE)	19
2.5.2.2. Índice de Geocontaminación (I-geo)	21
2.5.3. Correlaciones Inter-elementales	22
2.5.3.1. Correlación [elemento] / [aluminio].	22
2.5.3.2. Correlación [elemento] / [Carbono orgánico].	23
2.5.3.3. Correlaciones entre elementales	23
2.6. Movilidad y disponibilidad de los metales de los sedimentos	24
2.7. Estudios sobre el Contenido Metálico en Sedimentos del Lago de Valencia y su cuenca	25
2.8. Descripción de la Zona de Estudio	35
2.8.1. Características de la Cuenca	37
2.8.2. Geología Local	42

III. Objetivos	45
IV. Parte Experimental	46
4.1. Equipos	46
4.2. Reactivos	47
4.3. Metodología	48
4.3.1. Muestreo	48
4.3.2. Tratamiento de las Muestras de Sedimentos	49
4.3.2.1. Estudio granulométrico y pulverizado de las muestras.	49
4.3.2.2. Digestión Total	50
4.3.2.3. Extracción Secuencial	51
4.3.3. Análisis Químico de las Muestras de Sedimentos	52
4.3.4. Validación de la metodología y análisis de los sedimentos	55
4.3.4.1. Tratamiento de las muestras de sedimentos para la determinación de Hg por CV-AFS	55
4.4. Interpretación Ambiental	56
4.5. Lugar de Trabajo	57
V. Resultados y Discusiones	58
5.1. Validación del procedimiento de análisis	58
5.1.1. Determinación del contenido total de los elementos en los sedimentos	58
5.1.2. Fraccionamiento químico mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR-modificado	59
5.2. Características Físicoquímicas de las Aguas del Lago de Valencia	61
5.3. Análisis de los sedimentos del Lago de Valencia	69
5.3.1. Análisis Granulométrico	69
5.3.2. Concentración total de los elementos	70
5.3.2.1. Estudio de acumulación y enriquecimiento	71
Comparación con valores base	71
Índices de Contaminación	73
Análisis de Agrupamiento	76
Correlaciones	77

Análisis Factorial (PCA)	84
5.3.3. Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos	87
Movilidad y disponibilidad de los elementos den los sedimentos	92
Correlación entre la concentración de los elementos de fracción 1 en los sedimentos y las aguas del Lago de Valencia	96
VI. Conclusiones	98
VII. Recomendaciones	100
VIII. Referencias Bibliográficas	101
IX. Apéndice	109

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Clasificación de los sedimentos según el tamaño de grano [8]	4
Tabla 2: Algunos elementos que suelen citarse bajo la denominación de metales pesados [15]	6
Tabla 3: Métodos de digestión parcial o total de muestras sólidas	12
Tabla 4: Esquema de extracción secuencial BCR-modificado	15
Tabla 5: Características de las técnicas analíticas	16
Tabla 6: Valores base empleados en análisis de sedimentos para algunos metales pesados	18
Tabla 7: Clasificación EPA de los rendimientos de acuerdo a la concentración total de metales [47]	18
Tabla 8: Categorías en base al Factor de Enriquecimiento [60].	20
Tabla 9: Clases del Factor de Enriquecimiento de un metal pesado [61].	20
Tabla 10: Índice de geoacumulación y grado de contaminación asociado [64].	22
Tabla 11: Valores para el Código de Evaluación de Riesgo (RAC) [69].	24
Tabla 12: Valores de línea base de sedimentos de fondo del Lago de Valencia y valores base de la literatura	28
Tabla 13: Tributarios y canales industriales afluentes al Lago de Valencia	36
Tabla 14: Tributarios afluentes a los embalses Taiguaiguay y Suata	3
Tabla 15: Principal origen antrópico de algunos metales	39
Tabla 16: Estaciones de muestreo en el Lago de Valencia con su respectiva ubicación.	48
Tabla 17: Programa del horno microondas empleado para la digestión total de los sedimentos y el residuo de la extracción secuencial.	51
Tabla 18: Técnicas analíticas empleadas para la determinación de los distintos elementos en las muestras de sedimentos	53
Tabla 19: Condiciones de operación empleadas	54
Tabla 20: Intervalo de concentración para la determinación de los	54

elementos mayoritarios en sedimentos por FAAS

Tabla 21: Intervalo de concentración para la determinación de los elementos minoritarios en sedimentos por ICP-OES y CV-AFS 55

Tabla 22: Análisis de los elementos minoritarios y trazas en la muestra de referencia LKSD-4 empleando ICP-OES y CV-FAS 59

Tabla 23: Análisis de los elementos mayoritarios en la muestra de referencia LKSD-4 empleando FAAS 59

Tabla 24: Análisis de la muestra de referencia de sedimento BCR-701, mediante el esquema de extracción secuencial BCR-modificado, empleando ICP-OES 60

Tabla 25: Intervalo de los valores de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Lago de Valencia 61

Tabla 26: Valores de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Lago de Valencia 69

Tabla 27: Intervalos de concentración* de los elementos en los sedimentos en cada una de las estaciones del Lago de Valencia 70

Tabla 28: Intervalos de concentración* de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia en cada una de las estaciones y valores base internacionales 72

Tabla 29: Valores del FE obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según valores base reportados por Mogollón 75

Tabla 30: Intervalo de valores del I_{geo} obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según valores base reportados por Mogollón 76

Tabla 31. Intervalo de la distribución porcentual (%) de la concentración de los el elementos en los sedimentos del Lago de Valencia 88

Tabla 32. Resultados de los criterios de evaluación ambiental empleados en este trabajo 95

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ubicación del Lago de Valencia en Venezuela [80].	37
Figura 2. Mapa geológico de la Cuenca del Lago de Valencia [7].	42
Figura 3. Ubicación de las estaciones de recolección de muestras en el Lago de Valencia [80].	49
Figura 4. Esquema adaptado de la norma 3052 de la EPA para la digestión total de sedimentos [75].	50
Figura 5. Esquema de extracción secuencial a emplear basado en el protocolo BCR modificado [45].	52
Figura 6. Tratamiento de las muestras de aguas para la determinación de Hg por CV-AFS	56
Figura 7. Variación estacional y espacial del pH	62
Figura 8. Datos de precipitación en los meses de muestreo	63
Figura 9. Variación estacional y espacial del oxígeno disuelto	64
Figura 10. Variación del oxígeno disuelto con la profundidad y el pH	66
Figura 11. Variación de los iones amonio con la estación	67
Figura 12. Variación de los iones fosfato con la estación	68
Figura 13. Diagrama de caja obtenido para los FE	74
Figura 14. Diagrama de caja obtenido para los I_{geo}	75
Figura 15. Diagramas de agrupamiento de la concentración de los elementos en los sedimentos junto con los parametros fisicoquimicos determinados.	77
Figura 16. Correlaciones entre propiedades fisicoquímicas de las aguas y los elementos en los sedimentos	78
Figura 17. Correlaciones significativas ($P= 0,05$) obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia	79
Figura 18. Correlaciones entre los elementos Ti, Fe, Co, Cr y Cd	81
Figura 19. Correlaciones entre el Corg y el Cinorg y V	82
Figura 20. Correlación entre el Corg y Hg	83

Figura 21. Correlación del Pb y Cu con el Zn	83
Figura 22. Análisis de Componentes Principales	86
Figura 23. Endogramas de los elementos en el extracto 1 y extracto 2	87
Figura 24. Endogramas de los elementos en el extracto 3 y extracto 4	89
Figura 25. Distribución porcentual de extracción de cada elemento por extracto en las muestras de sedimentos del Lago de Valencia	91
Figura 26. Código de Evaluación de Riesgo	94
Figura 27. Correlación entre el extracto 1 y las aguas del Lago	97

I.- INTRODUCCIÓN

El crecimiento y desarrollo de las comunidades humanas junto con la escasa planificación urbana, ha generado la acumulación de una variedad de compuestos que son tóxicos a los seres vivos. Los casos de contaminación extrema, cuyos resultados adversos se han manifestado drásticamente, han generado la necesidad y el interés por los estudios de contaminación ambiental en agua, aire, sedimentos y suelo. Existen muchos contaminantes que son bioacumulativos y sus efectos nocivos se manifiestan a largo plazo. Es común que la sociedad ignore esta situación y por tal motivo pueda considerarse como una epidemia silenciosa, tal es el caso de los metales pesados, por lo que es importante conocer y evaluar sus niveles en el ambiente, no solo para generar opciones que permitan a los especialistas inhibir o remediar sus efectos adversos, sino también para generar información que permita hacer consciente a la sociedad de la importancia de este tipo de problema que de uno u otro modo le afectan [1].

Los ambientes acuáticos son propensos a sufrir contaminación, por ser vertederos habituales de los residuos producidos por las actividades industriales y domésticas, por lo que surge la necesidad de profundizar en los estudios de su calidad bajo una visión amplia, a fin de determinar los niveles de riesgo ambiental que estos representan [2].

Por otro lado, los sedimentos actúan como fase de acumulación de metales, los cuales bajo determinadas condiciones fisicoquímicas del medio, pueden ser liberados a la columna de agua, en particular cuando el pH de las aguas asociadas es básico, como es el caso del Lago de Valencia. Además la composición química de los sedimentos ha sido considerada como indicadora de las condiciones del sistema acuático y reflejo de las características biogeoquímicas del área drenada. Debido a lo antes mencionado los sedimentos han sido ampliamente utilizados para determinar áreas contaminadas, los patrones de dispersión y el desarrollo histórico de los contaminantes [3], [4].

En la actualidad existe un gran interés por conocer acerca de la distribución y comportamiento de los metales en sedimentos, ya que, para proteger los lagos rodeados de actividades agrícolas, domésticas e industriales que resultan contaminados por descargas directas, a través de ríos o de la atmósfera, es necesario entender el comportamiento fisicoquímico, la distribución de los contaminantes y sus movilidades relativas en los mismos. Los lagos ubicados en zonas templadas del Hemisferio Norte han sido ampliamente estudiados, particularmente mediante el análisis de sedimentos provenientes de perfiles datados para determinar los aportes antrópicos en función del tiempo [5]; sin embargo, una menor atención se le ha prestado a los procesos de dispersión de los metales traza [4], por lo que existe poca información acerca de la geoquímica de los sedimentos de ríos conectados a los lagos [6]. Por su parte, los lagos de clima tropical de países subdesarrollados, han sido poco estudiados desde el punto de vista geoquímico [7], a pesar de presentar características particulares, no solo climáticas, sino de tipo e intensidad de actividad humana.

En este trabajo se propone un estudio de la contaminación por metales pesados en los sedimentos del Lago de Valencia, ubicado en el Estado Aragua, los cuales fueron recolectados durante el periodo junio - octubre 2009. Este estudio es realizado en conjunto por el Instituto de Biología Experimental (IBE) y el Centro de Química Analítica (CQA) de la Universidad Central de Venezuela y forma parte del proyecto CDCH (PG.03.00.6495.2006) que comprende, de manera adicional la contaminación por metales pesados en las aguas y peces, así como estudios limnológicos del Lago de Valencia y estudios genéticos sobre los peces.

II.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Sedimentos

El origen de los sedimentos está relacionado con la meteorización, erosión y transporte de las partículas y granos derivados de rocas preexistentes de composición ígnea, metamórfica y sedimentaria, así como por el producto de precipitaciones químicas y precipitaciones de minerales por organismos. Esto a su vez está influenciado por los diversos parámetros que conforman el sistema hidrológico, atmosférico y biosférico, vale señalar: vientos, variaciones de temperatura, precipitaciones meteorológicas, circulación de aguas superficiales o subterráneas, desplazamiento de masas de agua en ambiente marino o lacustre, acciones de agentes químicos y acciones de organismos vivos, entre otros [8].

Los sedimentos son partículas minerales y orgánicas, no consolidados, transportadas por el agua, el viento o los glaciares, que a menudo se encuentran en el fondo de reservorios de aguas naturales tales como lagos, ríos y océanos [9]. Su composición está constituida principalmente por los minerales primarios, resistentes a la meteorización química tales como el cuarzo, los feldespatos alcalinos, micas y óxidos como: ilmenita, rutilo y magnetita; así como por minerales secundarios como las arcillas, carbonatos y oxihidróxidos; además también contiene material amorfo de composición inorgánica y orgánica [10].

Por otra parte, de acuerdo al tamaño de sus partículas, los sedimentos pueden ser clasificados como gravas, arenas, limos o fracciones de arcillas, tal como se presenta en la Tabla 1.

En los sedimentos la contaminación está vinculada al tamaño de las partículas y al volumen de carbono orgánico presente en los mismos. Se suele considerar que la fracción químicamente activa de un sedimento es la que corresponden a limos y arcillas (<63 μm), por presentar una alta capacidad de retención de metales y

materia orgánica. Esto es debido a su gran área superficial y a su estructura mineralógica, cuyas cargas negativas son balanceadas por cationes intercambiables. Adicionalmente, esta fracción conduce productos químicos adsorbidos, especialmente fósforo, plaguicidas clorados y la mayor parte de los metales que son transportados por los sedimentos al sistema acuático [11].

Tabla 1: Clasificación de los sedimentos según el tamaño de grano [8].

SEDIMENTO		Número del tamiz (US Standard malla)	Tamaño de grano Milímetros (mm)
GRAVA			4096
		5	16
ARENA		10	4.00
		18	2.00
		35	1.00
		60	0.50
		120	0.25
		230	0.125
LODO	LIMO	325	0.063
			0.044
	ARCILLA		0.0039
			0.00006

Los sedimentos son reconocidos no solo como portadores, sino también como potenciales fuentes de contaminación de los medios acuáticos, ya que los metales no se encuentran necesariamente ligados permanentemente a ellos, pudiendo pasar al medio acuoso mediante agentes químicos o biológicos [12].

2.2.- Los metales pesados en los sedimentos

Los metales pesados son elementos químicos que en condiciones normales, se encuentran en pequeñas concentraciones en formas químicas muy insolubles, por lo tanto, no representan un peligro para la biota. No obstante, como consecuencias de las diferentes actividades humanas, principalmente industriales y agrícolas, esta situación cambia radicalmente. En los sedimentos se han acumulado diversos compuestos de estos elementos, en grandes cantidades en formas solubles o insolubles, rompiendo el equilibrio natural, causando la contaminación de acuíferos y en algunas ocasiones, conllevando a la introducción de estos elementos en la red trófica [1].

Cuando se menciona el término metal pesado, algunas personas lo interpretan como elemento tóxico, lo cual es incorrecto, pues no todos los metales pesados son tóxicos ni todos los elementos tóxicos son metales pesados. Esto evidencia la conveniencia de aclarar el término, el cual es utilizado para los metales que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 , según se ilustra en la Tabla 2 [1]. Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, aunque más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio [13].

Los metales pesados, en comparación con otros contaminantes, no son biodegradables, estos sufren un ciclo ecológico global, en el cual, las aguas naturales son las principales vías, siendo críticos los efectos negativos que ellos ejercen, debido a que pueden causar graves daños a nivel celular dada su capacidad para desnaturalizar proteínas, ser asimilados por el fitoplancton y organismos filtradores e incorporados a la cadena alimenticia provocando graves alteraciones ecológicas y biológicas, no solo al ecosistema, sino a los humanos [14].

La forma habitual de presentación de los metales en los sedimentos es en forma catiónica, tendiendo a hidrolizarse rápidamente en las soluciones. La acumulación

de metales se centra en la interfase entre una fase sólida y una fase acuosa al adsorberse éstos sobre la superficie sólida del sedimento en forma de complejos neutros, catiónicos y aniónicos. Los metales pesados son incorporados en los sedimentos de un medio acuático mediante reacciones donde hay formación de ligandos orgánicos e inorgánicos, cambios en el estado de oxidación, precipitación, disolución, adsorción, desorción e intercambio iónico [2].

Tabla 2: Algunos elementos que suelen citarse bajo la denominación de metales pesados [15].

Elemento	Número Atómico	Símbolo
Berilio	4	Be
Aluminio	13	Al
Vanadio	23	V
Cromo	24	Cr
Manganeso	25	Mn
Hierro	26	Fe
Cobalto	27	Co
Níquel	28	Ni
Cobre	29	Cu
Zinc	30	Zn
Arsénico*	33	As
Selenio**	34	Se
Molibdeno	42	Mo
Plata	47	Ag
Cadmio	48	Cd
Estaño	50	Sn
Bario	56	Ba
Mercurio	80	Hg
Talio	81	Tl
Plomo	82	Pb

*As es un semimetal; **Se es un no metal; los restantes son metales.

Los metales pesados entran al sedimento desde los cuerpos de aguas produciéndose un aumento progresivo de sus concentraciones en el tiempo y posterior bioacumulación en organismos que forman parte de esos ecosistemas [16].

Los sedimentos pueden actuar como fuente de contaminación, cuando los metales adsorbidos en ellos son liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos [17], [18], [19], [20] y [21]. En consecuencia, el estudio en la fracción biodisponible o móvil de metales ligados a sedimentos es más importante que la concentración total del metal en las corrientes fluviales. Dicha biodisponibilidad se asocia a las especies sólidas presentes en los sedimentos o en sus diversas formas fisicoquímicas como metales adsorbidos, carbonatos, sustratos reducibles que incluyen óxidos de hierro y manganeso, sustratos oxidables como materia orgánica y sulfuros y residuales tales como los silicatos [22].

De esta manera, el estudio de los sedimentos y la partición química de los mismos, es usado para deducir las fuentes y los caminos por los cuales los metales pesados de origen natural y antrópico han entrado al medio [23].

2.3.- Importancia del estudio de los metales pesados en los sedimentos

Los sedimentos tienen un gran significado en el estudio de la calidad de los ambientes acuáticos. Esto se debe al hecho de que los lagos naturales han sido el centro de importantes desarrollos culturales desde el principio de la civilización. El aumento en la densidad poblacional y la industrialización ha generado un aumento en la contaminación de lagos, que a su vez son fuentes de agua potable. Además, los sistemas acuáticos son particularmente sensibles a la contaminación debido a su frágil ecología [24].

La composición de un sedimento aporta información sobre los diferentes ambientes de constitución y de sedimentación por los que ha pasado. La combinación de los datos de los análisis químicos y mineralógicos de un sedimento reflejan la historia del mismo y los parámetros físicos, químicos,

biológicos, entre otros. de los diversos procesos que han dado lugar a su formación [24]. Por esto, los sedimentos han sido utilizados como indicadores de la contaminación por metales pesados, ocasionada principalmente por actividades antrópicas como la industria química y los procesos de minería [25].

Además, los estudios del enriquecimiento, disponibilidad y distribución de los metales pesados en los sedimentos de ambientes acuáticos son temas de interés relevante por la capacidad del sedimento a concentrar e integrar a los ecosistemas, los metales disueltos y convertirse en zonas potenciales de riesgo ambiental [26].

El estudio de los sedimentos es importante en la determinación del grado de contaminación de una cuenca hidrográfica, ya que ellos sirven como fase de acumulación de los elementos y compuestos de mayor carácter tóxico. Por ello los sedimentos pueden ser considerados como la fuente continua que provee al agua de estos elementos y compuestos, después de haber sido transformados en especies de mayor disponibilidad, como ocurre con el Hg y As, que en el sedimento pueden ser convertidos bioquímicamente en compuestos metálicos o etilados. La elevada fugacidad de estos compuestos permite su ascenso continuo hacia la superficie, lo que genera mayor concentración de estas especies en el cuerpo de agua. Así pues, la protección de la calidad de un sedimento es un componente de la gestión global del agua [27].

2.4.- Determinación de metales pesados en los sedimentos

El procedimiento de análisis de metales en sedimentos, consta de una serie de etapas que siguen el siguiente orden: muestreo, tamizado y secado de los sedimentos, tratamiento de las muestras de sedimentos y análisis de las mismas empleando técnicas analíticas adecuadas para cada tipo de elemento y al intervalo de concentración existente.

2.4.1.- Muestreo de sedimentos

Para el muestreo de sedimentos, se han establecidos varias técnicas, teniendo en cuenta principalmente la localización, frecuencia de muestreo, número de muestras y las características físicas del medio como la profundidad y granulometría del fondo, posibilidad de penetración de los equipos de muestreo y presencia de vegetales, entre otros, así como el destino de las muestras, ya sean para un análisis fisicoquímico, evaluación del contenido de compuestos orgánicos o metales pesados [28]. Adicionalmente, muchos investigadores toman medidas de las características físico-químicas del agua como pH, temperatura, cantidad de oxígeno disuelto, conductividad y potencial redox con el objeto de correlacionar estos parámetros con la concentración metálica presente [7], [28].

Algunos de los dispositivos más utilizados en la toma de sedimentos son: las dragas, los cores, los carotiers y los sedimentómetros. La elección del equipo de muestreo también depende de las características del medio que va ser muestreado, como también el tipo de muestra que se necesita. El muestreo de los sedimentos a nivel de agua se realiza generalmente con una draga de mano [7], [24], [28].

2.4.2.- Tamizado y secado de las muestras de sedimentos

Las determinaciones de la concentración de los metales pesados no se realizan en los sedimentos totales, sino en su fracción de tamaño menor a 63 μm , que incluyen arcillas y limos. En esta fracción se concentra prácticamente la totalidad de la materia orgánica y de los metales pesados [4].

Existen diversidad de criterios a la hora de fijar una temperatura de secado de los sedimentos. Algunos investigadores como Crecelius et al., (1975) [29] no encuentran pérdidas de mercurio a 60°C de temperatura, aunque no hay un acuerdo general si hay pérdidas de metales volátiles a temperaturas moderadas entre 50°C y 60°C,

dependiendo de la naturaleza del sedimento, en consecuencia del tipo de enlaces que se forman, es decir, si este es elemental, iónico y organometálico, entre otros.

Por otro lado, hay autores que realizan el secado a temperatura ambiente o inferiores a 50°C, como Ure (1993) [30] y Sanchez M. (2003) [31]. Estos autores en muestras de sedimentos, luego de su recolección, las tamizaron en húmedo empleando tamices menores a 2mm, seguidamente las dejaron secar a temperatura ambiente para la determinación de elementos químicos más volátiles como el As y el Hg y posteriormente las pulverizaron. Estas últimas operaciones se utilizan en la mayoría de las determinaciones de metales pesados en sedimentos.

2.4.3.- Tratamiento de las muestras de sedimentos

La determinación de los metales pesados en los sedimentos, requiere en muchos casos poner la muestra en solución, por lo que resulta necesario llevar a cabo un tratamiento previo de las muestras sólidas. El tratamiento analítico para el estudio de metales requiere de diversos procedimientos y técnicas, cuya elección está basada en el tipo de muestra, concentración de los metales, y por supuesto en el objetivo que se desea con dicho análisis. [32].

Los métodos empleados frecuentemente para la disolución de muestras sólidas como sedimentos, involucran la digestión ácida, extracción secuencial, combustión y fusión alcalina.

La determinación de la concentración total de metales en sedimentos, se realiza en muestras digestadas de manera total. Sin embargo, la información sobre el contenido total de elementos en los sedimentos no permite estimar el impacto ambiental, ya que no provee información sobre la movilidad y disponibilidad del elemento. Esta última información puede obtenerse aplicando procedimientos de extracción secuencial, los cuales consisten en una serie de pasos sucesivos a los

que se somete la muestra con diversos reactivos a diferentes temperaturas y valores de pH, con el objetivo de extraer selectivamente las fracciones de los elementos de acuerdo al estado químico en que se encuentran en los sedimentos.

2.4.3.1.- Digestión de sedimentos

Existe un gran número de métodos para la digestión de sedimentos, no obstante uno de los más utilizados son los basados en la digestión ácida.

Dada la importancia de la elección de los ácidos, cabe indicar en líneas generales que el HNO_3 (ácido nítrico) es uno de los utilizados para digerir carbonatos, el HF (ácido fluorhídrico) para silicatos y el HClO_4 (ácido perclórico) cuando existe materia orgánica. El uso de la mezcla de estos tres ácidos consigue la descomposición total de los silicatos [33], [34]. El HNO_3 (ácido nítrico) usado con el HF (ácido fluorhídrico) o con el HClO_4 (ácido perclórico) proporciona una buena extracción de metales pero no disuelve completamente los silicatos, destruye la materia orgánica y disuelve todo el precipitado de metales adsorbidos, a la vez que extrae en cierta cantidad de metales de la malla del silicato [35].

Actualmente, es usual la digestión asistida por microondas, puesto que este sistema cumple con los objetivos de tiempo, seguridad y repetibilidad, asimismo permite digerir un mayor número de muestras y disminuir las pérdidas de elementos volátiles, así como el consumo de reactivos [30].

Algunos de los métodos de digestión más utilizados son los propuestos por la Environmental Protection Agency (EPA) [36]. Algunas de estas metodologías propuestas por la EPA, que emplean digestor microondas para la digestión total o parcial de muestras geológicas, se presentan en la Tabla 3, la cantidad de muestra y volumen de los ácidos debe ser optimizado en cada caso.

Entre las metodologías propuestas por la EPA se destaca la metodología EPA 3052, aplicable para la descomposición total de muestras con matrices basadas en sílice y materia orgánica, entre ellas: cenizas, tejidos biológicos, aceites, suelos contaminados con aceites, sedimentos, lodos y suelos. Es aplicable para la determinación de los siguientes elementos: Al, Ba, Mo, V, As, Mg, Na, Zn, Sb, K, S, B, Ti, Ca, Fe, Hg, Se, Ag, Cd, Pb, Cr, Mn, Co, Ni, Be y Cu [37].

Tabla 3: Métodos de digestión parcial o total de muestras sólidas.

Norma	Metodología
EPA N° 3052 (1996) [37]	Método de digestión total: 0,5 g de muestra digerida en 9 mL de HNO_3 (c) y 3 mL de HF (c) en un digestor microondas a 180 ± 5 °C durante 15 min.
EPA N° 3051 (1994) [38]	Método de digestión parcial: 0,5 g de muestra es digerida con 10 mL HNO_3 (c) en un digestor microondas durante 10 min. Luego de enfriar se centrifuga, filtra y se lleva a un volumen conocido para su análisis. La temperatura podría ser elevada a 175 °C en menos de 5,5 min y luego mantenerse entre 170-180 °C. La presión podría alcanzar 6 atm.
EPA N° 3051 (1998) [39]	Método de digestión parcial: 0,5 g de muestra se disuelve en 10 mL HNO_3 (c) o alternativamente en 9 mL de HNO_3 (c), y 3 mL HCl (c), por 10 min empleando un digestor microondas. Luego se centrifuga, filtra y se lleva a un volumen conocido para su análisis. La temperatura podría ser elevada a 175 ± 5 °C en los primeros $5,5 \pm 0,25$ min. y permanecer así por los 4,5 min restantes.

2.4.3.2.- Extracción secuencial

La extracción secuencial es un método que se utiliza para estudiar la especiación de los metales en el sedimento, que permite además cuantificar la biodisponibilidad de los contaminantes asociados a sedimentos o suelos [40], así como estimar el comportamiento de los elementos traza involucrados en los procesos autogénicos [41] igualmente para establecer las tasas de removilización durante la diagénesis temprana o resuspensión de los elementos depositados en los sedimentos. Esta técnica se ha usado también para determinar la dinámica de los procesos químicos y

geoquímicos que ocurren en la interfase agua-sedimento, neoformación de minerales, removilización de metales traza y para modelar el comportamiento de distintas especies químicas [28]

De este modo, los métodos de extracción selectiva son los que aportan una información más significativa en la determinación de las principales fase acumulativas de metales pesados en sedimentos. A través de una serie de extracciones sucesivas, se logran remover los constituyentes más importantes de los sedimentos como: carbonatos, óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y los metales asociados a minerales de sedimentos [41].

En la mayoría de los esquemas de extracción se pretende separar los metales en cinco fracciones que son las siguientes:

a.- Metales intercambiables

Estos pueden ser fácilmente liberados en los sistemas acuáticos por cambios ambientales.

b.- Metales enlazados a carbonatos

Los metales unidos a ésta fase se pueden liberar por descenso del pH, al disolverse los metales en forma de carbonatos.

c.- Metales enlazados a óxidos de hierro y manganeso

Los metales unidos a ésta fracción pasarán al agua en condiciones reductoras. Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (valores bajos de potenciales redox).

d.- Metales enlazados a materia orgánica

Estos metales representan la fracción que se liberarían al pasar a condiciones oxidantes.

e.- Metal ligado a la fase residual

Son los metales ligados a los minerales, formando parte de la estructura cristalina. La liberación de los metales en ésta fase, en un período razonable de tiempo es ciertamente improbable.

La primera referencia de las metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier [42], que constituye uno de los métodos más utilizados. Desarrollado y estudiado desde entonces, ha servido de base para la evolución de otros esquemas posteriores de especiación.

Posteriormente, la presencia de diversos esquemas de extracción, hizo que la Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas (1992) realizara un estudio para armonizar las diferentes metodologías bajo el nombre de “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos” [30]. Este proyecto de armonización comenzó con estudios interlaboratorio para desarrollar un procedimiento de tres pasos, usando ácido acético, hidroxilamina y peróxido de hidrógeno. Para identificar las principales fuentes de incertidumbre o de inexactitud en los esquemas de extracción, se estudiaron factores como el pH de extracción, temperatura, tiempo de extracción, tipo de reactivo y concentración.

Un estudio posterior se enfocó principalmente en la segunda etapa usando clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) en ácido nítrico, incrementando la concentración y disminuyendo el pH. Se demostró que el ajuste del pH era la mayor fuente de irreproducibilidad, así como la cantidad de ácido nítrico añadido [43].

Recientemente, la Community Bureau of Reference (BCR), puso en marcha un programa para la optimización del procedimiento por extracción secuencial tomando

muestras de referencia de sedimentos CDM-601 [54] y BCR-701 [55] para la extracción de los metales traza Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, utilizando un esquema conformado por tres pasos. En la Tabla 4 se presenta el esquema de la BCR-modificado [44], utilizado por Sutherland (2002) [45].

Tabla 4: Esquema de extracción secuencial BCR-modificado [44] *

Pasos	Definición operacional	Especificaciones
I	Extraíbles con ácido	40 mL de ácido acético 0,11 M. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar a 3000g por 20min y separar el extracto sólido.
II	Reducibles	Al residuo, agregar 40 mL 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ y ajustar pH 1.5. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar como en el paso I.
III	Oxidables	Al residuo, agregar 10 mL H_2O_2 pH 2-3 dejar 1 h a temperatura ambiente, calentar 85 ± 2 °C, repetir 2 veces mas agregar 50 mL de NH_4OAc 1 M. Agitación por 16 h a 22 ± 5 °C. Centrifugar como en el paso I.

* Se parte 1 g de muestra de sedimento.

El residuo procedente de la tercera etapa es tratado empleando una digestión total. Žemberyová, M. et al. [46], emplearon agua regia ($\text{HNO}_{3(c)} + \text{HCl}_{(c)}$) y sometieron la mezcla en microondas por 15:30 min a 180 °C. Sin embargo pueden ser utilizados otros métodos de tratamiento para el residuo.

2.4.4.- Análisis químico de los sedimentos

Las técnicas espectrométricas comúnmente empleadas para la determinación de elementos traza en muestras de sedimentos son las de Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) y Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS). La Espectrometría de Absorción Atómica con

Llamas (FAAS) y la Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), son empleadas para elementos mayoritarios y minoritarios. Así mismo, la Espectrometría de Absorción y de Fluorescencia Atómica con Vapor Frío son empleadas en la determinación de Hg.

En la Tabla 5 se presentaran los fundamentos y las características más resaltantes de las técnicas FAAS, ICP-OES y CV-AFS a ser empleadas en este trabajo.

Tabla 5: Características de las técnicas analíticas

Técnica	Ventajas	Desventajas
Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) [48]	- Determinación de 70 elementos - Permite el análisis multielemental - Permite el análisis de líquidos y sólidos - Requiere poca cantidad de muestra - Límites de detección entre 0,1 y 100 ng/mL - Precisión entre 0,5 y 2,0 % (DER) - Intervalo dinámico lineal entre 4 y 6 órdenes de magnitud	- Interferencias espectrales y no espectrales - Menor sensibilidad que ICP-MS y ETAAS
Espectrometría de Absorción Atómica con Llamas (FAAS) [49]	- Instrumentación simple - Menos efectos matriciales que ICP-OES - Costos bajos - Límites de detección entre 1 y 20 ng/mL - Precisión entre 1,0 y 2,0 % (DER)	- Baja sensibilidad - Alto consumo de muestra
Espectrometrías de absorción y fluorescencia Atómica con Generación de Vapor Frío (CV-AFS) [49]	- Sensibilidad de 0,003 µg/L - Bajo fondo - Pocas interferencias de la matriz	- Tiempo elevado de análisis - Específico para mercurio (Hg)

La concentración de carbono orgánico se determinará por diferencia entre los valores de carbono total e inorgánico obtenidos mediante un analizador elemental.

La técnica está totalmente automatizada y se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas ($T=950-1100^{\circ}\text{C}$, atmósfera de oxígeno puro) para convertir el elemento en un gas simple, CO_2 . Después de ser separado y detectado con distintas técnicas según el equipo utilizado, es medido y cuantificado por un sistema basado en microprocesador [47].

2.5.- Criterios para establecer la contaminación por metales pesados en los sedimentos

El estudio de los sedimentos con fines ambientales puede realizarse empleando diversos criterios, entre los cuales se encuentran: la comparación de los valores de concentración determinados con los niveles considerados base, la determinación de diferentes índices de contaminación y la determinación de posibles correlaciones entre la concentración de los elementos presente en el sedimento.

2.5.1.- Comparación con valores base

El primer factor que se debe tomar en cuenta para determinar el grado de contaminación en sedimentos, es el valor base. Este que es la concentración de un metal determinado que tiene un sedimento sin la influencia antrópica, sino únicamente por el aporte de origen natural, quien condiciona la interpretación geoquímica de un sistema poco o no intervenido [50].

Los valores base más adecuados son aquellos determinados dentro de la misma zona de estudio. Alternativamente, se emplean valores promedio determinados para diferentes tipos de sedimentos o para diferentes rocas de la corteza terrestre, como los presentados en la Tabla 6, que presentan una recopilación de las concentraciones bases consideradas contaminantes para compuestos orgánicos e inorgánicos en diferentes ambientes.

Tabla 6: Valores base empleados en análisis de sedimentos para algunos metales pesados*

Elemento	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Turekian y Wedepohl [51]	0,3	90	19	45	68	20	95
SQuiRTs [52]	0,1-0,3	7-13	10	10-25	9,9	4-17	7-38

* Concentraciones expresadas en mg kg⁻¹ peso seco.

2.5.2.- Índices de Contaminación

Los sedimentos pueden ser clasificados desde el punto de vista ambiental, determinando ciertos índices de contaminación, los cuales permiten calificar y conocer el grado de enriquecimiento que tiene el sedimento en un elemento y la calidad del mismo. En base a la concentración total de los elementos en los sedimentos, la EPA [47] provee niveles de concentración que permiten evaluar el riesgo ambiental. En la Tabla 7 se muestran algunos de estos valores.

Tabla 7: Clasificación EPA de los rendimientos de acuerdo a la concentración total de metales* [47]

Metal	No contaminado	Contaminación moderada	Contaminación fuerte
Pb	<40	40-60	>60
Ni	<20	20-50	>50
Cd	-	-	>6
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Mn	<300	300-500	>500

*Niveles en mg.Kg⁻¹ en peso seco

Los índices de contaminación resultan de una normalización geoquímica, las cuales permiten conocer cuan enriquecido se encuentra un elemento en el

sedimento o directamente, cual es el grado de contaminación e incluso la toxicidad del sedimento [54]. Entre estos indicadores están el índice de geo-acumulación (I_{geo}) y el factor de enriquecimiento (FE).

2.5.2.1.- Factor de enriquecimiento (FE)

El Factor de enriquecimiento, se basa en la estandarización de la concentración de un elemento de prueba contra uno de referencia, identificándose las concentraciones anormales del elemento. De acuerdo a Ergin et al. (1991) [55] el FE se define como:

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

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 valor base de ambos elementos en un ambiente de referencia. Ésta forma de determinar los FE renormaliza la concentración de los elementos en cada muestra, permite además tener menor error al no tener los valores base verdaderos de la zona de estudio. Este factor ha sido empleado por diversos autores [55], [56], [57], [58]. Como elemento de referencia han sido empleados los elementos Fe, Al y el Ti.

De acuerdo a Zhang y Liu [59], los valores de FE entre 0,5 y 1,5 indican que el metal proviene de un proceso natural, mientras que valores mayores que 1,5 sugieren que la fuente es antrópica. Sutherland (2000) [60], estableció cinco grados de contaminación del sedimento reconocidos en base al valor del factor de enriquecimiento, los cuales se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8: Categorías en base al factor de enriquecimiento [60].

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

Lawson y Winchester [61] establecieron una escala de FE (Tabla 9), que se emplea para determinar el origen de un elemento dado en los sedimentos.

Tabla 9: Clases del factor de enriquecimiento de un metal pesado [61].

Valor del FE	Origen del Metal Pesado
1-10	De la roca madre
10-500	Moderadamente enriquecido, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre.
> 500	Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico.

El factor de enriquecimiento, empleado por Goncalves et al. [62], describe el enriquecimiento antrópico de metales en sedimentos, definido como la relación entre la concentración del metal en el sedimento y la correspondiente para el nivel base. Según esta definición, los sedimentos reflejan un comportamiento natural cuando los factores toman valores inferiores a la unidad; mientras que, valores superiores indican que la concentración del elemento se encuentra por encima de los niveles estimados como base.

$$FE = CM/CB$$

donde CM es la concentración determinada del metal y CB es el nivel base de este metal. Cuando este factor es inferior a la unidad, significa que el elemento refleja un comportamiento natural; no obstante que si es superior a la unidad, el elemento se encuentra por encima de los niveles estimados como base.

2.5.2.2.- Índice de geocontaminación (I-geo)

El índice de geocontaminación, utilizado por Singh *et al.* [21] y López, L. y col. [56], está definido como:

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

donde C_n es la concentración determinada del metal n en la fracción de sedimento, B_n es el valor de concentración base de ese elemento, mientras que la constante 1,5 es un factor de corrección de las fluctuaciones naturales de una determinada sustancia en el medio ambiente y pequeñas influencias antrópicas [63].

De acuerdo al índice de geocontaminación, Muller [64], distingue seis clases de geoacumulación, tal como se muestra en la Tabla 10.

De los índices de contaminación, el FE y el I_{geo} son los más empleados en el análisis ambiental.

Tabla 10: Índice de geoacumulación y grado de contaminación asociado [64].

Valor de I_{geo}	Clases de I_{geo}	GRADO DE CONTAMINACIÓN
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	
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	$5 < I_{geo}$	

2.5.3.- Correlaciones inter-elementales

2.5.3.1.- Correlación [elemento] / [aluminio].

El aluminio es empleado como referencia ya que es un elemento mayoritario en la corteza terrestre. Dicho elemento está presente tanto en los sedimentos de mayor tamaño (aluminosilicatos) como en los de menor tamaño (oxihidróxidos y arcillas). Cuando las concentraciones del elemento en estudio aumentan proporcionalmente con las concentraciones del aluminio, se considera este comportamiento como natural y el valor de la concentración del elemento, dentro de los niveles normales. Si no existe una dependencia entre las concentraciones, esto es, los valores de concentración del elemento aumentan bruscamente respecto a los valores de concentración del aluminio, éstos son considerados valores anómalos.

Benzo (2001) [65] encontró valores base para el Pb alrededor de 100 mg / Kg y para Cu alrededor de 30 mg / Kg en muestras de sedimentos del Lago de Maracaibo - Venezuela, a partir de las relaciones de estos elementos con el aluminio. El titanio también se emplea como elemento de referencia debido a su carácter conservativo.

2.5.3.2.- Correlación [elemento] / [Carbono orgánico].

Este parámetro permite identificar los elementos cuya acumulación y transporte está relacionada con la presencia de carbono orgánico. La importancia de la relación elemento / materia orgánica radica en que muchos metales traza, que pueden ser potencialmente contaminantes, se acumulan formando complejos metálicos orgánicos, relativamente estables.

De manera adicional, la fuente para el carbono orgánico es considerada como un aporte antrópico. Por ello, las correlaciones entre la concentración del elemento y el carbono orgánico es un criterio para establecer que elementos están siendo acumulados y transportados por la materia orgánica. Esta correlación ha sido empleada por Turer et al. [66], quién determinó que los metales Cr, Cu, Ni, Pb y Zn están asociados directamente con la materia orgánica en muestras de suelos enriquecidos en arcillas, por lo que concluyó que el origen de estos elementos era de tipo antrópico.

2.5.3.3.- Correlaciones interelementales

Las correlaciones interelementales se utilizan para determinar el origen de los elementos provenientes de una fuente común. Singh (2002) [67] calculó coeficientes de correlación para el Cr con Ni, Cu y Zn, para el Ni con Zn y para el Cu con el Zn, Cd y Pb, encontrando valores positivos, lo que le indicó una posible fuente común para estos elementos.

Por su parte, Forstner (1981) [17] clasificó como litogénicos y antrópicos, a los grupos de elementos que presentaron correlaciones positivas. En el primero se encuentran los metales Zr, Rb y Sr, mientras que en el segundo se incluyen elementos como Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg y Pb.

2.6.- Movilidad y disponibilidad de los metales de los sedimentos

Las diferentes especies de un metal en el sedimento, pueden tener comportamientos distintos con respecto a su removilización y biodisponibilidad. En base a la información suministrada por los estudios de extracción secuencial, puede evaluarse de manera más específica la movilidad y biodisponibilidad de los metales, así como el riesgo ambiental que suponen [68].

La fracción de metal más móvil y disponible es la adsorbida como ion intercambiable, lo que representa un riesgo de contaminación debido a su liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales [68]. Así, la movilidad de los elementos y su biodisponibilidad, está dada por el porcentaje de extracción de cada elemento en la primera fracción del esquema de extracción secuencial.

Para evaluar los riesgos ambientales de algunos metales se emplea el Código de Evaluación de Riesgo (RAC), el cual clasifica el riesgo ambiental que puede representar un sedimento de acuerdo al porcentaje del elemento que se encuentra como intercambiable o carbonato, tal como se muestra en la Tabla 11 [69].

Tabla 11: Valores para el Código de Evaluación de Riesgo (RAC) [69].

Riesgo	Metal en la Fracción de Carbonatos e Intercambiable (%)
Ninguno	<1
Bajo	1-10
Medio	11-30
Alto	31-50
Muy alto	75

2.7.- Estudios sobre el Contenido Metálico en Sedimentos del Lago de Valencia y su cuenca

Diversos investigadores han realizado estudios en sedimentos empleando métodos de digestión total y de extracción secuencial para la determinación de metales pesados con fines ambientales.

A continuación se presenta una selección de algunos trabajos recientes en el Lago de Valencia y su cuenca, que resultan de interés para nuestro estudio, en los que se observa la metodología de tratamiento de los sedimentos, los criterios de interpretación ambiental más empleados y los resultados más destacados.

- Espiño (1989) [24] estudió la contaminación en el Lago de Valencia, involucrando el análisis de los metales pesados Pb, Cu, Cd y Ni, fósforo total como fosfatos, porcentaje de Carbono Total e hidrocarburos alifáticos, en núcleos de sedimentos tomados en la parte más profunda, estableciendo las cronologías de los aportes de los metales a lo largo del núcleo, mediante la metodología de digestión total y análisis por GFAAS. Igualmente determinó el grado de contaminación a través del Factor de Enriquecimiento, obteniendo que la contaminación por Pb y Cu es anterior a 1960, mientras que la de Ni y Cd comenzó en 1980. El FE obtenido indicó que la contaminación por Pb y Cu se ha estabilizado, mientras que la de Ni y Cd continua en aumento de forma exponencial.

Adicionalmente, determinó que las cronologías de fósforo total y carbono orgánico total se encuentran relacionadas; mientras que el excesivo aporte de nutrientes al lago se tradujo en un aumento en la producción primaria, acelerando el crecimiento de algas y por ende, al proceso de eutroficación del Lago de Valencia. Por otra parte, determinó que únicamente en la superficie del sedimento se detectó una ligera evidencia de hidrocarburos provenientes de contaminación por combustibles fósiles.

- Mogollón (1990) [7], realizó un estudio entre los años 1987 y 1988, de la geoquímica de los elementos Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr, Co y Cd en los suelos, ríos y lago de la cuenca hidrográfica. Este autor determinó que los suelos desarrollados en las montañas del sur, presentan las mayores concentraciones de Fe, Mn, Cu, Ni y Cr, debido a la influencia de litologías basálticas. Regionalmente, sólo el Pb está presente como contaminante, producto de la actividad automotriz, afectando entre un 50%-60% del área, con factores de enriquecimiento antrópicos (FEA) de hasta nueve veces, mientras que, localmente (<100Km²) los FEA de Pb alcanzan 54 veces; por su parte, la actividad industrial ocasiona un FEA de hasta 11, en Zn y Cu. Solo el 3% de los suelos agrícolas presentó FEA entre 2,8 y 3,5 para Pb, Zn y Cu. En los suelos urbanos, la contaminación por Ni, Cr y Cd observada se atribuye a la disposición de desechos sólidos y el uso de materiales de relleno.

En cuanto al estudio geoquímico en sedimentos fluviales de áreas de montaña con baja actividad y de planicies con alta actividad humana de esta cuenca hidrográfica, Mogollón (1990) [7] determinó que la proporción en la fracción residual no está afectada por la posición topográfica si no por el período climático. Las concentraciones de Mn, Ni, Cu y Cr están afectadas por influencias antrópicas, variando significativamente entre los períodos climáticos. Este comportamiento es atribuido a la influencia de aportes naturales y antrópicos, con características variables en el tiempo-espacio. Los elementos Pb, Zn, Ni, Cu y Cr se encontraron con valores entre 2-14 veces el valor natural en 20 de los 30 sitios de recolección de estos sedimentos, cuyas fuentes son las actividades doméstico-industriales. En particular de las ciudades de Maracay y Valencia, el Pb siendo el contaminante presente en mayores cantidades, debido a la intensa actividad automotriz.

Por otra parte, respecto al contenido de metales en los sedimentos de fondo de la cuenca hidrográfica del Lago de Valencia, mediante la metodología de extracción secuencial y análisis por EAA, permitió determinar las concentraciones de los elementos Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr y Co. Los elementos K, Al,

Fe y Co presentan un comportamiento conservativo, mientras que Na, Mg, Ca, Mn, Cd y $C-CO_3$ (carbono como carbonato), presentaron enriquecimientos naturales atribuidos principalmente a precipitación de carbonatos. Por otro lado, los elementos Pb, Zn, Ni, Cu y Cr presentaron enriquecimientos antrópicos de 2 a 16 veces la línea base, llegando a que las principales fuentes de contaminación son las actividades doméstico-industriales de las ciudades de Maracay y Valencia, cuyas vías de entrada de los contaminantes son los ríos que atraviesan esas ciudades. La baja movilidad geoquímica de estos elementos en aguas básicas y reductoras, los procesos de enterramiento y mezcla de los sedimentos, así como la precipitación de carbonatos, determinan que las zonas afectadas estén localizadas en los deltas de los ríos. Ninguno de los elementos analizados presentó tendencia a la acumulación hacia grano fino, salvo los contaminantes en las bocas de los ríos y la distribución de los elementos en el Lago tampoco sigue la tendencia granulométrica.

Adicionalmente, Mogollón (1990) [7] determinó los valores de línea base de los metales pesados de los sedimentos de fondo en la fracción menor a $63\ \mu m$, del Lago de Valencia (Tabla 12), con el fin de compararlos con los de la literatura, encontrando que los valores de los elementos mayoritarios (no contaminantes) se encuentran entre los correspondientes a carbonatos y lutitas. En base a los contenidos globales de los elementos Ca, Mg y Al asociados a carbonatos y lutitas respectivamente, estimó que la composición promedio de los sedimentos del Lago de Valencia corresponden a una mezcla ideal de lutitas y carbonatos.

- Benitez (1991) [70] y Hausmann (1992) [71] analizaron los sedimentos del Lago de Valencia durante dos años consecutivos, con el fin de realizar un estudio geoquímico que les permitiera obtener información relacionada con los ciclos biogeoquímicos de la materia orgánica presente en este sistema. Para ello, en ambos casos, determinaron la presencia de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, cetonas, alcoholes y esteroides, identificando además las transformaciones diagenéticas que sufre dicha materia orgánica. Esto permitió establecer la cronología de contaminación del lago respecto a la influencia antrópica, encontrando que en los

sedimentos del Lago de Valencia existe una degradación preferencial de n-alcanos insaturados sobre n-alcanos saturados, ácidos grasos carboxílicos libres sobre sus homólogos enlazados, ácidos de cadena corta sobre los de cadena larga y finalmente de ácidos insaturados sobre los saturados.

Tabla 12: Valores de línea base (mg/Kg) de metales pesados en sedimentos de fondo de fracción <63 µm del Lago de Valencia [7] y valores base (mg/Kg) de la literatura

Metales	Mogollón (1990) [7]	Turekian y Wedepohl (1961) [51]	SquiRTs (1999) 52]	EPA (1999) [37]*
Fe	29500	-	-	-
Cu	42	45	10-25	<25
Zn	99	95	7-38	-
Mn	770	-	-	<300
Ni	54	68	9,9	<20
Cr	55	90	7-13	<25
Pb	30	20	4-17	<40
Cd	3	0.3	0,1-0,3	-
Al	43100	-	-	-
Co	37	19	10	-
Na	3200	-	-	-
K	8600	-	-	-

*Valores EPA para sedimentos no contaminados [37]

- López y col. (1998) [28], realizaron un estudio experimental sobre procesos de interacción por sorción y desorción de la materia orgánica de origen natural y antrópica, así como de los metales Cr, Zn, Cu, Mn y Cd sobre sedimentos contaminados y no contaminados del Lago de Valencia. Para ello, emplearon los métodos de digestión parcial (HNO₃:HCl) y digestión total (HNO₃:HCl y HF). Las determinaciones se llevaron a cabo por ICP-OES y los resultados obtenidos indicaron que los metales Cu, Zn, Cd y Cr presentan las mayores concentraciones en los sedimentos de la desembocadura de los ríos Guey y Los Guayos, observando que para la desembocadura del río Guey también existen las mayores

concentraciones de carbono orgánico, corroborando que para esta zona existe la mayor entrada de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos.

Experimentalmente, López y col. (1998) [28] encontraron que las descargas ácidas o básicas sobre el sistema agua-sedimentos del lago de Valencia, producen desorción de la materia orgánica, este efecto ocurre en mayor extensión cuando las descargas al sistema son básicas. En los experimentos de desorción, las descargas ácidas al sistema agua-sedimentos del Lago producen un incremento en los valores de concentración de Mn y Ba en las aguas, mientras que las descargas básicas producen un aumento en los valores de concentración de Cu. En los experimentos de sorción, las descargas ácidas producen una disminución en los valores de concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD), indicando que este tipo de descarga no inhibe la sorción de la materia orgánica en los sedimentos, por lo que durante las descargas básicas los valores de concentración de COD aumentan, lo que se asocia a un incremento en la solubilidad de la materia orgánica del tipo húmica.

- MARNR-JICA, (2000) [72] en un trabajo de Cooperación entre Venezuela y Japón realizaron un estudio integral para evaluar el grado de contaminación del Lago de Valencia y sus tributarios. Mediante la aplicación del método estándar de examinación, APHA (1999) y análisis por FAAS, determinaron que los afluentes que llevan los mayores caudales, es decir, Caño Central, Guayos, Guey, Maracay, Turmero, Guacara y los Canales Sudamtex, Papelera y Corpoindustria muestran altas concentraciones en demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO), como consecuencia de la contaminación orgánica en las aguas del Lago. En cuanto a los nutrientes, los ríos afluentes al lago mostraron elevadas concentraciones de nitrógeno y fósforo total, contribuyendo esto con la eutroficación del Lago. Del mismo modo, los coliformes totales y fecales se encontraron en elevados valores, por ser ríos donde se descargan aguas servidas.

Además, MARNR-JICA, (2000) [72] encontraron que la concentración de los metales Fe, Cu, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb y Cd determinados en los tributarios que reciben vertidos de tipo industrial como Guey, Maracay, Turmero, Aragua y los Canales Sudamtex, Papelera y Corpoindustria presentaron en su mayoría valores por debajo de los exigidos por las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos Líquidos del Decreto N°883, para descargas a cuerpos de agua. Sin embargo, encontraron que los tributarios analizados presentaron degradación de la calidad del agua por causa de las descargas de aguas residuales urbanas e industriales, así como una variación en la concentración de los elementos en estudio para el caso de algunos tributarios, entre ellos el Río Aragua.

Asimismo, el Ministerio del Ambiente viene realizando un estudio del Lago de Valencia y los Tributarios en la cuenca desde el año 1978, encontrando que la fuente más importante de contaminación en la cuenca son las descargas puntuales hacia los ríos y canales industriales, generadas por las distintas poblaciones y actividades industriales, de las cuales el Lago es el receptor final. En el aporte de contaminación por descargas puntuales, se observa un predominio de efluentes urbanos, debido al aumento de población, luego le sigue la contribución por actividad industrial en los estados Aragua y Carabobo.

En este estudio, MARNR-JICA, (2000) [72] determinaron que los tributarios presentan degradación de la calidad de sus aguas, como consecuencia de la descarga continua de aguas residuales urbanas e industriales hacia los mismos, limitando su uso. Esta situación los llevó a concluir que no se está cumpliendo con los límites máximos de concentraciones en los vertidos líquidos descargados en forma directa o indirecta al Lago, así como las cargas máxicas límites de DBO₅, Nitrógeno Total y Fósforo Total establecidas en el Decreto 3219.

- Méndez y col. (2003) [73] evaluaron el impacto ambiental producido por el uso de las aguas residuales vertidas en el sistema de riego Taiguaiguay para la generación de indicadores agroambientales de sostenibilidad. Encontraron un inminente

deterioro de la calidad de las aguas superficiales y los almacenamientos superficiales de los Embalses Suata y Taiguaiguay, los cuales han sido convertidos con el tiempo, en los principales colectores de descargas de aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas, ocasionando entre otras cosas, problemas de salinización de los suelos.

- Barrios y Longa (2007) [74] realizaron un estudio a fin de determinar las diferentes formas químicas de Ni, Cr y Zn, en un suelo de la Cuenca del Lago de Valencia cultivado con sorgo, mediante un esquema de extracción secuencial en cinco fases. Las concentraciones de Ni, Cr y Zn fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos les permitió señalar que en este suelo predominan las fracciones de Ni, Cr y Zn asociadas a óxidos de Fe y Mn, seguidas por la fracción asociada a materia orgánica. En el caso del Cr y el Zn, las formas más fácilmente biodisponible, la intercambiable y la asociada a carbonatos, representan entre 40 y 25%, respectivamente, del total extraído de estos metales. Esto indica que los metales en estas forma pueden ser absorbidos por las plantas, con el riesgo de ser transferidos a través de la cadena alimenticia hasta los seres humanos. Ya que la forma prevaleciente de Ni y Zn es la asociada a óxidos de Fe y Mn, su liberación ocurrirá al haber un cambio en las condiciones de óxido-reducción, pasando a ser biodisponible.

- González (2008) [75] estudió la composición química y disponibilidad ambiental de los elementos en los sedimentos del embalse Suata, Edo. Aragua, donde en este sector es vertida el agua del Río Aragua, mediante un canal aducto. Este trabajo se realizó en el periodo comprendido entre noviembre 2007 y febrero 2008, determinando la concentración total de los elementos minoritarios: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Hg y Mn, y mayoritarios: Fe, Ti, Ca, Mg, Al y Si, así como el fraccionamiento químico de los mismos. Para ello, este autor siguió la Norma EPA 3052 [37], para la digestión total de los elementos y el esquema de extracción secuencial BCR modificado [44]. El análisis de los sedimentos se realizó mediante

ICP-OES, FAAS y CV-AAS y la metodología de análisis se validó empleando los estándares de referencia de sedimentos de lago LKSD-4 y BCR-701.

González (2008) [75] encontró que de acuerdo al Factor de Enriquecimiento (FE) y al Índice de Geoacumulación (I_{geo}), determinados en base a las concentraciones consideradas líneas base de uso internacional como las de Turekian^[51], los sedimentos superficiales del embalse Suata están enriquecidos con Cd y Zn. Estos pueden provenir de fuentes antrópicas, siendo el Zn el más biodisponible, ya que presentó el mayor riesgo ambiental para el cuerpo de agua de acuerdo al Código de Evaluación de Riesgo (RAC) [69].

- Aru (2008) [76] determinó la concentración de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Ni, en aguas y peces del Embalse Suata del Estado Aragua, donde son vertidas las aguas del Río Aragua. Las muestras fueron recolectadas mensualmente durante el período noviembre 2007-febrero 2008. Empleando las metodologías de ETAAS y CVAAS. Este autor encontró que la concentración de los metales en el agua no excedían los valores máximos permitidos por el Decreto 883 y por la norma EPA para aguas dulces por lo que no representan un riesgo para el destino que tienen dichas aguas (riego y recreación). Igualmente, las concentraciones de los metales en las muestras de tejido de peces no alcanzaron los valores límites permitidos según las normas COVENIN 1776:1995 y 1087:1998 para atún y sardinas, respectivamente, y el Codex Alimentarius (2007) para Cd y Hg_{org}. En las muestras de hígado, las concentraciones de los metales fueron superiores a las obtenidas en el tejido de los mismos peces, mientras que la concentración de Cu fue superior que el nivel máximo permitido en tejido, según las mismas normas COVENIN. Por otra parte, encontraron correlaciones significativas entre la concentración de Cu con la talla y peso de los peces, así como entre la concentración de los elementos Hg y Ni con la talla de los mismos, lo cual apunta a un proceso de bioacumulación.

- Sepúlveda (2008) [77] llevó a cabo el estudio biogeoquímico del embalse Suata, ubicado en el Estado Aragua, durante el período mayo-octubre de 2008, a través de la determinación de metales pesados en sus sedimentos, aguas y peces, recolectados mensualmente en dos estaciones del embalse. Para ello siguió la Norma EPA 3052 para la digestión total de los elementos, mediante el esquema de extracción secuencial BCR modificado. Para el análisis de los sedimentos, empleó las técnicas de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) y espectrometría de fluorescencia atómica con atomización en vapor frío (CV-AFS).

Los resultados obtenidos por Sepúlveda (2008) [77] indicaron que los sedimentos, presentaron concentraciones totales de los elementos determinados por encima de las señaladas como valores base o de referencia, a excepción del Hg que se encontró por debajo de los valores reportados por Turekian, así como para el Cd con valores inferiores a los reportados por la EPA. Los resultados del fraccionamiento químico indicaron que la disponibilidad de los metales pesados en los sedimentos presenta el siguiente orden para cada estación: Estación E₁ : Mn ≥ Zn > Ni > Co > Cd > Cr > Cu y Estación E₂ : Mn > Zn > Co > Ni > Cr > Cd > Cu. El riesgo que representa la presencia de estos elementos en los sedimentos para el cuerpo de agua, solo sería cierto bajo condiciones fisicoquímicas que favorezcan el intercambio. Por otra parte, la concentración de los metales analizados Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb en todas las muestras de agua y de peces, se detectaron por debajo de las concentraciones máximas permitidas en aguas de este tipo reportadas por la EPA y por el MARNR, así como las concentraciones de los elementos halladas en el hígado de los peces fueron superiores a los valores encontrados en músculo de los peces, a excepción del Cr que presentó mayor acumulación en músculo.

Además, Sepúlveda (2008) [77] determinó que no existe correlación entre la concentración de los metales en los sedimentos y en las aguas, debido a que bajo las condiciones fisicoquímicas que se encuentran en el embalse, los metales

permanecen inmovilizados en los sedimentos, por lo que las variaciones estacionales se deben al aporte por escorrentías en los alrededores del embalse.

- Palma (2009) [85] realizó un estudio ambiental de acuerdo al contenido metálico de las aguas y tejidos de peces del Lago de Valencia, recolectados bimensualmente entre los meses de junio y octubre de 2009, en cinco puntos caracterizados por las principales influencias industriales, urbanas y agrícolas de la zona. Fueron determinados los siguientes elementos Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por medio de la Técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica ETAAS, y Hg por Espectrometría de Fluorescencia Atómica con generación de vapor frío CV-AFS. Este autor encontró que en las muestras de agua las concentraciones de los elementos estudiados no superan los límites máximos permitidos por la EPA ni los establecidos según el Decreto 883; clasificando las aguas del Lago como aguas con fines de riego, por lo que no representan ningún riesgo y pueden ser destinadas a los usos antes mencionados. Las concentraciones de dichos metales en las aguas no mostraron correlación alguna con el sector ni con la profundidad, lo cual se atribuyó al mezclado de las aguas del lago. Sin embargo, el contenido metálico disminuyó según la fecha de la toma de muestra, lo cual se explica por el aumento de pH observado entre junio y octubre, el cual provoca la disminución de la solubilidad de las especies metálicas en el agua.

Por otra parte, Palma (2009) [85] se encontró que el contenido metálico en las muestras hígado de peces, fue significativamente mayor que el encontrado en las muestras de músculo. El Cu fue el elemento que presentó las mayores concentraciones en el hígado, mientras que el elemento mayoritario en el músculo de peces fue el Pb. Sin embargo, estos valores no superan los máximos permitidos por las normas COVENIN, pero pueden presentar un riesgo para la salud en un futuro. Asimismo, el contenido metálico del Hg sobrepasó los valores máximos permitidos.

Es importante destacar, que no se han encontrado estudios más recientes del estado ambiental del Lago de Valencia, en relación al contenido de metales por lo que su estudio es pertinente.

En este trabajo se continúa el estudio del Lago de Valencia iniciado por Palma (2009) [85], determinando la concentración de metales y el estado ambiental de los sedimentos de fondo del lago de Valencia

2.8.- Descripción de la zona de estudio

El Lago de Valencia o Lago de Tacarigua es el segundo lago de agua dulce natural en importancia de Venezuela después del Lago de Maracaibo [21]. Está ubicado en la región nor-central de Venezuela, entre los estados Aragua y Carabobo, como se muestra en la Figura 1; asimismo, se encuentra delimitado entre las coordenadas $67^{\circ}07'$ y $68^{\circ}12'$ de longitud oeste y los $09^{\circ}57'$ y $10^{\circ}26'$ de latitud norte [78].

La cuenca presenta un área de unos 3150 Km^2 con un clima tropical lluvioso, de sabana, con lluvia periódica e invierno seco, isotermal, según la clasificación de Köppen [79]. La vegetación es de bosque deciduo tropical en las áreas de baja elevación no perturbadas y bosques húmedos o nublados a altas elevaciones, pero la cuenca ha sido deforestada en gran extensión y allí predominan las gramíneas y pequeños arbustos.

En la actualidad, el lago tiene una extensión de 344 Km^2 , con una profundidad media de 19 metros y una profundidad máxima de 39 metros. En sus orillas se levantan importantes centros urbanos de Venezuela como son: Valencia, Maracay, Mariara y San Joaquín.

La cuenca del Lago de Valencia es la única de Sudamérica de tipo endorreica, es decir, cerrada en la que las aguas no tienen salida y se acumulan en ella, con 16 ríos tributarios distribuidos a lo largo de la cuenca, entre los que destacan los ríos Güigüe, Turmero, Maracay, Cabriales, Los Guayos y el más importante de todos, el Aragua [78].

La red hidrográfica de la cuenca presenta un patrón de escurrimiento cerrado, donde ríos, caños y canales convergen directamente al Lago de Valencia. La red tiene un total de 21 tributarios como se puede apreciar en la Tabla 13, que drenan directamente al Lago; así como tres tributarios que descargan al Embalse Taiguaiguay y uno al Embalse Suata (Tabla 14). El aporte sumado de los tributarios al lago es alrededor en un promedio de 9 m³/s en época seca y 13 m³/s en época de lluvia [78].

2.8.1.- Características de la cuenca

Población y centros urbanos. En la región se asientan centros urbanos importantes. En el Estado Aragua se pueden mencionar ala ciudad de Maracay, así como a las poblaciones de La Victoria, Villa de Cura, Turmero, Cagua, Palo Negro, San Mateo y Santa Cruz, y en el Estado Carabobo se destacan: Valencia, Guacara, Mariara, Los Guayos, San Joaquín y Güigüe [87].

La población en la cuenca del Lago de Valencia, era de aproximadamente 1,9 millones de habitantes para el año 1981. Para el año 2001, la estimación fue de 2.645.105 habitantes solo en la cuenca, correspondiendo 1.473.468 habitantes al Estado Carabobo y 1.171.637 habitantes al Estado Aragua [86].

Actividades económicas Las actividades económicas de mayor desarrollo en la cuenca del Lago de Valencia, en orden de importancia, son los urbanos, industriales, de servicios y agrícolas. Para el año 2001 existían alrededor de 1645 industrias; 30% de estas industrias generan el empleo fabril del país, representadas casi todas las

ramas, tales como textiles, papeleras, metalmeccánica, alimenticias, farmacéuticas y ensamblaje de vehículos, entre otras [72].

Tabla 13: Tributarios y canales industriales afluentes al Lago de Valencia localizados en la Cuenca [72.]

ESTADO	TRIBUTARIO
ARAGUA	Río Limón o Tapa-tapa
	Río Güey
	Río Maracay o Las Delicias
	Río Turmero
	Río Aragua
	Caño Aparo
	Río Tocarón o Caño Rico
	Río Magdalena
	Canal Corpoindustria
	Canal Papelera
	Canal Sudamtex
	Río Mariara
	Río Cura
	Río Ereigüe
CARABOBO	Río Guacara
	Caño El Nepe
	Caño Los Dividives
	Río Los Guayos
	Caño La Negra
	Caño Central
	Río Güigüe

Tabla 14: Tributarios afluentes a los embalses Taiguaiguay y Suata [72].

EMBALSE	TRIBUTARIO
TAIGUAIGUAY	Río Las Minas
	Caño Maraca
	Colector Aragua
SUATA	Río Aragua

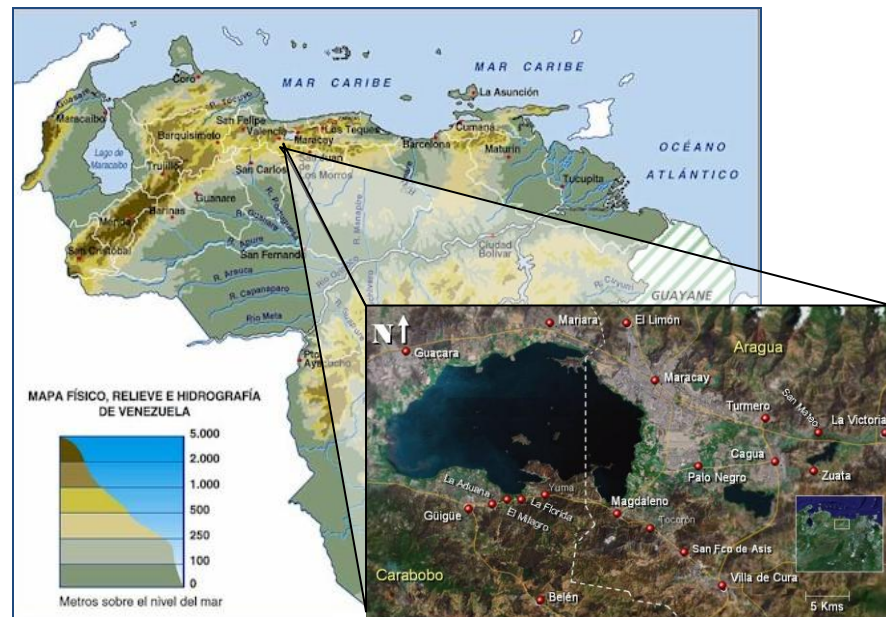


Figura 1. Ubicación del Lago de Valencia en Venezuela [80].

La principal actividad económica en el Estado Carabobo, corresponde a las manufacturas industriales localizadas en el eje económico que se establece en el sector septentrional de la Depresión del Lago de Valencia, entre Mariara-San Joaquín-Guacara-Los Guayos-Valencia, representada por industrias automotrices, metalmecánicas, productos químicos, agroindustrias, productos alimenticios y de bienes de consumo. Al ser Valencia la metrópoli estatal, concentra además otras actividades comerciales, como las bancarias, financieras, culturales y de servicios públicos y privados.

En el litoral carabobeño destacan las actividades emplazadas en Puerto Cabello, al ser un importante puerto por la magnitud de su tráfico marítimo nacional e internacional, donde afluyen, además, comunicaciones ferroviarias y de autopistas viales. Su consolidado parque industrial de agroindustrias, metalmecánicas, manufacturas livianas y ensamblajes diversos, se apoya en la refinería petrolera de El Palito y en el Complejo Petroquímico de Morón, que producen fertilizantes

granulados, urea, amoníaco, ácido sulfúrico, sulfato de amonio y otros productos [87]. En la Tabla 15 se muestran algunos de los elementos asociados a los desechos de diferentes tipos de industrias.

Tabla 15: Principal origen antrópico de algunos metales [88]

Origen industrial	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn
Batería eléctricas			x	x			x	x	
Cementos y amiantos					x				
Fertilizantes		x	x	x	x	x	x	x	x
Minería	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Motores de vehículos			x	x	x				
Pesticidas		x		x	x	x	x		x
Papeleras y similares		x		x	x	x	x		x
Pigmentos, tintes	x		x	x	x		x	x	x
Plásticos	x		x		x				x
Textiles	x			x	x				x
Cerveceras				x					x
Alimentos diversos				x	x			x	x

Actividades agrícolas. En la Depresión del Lago de Valencia tienen singular vigencia las plantaciones de caña de azúcar, procesadas en el Central de Tacarigua. En estos últimos decenios, se han producido avances en la producción de sorgo, hortalizas y fruticultura, extendiéndose a la subregión meridional de la cuenca del Lago en las comarcas de Güigüe y Tacarigua, donde además en las altitudes medias de Belén, Manaure y Los Naranjos, se desenvuelven plantaciones de café y cítricos. En los paisajes de Bejuma-Montalbán, prospera la agricultura de cítricos, acompañada con próspera horticultura y avicultura. En los espacios más altos existen plantaciones cafetaleras.

La ganadería de leche se ha afianzado en este estado, lo mismo que las instalaciones de producción de carne porcina y avicultura. El Turismo ecológico se desenvuelve en el Parque Nacional Miguel José Sanz en San Esteban, complementando con el turismo playero en el litoral y cultural en Puerto Cabello y núcleos de interés histórico [87]

Los suelos alrededor del Lago de Valencia, son altamente productivos. Lamentablemente, en la zona norte del lago muchas zonas agrícolas dan paso a la construcción de urbanizaciones, incluso pese a estar bajo protección. La agricultura se concentra al norte y al sur del Lago de Valencia, así como en los municipios del Oeste que incluyen las poblaciones Bejuma, Miranda y Montalbán. En total hay unas 79.450 ha, usadas para la agricultura actualmente. Entre los productos agropecuarios principales están: maíz leguminoso de grano, cacao, tabaco, algodón, caña de azúcar, hortalizas, coco y productos pesqueros. En Carabobo existen también recursos forestales como la tala de algarrobo, apamate, camoruco, caobo, cedro y guamo Samán [87].

Carabobo es el segundo productor de pollos de Venezuela. La ganadería de bovinos y porcinos también es importante y muchas de las granjas en este sector se ubican en la zona sur del lago y en la parte occidental del estado. Entre los recursos minerales se cuenta con: arcillas de alfarería, arena, diatómitas, dolomita, mármol y serpentinas [87].

Según estudios realizados por el MARNR [72], las condiciones hidrológicas de la cuenca del Lago de Valencia han sido fuertemente modificadas por factores como: deforestación, explotación de las aguas subterráneas y de otras cuencas, desvíos de los cursos de aguas a otras cuencas, represamientos y descargas de actividades antrópicas, entre otras, todo ello trayendo como consecuencias:

1. Deterioro de la calidad de las aguas de los ríos, los cuales han sido convertidos con el tiempo en los principales colectores de descargas de aguas servidas urbanas,

industriales y agrícolas, originando que todos los ríos aguas abajo se encuentran actualmente contaminados. Los principales componentes de la contaminación en los efluentes son la materia orgánica, los nutrientes, los altos niveles de sales disueltas, los sólidos en suspensión, los coliformes fecales, los metales pesados y otras sustancias tóxicas.

2. Deterioro de la calidad de las aguas del Lago de Valencia, por ser el receptor final durante años, de alrededor del 80% de las descargas de aguas residuales domésticas e industriales a través de los tributarios afluentes.

3. Deterioro de la calidad de las aguas de los Embalses Suata y Taiguaiguay, debido a las descargas de aguas residuales urbanas e industriales de tributarios afluentes.

4. Todos los tributarios de la Cuenca del Lago de Valencia presentan densidades altas de coliformes totales y fecales, por la contaminación con aguas residuales domésticas, lo que representa un riesgo a la salud pública.

5. Limitación de la demanda de agua para riego en la cuenca, utilizándose muchas veces aguas residuales y aguas salinas provenientes del Lago de Valencia. El uso de las aguas del lago para riego, pueden causar problemas de salinización de los suelos, debiéndose utilizar tipos de cultivos según la tolerancia específica de concentraciones de iones en las aguas del lago.

6. Deterioro de la calidad de agua de los acuíferos por descenso del nivel freático, debido a la sobre explotación de las aguas subterráneas.

7. Pérdidas de zonas agrícolas y urbanas, debido al ascenso de los niveles de las aguas del Lago de Valencia. En el año 2003 la cota del lago alcanzó el valor máximo de 408,50 m.s.n.m, siendo establecido en el Decreto 3219 como el nivel crítico 408,00 m.s.n.m.

8. Limitación en el uso de las aguas del Lago de Valencia y ríos, ya sea para cría de peces, recreacional, riego, uso industrial o fuente de agua de abastecimiento.

9. Cambio en el uso de canales de lluvia, a colectores de aguas servidas urbanas e industriales en el estado Aragua, como son el Canal Corpoindustria, Papelera y Sudamtex, convirtiéndose en tres tributarios más que vierten sus aguas poluentes al Lago de Valencia.

2.8.2.- Geología local

La cuenca hidrográfica del Lago de Valencia se encuentra emplazada en una fosa tectónica conocida como Graben de Valencia, de edad Terciaria, entre La Cordillera de la Costa y La Serranía del Interior, formada por la zona de fallas de La Victoria aún activas, rellenas por sedimentos predominantemente arenosos de origen aluvial y lacustrino, de edad Cuaternaria [81].

En la Figura 2 se muestra el mapa geológico de la cuenca en la que se destacan las principales formaciones geológicas que conforman la Cuenca del Lago de Valencia [78].

En el área norte de la cuenca del lago de Valencia afloran la Formación Las Brisas, Las Mercedes y Peña de Mora, de edades Mesozoicas. Estas formaciones constituyen gran parte de la litología de la Cordillera de la Costa [78].

La Formación las Brisas, de edad Jurasico Tardío, se extiende a lo largo del macizo central de la Cordillera de la Costa, entre el Cabo Codera y el graben del río Yaracuy. Ha sido definida como una secuencia de sedimentos metamorfizados, abundantes en esquistos cuarzo-feldespático-micáceos. Su composición mineralógica promedio es de cuarzo 25%, oligoclasa 25%, moscovita 15%, biotita

5%, clorita 4% y epidoto 2%. Las rocas poseen una alta friabilidad producto de estar muy meteorizadas [78].

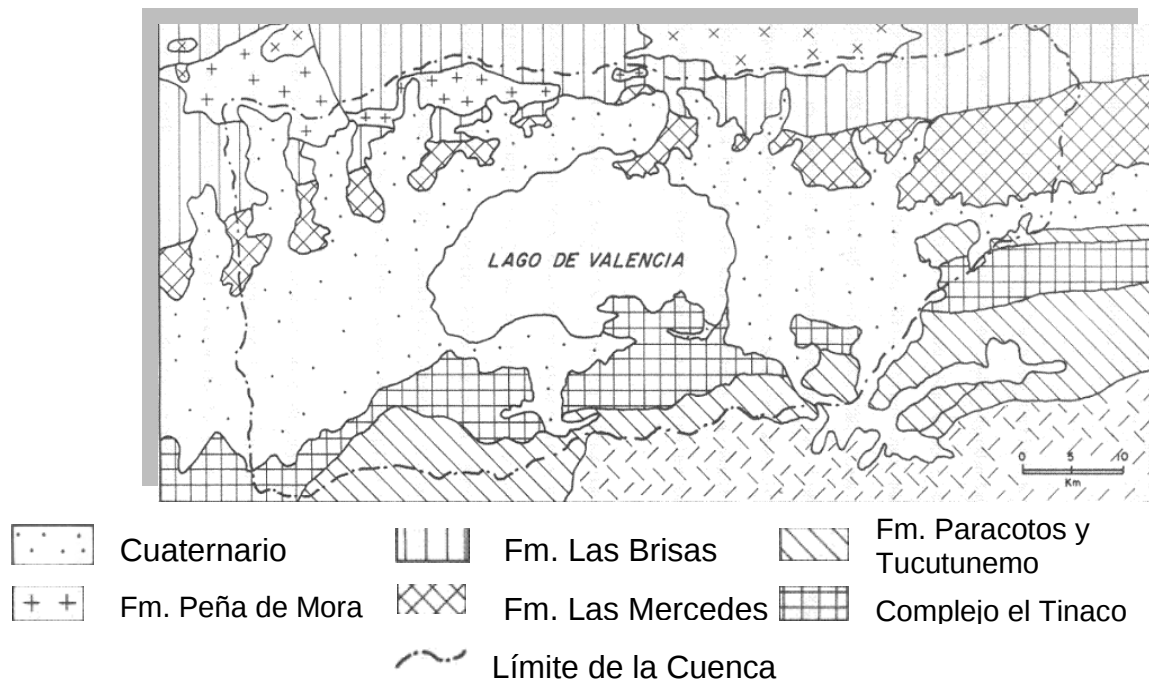


Figura 2. Mapa geológico de la Cuenca del Lago de Valencia [7].

La Formación Las Mercedes, de edad Jurasico-Cretácico, presenta como litología predominante esquistos cuarzo-muscovíticos-grafitoso-calcáreos con intercalaciones de mármoles grafitosos en forma de lentes. Su composición mineralógica promedio es de cuarzo 40%, muscovita 20%, calcita 23%, grafito 5%, óxidos de hierro, escaso epidoto y ocasionalmente plagioclasa. La composición calcárea facilita la meteorización química [82].

La Formación Peña de Mora es un complejo ígneo-metamórfico, constituida por gneises de grano fino a medio, augengneises y gneises bandeados caracterizados por cuarcitas delgadas, esquistos cuarzo muscovíticos y ocasionalmente anfibolitas. La composición mineralógica de los gneis de grano fino promedio es de plagioclasa (albita a oligoclasa sódica) 40%, cuarzo 25%, muscovita 10%, clorita 8%, epidoto

8%, biotita 5%; mientras que, los augengneises se componen de cuarzo 35%, plagioclasa (albita a oligoclasa sódica) 25%, microclino 20%, muscovita 8%, epidoto 5% [82].

En el área sur afloran las formaciones Tucutunemo, Paracoto y el Complejo El Tinaco, de edades Mesozoicas, a excepción del Complejo el Tinaco que pertenece al Paleozoico.

La Formación Tucutunemo esta descrita como una secuencia sedimentaria de filitas carbonáceas con intercalaciones arenosas y limosas. En general, consiste en mármoles y filitas intercaladas y esquistos calcáreos cuarzo muscovíticos, filitas, metaareniscas y cuarcitas casi puras [28].

La Formación Tucutunemo esta descrita como una secuencia sedimentaria de filitas carbonáceas con intercalaciones arenosas y limosas. En general, consiste en mármoles y filitas intercaladas y esquistos calcáreos cuarzo muscovíticos, filitas, metaareniscas y cuarcitas casi puras [83].

En la Formación Paracotos se distinguen tres conjuntos representados por calizas microcristalinas, conglomerados líticos y rocas volcánicas como bloques dentro de una matriz filítica, constituyendo una sedimentación tipo wild flysch tectonizada. Las filitas constituyen las rocas más abundantes, las cuales se componen de cuarzo, fragmentos de volcánicas y mica blanca con peñones de volcánicas y sedimentarias de hasta 20 centímetros y capas delgadas de una roca limolítica compuesta por cuarzo, dolomita, piritita y material carbonáceo [83].

El Complejo el Tinaco está formado por un conjunto de gneises hornblendicos y rocas asociadas que forman un basamento cristalino y por dos unidades metasedimentarias. La primera, gneises probablemente de origen volcánico-sedimentario. La segunda, una secuencia de esquistos cuarzo-albítico, muscovítico [84].

III.- OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el estado ambiental de los sedimentos del Lago de Valencia, Edos. Aragua y Carabobo, mediante la determinación de la concentración y disponibilidad de los elementos en sus sedimentos.

Objetivos específicos

- Estudiar la distribución granulométrica de los sedimentos.
- Determinar la concentración total de los elementos en los sedimentos, empleando la norma EPA 3052 como metodología de tratamiento de disolución de la muestra, así como comparar los valores obtenidos con valores base referenciales.
- Determinar el Factor de Enriquecimiento (FE), Índice de geoacumulacion, Fracción antropogénica y correlaciones inter-elementales.
- Determinar la distribución química de los elementos en los sedimentos aplicando la metodología de extracción secuencial BCR-modificado.
- Determinar la movilidad y riesgo ambiental de los elementos en los sedimentos.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Equipos

Los equipos empleados fueron los siguientes:

- Digestor de microondas marca CEM, modelo MDS 2000, empleado en la digestión de las muestras de sedimentos. Este cuenta con un controlador de presión y temperatura (máximo 200 psi y 200 °C), una potencia de 630 watts, emplea recipientes de teflón para altas presiones (ACV-50).
- Analizador elemental marca LECO, modelo TruSpec, con módulo de oxígeno, utilizado en la determinación de carbono total en las muestras de sedimentos, que opera en el intervalo de 50 a 350 mg L⁻¹, con una precisión menor al 1%. Para el análisis, la muestra se mezcla con una sustancia que acelera la combustión, a unos 1350 °C, el CO₂ desprendido es detectado mediante espectrometría de infrarrojo.
- Espectrofotómetro de absorción atómica con llama (FAAS) marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 200, empleado en la determinación de los elementos mayoritarios en los sedimentos, Este consta de un monocromador de doble haz, una red master GBC Ebert – Fastie con longitud focal de 333mm, 1200 líneas/mm y un detector fotomultiplicador Hamamatsu R446 con respuesta espectral en el intervalo de 185 a 999nm. La introducción de muestra se realizó mediante un nebulizador de lecho de impacto.
- Espectrofotómetro de fluorescencia atómica con atomización en vapor frío (CV-AFS) marca Analytik Jena, modelo Mercur, empleado en la determinación de Hg en las muestras de sedimentos. Este espectrómetro posee un automuestreador AS-52 y doble amalgama de oro, de empleo optativo.

- Espectrofotómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) marca Thermo Jarrell Ash, modelo IRIS, utilizado en la determinación de los elementos minoritarios en los sedimentos. Este equipo de detección simultánea posee un generador de radiofrecuencia de 27 MHz, potencia variable entre 1300 y 1500 watts y un detector CID. Durante el trabajo se empleó un nebulizador de tipo cruzado.

4.2.- Reactivos

En el procedimiento de extracciones secuenciales, en la digestión total y en la preparación de los patrones se emplearon los siguientes reactivos:

- Ácido acético glacial (CH_3COOH) al 96% p/p, Marca Merck
- Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) al 98% p/p, Marca Scharlau
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, Marca Riedel de Haën
- Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) al 98.2% p/p, Marca Fisher Chemical
- Ácido fluorhídrico (HF) al 48% p/p, Marca Riedel de Haën, tetradestilado en un destilador de teflón.
- Ácido nítrico (HNO_3) al 65% p/p, Marca Riedel de Haën, tetradestilado en un destilador de teflón.
- Ácido bórico (H_3BO_3) al 99,5% p/p, Marca Riedel de Haën
- Cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 99,8% p/p, Marca Fisher Chemicals (Certificado T142-500, $\text{Hg} \leq 0.005 \text{ ppm}$)
- Bromuro de potasio (KBr) al 100%, Marca Fisher Chemicals (Certificado P205-500, $\text{Hg} \leq 0.005 \text{ ppm}$)
- Bromato de potasio (KBrO_3), al 99,9% Marca Dowell

Para la preparación de los patrones empleados en la elaboración de las curvas de calibración, se emplearon estándares unielementales de:

- Cobre, Aluminio, Magnesio y Hierro, de 1000 mg L⁻¹, Marca Fluka Chemical
- Manganeso, Níquel, Plomo, Cobalto, Vanadio y Zinc, de 1000 mg L⁻¹, Marca Riedel de Haën
- Cadmio, Cromo y Arsénico , de 1000 mg L⁻¹, Marca Merck
- Silicio, de 1000 mg L⁻¹, Marca HACH Company.
- Mercurio, de 20 mg L⁻¹, Marca Fluka Chemical

4.3.- Metodología

4.3.1.- Muestreo

Los sedimentos fueron recolectados entre las fechas de junio a octubre del año 2009 de manera bimensual (11/06/09; 29/07/09 y 15/10/09), en cinco estaciones denominadas como E_n, ubicadas según ilustra la Tabla 16. En la Figura 3 se muestra la ubicación gráfica de las estaciones de muestreo.

Tabla 16: Ubicación de la estaciones de muestreo en el Lago de Valencia

Estación	Ubicación	Profundidad (m)
Estación 1 (E ₁)	10°10'46" N - 67°43'25" W	40
Estación 2 (E ₂)	10°07'23" N - 67°44'48" W	19
Estación 3 (E ₃)	10°09'02" N - 67°49'46" W	20
Estación 4 (E ₄)	10°14'00" N - 67°45'02" W	22
Estación 5 (E ₅)	10°10'52" N - 67°38'20" W	29

Para realizar la captación de las muestras de sedimentos se empleó una draga Ekman, por lo que corresponden, aproximadamente los primeros 10 cm del fondo del Lago. El muestreo fue realizado por el Laboratorio de Limnología del Instituto de

Biología Experimental (IBE) de la UCV, en conjunto con el Centro de Química Analítica (CQA). En total fueron recolectadas catorce (14) muestras de sedimentos.

Una vez recolectados, trasladados y mantenidos en frío hasta su posterior procesamiento, fueron identificados con la fecha, zona de muestreo, profundidad del agua y otros datos de importancia para el estudio. Durante el muestreo fueron tomados adicionalmente “in situ” los datos de temperatura, pH, conductividad del agua, dureza, fosfatos, amonio, alcalinidad y oxígeno disuelto,

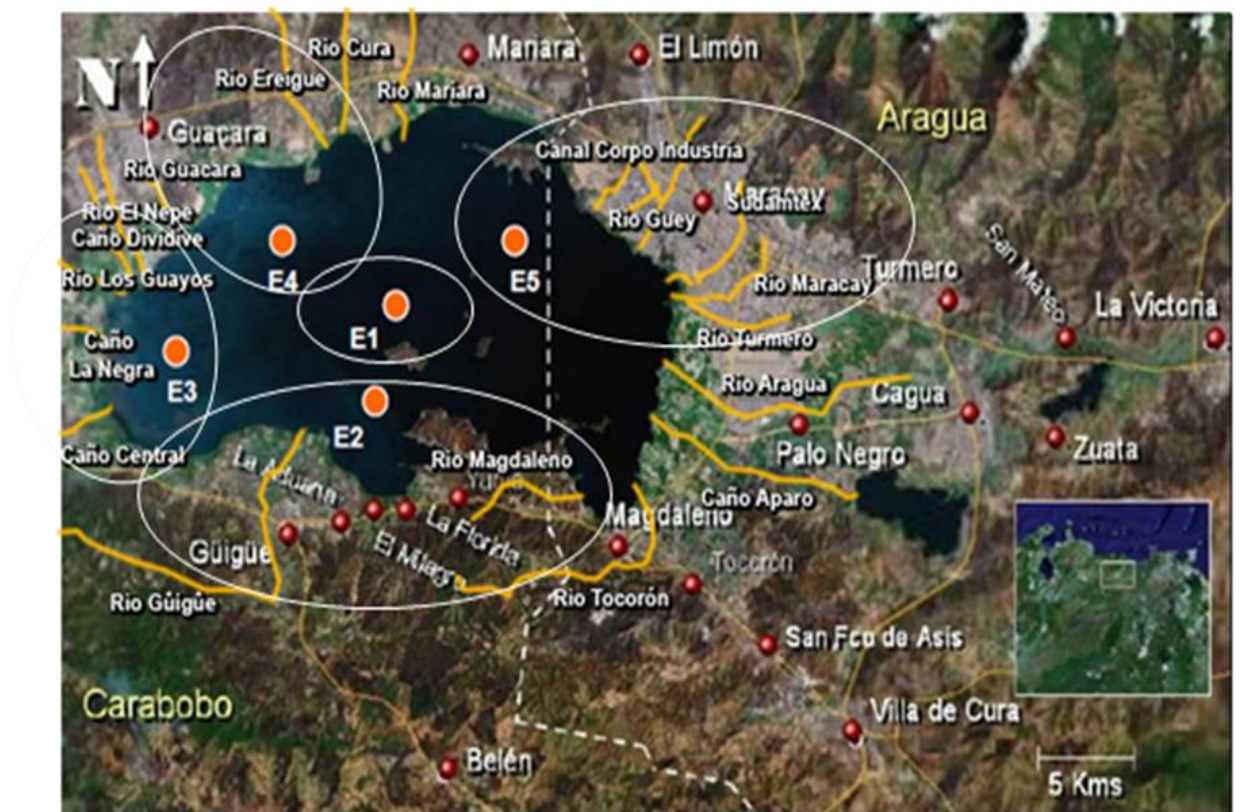


Figura 3. Ubicación de las estaciones de recolección de muestras en el Lago de Valencia [2].

4.3.2.- Tratamiento de las muestras de sedimentos

4.3.2.1.-Estudio granulométrico y pulverizado de las muestras.

La granulometría de las muestra se determinó mediante el tamizado en húmedo con agua desionizada, homogeneizando previamente el sedimento y pasándolo por tamices desde 1- 0,063 mm. Una vez tamizadas, las muestras se colocaron en envases plásticos a temperatura ambiente hasta secarse, evitando en lo posible contaminación [7], [28], [74]. Posteriormente, las muestras tamizadas fueron pulverizadas con un molino de tungsteno, guardándose el respectivo testigo de la muestra.

4.3.2.2.- Digestión total

Los sedimentos fueron sometidos a un procedimiento de digestión total siguiendo la normativa EPA 3052 [37], asistida por microondas. Para ello se empleó ácido nítrico y fluorhídrico, tridestilados. En la Figura 4, se presenta un esquema del procedimiento de digestión total, optimizado por González (2008) [75]. El programa para las muestras de sedimentos en el digestor de microondas, empleando seis envases, se muestra en la Tabla 17.

Luego de completarse la digestión se añadieron 20 mL de ácido bórico al 5 % para neutralizar el excedente del HF y evitar posibles daños a los equipos espectrofotométricos. Este procedimiento se realizó para los sedimentos así como para el residuo de la extracción secuencial.

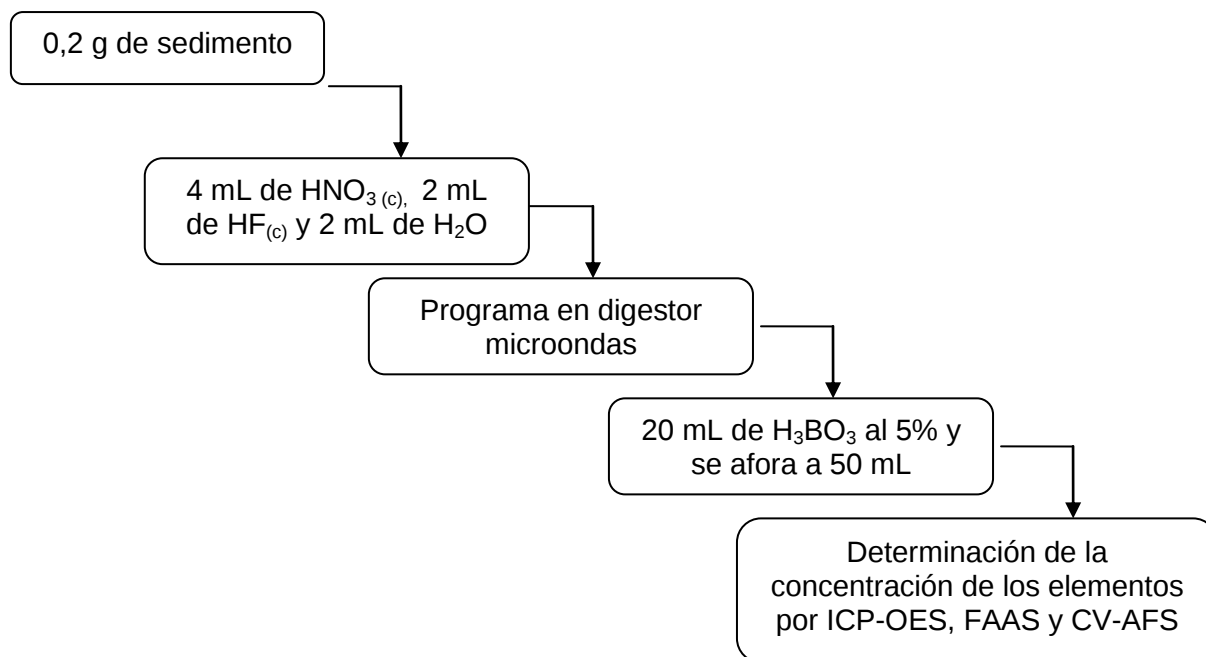


Figura 4. Esquema adaptado de la norma 3052 de la EPA para la digestión total de sedimentos [75].

Tabla 17: Programa del digestor microondas empleado para la digestión total de los sedimentos y el residuo de la extracción secuencial.

Condiciones de Operación	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Potencia (%)	68	68	68	68
Presión (psi)	40	90	120	150
Tiempo (min)	10	10	20	20
*TAP (min)	3	3	12	12

* TAP: tiempo que permanece la muestra a esa presión.

4.3.2.3.- Extracción secuencial

Se empleó el procedimiento de extracción secuencial BCR-modificado [44], el cual plantea un esquema de extracción de los metales en estudio por etapas, obteniéndose tres extractos y un residuo. El esquema se muestra a continuación en la Figura 5.

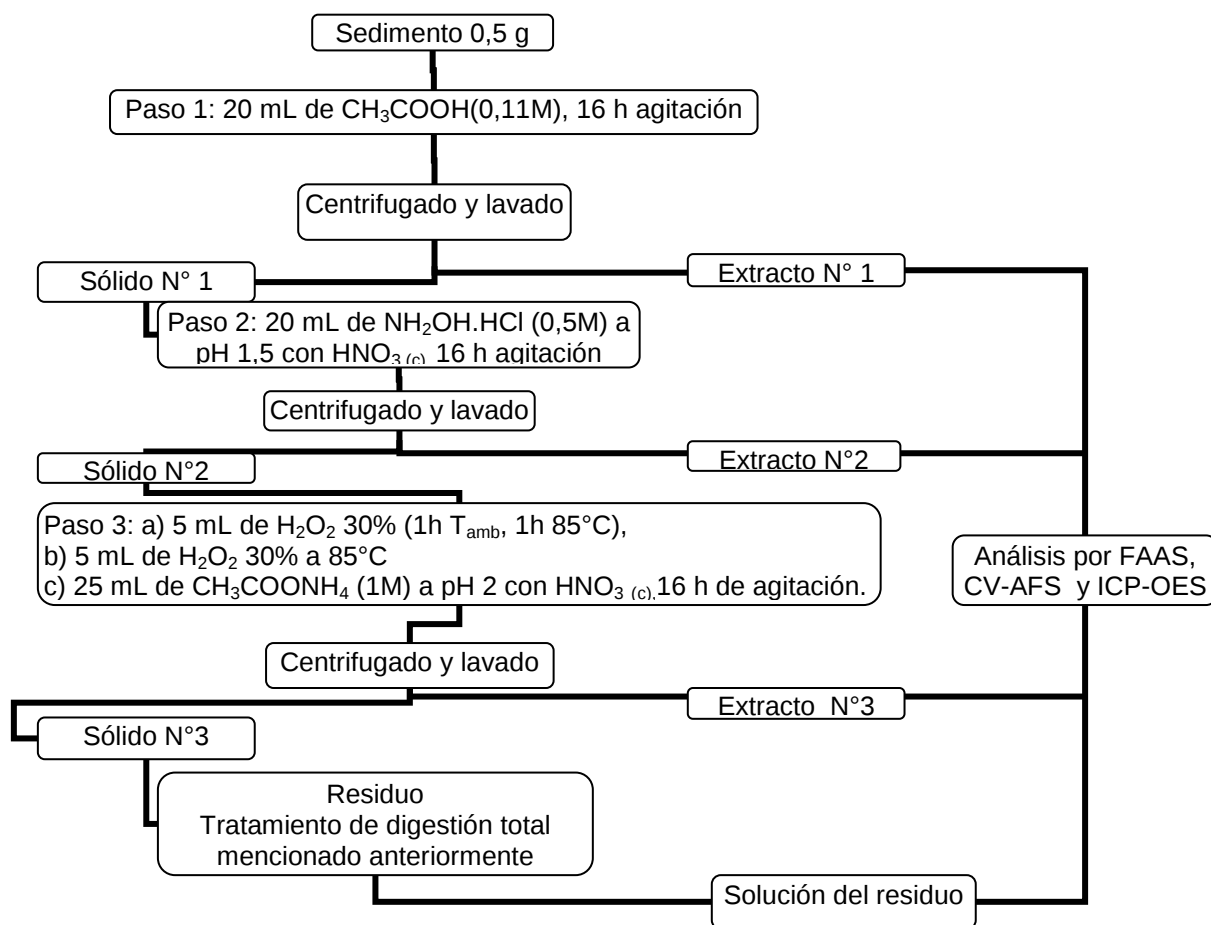


Figura 5. Esquema de extracción secuencial empleado basado en el protocolo BCR modificado [45].

4.3.3.-Análisis químico de las muestras de sedimentos

El análisis químico de las muestras de sedimento se realizó por duplicado, determinándose los elementos: C orgánico, C inorgánico, C total, Hg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Mn, Fe, Ti, Si, Al, Mg y Ca, empleando las técnicas analíticas que se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Técnicas analíticas empleadas para la determinación de los distintos elementos en las muestras de sedimentos.

Elementos analizados	Técnica analítica
Ca, Mg, Al y Si	FAAS
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Mn, Fe y Ti	ICP-OES
Ct	Analizador Elemental
Hg	CV-AFS

Las metodologías de análisis fueron validadas, utilizando las muestras de referencia LDKS-4, para la concentración total de los elementos y BCR-701 para la extracción secuencial. La determinación del carbono inorgánico y carbono total se realizó a través del analizador elemental; mientras que el carbono orgánico por diferencia entre el carbono inorgánico y el total,.

La determinación de los elementos mayoritarios Ca, Mg, Al y Si, se realizó mediante FAAS, usando acetileno-aire como mezcla de gases para Ca y Mg; para ello fue necesario añadir Sr a los patrones preparados para las determinaciones en una concentración que variaba entre 2000-5000 μ /ml. Este elemento es añadido

como agente supresor de ionización, para evitar las interferencias químicas que se presentan.

Por otra parte, la determinación de los elementos Al y Si, se realizó utilizando acetileno-óxido nítrico como mezcla de gases, empleando potasio en una concentración de 2000 µg/ml como supresor de ionización. Las condiciones operacionales empleadas se encuentran resumidas en la Tabla 19.

Tabla 19. Condiciones de operación empleadas

Técnica Analítica	Condiciones Operacionales		Elementos
FAAS	Flujo de acetileno Flujo de aire Supresor de Sr	2,5(L min ⁻¹) 10 (L min ⁻¹) Entre 2000-5000µg/ml	Mg y Ca
FAAS	Flujo de acetileno Flujo de óxido nítrico Supresor de K	2,5(L min ⁻¹) 11 (L min ⁻¹) 2000µg/ml	Al y Si
ICP-AES	Radiofrecuencia Flujo auxiliar Flujo del nebulizador Velocidad de la bomba	1350 (W) 1,5 (L min ⁻¹) 22,06 (psi) 1,2 (mL min ⁻¹)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Mn, Fe y Ti
CV-AFS	Flujo de argón Carga (loop) de muestra Reductor Solución de transporte	5 (L h ⁻¹) 1000 (µL) (SnCl ₂) 5% (HCL) 1,8%	Hg

Los patrones elaborados, así como los intervalos de concentración de los elementos usados para la determinación de las especies químicas mayoritarias y minoritarias se muestran en las Tablas 20 y 21, junto con la longitud de onda característica para cada elemento. El método para la cuantificación de la concentración de cada elemento fue el de la curva de calibración externa.

Tabla 20. Intervalo de concentración para la determinación de los elementos mayoritarios en sedimentos por FAAS.

Elemento	Intervalo de Concentración (mg/L)	Longitud de onda (nm)
Ca	0,5-2	422,67
Mg	0,5-6	279,48
Al	25-100	396,2
Si	25-300	251,6

Tabla 21. Intervalo de concentración para la determinación de los elementos minoritarios en sedimentos por ICP-OES Y CV-AFS.

Elemento	Intervalo de Concentración (mg/L)	Longitud de onda (nm)	Elemento	Intervalo de Concentración (mg/L)	Longitud de onda (nm)
Cd	0,03-0,5	226,5	Co	0,03-1,0	228,6
Cr	0,05-2,0	267,7	Fe	50-300	238,2
Cu	0,05-2,5	324,7	Mn	0,5-15	259,3
Ni	0,05-3,0	231,6	Ti	5-60	323,4
Pb	0,05-1,0	220,3	V	0,2-3,0	292,4
Zn	0,2-3,0	213,8	*Hg	0,1-2	253,2

*La concentración de Hg está dada en µg/L

4.3.4. Validación de la metodología y análisis de los sedimentos

Las metodologías de análisis fueron validadas empleando las referencias LKSD-4, para la concentración total de los elementos y BCR 701, para la extracción secuencial. Asimismo, se determinaron los porcentajes de recuperación obtenidos a partir de los valores certificados para cada elemento y los valores obtenidos en la digestión total, así como en cada extracto de la extracción secuencial. El porcentaje de recuperación para cada elemento se determinó empleando la siguiente fórmula:

$$\%R = \frac{C_{\text{obtenido}}}{C_{\text{certificado}}} \times 100$$

4.3.4.1 Tratamiento de las muestras de sedimentos para la determinación de Hg por CV-AFS

La metodología empleada para el tratamiento de las muestras de sedimento para la determinación de Hg por CV-AFS se presenta en la Figura 6. Este corresponde al procedimiento de aplicación EN – 13506[91] descrito en el manual del equipo.

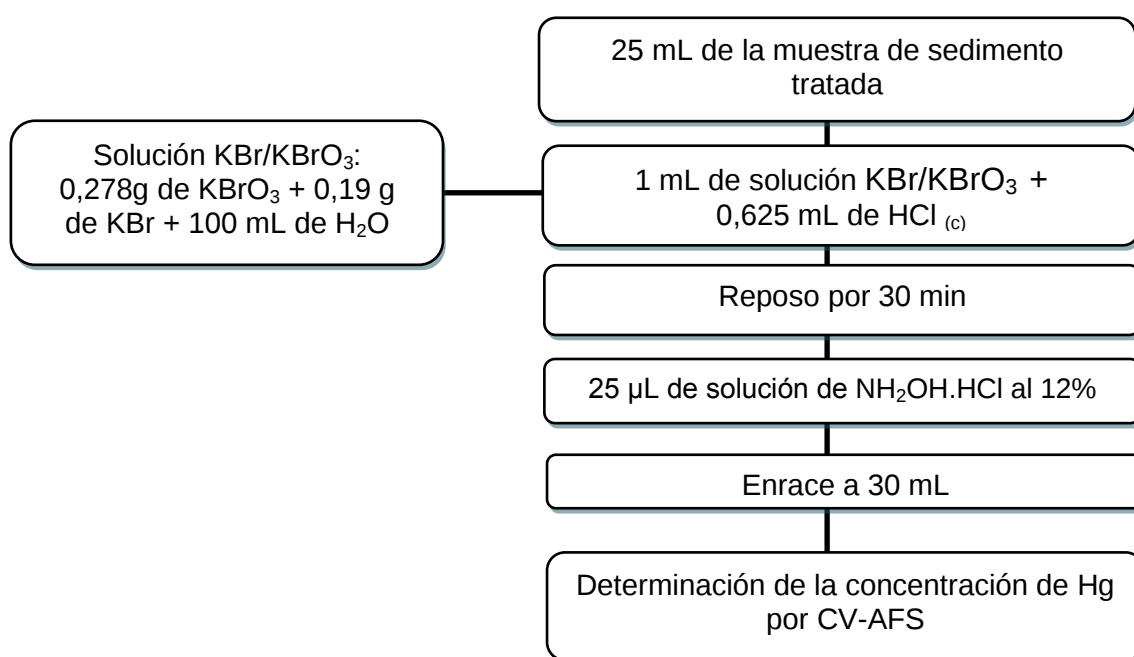


Figura 6. Esquema del tratamiento seguido para las muestras de sedimentos para la determinación de Hg por CV-AFS[91].

4.4.- Interpretación ambiental

El estudio ambiental se realizó comparando los valores de concentración obtenidos para los diferentes elementos en las muestras de sedimentos con los niveles base determinados por Mogollón [7], así como con los niveles considerados base en la literatura, empleados internacionalmente, tales como: Turekian y Wedepohl [51], SQiRTs [52] y EPA [37]. Adicionalmente, fueron determinados los Índices de geocontaminación (I_{geo}) [21], para designar la calidad del sedimento, y el Factor de Enriquecimiento (FE), empleados por Goncalves *et al.* [62], para describir el enriquecimiento antrópico de metales en los sedimentos. Estos índices fueron determinados empleando los valores base de Turekian y Wedepohl [51], que corresponden a la composición promedio de las lutitas en diferentes partes del mundo y los valores base determinados por Mogollón [7] para la zona de estudio, puesto que estos valores están referenciados específicamente para el Lago de Valencia.

Por otra parte, se aplicaron técnicas estadísticas de agrupamiento tales como: análisis de clúster, correlaciones múltiples y análisis de componentes principales, con el propósito de establecer asociaciones entre las variables temporales y estacionales en la composición de los sedimentos y posibles formas, así como la fuente de los elementos en los sedimentos de fondo del Lago de Valencia.

Adicionalmente, los resultados de la metodología obtenidos a partir de la extracción secuencial se emplearon para la determinación de la movilidad y disponibilidad de los elementos, así como del riesgo ambiental de los sedimentos (RAC) [69]. Finalmente, se estudió la posible relación entre la composición disponible en los sedimentos y la presente en las aguas, para resumir el efecto de la composición de los sedimentos sobre la calidad de las aguas.

4.5.- Lugar de trabajo

El tratamiento de las muestras así como el análisis de las mismas fueron realizado en los laboratorios del Centro de Química Analítica (CQA) en la Facultad de Ciencias y en el Laboratorio de Absorción Atómica en el Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), de la Universidad Central de Venezuela.

V.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Validación del procedimiento de análisis

5.1.1. Determinación de la concentración total de los elementos en los sedimentos

La validación de la metodología de digestión total y determinación de la concentración total de los elementos en sedimentos, se realizó con una muestra de referencia de sedimentos de lago, LKSD-4.

Los resultados obtenidos en esta validación se muestran en las Tablas 22 y 23, donde son reportados los valores de concentración obtenidos y certificados de los elementos en la muestra de referencia (LKSD-4); igualmente son mostrados el límite de detección instrumental (LD_i) y del método (LD_m), el coeficiente de variación (CV) y el porcentaje de recuperación (%R). Los valores de concentración obtenidos se encuentran expresados como el promedio de tres o más réplicas, sobre peso seco de los sedimentos. En el Apéndice 1 se muestran los resultados para cada una de las réplicas realizadas.

Las concentraciones obtenidas para los elementos, están dentro del intervalo de confianza de los valores certificados ($P=0,05$). Los coeficientes de variación obtenidos se encuentran en el intervalo de 0,5% – 6% siendo para el Cu ligeramente superior y se encuentran dentro de la precisión de las técnicas empleadas y la homogeneidad de la muestra certificada.

Los porcentajes de recuperación obtenidos están entre 86% – 114 %, por lo que se encuentran dentro de los porcentajes aceptados (85% – 115%), a excepción del cadmio, para el cual se obtuvo un 215%, lo que se puede atribuir a una baja contaminación que afecta de manera importante el análisis, debido a los bajos niveles de cadmio en la muestra de referencia.

Tabla 22. Concentración de los elementos minoritarios y trazas en la muestra de referencia LKSD-4 empleando ICP-OES y CV-FAS.

Elemento	Ccert (mg/Kg)	Cobt (mg/Kg)	CV	%R	LD _i (mg/L)	LD _m (mg/Kg)
*Hg	190 ± 17	217 ± 13	6	114	0,2	37
Cd	1,9 ± 0,2	4,1 ± 0,2	5	215	0,001	0,3
Cr	33 ± 6	32 ± 1	3	97	0,02	4
Cu	31 ± 4	26 ± 2	8	84	0,03	6
Ni	31 ± 5	36 ± 1	3	116	0,04	9
Pb	91 ± 6	82 ± 3	4	90	0,02	3
Zn	194 ± 19	183 ± 7	4	94	0,01	3
Co	11 ± 1	12,3 ± 0,6	5	112	0,02	4
V	49 ± 8	42 ± 2	5	86	0,02	4
Mn	430 ± 30	454 ± 28	6	106	0,2	35
Ti	2270 ± 470	2193 ± 12	0.5	97	0,01	18
Fe	2,8 ± 0,2	2,9 ± 0,1	3	104	3	0,06

* Concentración de Hg expresada en µg Kg⁻¹; ** Concentración de Fe expresada como %p/p

Tabla 23. Concentración de los elementos mayoritarios en la muestra de referencia LKSD-4 obtenidos mediante FAAS.

Elemento	C _{cert} (%p/p)	C _{obt} (%p/p)	CV (%)	% R	LD _i (mg L ⁻¹)	LD _m (%p/p)
SiO ₂	41,6 ± 0,6	45 ± 2	4	108	7	0,2
Al ₂ O ₃	5,9 ± 0,4	5,5 ± 0,2	4	93	8	0,01
CaO	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1	6	100	0,4	0,01
MgO	0,93 ± 0,06	0,9 ± 0,1	11	97	0,52	0,01

5.1.2 Fraccionamiento químico mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR- modificado

La metodología del esquema de extracción secuencial BCR- modificado, fue validada empleando el estándar de sedimento certificado BCR-701; para ello la

determinación de los elementos se realizó mediante la técnica ICP-OES. En la Tabla 24, se encuentran los valores de concentración certificados y los valores de concentración promedio obtenidos para tres o más réplicas de análisis; así como, su coeficiente de variación (%CV) y el porcentaje de recuperación (%R) de los elementos en cada extracto.

Tabla 24. Análisis de las muestra de referencia de sedimento BCR-701, mediante el esquema de extracción secuencial BCR-modificado, empleando ICP-OES*.

Elemento	Ccert.[mg/Kg]	Cobt.[mg/Kg]	%R.
Extracto 1			
Cd	7,34 ± 0,35	7,4 ± 0,3	100
Cr	2,26 ± 0,16	2,5 ± 0,1	108
Cu	49,3 ± 1,7	51 ± 11	103
Ni	15,4 ± 0,9	17 ± 2	112
Pb	3,18 ± 0,21	2,8 ± 0,1	88
Zn	205 ± 6	238 ± 10	116
Extracto 2			
Cd	3,77 ± 0,28	3,6 ± 0,7	95
Cr	45,7 ± 2,0	36,6 ± 0,8	80
Cu	124 ± 3	116 ± 16	93
Ni	26,6 ± 1,3	29 ± 1	108
Pb	126 ± 3	112 ± 3	89
Zn	114 ± 5	114 ± 9	100
Extracto 3			
Cd	0,27 ± 0,06	0,2 ± 0,2	74
Cr	143 ± 7	157 ± 15	110
Cu	55,2 ± 4,0	67 ± 12	121
Ni	15,3 ± 0,9	16,4 ± 0,1	107
Pb	9,3 ± 2,0	10 ± 1	112
Zn	45,7 ± 4,0	42 ± 4	91

*Concentración promedio ± desviación estándar

Los porcentajes de recuperación obtenidos (88% y 116%) para la mayoría de los elementos se encuentran dentro del porcentaje de recuperación aceptado (85% y 115%), por lo que la metodología aplicada se considera confiable cuantitativamente. Para los elementos Cd, Cr y Cu se obtuvo un porcentaje de recuperación del 74%,

80% y 121% en algunos de los extractos respectivamente, asumiéndose que puede ser producto de contaminación del blanco o de la muestra en el caso del Cu y el Cr y en el caso del Cd se atribuye a que el valor a determinar se encuentra por debajo al LD_m . Los resultados de las réplicas realizadas para el análisis del material certificado se muestran en el Apéndice 2.

5.2 Características Fisicoquímicas de las Aguas del Lago de Valencia

Con el fin de obtener información acerca de la condiciones en las se encuentran los sedimentos, durante su colección se midieron diversos parámetros físico-químicos como: profundidad (Prof.), temperatura (T), conductividad (Cond), dureza, alcalinidad, iones amonio (NH_4^+), iones fosfatos (PO_4^{-2}), oxígeno disuelto (OD) y pH del agua, en contacto con los sedimentos, cuyos valores se muestran en la Tabla 25 y en el Apéndice 3,.

Tabla 25. Intervalo de los valores de los parámetros físico-químicos medidos y determinados en las aguas del Lago de Valencia al momento de la toma de muestras.

Muestreo	Prof. (m)	T (°C)	OD (mg/L)	pH	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Alcalin (mgCaCO_3/l)	Dureza (mgCaCO_3/l)	PO_4^{-2} ($\mu\text{g}/\text{l}$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{l}$)
6 (Junio-09)	19-41	26,2-27,5	0,3-6,3	8,63-8,88	1894-1909	392-414	446-450	429-950	57-495
8 (Agosto-09)	20-40	26,4-28,0	0,0-4,8	8,70-9,06	1887-1942	396-428	449-451	691-984	152-730
10 (Octubre-09)	19-40	26,7-28,4	0,0-4,1	8,38-9,06	1879-1930	400-466	446-451	389-548	158-1308

Los valores de temperatura medidos durante el muestreo (Tabla 25) se encontraron en el intervalo esperado para aguas superficiales de clima tropical y coinciden con los encontrados anteriormente de 25°C-30°C [7]. Con la profundidad

se observó un gradiente de 1°C/20m, que puede alcanzar hasta 2°C/20m para el muestreo de agosto-09, en época de lluvia.

Los valores de pH observados en las aguas son básicos (Figura 7), lo cual puede ser atribuido a la composición promedio de los sedimentos del Lago de Valencia que comprende una mezcla ideal de carbonatos, limos y arcillas.

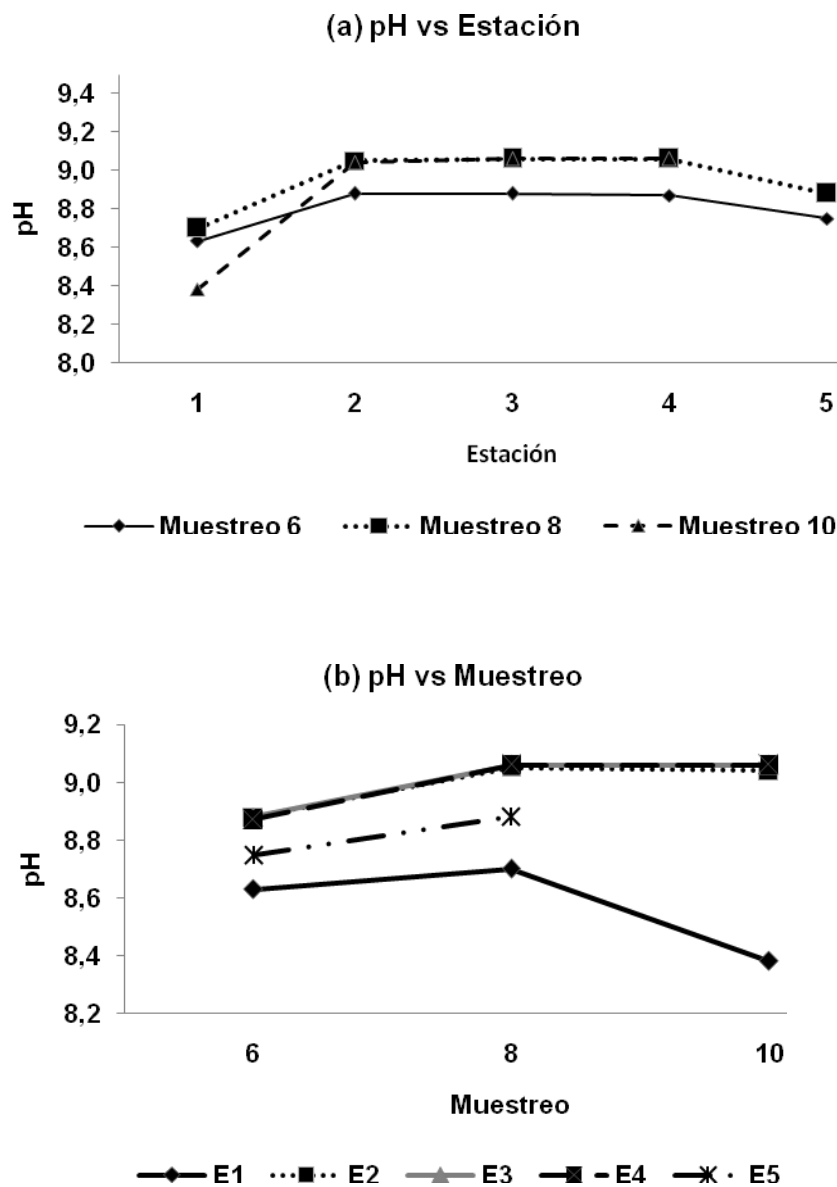


Figura 7. Variación (a) y espacial (b) del pH

La variación de pH en las estaciones, durante el período de muestreo, siguió una misma tendencia, como se observa en la Figura 7 (a), donde las estaciones E₂, E₃ y E₄ presentaron los pH más básicos, con valores similares en cada muestreo, por presentar profundidades similares, mientras que las estaciones E₁ y E₅, de mayor profundidad, presentan los pH menos básicos. Nótese que la estación E₁ es la de menor pH y la más profunda.

Por su parte, la Figura 7 (b) permite observar el comportamiento estacional del pH mostrando un aumento en todas las estaciones para la época de lluvia, específicamente para el mes de agosto (Figura 8 y Apéndice 3), esto como consecuencia de la carga de nutrientes presenta en las aguas de las escorrentías que llegan al lago. Bajo estas circunstancias se produce un fuerte florecimiento de algas y plantas, provocando en la superficie un aumento del consumo de CO₂ producto del proceso de fotosíntesis, dando lugar a la formación de iones HCO₃⁻ y a su vez CO₃⁻², que al reaccionar con iones Ca⁺² del agua precipita CaCO₃, según las siguientes ecuaciones:

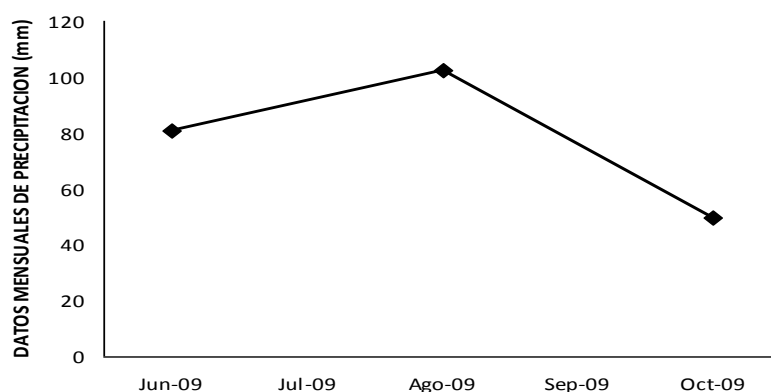
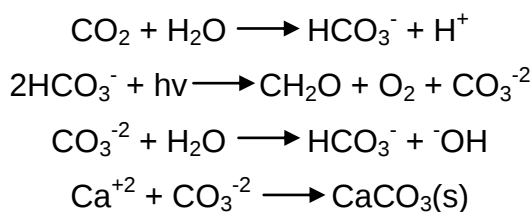


Figura 8. Datos de precipitación en los meses del muestreo

Luego para el mes de octubre se observa que el pH disminuye en todas las estaciones con la declinación de las precipitaciones (Figura 8). Producto de la descomposición de materia orgánica, ocurre una disminución del pH debido a la producción de CO_2 .

La concentración del oxígeno disuelto varió notablemente con la profundidad y la época del año, tal como se observa en la Figura 9.

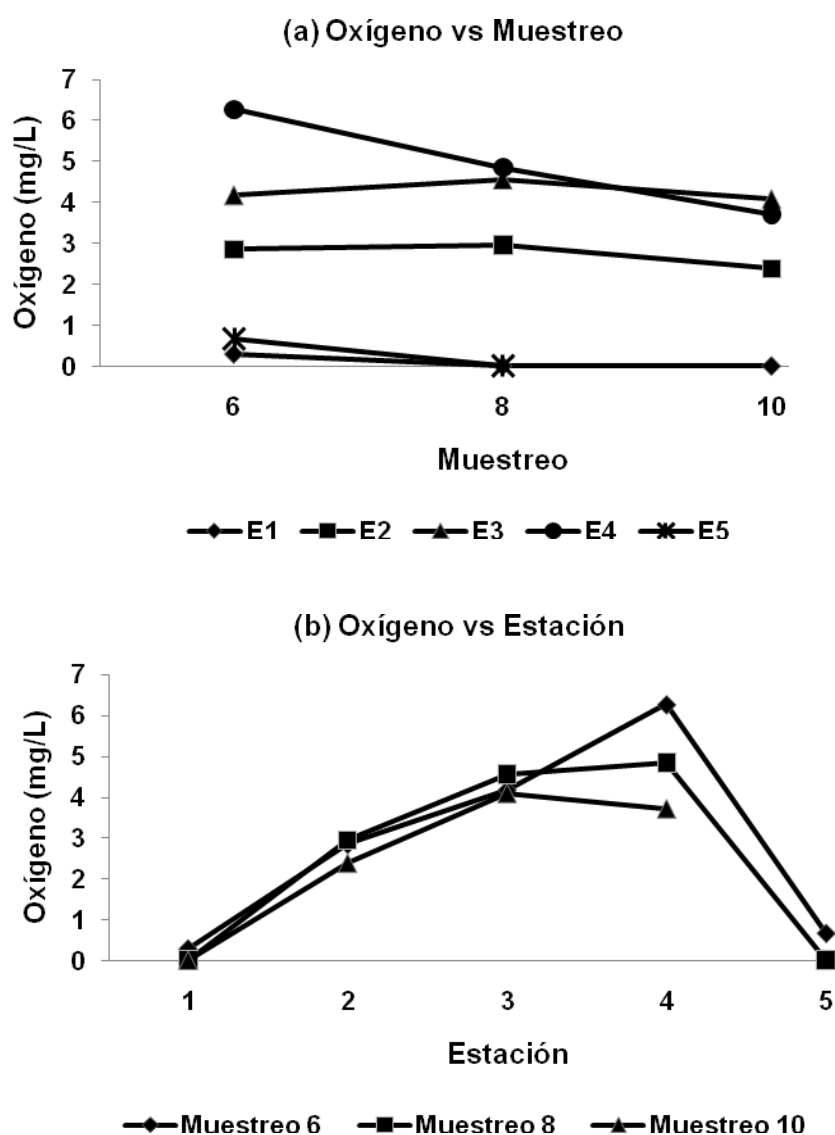


Figura 9. Variación estacional (a) y espacial (b) en el oxígeno disuelto

En las estaciones más profundas (Figura 9 (a) y (b)), estaciones E_1 y E_5 , el oxígeno disuelto es bajo y no varía significativamente con el muestreo, debido a la inhibición del proceso de fotosíntesis por la ausencia de $h\nu$ y disminuye a cero, producto del consumo masivo de oxígeno durante el proceso de descomposición de la materia orgánica en la época de lluvias.

En la estaciones E_2 , E_3 y E_4 el oxígeno disuelto presentó los mayores valores, debido a que son las zonas de menor profundidad, y donde desembocan los ríos Guayos, Caño Central y Guigue, los cuales traen grandes descargas de nutrientes, materia orgánica y contaminantes químicos, favoreciendo el crecimiento de algas, por ende el proceso de fotosíntesis y la generación de O_2 .

En las estaciones E_2 y E_3 , el oxígeno disuelto aumentó en la época de lluvia, mes de agosto, a diferencia de la estación E_4 que disminuye, lo que se atribuye a que en esta estación se presentan descargas, principalmente de fosfatos a través de los ríos Caño Central y Guigue, lo que puede desfavorecer el crecimiento de algas y por ende el proceso de fotosíntesis.

El oxígeno disuelto presenta mayor variación con la profundidad que estacionalmente, tal como se observa en la Figura 10 (a), donde puede notarse que en las estaciones menos profundas E_2 , E_3 y E_4 , la concentración de OD es mayor que en las más profundas E_1 y E_5 (se encierran en óvalos a las estaciones con profundidades similares), a diferencia del pH que varía con el muestreo más que con la profundidad, aumentando en los meses de lluvia, tal como se observa en la Figura 10 (b), donde se observa que en las estaciones menos profundas el pH varía, aumentando en los meses agosto y octubre.

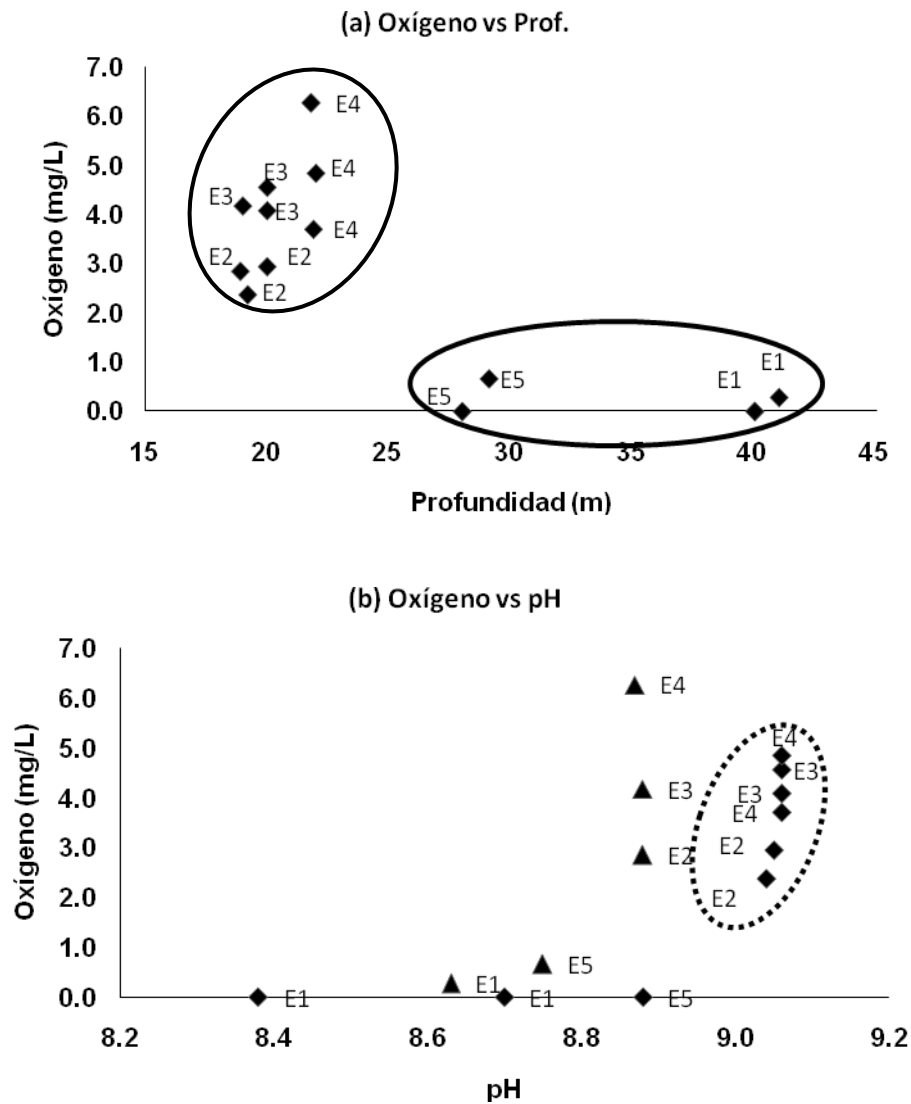


Figura 10. Variación del oxígeno disuelto con la profundidad (a) y el pH (b)

Por su parte, la concentración de iones NH_4^+ en las aguas del Lago de Valencia, muestra una variación estacional y espacial (Figura 11). La mayor concentración se observa en las estaciones más profundas, E_1 y E_5 , debido a las condiciones reductoras que producen NH_4^+ a partir de los nitratos, este aumenta en la época de lluvia, mes de agosto, producto de la entrada de nutrientes al sistema, que a su vez origina vida animal y vegetal.

El aumento en la concentración de los iones NH_4^+ sigue hasta el mes de octubre, determinando el mayor valor en la estación E₂; específicamente entre las estaciones menos profundas, debido a que corresponde a la zona del río Guigue donde son desarrolladas actividades agrícolas, esto debido a que durante las escorrentías son arrastrados componentes de los fertilizantes, entre los que se encuentran compuestos amoniacales. Valores entre 150-300 $\mu\text{g/L}$ fueron determinados en el embalse de Suata, donde la intervención por actividades agrícolas-pecuarias es importante [75]

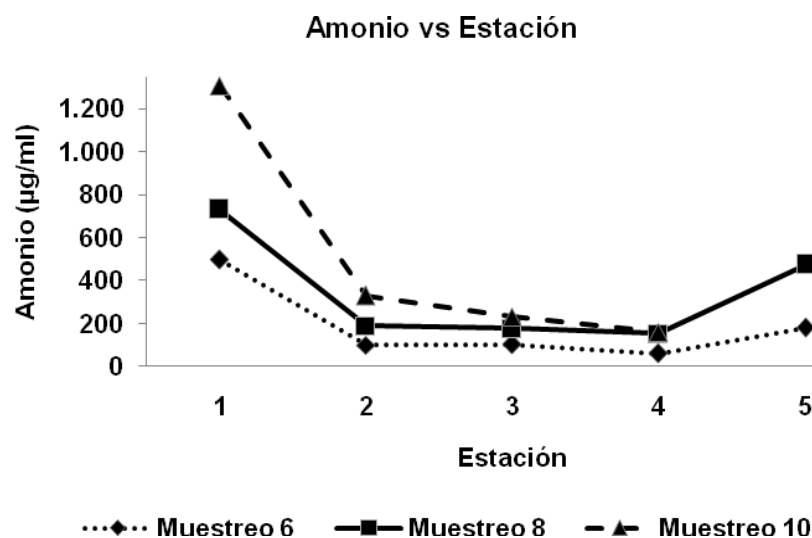


Figura 11. Variación de los iones amonio con la estación

La concentración del PO_4^{-3} en las aguas, también varía estacional y espacialmente (Figura 12). Obsérvese un aumento en la concentración de este ión hacia el mes de agosto, por la época de lluvia. Esto es debido al aumento en la entrada de nutrientes, no obstante que para el mes de octubre ocurre disminución como producto de que los organismos lo consumen por el incremento de su actividad metabólica hacia los meses más cálidos, aunque los PO_4^{-3} también se encuentran en los fertilizantes, su principal aporte pareciera ser más de origen

doméstico e industrial, ya que las estaciones E₁ y E₂, muestran los valores más bajos por corresponder a zonas con menor influencia de centros urbanos e industriales. Por su parte, las estaciones E₃, E₄ y E₅ presentan los valores más elevados por encontrarse en aguas con gran cantidad de materia orgánica y contaminantes químicos, siendo la E₅, la de mayor valor por estar vinculada a la zona industrial y poblacional de Maracay.

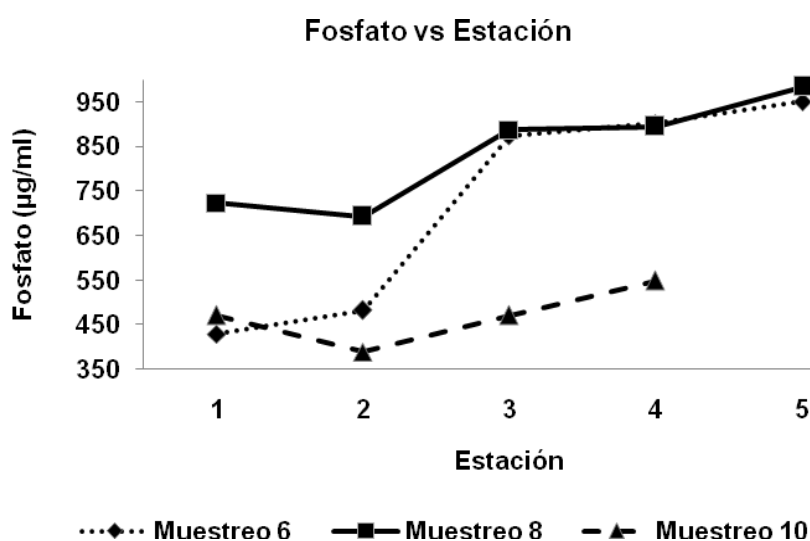


Figura 12. Variación de los iones fosfato con la estación

La relación entre la alcalinidad y la dureza en las aguas también varía estacional y espacialmente, ya que generalmente, las especies básicas responsables de la alcalinidad y la dureza en aguas son iones bicarbonato (HCO_3^-), iones carbonatos (CO_3^{2-}) e iones OH^- . A mayor profundidad, hay mayor cantidad de CO_2 produciendo HCO_3^- , haciendo el agua más alcalina y con mayor dureza, al aumentar la capacidad de aceptar iones H^+ y aumentar la cantidad de iones presentes en las aguas.

En la Tabla 26 se presentan los intervalos de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Lago de Valencia al momento de la toma de muestras de este trabajo y

los medidos por Mogollón[7] en el mes de abril de 1988. La diferencia en la concentración de oxígeno disuelto en el 2009, está vinculado a diferencias en el período de muestreo, ya que Mogollón[7] tomó las medidas en época de sequía, abril, a diferencia del realizado en este trabajo, cuyo proceso de muestreo fue entre los meses de junio a octubre, que corresponden a los meses de lluvia. Así también, los valores de conductividad obtenidos en el muestreo actual, entran dentro de los intervalos reportados en 1988.

Tabla 26. Valores de los parámetros físico-químicos de las aguas del Lago de Valencia

Año	pH	T (°C)	OD (mg/L)	Conduct. (μmhos)
1988*	8,8-9,4	24,4-28,0	0-12	1840-1930
2009**	8,38-9,06	26,2-28,4	0-6,27	1879-1942

*Datos reportados por Mogollón [7]

**Datos obtenidos en este trabajo

5.3 Análisis de los sedimentos del Lago de Valencia

5.3.1 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico de los sedimentos del Lago de Valencia recolectados bimensualmente en el periodo comprendido entre los meses de junio-2009 y octubre-2009, indicó que todas las muestras corresponden a la clasificación de limos y arcillas, con un tamaño de grano $< 63 \mu\text{m}$, puesto que aproximadamente el 98% del sedimento pasó el tamiz de 230 molhs.

La fracción $<63 \mu\text{m}$, compuesta principalmente de arcillas, limos y partículas, representa dentro de los sedimentos, el tamaño de grano más móvil en los sistemas fluviales y por lo tanto, de importancia primordial, puesto que se ha demostrado que es la fracción más activa químicamente en los sedimentos [4].

5.3.2 Concentración total de los elementos

Los intervalos de concentración obtenidos para los elementos determinados en los sedimentos del Lago de Valencia en cada una de las estaciones de recolección, durante el período de muestreo junio – octubre 2009, se presentan en la Tabla 27. En el Apéndice 4 se presentan los resultados para cada uno de los muestreos en las cinco estaciones estudiadas del Lago de Valencia.

Tabla 27. Intervalos de concentración* de los elementos en los sedimentos en cada una de las estaciones del Lago de Valencia

Elemento	Estación E ₁	Estación E ₂	Estación E ₃	Estación E ₄	Estación E ₅	Intervalo entre las Estaciones
Si	7,7-10,6	7,4-11,9	8,8-9,9	8,0-8,7	7,4-9,3	7,4-11,9
Ca	8,3-8,6	3,7-9,6	10,6-11,9	11,2-16,1	8,8-8,8	3,7-16,1
Al	3,7-4,4	2,6-3,7	2,4-4,5	2,4-4,9	4,1-4,4	2,4-4,9
Fe	2,5-2,8	3,6-4,2	2,2-3,1	2,4-2,7	2,9-3,1	2,2-3,6
Mg	1,1-1,3	1,2-1,4	1,6-1,6	1,4-1,5	1,4-1,6	1,1-1,6
Ti	0,15-0,16	0,29-0,30	0,17-0,18	0,13-0,14	0,21-0,22	0,15-0,30
Mn	618-1091	737-817	905-982	916-970	801-811	618-1091
Zn	199-218	180-185	171-180,6	132-149	271,3-279	132-279
V	98-109	139-140	69-69	47-52	98-98	47-140
Cu	69-80	57-59	49-53	41-46	81-88	41-88
Cr	66-75	104-111	78-82	74-80	86-92	66-111
Ni	62-68	64-65	52-57	69-75	66-68	52-75
Pb	62-66	27-28	52-53	41-44	53-89	27-89
Co	12-17	15-17	12-14	12-15	14-15	11-17
Cd	2,1-2,3	2,0-3,3	2,4-2,8	1,7-1,8	2,7-2,8	1,7-3,3
COT	14,9-16,6	7,3-8,0	2,7-9,0	8,8-10,9	11,7-13,2	2,7-16,6
Cinorg	1,3-2,6	0,8-1,2	2,5-3,6	3,1-4,2	1,5-2,3	0,8-4,2
Ct	17,4-18,1	8,5-8,9	5,2-12,6	8,8-10,9	11,7-13,2	5,2-18,1
Hg	120-120	109-187	193-211	165-168	226-226	109-226

*Concentraciones expresadas como: %p/p para los elementos Corg, Ct, Fe, Ti, Ca, Mg, Al y Si; µg/Kg para Hg; mg/Kg para los elementos Mn, Zn, V, Cu, Cr, Ni, Pb, Co y Cd

COT: carbono orgánico total

Ct: carbono total

En la Tabla 27 se destacan en negrilla los elementos para los cuales se presentaron variaciones importantes dentro del muestreo, entre los que se encuentran: Ca, Zn, V, Cu, Pb, Hg, COT, C_{inorg} y C_t , lo que sugiere que deben estar ocurriendo procesos de desorción-disolución, así como de bioacumulación.

5.3.2.1 Estudio de acumulación y enriquecimiento

- **Comparación con valores considerados como líneas bases**

La comparación de la concentración de los elementos en los sedimentos con valores base, se emplea como indicador preliminar de contaminación, ya que permite conocer el estado ambiental de los sedimentos del Lago. En la Tabla 28 se muestran las concentraciones obtenidas para los elementos estudiados en los sedimentos del Lago de Valencia, los niveles base determinados en esta zona de estudio por Mogollón[7] y otros niveles considerados base en la literatura, empleados internacionalmente, de Turekian y Wedepohl[51], que corresponden a la composición promedio de las lutitas en diferentes partes del mundo, así como datos recopilados por organizaciones ambientales como, SQuiRTs [52] y EPA [37]. En los resultados obtenidos, se destacó en negrilla aquellos valores superiores a los de Turekian y Wedepohl [51], subrayados aquellos superiores a los señalados por Mogollón [7].

En la Tabla 28 se observa que la diferencia más importante entre los valores base de Mogollón[7] y Turekian[51] se encuentra en los elementos mayoritarios Ca, Mg, Fe y Al; esto tiene que ver con la presencia de carbonatos, cloritas y arcillas en la litología de la zona [7]. Asimismo, entre los elementos minoritarios y traza, la línea base de Mogollón[7] presenta concentraciones de Cd, Co y Pb mayores que las de Turekian[51] y menores para el Cr. Para el resto de los elementos, las concentraciones son comparables entre ambas líneas base.

Por otra parte, los valores reportados por la EPA[37] para sedimentos no contaminados son menores que los correspondientes a la línea base de Mogollón[7], excepto para el Zn. Estas diferencias son muy importantes a la hora de asignar el posible enriquecimiento de los sedimentos.

Tabla 28. Intervalos de concentración* de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia en cada una de las estaciones y valores bases internacionales.

Elemento	Estaciones					Valores Bases Internacionales			Valores bases del Lago de Valencia
	Estación E ₁	Estación E ₂	Estación E ₃	Estación E ₄	Estación E ₅	Turekian[51]	SQuirTs[52]	**EPA[37]	Mogollón[7]
Mg	11400-12500	11800-13900	15700-16100	14000-15200	14000-15600	15500			<u>32400</u>
Ca	82500-86300	36500-96300	106300-118800	112000-161000	87500-87500	22100			<u>100000</u>
Fe	25213-27738	<u>35663-41900</u>	21888-31075	24305-26463	29263-31013	47200			<u>29500</u>
Al	37100-43700	25700-37200	24000-44800	24000-48500	40500-43900	80000			<u>43100</u>
Cd	2,05-2,33	2,00-3,25	2,35-2,8	1,73-1,80	2,66-2,75	0.3	0.3	<6	<u>3</u>
Cr	<u>66-75</u>	<u>104-111,4</u>	<u>78-82</u>	<u>73,8-80</u>	<u>86-92</u>	90	7-13		<u>55</u>
Cu	<u>68,6-80</u>	<u>57-59</u>	<u>49-53</u>	40,8-46	<u>81-88</u>	45	10-25	<25	<u>42</u>
Ni	<u>62-68</u>	<u>64-65</u>	52-57	<u>69-75</u>	<u>66-68</u>	68	99	<20	<u>54</u>
Pb	<u>62-66</u>	<u>27-28</u>	<u>52-53</u>	<u>41-44</u>	<u>53-89</u>	20	4-17	<40	<u>30</u>
Zn	<u>199-218</u>	<u>180-185</u>	<u>171-181</u>	<u>132-149</u>	<u>271-279</u>	95	7-38	<300	<u>99</u>
Co	12,1-17	15,3-16,9	11,9-13,8	11,2-14,9	14-14,8	19	10		<u>37</u>
Mn	<u>618-1091</u>	737-817	<u>905-982</u>	<u>916-970</u>	801-811	850	400		<u>770</u>
V	98-109,4	139-140	68,6-69	47-51,7	97,8-98	130	50		
Ti	1466-1643	2876-2991	1745-1818	1324-1470	2063-2162	4700			
Hg	120-120	108,6-187	193-211	165-168	226-226	400	4-51		

*Concentraciones expresadas como: mg/Kg, Hg expresado en µg/Kg

**Valores para sedimentos no contaminados

Los sedimentos del Lago de Valencia analizados en este trabajo presentaron, para todos los elementos mayoritarios, valores comparables o menores a los de línea base establecidos para el Lago de Valencia por Mogollón[7]. En particular, el Ca presentó un patrón de distribución donde las mayores concentraciones se

observaron en E₄. Mientras que, las mayores concentraciones del Fe, se presentaron en la estación E₂. El Mn presentó concentraciones mayores en las estaciones E₃ y E₄. Por su parte, los elementos Pb, Zn, Mn y Cr presentaron valores superiores a la línea base en casi todas las estaciones.

Los mayores valores de concentración de los elementos contaminantes Pb y Zn se encuentran localizados en E₅, E₃ y E₁; el Cu en E₁ y E₅; y para el Cr, los mayores valores se encontraron en E₂ y E₅. Las concentraciones superiores a las de la línea base de Mogollón[7], observadas para los elementos Pb, Zn, Cu, Cr y Ni coincide con los resultados obtenidos por Mogollón[7] (1988).

• Índices de contaminación

Los índices de contaminación se basan en técnicas de normalización geoquímicas, utilizados para determinar la acumulación o enriquecimiento de los elementos en los sedimentos. En este caso se determinaron el factor de enriquecimiento (FE) y el índice de geoacumulación (I_{geo}).

En las Tablas 29 y 30 se muestran los resultados obtenidos para el FE y el I_{geo} , obtenidos teniendo en cuenta los valores de línea base de Mogollón [7]. Asimismo, el Apéndice 5 se presentan los equivalentes obtenidos con Turekian[51] empleando al Ti como elemento normalizador.

El FE indica si la presencia de los metales se debe a procesos de meteorización natural o fuentes antrópicas. Ha sido empleado por Zhang y Liu (2002)[59] y Zambrano (2006)[57]. Valores de FE entre 0,5 y 1,5 sugieren que los metales pueden provenir completamente de materiales naturales de la corteza o por los procesos de meteorización, mientras que valores de FE superiores a 1,5 sugieren que una porción significativa del metal es proporcionado por otras fuentes.

Los resultados de FE (Figura 13) señalan que parte de la concentración de los elementos Cr, Cu, Pb y Zn en los sedimentos del Lago de Valencia, proviene de fuentes antrópicas, por presentar valores mayores a 1,5 [59], igualmente sugiere que se encuentran enriquecidos moderadamente, por presentar valores mayores a 2 [60], en el siguiente orden Pb>Zn>Cu>Cr. Resultados similares fueron encontrados por Mogollón (1988) [7].

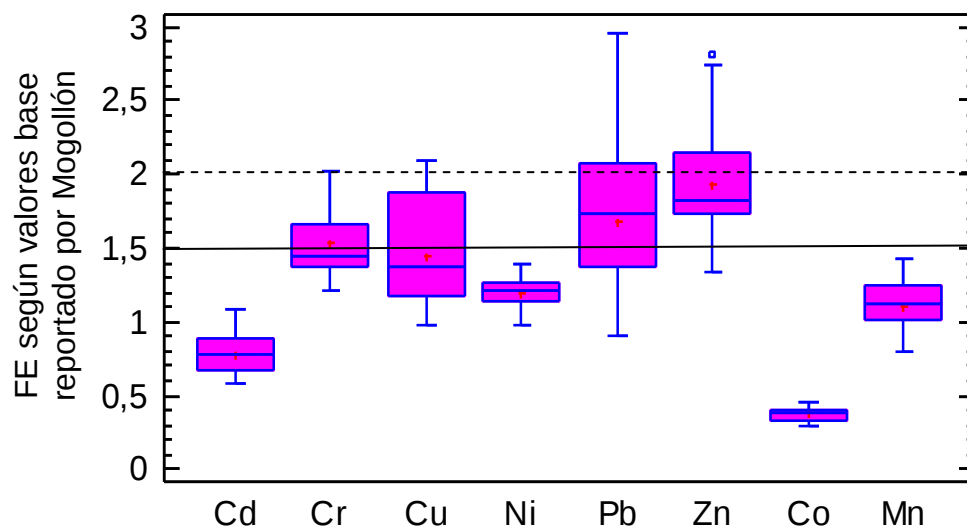


Figura 13. Diagrama de caja obtenido para los FE

El I_{geo} es uno de los índices de mayor uso, ya que asocia la intensidad de la contaminación por metales en sedimentos con una escala cualitativa, de manera que categoriza el nivel de contaminación. Las muestras de sedimentos estudiados presentaron valores de I_{geo} que van desde valores menores a cero hasta valores cercanos a 0,3 (Figura 14).

De acuerdo a estos resultados, los sedimentos se clasifican de no contaminados a moderadamente contaminados con el siguiente orden Pb>Zn>Cu>Cr, por presentar valores de I_{geo} entre 0-1. El Pb y el Zn son los elementos con los mayores

valores de I_{geo} en las cinco estaciones estudiadas. Asimismo, debido a la magnitud de los valores de I_{geo} obtenidos para Cd, Ni, Co y Mn, los sedimentos se clasifican como no contaminados con dichos elementos, dentro del período de muestreo realizado.

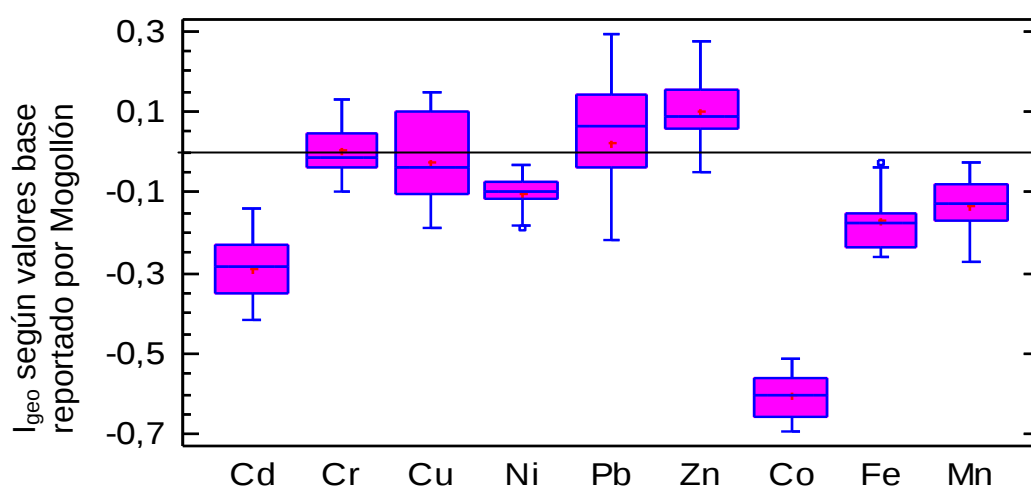


Figura 14. Diagramas de caja obtenidos para el I_{geo}

En las Tablas 29 y 30 se observa que el enriquecimiento de los sedimentos con Zn, Pb, Cu y Cr se encuentra localizado, fundamentalmente en las estaciones E₅, E₁ y E₃. La acumulación de estos contaminantes en estas estaciones coincide parcialmente con lo observado por Mogollón[7], respondiendo a los mismos orígenes de introducción: vía los ríos Caño Central y Los Guayos, que contribuyen con los aportes doméstico-industriales de la ciudad de Valencia (E₃), y los ríos Guey y Tipitapa, que introduce los aportes agrícolas-domésticos-industriales de la ciudad de Maracay (E₅). En la E₁ ocurre la mezcla de los aportes recibidos por ambas estaciones ya que se encuentra en la transecta entre E₃ y E₅, además de representar la mezcla del lago puesto que es el punto de mayor profundidad del Lago de Valencia.

Tabla 29: Valores del Factor de Enriquecimiento obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según valores base reportados por Mogollón[7].

Muestreo	Estación	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Mn
Junio-09	1	0,78	1,29	1,88	1,26	2,21	2,20	0,33	0,86
	2	1,08	1,89	1,36	1,18	0,94	1,82	0,42	0,96
	3	0,92	1,49	1,25	1,06	1,77	1,82	0,33	1,18
	4	0,60	1,34	0,97	1,27	1,47	1,33	0,30	1,19
	5	0,92	1,56	1,92	1,27	1,78	2,82	0,38	1,05
Agosto-09	1	0,68	1,21	1,63	1,14	2,10	2,01	0,33	0,80
	2	0,67	2,02	1,37	1,19	0,90	1,84	0,41	1,01
	3	0,78	1,41	1,17	0,97	1,74	1,73	0,32	1,18
	4	0,58	1,42	1,00	1,34	1,37	1,38	0,35	1,24
	5	0,89	1,67	2,10	1,22	2,95	2,74	0,40	1,04
Octubre-09	1	0,76	1,37	1,92	1,22	2,07	2,15	0,46	1,42
	2	0,89	1,99	1,40	1,18	0,94	1,87	0,46	1,06
	3	0,78	1,45	1,27	0,99	1,73	1,75	0,37	1,27
	4	0,60	1,46	1,09	1,39	1,43	1,50	0,40	1,26

Tabla 30. Intervalo de valores de I_{geo} obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según valores bases reportados por Mogollón[7]

Elemento	Estación E1	Estación E2	Estación E3	Estación E4	Estación E5
Cd	(-0,34) - (-0,29)	(-0,35) - (-0,14)	(-0,21) - (-0,28)	(-0,42) - (-0,40)	(-0,23) - (0,21)
Cr	(-0,10) - (-0,04)	0,10-0,13	(-0,03) - (-0,003)	(-0,05) - (-0,01)	0,02-0,05
Cu	0,04-0,11	(-0,04) - (-0,03)	(-0,11) - (-0,07)	(-0,19) - (-0,14)	0,11-0,15
Ni	(-0,12) - (-0,08)	(-0,11) - (-0,10)	(-0,19) - (-0,15)	(-0,07) - (-0,03)	(-0,09) - (-0,07)
Pb	0,14-0,17	(-0,22) - (-0,20)	0,06-0,07	(-0,07) - (-0,03)	0,08-0,29
Zn	0,13-0,17	0,083-0,095	0,061-0,085	(-0,051) - 0,0004	0,26-0,27
Co	(-0,66) - (-0,51)	(-0,56) - (-0,52)	(-0,66) - (-0,60)	(-0,70) - (-0,57)	(-0,60) - (-0,57)
Mn	(-0,27) - (-0,03)	(-0,20) - (-0,15)	(-0,11) - (0,07)	(-0,10) - (-0,08)	(-0,16) - (-0,15)

*Valores resaltados en negrita representan los elementos que se encuentran como contaminantes

• Análisis de agrupamiento

En la Figura 15 se muestra el diagrama de agrupamiento o “cluster” obtenido con todas las variables involucradas en el estudio. En él puede observarse que los elementos Mg, Ca y Si se agrupan con el Muestreo y el Hg con la Estación, mientras que los elementos Cr, Ti, Fe, V, Co y Cd se encuentran asociados entre sí, así como el Cu, Zn y Pb a la materia orgánica (Corg) y la profundidad. Este estudio preliminar indica posibles variaciones estacionales y espaciales para algunos elementos.

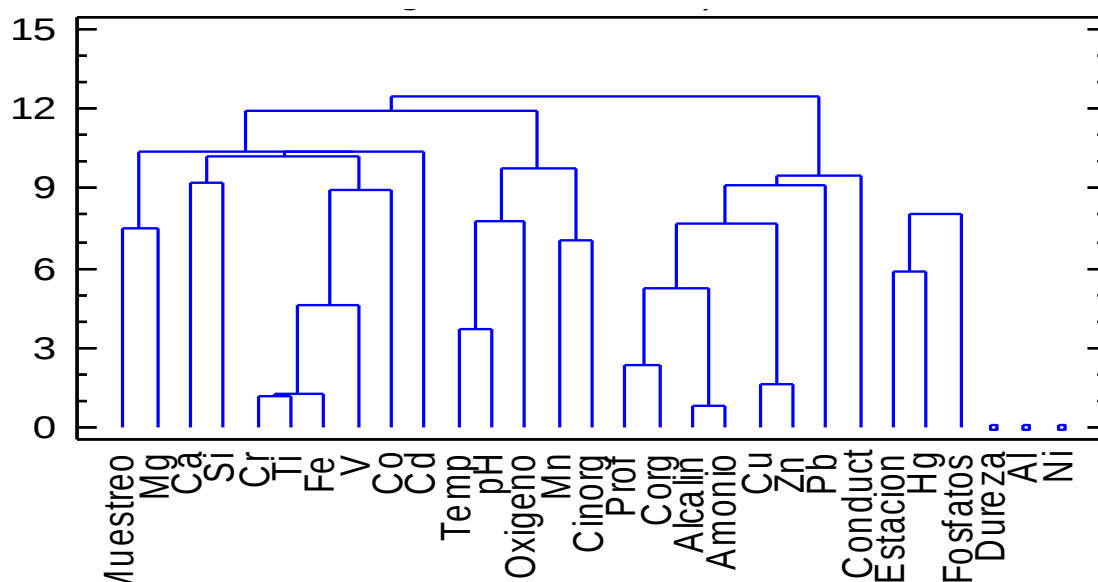


Figura 15. Diagrama de agrupamiento de la concentración de los elementos en los sedimentos junto con los parametros fisicoquimicos determinados.

• Correlaciones

El análisis de correlaciones provee información de posibles fuentes u orígenes comunes de los elementos. En este estudio, esta herramienta se aplicó empleando el coeficiente de Spearman, que es menos sensible a la influencia de datos anómalos. Los resultados obtenidos para un 95% de confianza (Apéndice 6) indican

que existen correlaciones significativas entre las variables que se muestran en las Figuras 16 y 17. A continuación se discuten las correlaciones significativas encontradas que resultan relevantes para este estudio.

Correlaciones entre propiedades fisicoquímicas de las aguas y los elementos en los sedimentos

La Figura 16 muestra la correlación que se establece entre el muestreo con Ca y Mg, lo cual se asocia a aportes de estos elementos al lago durante la época de lluvia en el mes de agosto. En dicho mes, se observó un aumento de la concentración de estos elementos, atribuido a la precipitación de carbonatos de calcio y magnesio, compuestos que se ven favorecidos por su insolubilidad a la temperatura y pH básico de las aguas, así como al incremento de la concentración de iones en solución, por lo que también se observa correlación del muestreo con la alcalinidad.

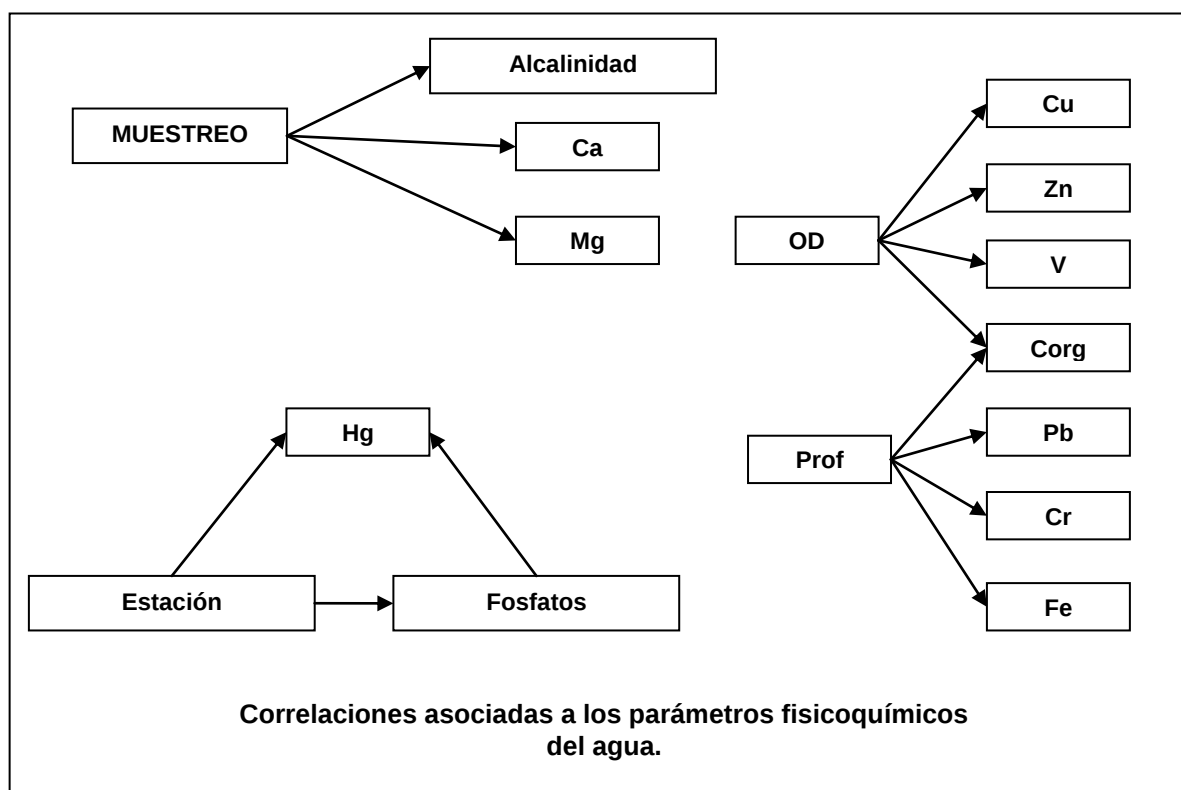


Figura 16 Correlaciones entre propiedades fisicoquímicas de las aguas y los elementos en los sedimentos

En el mismo orden de ideas en la Figura 16 es también observada una correlación con el Hg y el PO_4^{-3} , lo cual sugiere un posible origen antrópico, debido a que se encuentran ligados a zonas de gran influencia industrial y doméstica, E₅, E₄ y E₃, de las ciudades de Maracay y Valencia.

Asimismo, la Figura 16, presenta también la correlación entre el OD y la Prof con los elementos Cu, Zn, Cr, Pb, V, Fe y Corg, la cual se asocia a las condiciones reductoras u oxidantes que se establecen en el lago, produciendo procesos de precipitación - disolución, así como de bioacumulación.

Correlaciones entre la concentración de los elementos en los sedimentos

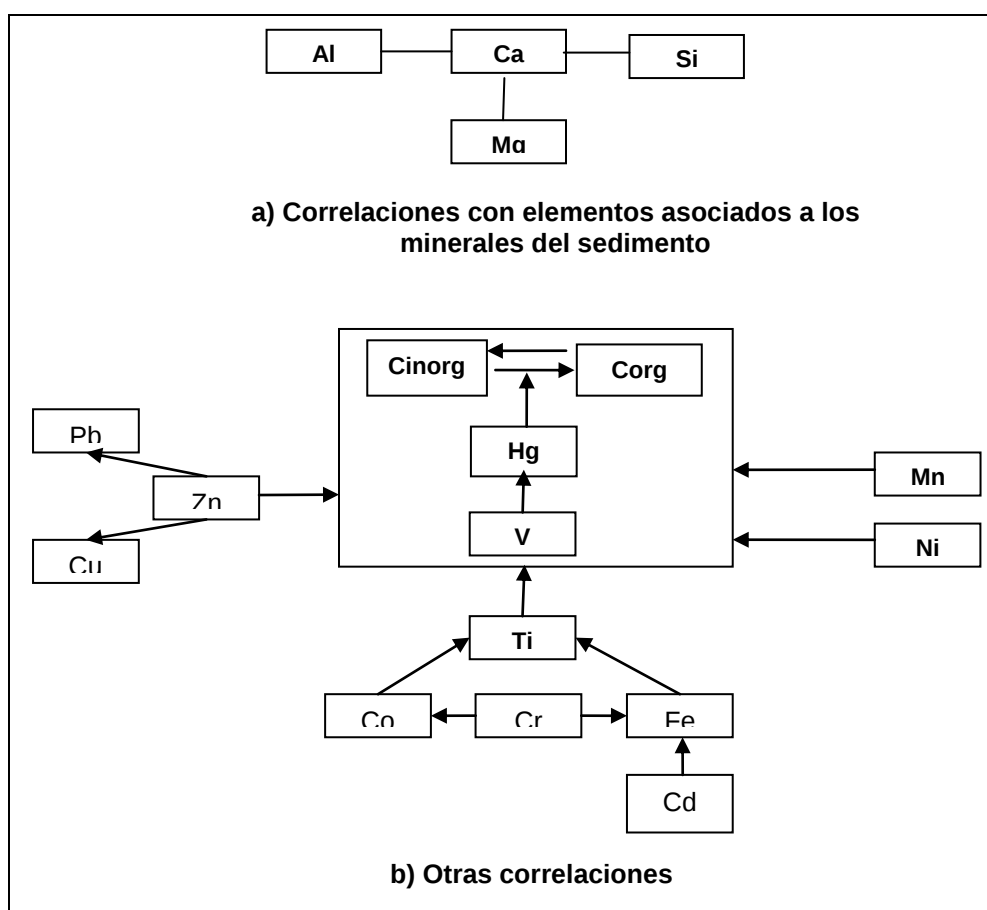


Figura 17 Correlaciones significativas ($P= 0,05$) obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia

Correlaciones entre elementos mayoritarios asociados a minerales del sedimento

En la Figura 17 (a) se observa la correlación entre el Ca y los elementos Mg, Si y Al. Dicha correlación parece estar asociado con composición mineralógica de los sedimentos de la zona, que corresponde a carbonatos y arcillas principalmente [7]. Estos resultados permiten inferir que la correlación positiva entre las concentraciones de Mg y Ca corresponden a elementos que conforman carbonatos, indicando que en estos sedimentos la calcita (CaCO_3) coexiste con cantidades variables de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

De igual forma, las correlaciones positivas entre las concentraciones de Ca con Si y Al, se debe a que conforman minerales del grupo de las arcillas, que se originan por la descomposición de los aluminosilicatos, presentando la capacidad de intercambio de cationes como Ca y Mg, tales como la smectita $(\text{Si}_{3,7}\text{Al}_{0,3})\text{O}_{10}(\text{Al})_2(\text{OH})_2\text{Ca}_{0,15}$ y la clorita $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$, minerales presentes en la litología de la zona [81][82][83].

Otras correlaciones

En la Figura 17 (b) se destacan la correlación entre las especies Corg y Cinorg, con los elementos Hg y V. Estos en conjunto se correlacionan positivamente con los elementos Ti, Fe, Co y Cr, lo que obedece a la naturaleza litológica de los sedimentos de la zona y al grupo Pb, Cu, Zn y Ni, los cuales se asocian parcialmente a aportes litogeoquímicos, en estado sólido, exógenos al Lago, debido a que son emitidos antrópicamente en cantidades bajas respecto a su abundancia natural y a que las mayores concentraciones se observan durante el período de lluvia como resultado del aumento del material fluvial y el material en suspensión.

En la Figura 18 (a) y (b) se observan las correlaciones positivas que se establecen entre las concentraciones de los elementos Ti, Fe, Cr, Co y Cd, cuya presencia en los sedimentos se supone que tiene un origen litogeoquímico.

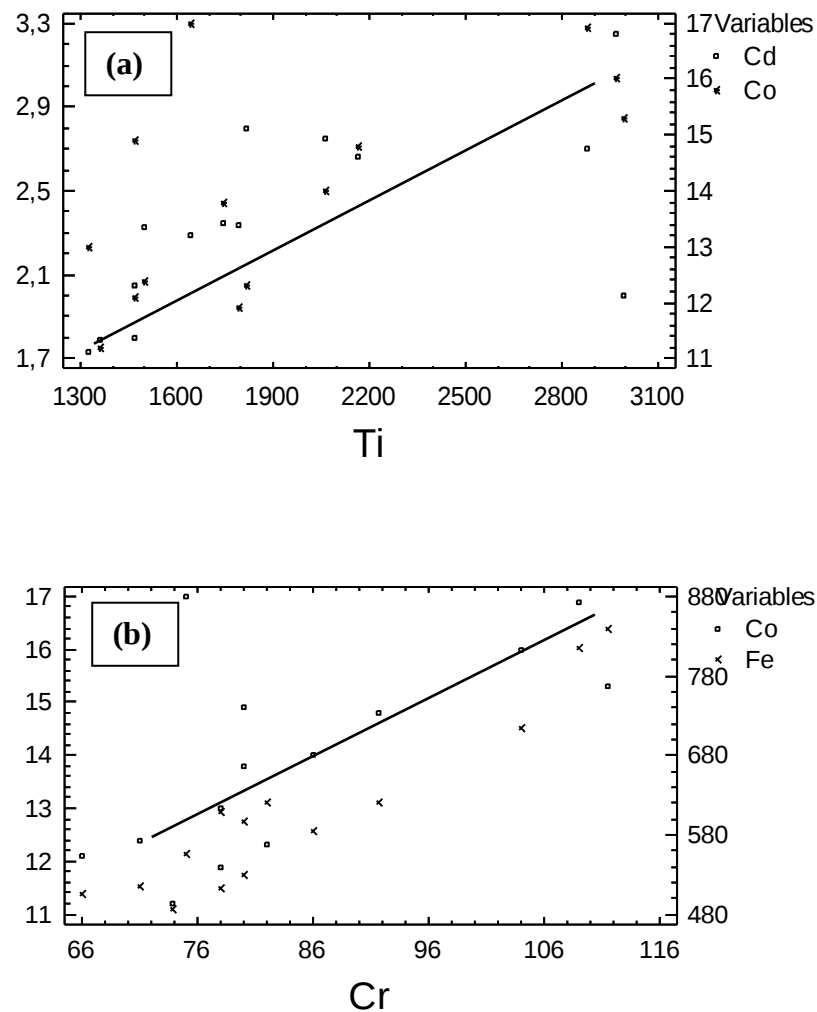


Figura 18 Correlaciones entre la concentración (mg/Kg) de los elementos Ti, Fe, Co, Cr y Cd

En la Figura 19 se observa como los elementos Corg, Cinorg y V se encuentran correlacionados entre sí. El Corg se correlaciona negativamente con el Cinorg, tal como se observa en la Figura 19 (a), donde se obtuvieron dos relaciones diferentes. Las mayores concentraciones de Corg, se encuentran ubicadas en la parte central

del lago, E_1 , y hacia la desembocadura del río Guey, E_5 , a diferencia del Cinorg, donde se presentan los menores valores hacia esta zona. Fundamentalmente las elevadas concentraciones del Corg en las estaciones E_1 y E_5 se atribuye a las condiciones anóxicas debido a la gran profundidad de las estaciones, así como a la concentración de la materia orgánica de origen antrópico, introducida al lago a través de los ríos Guey y Tipitapa, además de la materia orgánica natural producto del decaimiento de algas y organismos propios de este ecosistema [28]. Por otra parte, las concentraciones superiores de Cinorg en las estaciones E_3 y E_4 del lago, sugiere la precipitación de carbonatos, la cual se ve favorecida por la insolubilidad del CaCO_3 a las temperaturas y pH básico de las aguas del Lago [7].

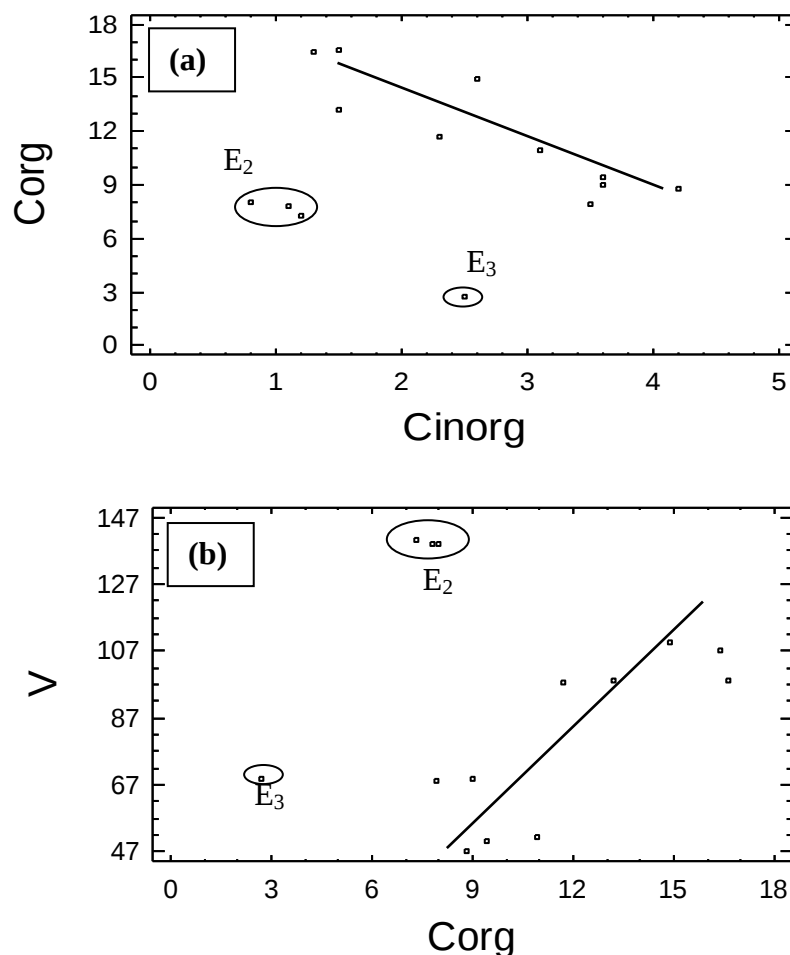


Figura 19 Correlaciones entre la concentración (mg/Kg) de Corg, Cinorg y V

En la correlación entre el Corg y el V (Figura 18), se observan variaciones que se deben a la diferencia del comportamiento del Corg entre las estaciones más profundas y las menos profundas, al igual que se observa en la correlación entre el Corg y el Hg (Figura 20), así como en la correlación entre los elementos Zn, Pb y Cu (Figura 21).

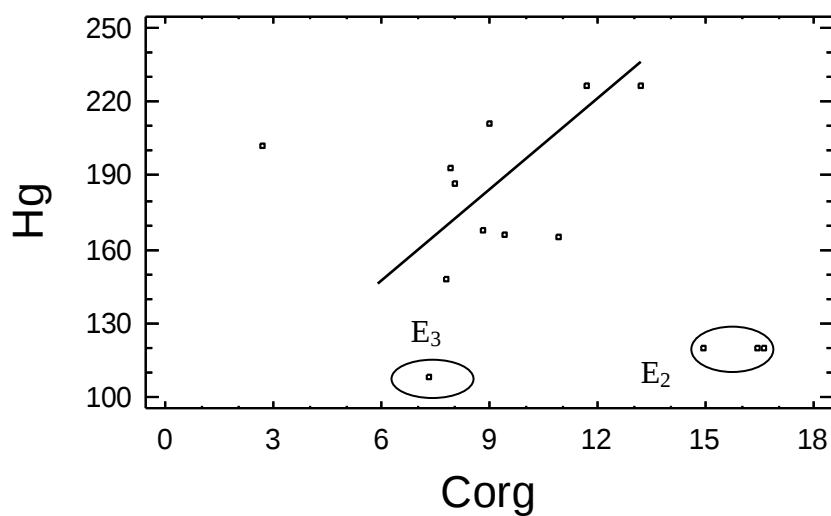


Figura 20 Correlación entre las concentraciones de Corg(mg/Kg) y Hg(μg/Kg)

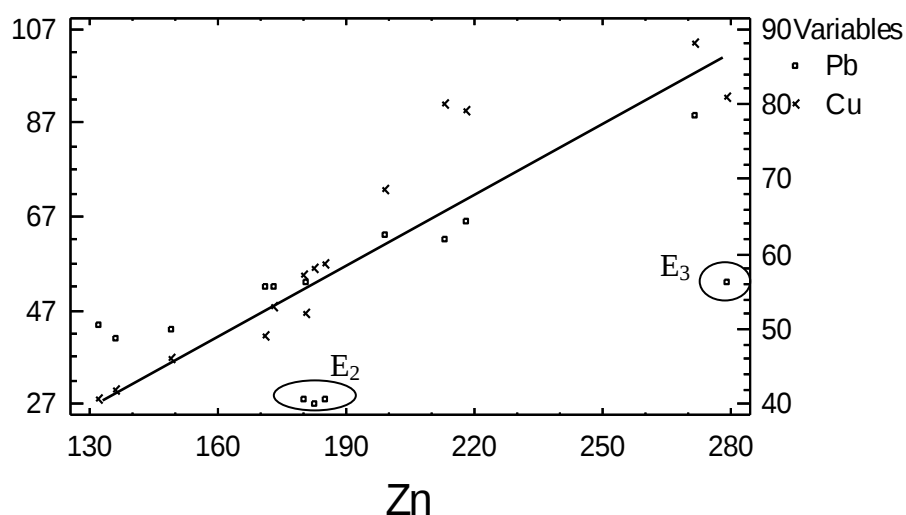


Figura 21 Correlación entre la concentración (mg/Kg) de los elementos Pb y Cu con el Zn

La asociación entre los elementos Zn, Pb y Cu entre sí, así como la de estos con el Hg y Corg se debe a su naturaleza fácilmente reducible y la formación de sulfuros de Pb y Zn. En la correlación entre el Zn con el Pb y Cu, se observan diferencias en el comportamiento entre el Pb y el Cu, ya que en el caso del Pb hay una menor relación Pb/Zn en las estaciones menos profundas (E_2 y E_3), debido a su menor contenido de materia orgánica.

Para los elementos Mn y Ni se presentaron correlaciones negativas con el Corg, lo que sugiere que estos elementos se presentan bajo la forma química de óxidos, ya que se encuentran en mayor proporción en las estaciones menos profundas y con la mayor cantidad de oxígeno disuelto, E_2 , E_3 y E_4 , que junto a la precipitación de carbonatos, simultáneamente a procesos como precipitación de óxidos y adsorción estarían ocasionando acumulación de estos elementos hacia estas zonas.

• **Análisis factorial o análisis de componentes principales (PCA)**

El Análisis de Componentes Principales (PCA) realizado con todos los datos, mostró la presencia de siete factores o componentes principales que explican el 93,6% de la variabilidad total de los datos (Apéndice 7). En la Figura 22 (a), (b) y (c) se muestran los gráficos que representan los pesos de los seis primeros componentes que explican el 89,8% de la variabilidad muestral.

El factor o componente 1 explica el 29,6% de la variabilidad y agrupa las variables de: profundidad, Corg, NH_4^+ , Cu, alcalinidad, conductividad Pb y Zn (pesos entre 0,33-0,21). La profundidad es la variable fundamental que determina el elevado contenido de Corg en las estaciones más profundas y anóxicas del lago (E_1 y E_5), donde los elevados niveles de NH_4^+ y alcalinidad que se encuentran, produce la precipitación de los elementos fácilmente reducibles Cu, Zn y Pb.

En el componente 4 (9,5%) se agrupan las variables: Hg, estación, Zn, PO_4^{-3} , Pb y Cu (0,39-0,31), donde las concentraciones elevadas de estas especies se presentan específicamente en las estaciones E₃ y E₅ debido a la carga doméstico-industrial introducida a través de los ríos Caño Central y Los Guayos de la ciudad de Valencia (E₃), y la correspondiente a la carga mixta doméstico-industrial-agrícola a través de los ríos Guey y Tipitapa de la ciudad de Maracay (E₅). El solapamiento entre los componentes 1 y 4 explicaría que la variabilidad espacial en la composición química de los sedimentos que se observa en las estaciones E₁, E₃ y E₅ donde se encuentran las concentraciones más elevadas de los elementos fácilmente reducibles Cu, Pb y Zn y su origen, debido al aporte de los tributarios más importantes del lago y al efecto de la profundidad-Corg sobre su reducción e inmovilización en los sedimentos. Mientras que estos elementos son introducidos en los sedimentos debido a la precipitación en los ambientes reductores, donde hay materia orgánica, el Hg sería introducido junto a la materia orgánica y los PO_4^{-3} a través de los ríos mencionados por lo que las concentraciones mayores se observan en E₃ y E₅.

Por otra parte, el componente 2 (22,4%) presenta al Cinorg como la variable con mayor peso (0,28), la cual también tiene un peso importante dentro del componente 3 (15,3%) que agrupa junto a la variable muestreo, al Ca, Mg, Mn y la alcalinidad. Estas dos componentes explicarían las variaciones estacionales introducidas durante el período de lluvias, en el cual, la concentración de Cinorg aumenta junto con la de Ca, Mg y Mn que precipitan como carbonatos.

Finalmente, el componente 5 (7,1%) explica la variabilidad de la concentración del Al, la cual disminuye en la época de lluvias, tal vez por redisolución del hidróxido anfótero en medio básico, y el componente 6 (5,9%) la del Ni, cuya concentración aumenta en la E4 durante el período de lluvias debido a los aportes industriales de la parte norte del lago (ciudades de Guacara y San Joaquín) a través del río Los Guayos.

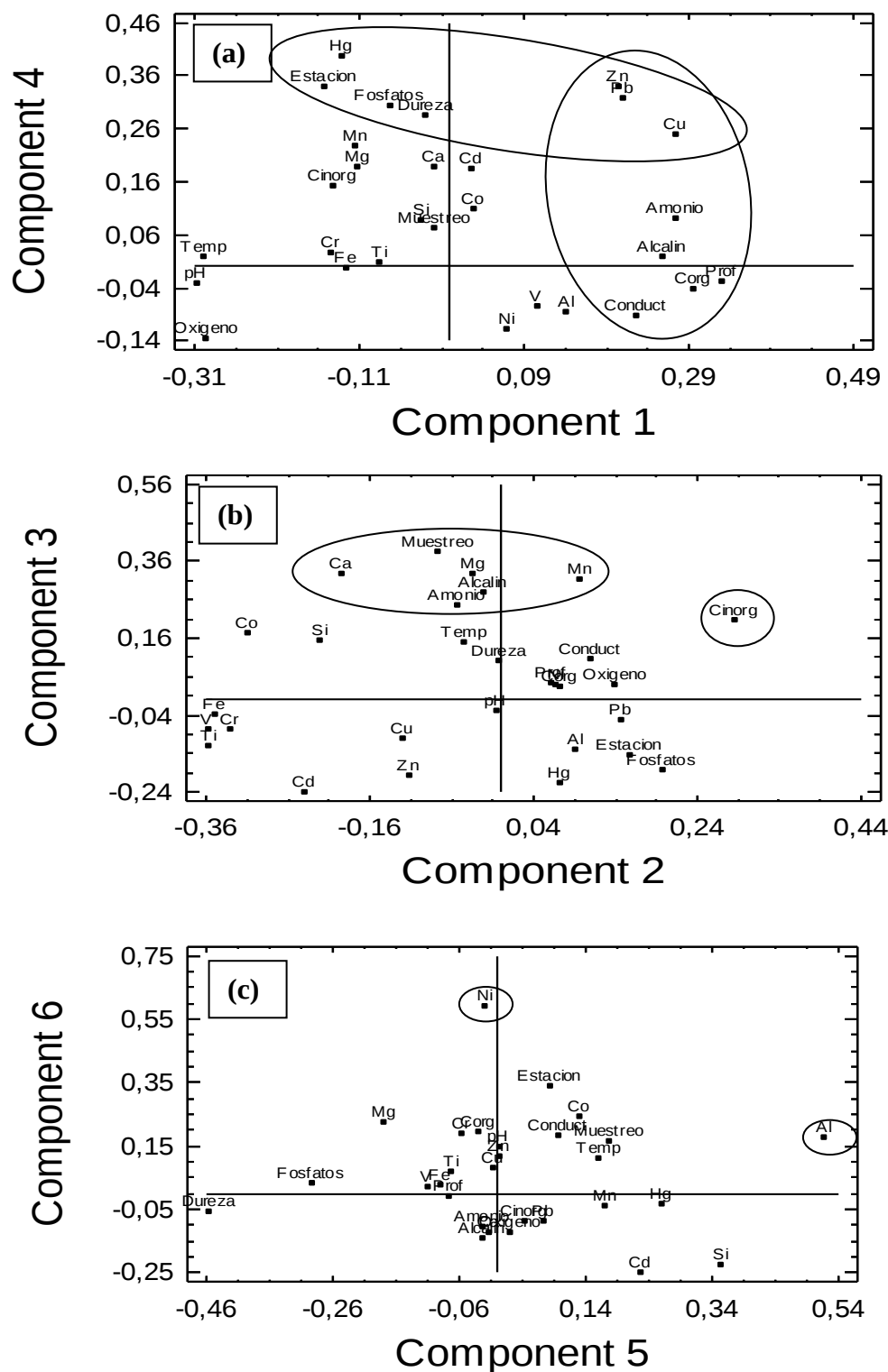


Figura 22. Análisis de Componente Principales

Los elementos Fe, Cr, V y Ti no se observan agrupados en ningún de los seis componentes principales. De hecho los pesos de estos elementos en los siete componentes principales es muy bajo, lo cual indica que su variabilidad es pequeña, atribuyéndose su concentración en los sedimentos, al aporte litogeoquímico de los mismos.

5.3.3 Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos

La aplicación de esta metodología de extracción química secuencial, permite determinar la distribución de los elementos existentes en una muestra sólida, entre fracciones de distinta naturaleza química. A esta distribución química se le ha denominado «especiación», se ha comprobado que el reparto elemental, tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales [91]. Así, la concentración de elementos que se encuentran más biodisponibles son los extraídos en la primera fracción del estudio y la fracción determinada en el residuo es la asociada a la litología de la zona de estudio.

En este caso, se obtuvieron porcentajes de recuperación satisfactorios, utilizando dos réplicas de cada muestra, como se observa en el Apéndice 8, donde se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones de los elementos en cada una de las etapas de la extracción secuencial, la sumatoria de las mismas y el porcentaje de recuperación promedio (%R) para cada elemento en las estaciones de muestreo, durante el periodo junio-octubre 2009.

En el Apéndice 9 se presentan los resultados obtenidos expresados como porcentaje del elemento en cada fracción de la extracción secuencial, en las cinco estaciones del Lago de Valencia. En el Apéndice 10 se muestra la composición porcentual promedio (%p/p) de los elementos extraídos en cada fracción del esquema de extracción secuencial, para cada una de las estaciones del Lago de

Valencia.

En la Tabla 31 se muestran los intervalos de distribución porcentual de la concentración para cada elemento extraídos en los sedimentos de las cinco estaciones, en el estudio del fraccionamiento químico.

Tabla 31. Intervalo de la distribución porcentual (%) de la concentración de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia

Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Si	0,0-9,42	0,03-0,96	1,13-4,92	88,37-96,15
Ca	63,21-88,25	10,62-36,09	0,40-2,63	0,24-1,29
Al	<LD	0,0-1,91	2,03-9,55	90,45-97,97
Fe	0,0-0,09	1,44-19,13	24,13-40,95	47,77-61,50
Mg	36,54-51,30	7,49-12,23	3,94-15,17	29,31-45,75
Ti	<LD	<LD	1,98-5,19	94,8-98,01
Mn	24,10-37,07	11,47-22,64	35,76-52,99	9,46-11,99
Zn	2,14-23,71	22,64-48,58	17,55-50,64	17,46-37,40
V	0-1,45	3,26-21,56	11,50-28,44	49,88-80,14
Cu	0-4,32	0-4,96	73,39-82,28	14,91-24,96
Cr	0-33,38	0,21-33,33	24,94-41,12	41,89-71,70
Ni	2,79-12,28	3,60-25,70	24,50-44,89	35,39-49,47
Pb	0,92-2,09	4,72-69,15	21,90-75,43	5,83-19,35
Co	2,72-13,92	0,64-16,02	22,27-57,95	31,59-42,98
Cd	0-4,51	8,92-32,81	24,09-36,93	36,98-54,15
Hg	<LD	<LD	13,84-29,90	70,10-86,16

*Concentraciones expresadas como: %p/p para los elementos Ca, Mg, Al y Si; µg/Kg para Hg; mg/Kg para el resto de los elementos

La representación del agrupamiento de los metales en cada una de las fracciones de la extracción secuencial, se encuentra en los diagramas de agrupamiento que se muestran en las Figuras 23 y 24.

La Figura 23 (a) muestra el diagrama de agrupamiento de la concentración de los elementos encontrados en el extracto 1, destacándose que los elementos Zn, Ni, Cd, Pb, V, Co, Cu, Fe, Mn y Cr se encuentran asociados y ligados al Ca y el Mg,

debido a que son la porción adsorbida a la superficie de las partículas de arcilla, es decir, metales en forma de iones intercambiables y los asociados con los carbonatos. Esta porción de los elementos corresponde a la fracción biodisponible y acumulable para los organismos acuáticos, la cual está conformada por metales adsorbidos.

El extracto 2, ilustrado en la Figura 23 (b), muestra que la mayoría de los metales se encuentran relacionados con el Fe asociándose en la formación de compuestos tipo hidróxidos de Fe. La presencia de los elementos Ca, Mn y Mg, en este extracto, desligados de los otros elementos, indicaría que se encuentran como óxidos, aunque en un porcentaje pequeño.

Es importante acotar que valores de pH por encima de 8, como los encontrados en este lago, favorecen la precipitación de metales por la formación de compuestos insolubles mayoritariamente hidróxidos ^[60]. Esto explica los porcentajes alrededor de 15% al 30% que se encontraron en el extracto 2 para los elementos Pb, Cr, Ni, Mn, Co, Zn, Cd y Fe.

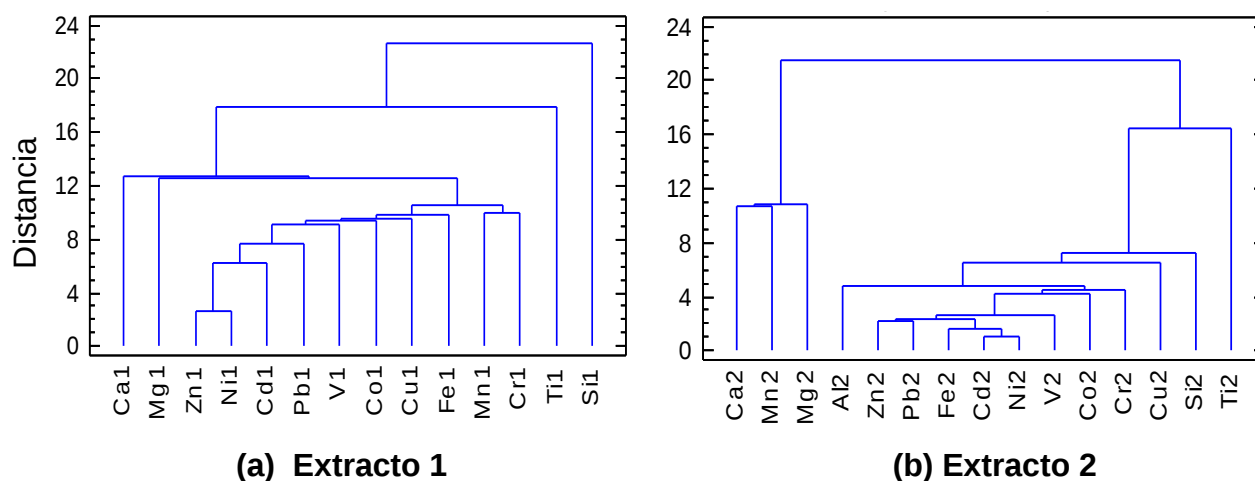


Figura 23. Diagramas de agrupamiento de los elementos en el extracto 1 y extracto

La Figura 24 (a), muestra el diagrama de agrupamiento del extracto 3, el cual corresponde a la fracción oxidable. Obsérvese que se obtienen los metales unidos a especies químicas (principalmente materia orgánica y sulfuros) que son inestables bajo condiciones oxidantes severas (peróxido de hidrógeno). Esta es una fracción muy estable y por lo tanto de muy baja biodisponibilidad. En esta fracción los elementos Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Cd, Fe y Co presentan los valores más altos, en ese orden. La elevada concentración de Cu, Pb y Zn en esta fracción se debe a la elevada afinidad que tiene con la materia orgánica. El elevado pH de las aguas y las elevadas concentraciones de materia orgánica que se presenta en el Lago de Valencia, favorece que estos metales se trasladen a los sedimentos del fondo.

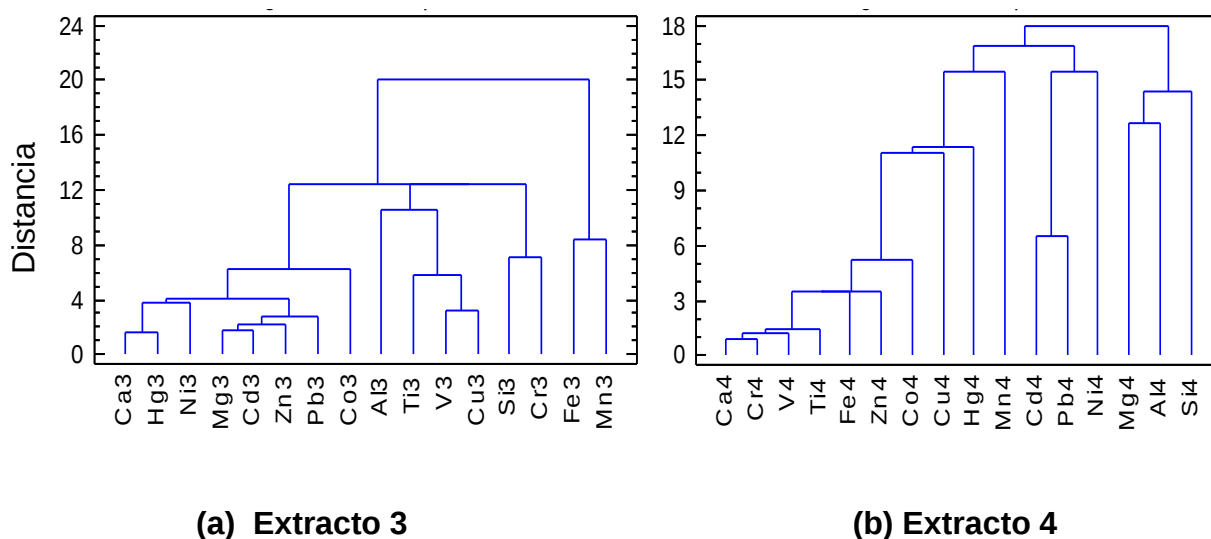


Figura 24. Diagramas de agrupamiento de los elementos en el extracto 3 y extracto 4

La fracción residual correspondiente al extracto 4 de los metales analizados, se ilustra en el diagrama de la Figura 24 (b). En este extracto se extrajeron los metales enlazados a formas químicas muy estables, ligadas a la litología de la zona, por lo que encontramos un primer grupo asociado al mineral clorita, representado por los elementos Mg, Si y Al, y un segundo grupo que representa las arcillas. La

biodisponibilidad de esta fracción es prácticamente nula, debido a que se requieren condiciones extremas para llevar los elementos a formas solubles. Los elementos Ti, Al, Si, Fe y V se encontraron casi en su totalidad en la fracción residual, resultado esperado ya que estos elementos están asociados a los minerales primarios del sedimento, por lo que no se solubilizan fácilmente ni en un intervalo de tiempo razonablemente corto, al menos bajo las condiciones normalmente reinantes en la naturaleza^[60].

En la Figura 25 se muestra el gráfico de distribución promedio entre estaciones de los elementos en las muestras de sedimentos analizadas, donde puede observarse el porcentaje extraído del elemento en cada fracción. Este gráfico permite observar la disponibilidad y movilidad de los elementos entre el sedimento y el cuerpo de agua, encontrándose que los elementos Ca, Mg, Mn, Zn, Co, Ni y Cr muestran un porcentaje importante en el extracto 1, por lo que se encuentran como cationes intercambiables y asociados a carbonatos.

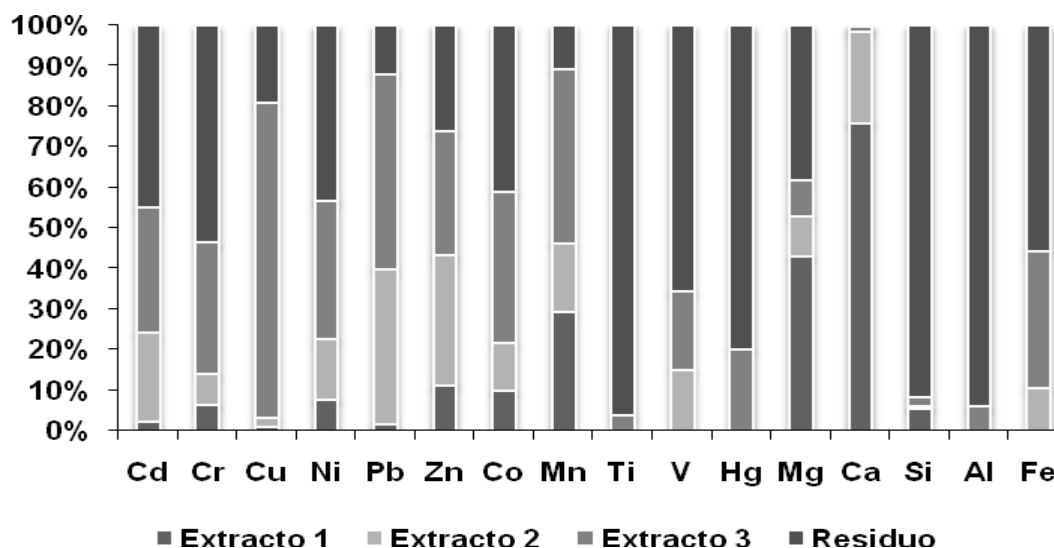


Figura 25. Distribución porcentual de extracción de cada elemento por extracto en las muestras de sedimentos del Lago de Valencia.

Por su parte, los elementos Ni, Zn, Co y Mn se encontraron repartidos entre las 4 fracciones de la extracción secuencial, lo que indica que estos elementos se encuentran tanto en formas intercambiables, como asociados a carbonatos, unidos a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, incorporadas a la materia orgánica y a los minerales primarios. El Ni presentó el mayor porcentaje en la fracción litogénica, mientras que Mn y Co presentaron el porcentaje más alto de concentración asociado a la materia orgánica. El Zn por su parte, se encontró en porcentajes comparables en el extracto 2 y 3, siendo mayor en el extracto 2, encontrándose asociado a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn.

El Pb se encontró de forma mayoritaria (30%-70%) en la segunda y tercera fracción, asociado a la materia orgánica, posiblemente a sulfuros. El Cr y Cd se encontraron de manera mayoritaria en la primera fracción, como carbonatos y/o intercambiables en todas las estaciones, y en un porcentaje importante ligado a los oxihidroxidos de Fe y Mn.

La movilidad del Ni, Zn y Pb entre la fracción 3 y la fracción 2 ó 1 puede propiciarse parcialmente por el tratamiento aeróbico de los sedimentos, al llevarse desde condiciones anóxicas a la superficie.

Movilidad y disponibilidad de los elementos en los sedimentos

La fracción de metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (extracto 1), es la más importante desde el punto de vista de la contaminación ambiental, ya que es la fracción más débilmente ligada a los sedimentos y por tanto, cambios en las condiciones ambientales del sistema acuático pueden provocar la resolubilización de los metales hacia la columna de agua. Los elementos que se encuentran en esta fracción se consideran móviles y su disponibilidad está dada por el porcentaje obtenido de cada uno de ellos en el extracto.

La elevada concentración de Ca, Mg y Mn en esta fracción se debe a que se

encuentran como carbonatos en los sedimentos: calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), tal como está descrito en la litología de la zona^[78].

De acuerdo a los porcentajes promedio de los elementos extraídos en la primera fracción (Figura 25 y Tabla 31), se observa que la movilidad y por ende, la disponibilidad de los elementos contaminantes en los sedimentos del Lago de Valencia, siguieron el siguiente orden para cada estación:

- Estación E₁: Ca(88%)>Mg(75%)>Mn(33%)>Co(14%)>Zn(12%)>Ni (9%)>Cu (4%)>Pb(2%)>Si(2%)>Cd(1%)>Cr(0,6%)
- Estación E₂: Ca(88%)>Mg(63%)>Mn(24%)>Zn(14%)>Co(14%)>Ni(11%)>Si (9%)>Cd(4%)>Pb(2%)>Cr(0,3%)
- Estación E₃: Ca(73%)>Mg(60%)>Mn(30%)>Cr(33%)>Co(8%)>Si(6%)>Ni(3%)>Zn(2%)>Pb(1%)>Cd(0,5%)
- Estación E₄: Ca(68%)>Mg(50%)>Mn (26%)>Si(7%) >Zn(4%)>Ni(3%)>Co(3%)>Cr(0,4%)
- Estación E₅: Ca(63%)>Mg(40%)>Mn (30%)>Zn(24%)>Ni(13%)>Co(11%)>Cd (5%)>Pb(4%)>Cr(0,2%)

En las estaciones E₅ y E₁ se encontraron los mayores porcentajes de los elementos Zn, Ni, Cd, y Co, extraídos en la fracción 1, esto es atribuido principalmente a que son las estaciones de mayor profundidad y con las mayores concentraciones de carbono orgánico del lago, condiciones que favorecen la retención de los mismos por ser fácilmente reducibles. El Pb con un porcentaje entre el 1% y 4%, se encontró en todas las estaciones a excepción de la E₄. El Cr se encontró en un porcentaje elevado en la E₃ en comparación con el resto de las estaciones, atribuido a los desechos de la zona de gran actividad industrial de Guacara y San Joaquín que se encuentra en la desembocadura del río Guacara.

El Código de Evaluación de Riesgos (RAC) ^[64], que permite estimar el riesgo que representan los sedimentos de acuerdo a la concentración de metales en la primera

fracción de la extracción secuencial, se muestra en la Figura 26, donde las obtenidas en cada una de las estaciones son las siguientes:

Riesgo	Alto	Medio	Bajo	Ninguno
E ₁		Co(14%) Zn(12%)	Ni(9%), Cu(4%), Pb(2%), Cd(1%)	Cr(0,6%)
E ₂		Co(14%), Zn(14%), Ni(11%)	Cd(4%), Pb(2%)	Cr(0,3%)
E ₃	Cr(33%)		Co(8%), Ni(3%), Zn(2%), Pb(1%)	
E ₄			Zn(4%), Ni(3%), Co(3%)	Cr(0,4%)
E ₅		Zn(24%), Ni(13%), Co(11%)	Cd(5%), Pb(4%)	Cr(0,2%)

Figura 26. Código de Evaluación de Riesgo

Los sedimentos de la estación E₁ representan riesgo alto de Mn, mediano riesgo de Zn y Co y bajo riesgo en Cu, Ni y Pb, mientras que en los sedimentos de la estación E₂ representan: mediano riesgo de Mn, Zn, Co y Ni y bajo riesgo en Cd y Pb. Por otra parte, los sedimentos de la estación E₃ representan: mediano riesgo en Cr y Mn y bajo riesgo para Co, Ni, Zn y Pb, a diferencia de la estación E₄, en donde los sedimentos representan: mediano riesgo para Mn y bajo riesgo en Zn, Ni y Co, y por último, los sedimentos de la estación E₅ representan: mediano riesgo en Mn, Hg, Zn, Ni y Co, y bajo riesgo para Cd, no habiendo riesgo (<1) de disponibilidad de los otros elementos para el cuerpo de agua.

Al contrastar los resultados de movilidad y riesgo (RAC) con los índices de FE y I_{geo} determinados, así como las correlaciones entre elementos (Tabla 32), se observa que para los elementos Co, Cr y Cd, los cuales se relacionan con el Ti, su procedencia forma parte de las composición química de las rocas y minerales que

conforman la litología de la zona en estudio, al igual que el Mn el cual se encuentra asociado a la composición carbonática característica de la zona.

Tabla 32: Resultados de los criterios de evaluación ambiental empleados en este trabajo

Estudio	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
FE	Pb, Zn y Cu	Cr y Zn	Zn y Pb	Zn	Zn, Cu, Pb y Cr
I _{geo}	Pb, Zn y Cu	Cr y Zn	Zn y Pb	Zn	Zn, Cu, Pb y Cr
Disponibilidad	Co, Zn, Ni, Cu, Pb, Cd y Cr	Co, Zn, Ni, Pb, Cd y Cr	Co, Zn, Ni, Pb, Cd y Cr	Zn, Ni, Co y Cr	Zn, Ni, Pb, Cd y Cr
RAC:					
Riesgo alto y mediano	Co y Zn	Zn, Co y Ni	Cr		Zn, Co y Ni

El Zn, Pb y Cu son elementos que de acuerdo a los resultados obtenidos, su procedencia viene influenciada por vías antrópicas y se ubican principalmente en los sedimentos cercanos a la desembocadura de los río Guey y Tipitapa, indicando que las fuentes de estos contaminantes son las actividades domestico-industriales de la ciudad de Maracay, siendo el Zn el elemento que representan el mayor riesgo por encontrarse en mayor porcentaje en la primera fracción de la extracción. La distribución de estos elementos en el lago es similar a la obtenida en trabajos previos [7] [28].

Bermejo y col. (2003) [92] también encontraron contaminación por Zn en los sedimentos del río Oldiel (suroeste de España) atribuyéndole a la existencia de un alto pH (pH>5) que hace que suceda la precipitación metálica y un máximo de acumulación en zonas fangosas. Asimismo, Förstner U., (1984) [88] asociaron el

enriquecimiento de Zn a la aplicación de químicos como pesticidas y fertilizantes que son arrastrados por las aguas de lluvia.

Es importante acotar, que los resultados de la movilidad, disponibilidad y riesgo que representan los sedimentos analizados para el sistema acuático, solo serían observados si las condiciones fisicoquímicas del cuerpo de agua, como pH, potencial redox y contenido de oxígeno disuelto, cambiaran favoreciendo el intercambio de los metales desde los sedimentos al cuerpo de agua.

Correlación entre la concentración de los elementos de la fracción 1 en los sedimentos y las aguas del Lago de Valencia

La Figura 27 muestra la correlación entre los elementos Ni, Pb, Cu, Cd y Hg disueltos en las aguas, determinados en el Lago anteriormente por Palma (2009) (Apéndice 11) [85] (los cuales corresponden a los enmarcados en un óvalo) y los elementos Ni, Pb, Cu y Cd disponibles de los sedimentos del Lago de Valencia (enmarcados en un rectángulo), encontrándose una correlación entre la concentración del Pb. El resto de los elementos se asocian por separado al Pb tanto en las aguas como en la parte disponible de los sedimentos. La correlación entre la concentración de estos elementos disueltos en el agua y disponibles en el sedimento se observa ya que en las aguas, su concentración disminuye con la época de lluvias debido a l aumento del pH, mientras que en el sedimento la concentración es comparable durante el muestreo o tiende a aumentar ligeramente.

Es importante destacar que en el Lago de Valencia se observa que tanto en los sedimentos como en las aguas, la carga antrópica está entrando al lago esencialmente por dos estaciones E₅ y E₃, ambas ubicadas en las desembocadura de los ríos Guey y Tipitapa y de los ríos Caño Central y los Guayos, los cuales cargan con los desechos de las actividades doméstico-industriales de las ciudades que atraviesan Maracay y Valencia, respectivamente. Según el estudio de

correlaciones realizado entre las aguas y los sedimentos del lago, se encuentra que los sedimentos no son una fuente de metales para las aguas, lo que sugiere que la fuente de elementos contaminantes tanto para los sedimentos como para las aguas provenga de las escorrentías que desembocan al lago.

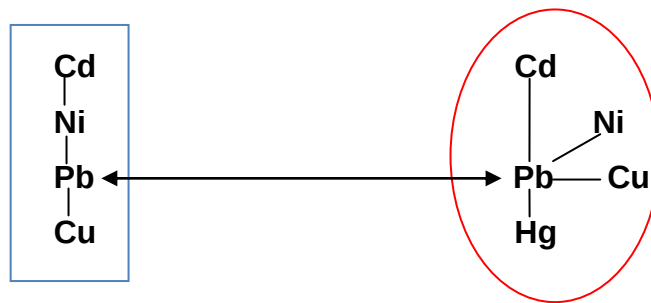


Figura 27 Correlación entre el extracto 1 y las aguas del Lago

Desde el año 1988, cuando se realizó el estudio de Mogollón [7] hasta la fecha, los sedimentos del fondo del Lago de Valencia siguen enriquecidos con Pb, Zn, Cr y Cu en los mismos lugares. Lamentablemente, debido a la ausencia de los valores de concentración para estos elementos en el trabajo citado, no se puede determinar si la acumulación ha ido en aumento.

VI.- CONCLUSIONES

La concentración total de los elementos mayoritarios y minoritarios obtenida en las muestras recolectadas entre junio-octubre-2009 presentaron valores menores o comparables de los valores considerados línea base reportados por Mogollón para el Lago de Valencia, a excepción de los elementos Pb, Zn, Mn, Cr y Cu que presentaron valores superiores a la línea base en casi todas las estaciones.

De acuerdo al FE y Igeo determinado, los sedimentos de fondo del Lago de Valencia se encuentran enriquecidos con Pb, Zn, Cu y Cr que provendría de fuentes antrópicas. Por otra parte, los índices de geoacumulación (I_{geo}) indicaron que los sedimentos se encuentran en un grado de no contaminados a moderadamente contaminados con estos elementos. Asimismo, el contenido de Corg es elevado lo cual se asocia a la presencia de actividades antrópicas que afectan con sus descargas al cuerpo de aguas

La concentración de los elementos contaminantes en los sedimentos mostró variaciones espaciales, ubicándose la contaminación en el eje que une las desembocaduras de los ríos Caño Central y Los Guayos (E3) que atraviesan la ciudad de Valencia y la de los ríos Guey y Tipitapa (E5) que atraviesan la ciudad de Maracay. Estos ríos colectarían los desechos domésticos-industriales y agrícolas, así como las escorrentías durante la época de lluvias llevándolas al lago. Una vez introducidas, la fracción soluble se incorpora en las aguas y la mayoría precipitaría, debido a las condiciones básicas de las aguas y por la reducción por la materia orgánica, de tal manera que quedan inmovilizados en el fondo del lago. Las diferencias en la cantidad de materia orgánica en los sedimentos de fondo determinan la concentración de los contaminantes fácilmente reducibles, observándose en el centro del lago, zona más profunda, concentraciones importantes de estos elementos.

Las variaciones estacionales se observaron para pocos elementos. Durante el período de lluvias, la carga de sedimentos y nutrientes aumenta y en consecuencia el pH aumenta propiciando la precipitación de los elementos como carbonatos, particularmente para los elementos Ca, Mg y Mn. El aumento de la carga introducida por los ríos durante la época de lluvias, también introduce Hg específicamente hacia la desembocadura del Río Guey y Tipitapa.

La fracción disponible de los sedimento contempla los siguientes elementos Zn>Co>Ni>Cr>Cd>Pb>Cu, de acuerdo a su orden de movilidad, y el riesgo que presentan (Código de Evaluación de Riesgo (RAC)), es alto de Mn, y mediano de Zn, Co, Cr, Hg y Ni. No obstante, este riesgo estaría sobrevaluado si se considera el efecto del tratamiento aeróbico de los sedimentos, el cual podría propiciar la oxidación de sulfuros y materia orgánica pasando elementos como el Ni, Zn y Cd a la primera fracción. El riesgo que representa la presencia de estos elementos en los sedimentos para el cuerpo de agua, solo es cierta bajo condiciones fisicoquímicas que favorezcan el intercambio.

Los resultados también indicaron que la concentración de los metales disueltos en las aguas refleja la composición de las cargas de los tributarios y no la de los sedimentos del fondo, ya que desde estos no es posible la redisolución debido a las condiciones fisicoquímicas en las que se encuentran. Así, la concentración de los contaminantes en los sedimentos aumenta ligeramente en el tiempo.

VII.- RECOMENDACIONES

Para determinar mejor el impacto de la zona industrial ubicada al norte del Lago de Valencia, sobre los sedimentos sería conveniente modificar la posición de la estación E₄, ubicándola más hacia la orilla, cerca de la desembocadura del río Guacara y/o río Mariara (el más caudaloso).

Para favorecer la reproducibilidad de los resultados en el análisis por extracción secuencial, es importante: a) mantener en las tres etapas la misma velocidad de agitación en todas las muestras y que los agitadores tengan las mismas dimensiones; b) separar lo más rápido posible la solución del residuo, una vez finalizado el tiempo de agitación en cada etapa de la extracción secuencial, para así evitar la adsorción de los elementos al sedimento y llevar a cabo la metodología de extracción secuencial lo más cercano al momento de la determinación de los elementos para evitar contaminaciones.

Con el objeto de poder determinar las bajas concentraciones de algunos los elementos que se encuentran en las fracciones de extracción secuencial, se sugiere disminuir al máximo el volumen de aforo de las soluciones de los extractos, sin dejar de aplicar los lavados.

Continuar el periodo de muestreo y análisis hasta completar el año, para establecer posibles relaciones estacionales con concentración y distribución de los elementos.

VIII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Zuñinga, F., (1999), **Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados**, Ediciones de la Universidad de Autónoma de Yucatán, México.
- [2] Ruda, E., Mongielío A., Acosta, A., **Contaminación y Salud del suelo**, Centro de Tecnología Aplicada, Facultad de Ingeniería Química, UNL.
- [3] Hakanson, L. y Jansson, M., (1983). **Principles of Lake Sedimentology**. Editorial Springer Verlag, New York. 316p.
- [4] Salomons, W., y Forstner, U., (1984). **Metals in the Hydrocycle**. Editorial Springer Verlag. New York. 349 p.
- [5] Kemp, A.L.W.; Thomas, R.L.; Dell, C.I. y Jaquet, J.M., (1976). **Cultural Impacto in the Geochemistry of Sediments in Lake Erie**. J. Fish. Res. Board Can. 33: 440-462.
- [6] Mudroch, A. (1985). **Geochemistry of the Detroit River Sediments**. Great Lakes Res. 11, 3: 193-200.
- [7] Mogollón, J.L., (1990), **Comportamiento Geoquímico de Elementos Metálicos en una Cuenca Tropical Contaminada Valencia, Venezuela**. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela.
- [8] Méndez, J., (2006), **Geología Física**, editorial PDVSA-INTEVEP, Caracas-Venezuela.
- [9] Tarbuck, E., y Lutgens, F., (2000), **Ciencias de la Tierra**, sexta edición, editorial Prentice Hall, España.
- [10] Ramírez, A., (1980). **Trabajo de Ascenso: Contaminación Geoquímica**, 1980.
- [11] Ongley, E., D., (1997), **Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos**, editorial Fiat Panis, Canadá.
- [12] Hlavay, J.; Bógod, I.; CsöX, Z.; (1995). **Microchemical Journal**, 51 (53-63).
- [13] www.aulados.net/Geologia_yacimientos/Geologia_Minas. Consultado en octubre 2009
- [14] Gaad, G.; Griffiths, A., (1987), **Microorganisms and Heavy Metals Toxicity**. Microb. Ecol. 4 (303-317).

- [15] Schinitman N. I., (2004), **Metales pesados, ambiente y salud**. www.ecoport.al.net consultado octubre 2009.
- [16] Sadiq, M. (1992). **Heavy metals**. In: **Toxic metal chemistry in marine environments**. Marcel Dekker, Inc., New York, 390 pp.
- [17] Forstner, U. (1981). **Metal Pollution Assessment from Sediment Analysis**. En: **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Forstner & Wittmann (Eds.), Springer-Verlag Berlin, Chapt D, 110-196.
- [18] Sigg, L., Sturm, M., Kister, D. (1987). **Vertical Transport of Heavy Metals by Settling Particles in Lake Zurich**. *Limnol Oceanogr.* 32 (112-130).
- [19] Carignan, R., Tessier, A. (1998). **The Co-diagenesis of Sulphur and Iron in Acid Lake Sediments of Southwestern Quebec**. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1179-1188).
- [20] Vaithiya, N.; Ramana, T.; Subramanian, V., (1993). **Transport and Distribution of Heavy Metals in Cauvery River**. *Water, air and pollution.* 71 (13-28).
- [21] Singh, A.K., Hasnain, S.D., Balarjee, D.K. (1999), **Grain Size and Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of the Gomandor River a Tributary of the Ganga, India**. *Environmental Geology* 39(1), 96-98.
- [22] Galán, E.; Romero, A., (1999), **Contaminación de Suelos por Metales Pesados**. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Apartado 553. Universidad de Sevilla. Sevilla 41071.
- [23] Scarcan, J.; Milacic, R.; y Horvat, M., (2000), **Comparison of Various Digestion and Extraction Procedures in Analysis of Heavy Metals in Sediments**. *Air and Soil pollution.* 118 (87-99).
- [24]. Espiño R., (1989), **Cronología de Metales Pesados, Fosfatos e Hidrocarburos Alifáticos en Núcleos de Sedimento del Lago de Valencia**, Trabajo especial de grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- [25]. Espinoza, E.; Armienta, M., (2007). **Estudio químico-mineralógico de sedimentos de río afectados por actividades mineras en Zimapán, Hidalgo, México**. XVII Congreso Nacional de Geoquímica.
- [26]. González, E.; Retamal, M.; Medina, V.; Ahumada, R.; Neira, J. (2009) **Enriquecimiento, Disponibilidad y Contaminación de Metales Traza (Cd, Cu, Pb**

y Zn) en Sedimentos de Lagunas Urbanas de Concepción-Chile, Quím. Nova vol.32 no.4 São Paulo.

[27] Baird Colin., (2001), **Química Ambiental**, Editorial Reverté.

[28] López L., Lo Mónaco S., Infante R. y Bifano C., (1998), **Interacción entre la materia orgánica y sedimentos del Lago de Valencia, Venezuela**, informe presentado a Fundación Polar y Fundacite Aragua.

[29] Crecelius, E. A.; Johnson, C. J. y Hofer, G. (1974). **Contamination of Soils Near a Copper Sueltes by Arsenic, Antimony and Lead**. Water Air Soil Pollut. 3. (337-342).

[30] Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntau H., Griepink B., (1993), **Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities**, Int. Journal Environment Analytical Chemistry. 51 (135-151).

[31] Sánchez, M., (2003). **Determinación de Metales Pesados en Suelos de Medina del Campo (Valladolid): Contenido Extraíbles, Niveles de Fondo y de Referencia**. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, España.

[32] Villegas W. A., **Análisis ultravioleta y visible: Teoría y práctica en el ejercicio profesional**. www.book.google.co.ve consultado octubre 2009.

[33] Landi, S. ; Fagioli. F. (1994). **The Adaptation of the Dichromate Digestion Method for Total Mercury Determination by Col-vapor Atomy Absorption Spectrometry to the Analisis of Soils , Sediments and Sludges**. Analytica Chimica Acta 298, (363-374).

[34] Scharmél, P. ; Wendler , I. ; Knapp, G. (1996). **Total Digestion of Silicate Containig Matrices (Soils, Plants, Sludges) Using a Pressure Ashing Device with PFA-vessels**. Fresenius J Anal Chem . 356 (512-514).

[35] Casas, J. M. (1989). **Estudio de la Contaminación por Metales Pesados de la Cuenca Cardener**. Tesis Doctoral. Tecnología del Agua. p271.

[36]United States Environmental Protection Agency (2006), **“National Recommended Water Quality Criteria”**, Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology. EPA-822-R-02-047.

- [37] United States Environmental Protection Agency (EPA), (1996), **Method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of silicious and organically based matrices.**
- [38] United States Environmental Protection Agency (EPA), (1994), **Method 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludge, soils and oils.**
- [39] United States Environmental Protection Agency (EPA), (1998), **Method 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludge, soils and oils.**
- [40] Tessier, A. & P.G.C. Campbell. (1988). **Partitioning of trace metals in sediments. Metal speciations: theory, analysis and application.** Lewis Publishers, Chelsea, pp.183-199.
- [41] Wen, L.-S., P. Santschi, G. Gill & C. Paternostro. 1999. **Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal form in speciation of dissolved phase.** Mar. Chem., 63 (185-212).
- [42] Tessier, A. Campbell, P.G.C., Bisson, M., (1979). **Sequential Extraction Procedure For The Speciation Of Particulate Trace Metals.** Analytical Chemistry 51, (844-851).
- [43] Mossop K., Davidson C., (2003), **Comparison of original and modified BDR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments,** Analytical Chimica Acta, 478, (111-118).
- [44] Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. y Quevauviller Ph., (1999), **Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials.** Journal Environmental Monitoring. 1, (57-61).
- [45] Sutherland R.A., (2002), **Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure.** Analytica Chimica Acta, 454, (249-257).
- [46] Žemberyová M., Barteková J., Hagarová I., (2006), **The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins,** Talanta, 70, (973-978).
- [47] <http://www.uma.es/servicios/scai/cnhs>, revisado el mes de octubre, 2009.

- [48] Montaser A. y Golightly D.W. (1987). **Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry**, VCH Publishers, United States of America,
- [49] Skoog D., Holler J., Nieman T. (2001). **Principios de análisis instrumental, Quinta edición**, Editorial Mc Graw Hill, España-Madrid. P, 219-123, 246, 247.
- [50] Rubio, B., Nombela, M. y Vilas F., (2000), **Geochemistry of major and trace elements in sediments of Ria de Vigo (NW Spain)**. An assessment of metal pollution. Marine Pollution Bulletin. 40, (968-980).
- [51] Turekian K., Wedepohl K. (1961). **Geological Society of America Bulletin**, 72 (175-192).
- [52] Buchman M.F., (1999). **NOAA Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs)**, NOAA HAZMAT Report 99-1, Coastal protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle WA, (<http://response.restoration.noaa.gov>).
- [53] Gavin B., Siaka M., y Owens C., (2001), **The source of anthropogenic heavy metals in fluvial sediments of a rural catchments: Cox River, Australia**, Water, Air, and Soil Pollution. 126 (13-35).
- [54] Juárez P., Lugo J., Vaca R., (2005), **Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma**, Ciencia Ergo Sum. 12 (155-161).
- [55] Ergin M., Saydam C., Basturk O., Erdem E., Yoruk R., (1991), **Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets of the northeastern Sea of Marmara**, Chemical Geology, 91 (269-285).
- [56] Ugarte Y., (2003), **Caracterización química e interpretación ambiental de los sedimentos del Embalse la Mariposa**, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- [57] Zambrano M., (2006), **Caracterización química y ambiental de los sedimentos del Embalse Tierra Blanca de acuerdo a la concentración de sus elementos mayoritarios y minoritarios**. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

- [58] Machado F., (2006), **Fraccionamiento químico y determinación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos del Embalse Tierra Blanca**, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- [59] Zhang J., y Liu C. L., (2002), **Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes**, Estuar. Coast. Shelf S., 54 (1051-1070).
- [60] Sutherland RA., (2000), **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**, Environ Geol, 39 (611-627).
- [61] Lawson D. R., Winchester J., (1979), **A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors**, Atmospheric Environment, 10 (925-930).
- [62] Goncalves E., Boaventura R., Mouvet C. (1992). **The Science of the Total Environment**, 114 (7-24).
- [63] Loska K., Wiechula D. y Korus I., (2003), **Metal contamination of farming soils affected by industry**. Environmental International. 30 (159-165).
- [64] Muller G., (1981), **Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und Seiner Nebenflüsse**, Chemiker- Zeitung, 6 (157-164).
- [65] Benzo, Diana, (2001), **“Estudio ambiental de la distribución granulométrica de metales pesados en sedimentos del Lago de Maracaibo”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [66] Turer D., Maynard J., Sansalone J. (2001). **Water Air and Soil Pollution**, 132 (293-314).
- [67] Munendra S., German M. y Sing I. (2002). **“Heavy metals in freshly deposited Stream sediment of rivers associated with urbanization of the Garra Planin La India”**, Water, air and soil pollution, 141 (35-54).
- [68] Chen W., Tan S.K., Tay J.H., (1996), **Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs**, Water, Air, and Soil Pollution, 92, 273-287.
- [69] Perin G., Craboledda L., Lúchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanetta M. L., Oro A. A., (1985), **Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A**

new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T. D. (Ed), Heavy Metals in the Environment, 2.

[70] Benitez O., Fidel A., (1991), **“Geoquímica orgánica de Sedimentos del Lago de Valencia”**, TEG, Universidad Simón Bolívar.

[71] Haussmann P., karen B., (1992), **“Geoquímica orgánica de la fracción Lipídica de un núcleo de sedimentos del Lago de Valencia”**, TEG, Universidad Simón Bolívar.

[72] MARNR- JICA., (2000), **Estudio integral de los tributarios de la Cuenca del Lago de Valencia**, Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales.

[73] Méndez F. L., (2003), **“Aplicación del horno de microondas en el análisis de sedimentos mediante un esquema de extracción secuencial. Estudio preliminar de los sedimentos de varios embalses de la región centro norte de Venezuela”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

[74] Barrios S. y Longa M. (2007), **Extracción Secuencial de níquel, Cromo y Zinc en un suelo de la Cuenca del lago de Valencia y su acumulación en plantas de sorgo.** Revista Facultad de Agronomía, La Universidad del Zulia, 24: 739-762.

[75] González, Y., (2008), **Composición química y disponibilidad ambiental de los elementos en los sedimentos del embalse Suata, Edo. Aragua**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.

[76] Aru R. (2008), **Estudio del contenido de metales pesados en aguas y peces del Embalse Suata- Edo Aragua.** Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.

[77] Sepúlveda. G., (2008), **Estudio ambiental del Embalse Suata de acuerdo al contenido de metales pesados en sus aguas, peces y sedimentos.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.

[78] González de Juana, C.; Ituralde, J y Picard, X. (1980). **Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas.** Ed. FONINVES, Caracas, 407 p.

[79] Köppen, W. (1931). **Grundriss der Klimakunde.** Walter de Gruyter, Berlin. 388p.

[80] Wikimapia en http://es.wikipedia.org/wiki/Lago_de_Valencia . revisado octubre 2009.

- [81]. Schubert, C. (1979). **Paleolimnología del Lago de Valencia: Recopilación y Proyecto**. Bol. Soc. Venezolana Ciencias Nat. 136, 24: 124-155
- [82] Wehrmann, M (1972). **Geología de la región de Guatire-Colonia Tovar**. Mem. Cong. Geol. Venez. 4: 2093-2119.
- [83] Shagan, R. (1960). **Geología de Aragua Central, Venezuela**. Men. Cong. Geol. Venez. III. Caracas, 11: 574-675.
- [84] Menéndez de V., A. (1965). **Geología del área de El Tinaco, centro-norte del Estado Cojedes, Venezuela**. Bol. Geol. Venezolano, 6, 12: 415-543.
- [85] Palma M.. (2009), **Estudio biogeoquímico según el contenido de metales pesados en aguas y peces del Lago de Valencia, Edo Aragua y Edo. Carabobo**. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.
- [86] Censo (2001), **Instituto Nacional de Estadística**, Caracas, Venezuela
- [87] [http: www.gobierno en línea.ve/venezuela/perfilcarabobo.html](http://www.gobierno-en-línea.ve/venezuela/perfilcarabobo.html). revisado diciembre 2009.
- [88] Forstner U. y Wittmann G.T.W., (1981), **Heavy metal pollution in the aquatic environment** (2nd Ed). Spring-verlag. Berlin. Heidelberg New York. pp 3-70.
- [89] MOPU, (1982), **Los residuos tóxicos y peligrosos. Dirección General del Medio Ambiente**, Madrid, pag 398.
- [90] Klein L.A., Lang M., Nash M. y Kirschner S.L., (1974), **Sources of metals in New York City wastewater**. *Journal water Pollution Control Fed.* 46, 2653-2663.
- [91] Short application cold vapor AFS “**Determination of Hg in drinking water following EN 13506**”, Reference No. : AFS_05_05_e | 11/2005 | AB
- [92] Bermejo J., Beltrán R., Gómez J., (2003), **Spatial variations of heavy metals contaminations in sediments from Odiel river (southwest Spain)**, *Environment internacional*, 29, 69-77.

VII.- APÉNDICE

Apéndice 1: Análisis de la muestra certificada de sedimentos LKSD-4

Tabla N°1: Análisis de los elementos minoritarios y trazas, empleando ICP-OES y CV-AFS

Muestra	Cd	Co	Cu	Fe	Cr	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Hg
LKSD-4.1	4,10	12,13	29,33	28975	28,18	461,00	36,13	82,53	2201,78	41,65	178,48	223,96
LKSD-4.2	4,10	12,53	24,38	28750	28,93	460,25	35,13	78,00	2184,28	41,25	181,10	196,19
LKSD-4.3	3,93	11,83	23,98	28075	27,95	449,25	34,98	83,03	4521,78	40,28	171,20	216,28
LKSD-4.4	4,43	13,30	27,20	30800	30,25	493,00	38,68	86,78	5011,78	45,38	189,30	210,04
LKSD-4.5	3,98	11,85	25,08	27700	27,50	406,50	35,15	79,45	4496,78	40,95	168,90	221,42
LKSD-4.6	3,95	12,35	25,33	28625	28,38	454,25	35,80	82,00	4661,78	41,63	176,10	233,00
Promedio	4,08	12,33	26	28821	28,53	454	36	82	2193	41,9	178	217
Sdv	0,19	0,55	2	1077	0,97	28	1	3	12	1,8	7	12
CV%	5	4	8	4	3	6	4	4	1	4	4	5

*Concentración en mg/Kg, excepto para Hg en µg/Kg

Tabla N°2: Análisis de los elementos mayoritarios, expresados como óxidos empleando FAAS.

Muestra	SiO ₂ (%p/p)	Al ₂ O ₃ (%p/p)	*CaO(%p/p)	MgO(%p/p)
LKSD-4.1	44,9	5,6	1,83	0,83
LKSD-4.2	46,1	5,7		0,97
LKSD-4.3	42,8	5,4		0,78
Promedio	45	5,5	1,8	0,9
sd	2	0,2	0,1	0,1
rsd%	4	4	6	12

*Concentración determinada mediante curva de adición estándar.

Apéndice 2: Análisis de la muestra certificada de sedimentos BCR 701

Tabla N°1: Resultados obtenidos para las replicas del estándar BCR 701 empleando la metodología de extracción secuencial.

Elemento	*R1	*R2	*R3	*R4	Promedio	sdv	CV%
Extracto 1							
Cd	7,628	7,56	7,096	7,18	7,4	0,3	4
Cr	2,334	2,564	2,452		2,5	0,1	5
Cu	42,818	58,48			51	11	22
Ni	18,572	15,904			17	2	11
Pb	2,872	2,712			2,8	0,1	4
Zn	245,756	255,356	227,676	240,796	242	10	4
Co	760,76	698,36			730	44	6
Extracto 2							
Cd	4,032	4,368	3,124	2,868	3,6	0,7	20
Cr	37,208	36,064			36,6	0,8	2
Cu			126,968	104,888	116	16	13
Ni	28,172	29,4			29	1	3
Pb	110,428	114,468			112	3	3
Zn			119,676	107,276	113	9	8
Extracto 3							
Cd	0,322		0,077		0,20	0,17	87
Cr	167,314	146,524			157	15	9
Cu	73,241		52,766	74,221	67	12	18
Ni	16,45		16,373		16,4	0,1	0,3
Pb	11,088		10,787	9,359	10	1	9
Zn	44,401		38,9305		42	4	9

*Concentración (mg Kg⁻¹)

*Ri: Réplicas

Apéndice 3: Valores de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Lago de Valencia al momento de la toma de muestras.

Tabla N°1: Valores de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Lago de Valencia en cada una de las estaciones tomados en cada uno de los muestreos.

Muestreo	Estación	Prof. (m)	T (°C)	O _d (mg/L)	pH	Cond. (μS/cm)	Alcalin (mgCaCO ₃ /l)	Dureza (mgCaCO ₃ /l)	PO ₄ ⁻² (μg/l)	NH ₄ ⁺ (μg/l)
Junio-09	1	41	26,2	0,29	8,63	1909	414	446	429	494
Junio-09	2	19	27,3	2,85	8,88	1894	394,00	450	482	98
Junio-09	3	19	27,4	4,18	8,88	1906	396,00	449	874	101
Junio-09	4	22	27,5	6,27	8,87	1902	392,00	448	901	57
Junio-09	5	29	26,8	0,67	8,75	1901	396	449	950	179
Agosto-09	1	40	26,4	0,00	8,70	1942	428	449	722	729
Agosto-09	2	20	27,7	2,95	9,05	1887	396,00	451	691	187
Agosto-09	3	20	27,8	4,56	9,06	1887	396,00	450	887	174
Agosto-09	4	22	28,0	4,85	9,06	1889	398,00	451	893	152
Agosto-09	5	28	27,2	0,00	8,88	1906	398	450	983	471
Octubre-09	1	40	26,7	0,00	8,38	1930	466,00	451	470	1307
Octubre-09	2	19	28,4	2,38	9,04	1890	400,00	446	388	327
Octubre-09	3	20	28,3	4,09	9,06	1879	400,00	448	470	229
Octubre-09	4	22	28,1	3,71	9,06	1940	400,00	448	548	158

Tabla N°2: Valores de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Lago de Valencia en cada una de las estaciones tomados en cada uno de los muestreos.

DATOS MENSUALES DE PRECIPITACION (mm)		
Mes	valor mensual	promedio anual
Jun-09	80,8	157,9
Ago-09	102,3	174,7
Oct-09	49,6	133

Apéndice 4: Concentraciones totales de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia*

Tabla N°1: Concentración total de los elementos mayoritarios en las muestras de sedimentos del Lago de Valencia

Muestreo/Estación	Si	sdv	CV(%)	Al	sdv	CV(%)	Ca	sdv	CV(%)	Mg	sdv	CV(%)	Fe	sdv	CV(%)	Ti	sdv	CV(%)	Corg	sdv	CV(%)	Ct	sdv	CV(%)
Jun-E1	8,02	0,01	0,1	4,37	0,01	0,2	8,63	0,01	0,1	1,165	0,001	0,1	25750	2121	8	1499	15	1,0	16,4	0,3	1,8	17,75	0,01	0,1
Ago-E1	10,40	0,62	6,0	3,72	0,08	2,1	8,25	0,01	0,1	1,140	0,007	0,6	25213	265	1,1	1466	46	3,1	16,6	0,0	0,06	18,06	0,01	0,1
Oct-E1	9,94	0,01	0,1	4,04	0,01	0,2	8,56	0,27	3,1	1,25	0,02	1,3	27738	265	1,0	1643	27	1,7	14,9	0,3	2,0	17,44	0,01	0,1
Jun-E2	8,00	0,01	0,1	4,34	0,01	0,2	3,43	0,21	6,2	1,18	1,33	112	35663	1573	4	2967	20	0,7	8,0	0,1	1,0	8,79	0,01	0,1
Ago-E2	7,43	0,01	0,1	4,39	0,01	0,2	3,65	0,01	0,3	1,39	0,07	4,8	41900	141	0,3	2991	34	1,1	7,3	0,3	4,7	8,52	0,01	0,1
Oct-E2	7,66	0,01	0,1	4,28	0,01	0,2	3,95	0,01	0,3	1,28	0,01	0,4	40738	1432	4	2876	126	4,4	7,8	0,2	2,2	8,91	0,01	0,1
Jun-E3	7,36	0,26	3,5	2,57	0,09	3,5	10,63	0,44	4,2	1,57	0,01	0,9	31075	424	1,4	1818	35	1,9	2,7	0,1	3,0	5,17	0,01	0,2
Ago-E3	8,82	0,42	4,8	2,40	0,14	5,8	11,88	0,01	0,1	1,610	0,001	0,1	30438	654	2,1	1794	58	3,2	7,9	0,4	4,8	11,37	0,01	0,1
Oct-E3	8,62	0,14	1,6	2,40	0,10	4,2	11,13	0,53	4,8	1,61	0,01	0,9	29888	795	2,7	1745	36	2,0	9,0	0,2	1,7	12,60	0,01	0,1
Jun-E4	9,32	1,38	14,8	4,05	0,01	0,2	11,20	0,01	0,1	1,360	0,001	0,1	24305	100	0,4	1357	28	2,1	9,4	0,2	1,8	12,98	0,01	0,1
Ago-E4	10,61	0,54	5,1	3,71	0,01	0,3	16,10	0,01	0,1	1,540	0,001	0,1	25590	969	3,8	1324	63	4,8	8,8	0,4	4,2	12,92	0,01	0,1
Oct-E4	11,91	0,63	5,3	3,68	0,01	0,3	13,65	0,01	0,1	1,52	0,06	4,2	26463	902	3,4	1470	56	3,8	10,9	0,2	2,0	14,03	0,01	0,1
Jun-E5	8,78	0,01	0,1	4,48	0,05	1,0	8,75	0,01	0,1	1,430	0,001	0,1	29263	336	1,1	2063	34	1,7	13,2	0,2	1,3	14,68	0,01	0,1
Ago-E5	8,65	0,01	0,1	4,85	0,01	0,2	8,75	0,18	2,0	1,56	0,04	2,3	31013	53	0,2	2162	3	0,1	11,7	0,2	1,9	13,94	0,01	0,1

Tabla N°2: Concentración total de los elementos mayoritarios expresados como óxidos

Muestreo/Estación	CaO	sdv	CV(%)	MgO	sdv	CV(%)	Al ₂ O ₃	sdv	CV(%)	SiO ₂	sdv	CV(%)
Jun-E1	12,07	0,01	0,1	1,93	0,01	0,5	8,25	0,01	0,1	19,91	0,01	0,1
Ago-E1	11,54	0,01	0,1	1,89	0,01	0,6	7,02	0,15	2,1	17,16	0,01	0,1
Oct-E1	12,00	0,40	3,1	2,10	0,03	1,3	7,60	0,03	0,4	18,53	0,01	0,1
Jun-E2	5,00	0,01	0,2	1,96	2,20	112,4	8,19	0,01	0,1	15,61	0,01	0,1
Ago-E2	5,11	0,01	0,2	2,31	0,11	4,8	8,30	0,01	0,1	14,78	0,01	0,1
Oct-E2	5,53	0,01	0,2	2,12	0,01	0,4	8,08	0,01	0,1	13,18	0,01	0,1
Jun-E3	14,90	0,60	4,2	2,60	0,02	0,9	4,90	0,17	3,5	28,21	0,01	0,04
Ago-E3	16,60	0,01	0,1	2,70	0,01	0,4	4,50	0,27	6,0	28,19	0,01	0,04
Oct-E3	15,60	0,70	4,8	2,70	0,02	0,9	4,50	0,20	4,4	26,10	0,01	0,04
Jun-E4	15,67	0,01	0,1	2,26	0,01	0,4	7,64	0,01	0,1	19,26	0,01	0,1
Ago-E4	22,53	0,01	0,0	2,55	0,01	0,4	7,01	0,04	0,6	19,69	0,01	0,1
Oct-E4	14,34	0,01	0,1	2,51	0,11	4,2	6,96	0,01	0,1	20,12	0,01	0,05
Jun-E5	8,92	0,01	0,1	2,37	0,01	0,4	8,47	0,09	1,1	17,09	0,01	0,1
Ago-E5	9,60	0,20	2,6	2,60	0,10	2,3	9,20	1,70	18,3	17,09	0,01	0,1

*Concentración expresada como: %p/p para los elementos Si, Ca, Al, Mg, Corg y Ct; y en mg/Kg para los elementos Fe y Ti; sdv: desviación estándar; CV: coeficiente de variación.

Apéndice 4: Concentraciones totales de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia*

Tabla N° 3: Concentración* total (mg/Kg) de los elementos minoritarios en las muestras de sedimento del Lago de Valencia

Muestreo/Estación	Cd	sdv	CV(%)	Cr	sdv	CV(%)	Cu	sdv	CV(%)	Ni	sdv	CV(%)	Pb	sdv	CV(%)	Zn	sdv	CV(%)
Jun-E1	2,33	0,01	0,4	71	1	1	79	1	2	68	2	3	66	2	4	218	2	0,9
Ago-E1	2,05	0,07	3	66	1	2	68,6	0,1	0,1	62	1	2	63	1	2	199	3	2
Oct-E1	2,30	0,10	2	75	1	1	80	1	1	66	2	3	62	1	2	213	3	1
Jun-E2	3,25	0,07	2	104	4	4	57,3	0,1	0,2	64	1	2	28	1	4	180	1	0,6
Ago-E2	2,00	0,04	2	111	1	0,5	58,0	1,0	2	64,5	0,4	0,7	27,1	0,1	0,5	181	1	0,3
Oct-E2	2,70	0,90	33	109	4	4	58,7	0,7	1	63,6	0,6	0,9	28	1	4	185	2	1
Jun-E3	2,8	0,1	4	82	1	1	52	1	2	57,0	0,5	0,8	53	1	1	181	1	0,5
Ago-E3	2,3	0,1	2	78	2	2	49	2	3	52	1	3	52	2	4	171	5	3
Oct-E3	2,4	0,1	3	80	1	2	53	1	2	54	1	3	52	3	5	173	3	2
Jun-E4	1,79	0,09	5	74	1	1	41	1	2	69	3	5	44	1	2	132	7	5
Ago-E4	1,73	0,01	0,6	78	4	5	42	2	6	72	3	4	41	2	4	136	6	4
Oct-E4	1,80	0,01	0,6	80	3	3	46	2	5	75	4	5	43	1	3	149	1	0,7
Jun-E5	2,75	0,01	0,4	86	2	2	81	1	1	68	3	5	81	5	6	279	1	0,4
Ago-E5	2,70	0,10	2	91,6	0,1	0,1	88	1	2	65,6	0,1	0,1	88,5	0,2	0,2	271,3	0,1	0,04
Muestreo/Estación	Co	sdv	CV(%)	Mn	sdv	CV(%)	V	sdv	CV(%)	Hg	sdv	CV(%)						
Jun-E1	12,38	0,04	0,3	659	10	2	107	10	9,2	120	2	1,7						
Ago-E1	12,1	0,1	0,9	618	13	2	98	13	13	120	2	2						
Oct-E1	17,0	0,6	3,5	1091	27	2	109	27	24	120	2	1,7						
Jun-E2	15,6	0,1	0,6	737	36	5	139	36	25,6	187	1	0,5						
Ago-E2	15,3	0,2	1	779	2	0,2	140	2	1,3	108,6	0,2	0,2						
Oct-E2	16,9	0,2	1	817	31	3,7	139	31	21,9	148	1	0,7						
Jun-E3	12,3	0,1	0,6	906	5	1	69	5	7,2	202	1	0						
Ago-E3	11,9	0,2	2	905	20	2	68	20	30	193	1	1						
Oct-E3	13,8	0,4	3	982	16	1,7	69	16	23,8	211	1	0						
Jun-E4	11,2	0,2	2	916	41	4,5	50	41	82,5	166	1	1						
Ago-E4	13,0	1,0	10	955	38	4,0	47	38	82	168	1	0,6						
Oct-E4	14,9	0,2	1	970	42	4,3	52	42	80	165	1	0,6						
Jun-E5	14,00	0,04	0,3	811	1	0	98	1	1,0	226	4	1,8						
Ago-E5	14,8	0,1	0,4	801	1	0,1	98	1	1,1	226	4	1,8						

sdv: desviación estándar; CV(%): coeficiente de varianza

Apéndice 5: Valores del Factor de Enriquecimiento (FE) e I_{geo} obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según valores base reportados Turekian[51]

Tabla N°1: Factor de enriquecimiento (FE) según valor base reportado por Turekian[51], normalizado con Ti

Muestreo	Estación	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Mn	V	Hg
Junio-09	1	24,31	2,47	5,51	3,13	10,39	7,20	2,04	2,43	2,59	0,94
	2	17,16	1,83	2,02	1,48	2,23	3,00	1,30	1,37	1,70	0,74
	3	23,81	2,35	3,01	2,17	6,88	4,92	1,67	2,76	1,36	1,31
	4	20,64	2,84	3,14	3,50	7,63	4,81	2,04	3,73	1,33	1,44
	5	20,88	2,17	4,08	2,29	6,09	6,69	1,68	2,17	1,71	1,28
Agosto-09	1	21,91	2,36	4,89	2,91	10,07	6,73	2,03	2,33	2,42	0,96
	2	10,48	1,94	2,02	1,49	2,13	3,02	1,26	1,44	1,70	0,43
	3	20,42	2,27	2,87	2,02	6,86	4,71	1,64	2,79	1,37	1,27
	4	20,41	3,08	3,32	3,77	7,28	5,09	2,39	3,99	1,27	1,49
	5	19,29	2,21	4,25	2,10	9,62	6,21	1,69	2,05	1,63	1,23
Octubre-09	1	21,82	2,40	5,12	2,78	8,89	6,41	2,56	3,67	2,41	0,86
	2	14,51	1,98	2,13	1,53	2,30	3,18	1,45	1,57	1,75	0,60
	3	21,10	2,39	3,20	2,13	6,97	4,90	1,96	3,11	1,43	1,42
	4	19,19	2,85	3,25	3,54	6,84	5,00	2,50	3,65	1,27	1,32

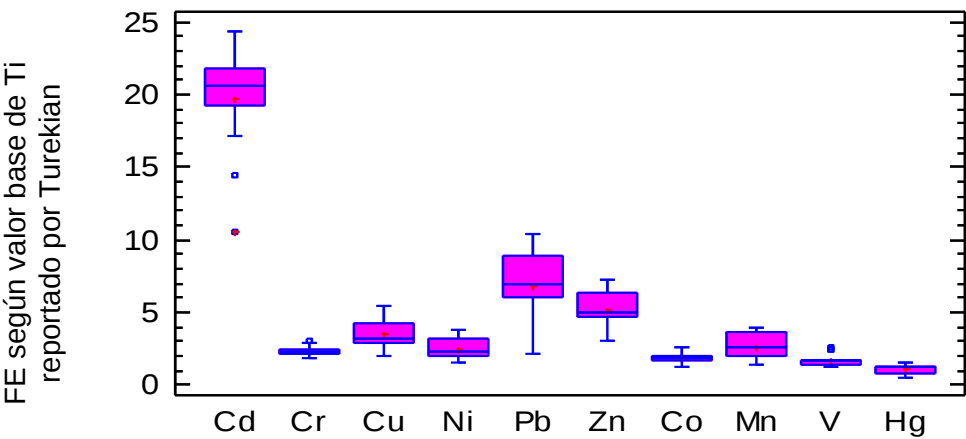


Diagrama de caja obtenidos para los FE según valor base reportado por Turekian[51], normalizado con Ti

Apéndice 5: Valores del Factor de Enriquecimiento (FE) e I_{geo} obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según valores base reportados Turekian[51]

Tabla N°2: Valores de I_{geo} obtenidos en los sedimentos del Lago de Valencia según los valores base reportados por Turekian[51]

Muestreo	Estación	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Fe	Mn	V	Hg
6	1	0,71	-0,28	0,07	-0,18	0,34	0,19	-0,36	-0,44	-0,29	-0,26	-0,70
6	2	0,86	-0,11	-0,07	-0,21	-0,03	0,10	-0,26	-0,30	-0,24	-0,15	-0,51
6	3	0,79	-0,22	-0,11	-0,25	0,25	0,10	-0,36	-0,36	-0,15	-0,45	-0,47
6	4	0,60	-0,26	-0,22	-0,17	0,17	-0,03	-0,41	-0,46	-0,14	-0,59	-0,56
6	5	0,79	-0,20	0,08	-0,17	0,25	0,29	-0,31	-0,38	-0,20	-0,30	-0,42
8	1	0,66	-0,31	0,01	-0,22	0,32	0,15	-0,37	-0,45	-0,31	-0,30	-0,70
8	2	0,65	-0,08	-0,07	-0,20	-0,04	0,11	-0,27	-0,23	-0,21	-0,14	-0,74
8	3	0,72	-0,24	-0,14	-0,29	0,24	0,08	-0,38	-0,37	-0,15	-0,46	-0,49
8	4	0,58	-0,24	-0,21	-0,15	0,14	-0,02	-0,35	-0,44	-0,13	-0,62	-0,55
8	5	0,77	-0,17	0,12	-0,19	0,47	0,28	-0,28	-0,36	-0,20	-0,30	-0,42
10	1	0,71	-0,25	0,08	-0,19	0,32	0,17	-0,22	-0,41	-0,07	-0,25	-0,70
10	2	0,77	-0,09	-0,06	-0,20	-0,03	0,11	-0,23	-0,24	-0,19	-0,15	-0,61
10	3	0,72	-0,23	-0,10	-0,28	0,24	0,08	-0,31	-0,37	-0,11	-0,45	-0,45
10	4	0,60	-0,23	-0,17	-0,13	0,15	0,02	-0,28	-0,43	-0,12	-0,58	-0,56

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Muestreo	Estacion	Prof	Temp	Oxigeno
Muestreo		-0,1330 (14) 0,6317	-0,0414 (14) 0,8814 -0,0955 (14) 0,7307	0,5195 (14) 0,0611 0,3226 (14) 0,2448 -0,6913 (14) 0,0127	-0,1451 (14) 0,6009 0,3960 (14) 0,1534 -0,5398 (14) 0,0516 0,6380 (14) 0,0214
Estacion	-0,1330 (14) 0,6317				
Prof	-0,0414 (14) 0,8814 0,5195 (14) 0,0611 -0,1451 (14) 0,6009 0,4023 (14) 0,1470 -0,0724 (14) 0,7941 0,6183 (14) 0,0258 0,0297 (14) 0,9148 -0,4174 (14) 0,1323 0,4589 (14) 0,0980 0,6460 (14) 0,0199 0,7066 (14) 0,0108 0,3331 (14) 0,2297 -0,0723 (14) 0,7943 -0,2656 (14) 0,3383 0,0770 (14) 0,7812 0,0116 (14) 0,9665 -0,1049 (14) 0,7051 -0,1541 (14) 0,5785 -0,1002 (14) 0,7180 0,4682 (14) 0,0914 0,1002 (14) 0,7180 0,5102 (14) 0,0659	-0,0955 (14) 0,7307 0,3226 (14) 0,2448 0,3960 (14) 0,1534 0,4050 (14) 0,1442 -0,1987 (14) 0,4738 -0,4989 (14) 0,0721 0,0297 (14) 0,9148 0,7535 (14) 0,0066 -0,5040 (14) 0,0692 0,1727 (14) 0,5336 -0,1637 (14) 0,5550 -0,1680 (14) 0,5447 0,2243 (14) 0,4188 -0,0157 (14) 0,9549 0,2559 (14) 0,3561 -0,2285 (14) 0,4100 0,3420 (14) 0,2176 -0,0449 (14) 0,8714 -0,2150 (14) 0,4381 -0,1926 (14) 0,4873 -0,0717 (14) 0,7961 0,3046 (14) 0,2720	-0,0414 (14) 0,8814 -0,0955 (14) 0,7307 -0,6913 (14) 0,0127 -0,5398 (14) 0,0516 0,0280 (14) 0,0302 0,5374 (14) 0,0527 0,0023 (14) 0,9935 0,1418 (14) 0,6093 0,5798 (14) 0,0366 -0,0871 (14) 0,7536 -0,1094 (14) 0,6933 -0,4259 (14) 0,1246 0,3527 (14) 0,2035 -0,4058 (14) 0,1434 -0,6526 (14) 0,0186 0,4660 (14) 0,0929 0,4800 (14) 0,0835 0,6749 (14) 0,0150 0,4638 (14) 0,0945 -0,1472 (14) 0,5957 -0,6935 (14) 0,0124 -0,1293 (14) 0,6410	0,5195 (14) 0,0611 0,3226 (14) 0,2448 -0,6913 (14) 0,0127 0,6380 (14) 0,0214 0,8773 (14) 0,0016 -0,6167 (14) 0,0262 -0,1900 (14) 0,4934 -0,1478 (14) 0,5940 -0,1430 (14) 0,6061 -0,3978 (14) 0,1515 0,5457 (14) 0,0491 0,3388 (14) 0,2218 0,2220 (14) 0,4235 -0,1716 (14) 0,5361 -0,1297 (14) 0,6401 0,4119 (14) 0,1375 -0,6132 (14) 0,0270 -0,1188 (14) 0,6684 -0,6960 (14) 0,0121 -0,6484 (14) 0,0194 0,1253 (14) 0,6515 0,3011 (14) 0,2776 0,5121 (14) 0,0648	-0,1451 (14) 0,6009 0,3960 (14) 0,1534 -0,5398 (14) 0,0516 0,6380 (14) 0,0214 0,6391 (14) 0,0212 -0,5310 (14) 0,0556 -0,5971 (14) 0,0313 -0,0247 (14) 0,9289 0,2320 (14) 0,4028 -0,8146 (14) 0,0033 0,2519 (14) 0,3637 -0,1503 (14) 0,5879 -0,1038 (14) 0,7083 -0,1724 (14) 0,5343 -0,2848 (14) 0,3045 -0,0111 (14) 0,9682 -0,9250 (14) 0,0009 0,0221 (14) 0,9365 -0,5310 (14) 0,0556 -0,8808 (14) 0,0015 -0,4658 (14) 0,0931 -0,0861 (14) 0,7562 0,4481 (14) 0,1061

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Muestreo	Estacion	Prof	Temp	Oxigeno
Ti	-0,0559 (14)	-0,0538 (14)	-0,5173 (14)	0,0769 (14)	-0,2671 (14)
V	0,8402 0,0409 (14)	0,8463 -0,6207 (14)	0,0621 -0,0548 (14)	0,7815 -0,2930 (14)	0,3355 -0,6482 (14)
Hg	0,8829 -0,2249 (14)	0,0252 0,7433 (14)	0,8435 -0,2422 (14)	0,2909 0,1503 (14)	0,0194 0,2175 (14)
Corg	0,4175 0,0093 (14)	0,0074 -0,1210 (14)	0,3826 0,9254 (14)	0,5879 -0,6615 (14)	0,4328 -0,6159 (14)
Cinorg	0,9732 0,2253 (14)	0,6627 0,4569 (14)	0,0008 0,1196 (14)	0,0171 0,3304 (14)	0,0264 0,5929 (14)
	0,4166	0,0995	0,6664	0,2335	0,0325
	pH	Conduct	Alcalin	Dureza	Fosfatos
Muestreo	0,4023 (14)	-0,0724 (14)	0,6183 (14)	0,0297 (14)	-0,4174 (14)
Estacion	0,1470 0,4050 (14)	0,7941 -0,1987 (14)	0,0258 -0,4989 (14)	0,9148 0,0297 (14)	0,1323 0,7535 (14)
Prof	0,1442 -0,6093 (14)	0,4738 0,6012 (14)	0,0721 0,5374 (14)	0,9148 0,0023 (14)	0,0066 0,1418 (14)
Temp	0,0280 0,8773 (14)	0,0302 -0,6167 (14)	0,0527 -0,1900 (14)	0,9935 -0,1478 (14)	0,6093 -0,1430 (14)
Oxigeno	0,0016 0,6391 (14)	0,0262 -0,5310 (14)	0,4934 -0,5971 (14)	0,5940 -0,0247 (14)	0,6061 0,2320 (14)
pH	0,0212	0,0556 -0,6365 (14)	0,0313 -0,2474 (14)	0,9289 0,0796 (14)	0,4028 0,0548 (14)
Conduct	-0,6365 (14)	0,0217	0,3723 0,4592 (14)	0,7740 -0,1863 (14)	0,8435 -0,0132 (14)
Alcalin	0,0217 -0,2474 (14)	0,4592 0,0978 (14)	0,0978	0,5017 -0,1754 (14)	0,9619 -0,5392 (14)
Dureza	0,3723 0,0796 (14)	0,0978 -0,1863 (14)	-0,1754 (14)	0,5271	0,0519 0,3700 (14)
Fosfatos	0,7740 0,0548 (14)	0,5017 -0,0132 (14)	0,5271 -0,5392 (14)	0,3700 (14)	0,1822
Amonio	0,8435 -0,4264 (14)	0,9619 0,3150 (14)	0,0519 0,8359 (14)	0,1822 -0,0246 (14)	-0,3740 (14)
Mg	0,1242 0,6146 (14)	0,2561 -0,3870 (14)	0,0026 0,1656 (14)	0,9292 0,4283 (14)	0,1775 0,0617 (14)
Ca	0,0267 0,3129 (14)	0,1629 -0,2249 (14)	0,5505 0,4117 (14)	0,1225 0,3319 (14)	0,8240 -0,3007 (14)
Si	0,2593 0,0647 (14)	0,4174 0,0044 (14)	0,1377 0,1564 (14)	0,2314 -0,0045 (14)	0,2783 -0,3872 (14)
Al	0,8154 -0,2123 (14)	0,9873 0,4157 (14)	0,5727 0,1812 (14)	0,9871 -0,6391 (14)	0,1627 -0,0396 (14)
Cd	0,4440 -0,1518 (14)	0,1340 -0,1278 (14)	0,5135 -0,2034 (14)	0,0212 -0,1411 (14)	0,8863 -0,1144 (14)
	0,5841	0,6451	0,4634	0,6109	0,6800

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	pH	Conduct	Alcalin	Dureza	Fosfatos
Cr	0,3781 (14)	-0,4713 (14)	-0,4054 (14)	0,1684 (14)	-0,0121 (14)
Cu	0,1728 -0,6072 (14)	0,0893 0,2952 (14)	0,1438 0,4135 (14)	0,5438 0,0650 (14)	0,9651 -0,0902 (14)
Ni	0,0286 -0,1542 (14)	0,2872 0,3660 (14)	0,1360 0,0213 (14)	0,8148 -0,0123 (14)	0,7450 0,1960 (14)
Pb	0,5782 -0,5839 (14)	0,1869 0,5817 (14)	0,9389 0,4401 (14)	0,9645 -0,1134 (14)	0,4797 0,1996 (14)
Zn	0,0353 -0,6407 (14)	0,0360 0,3326 (14)	0,1125 0,3777 (14)	0,6827 0,0000 (14)	0,4718 -0,0594 (14)
Co	0,0209 -0,0134 (14)	0,2304 -0,0198 (14)	0,1732 0,2570 (14)	1,0000 0,2218 (14)	0,8304 -0,4664 (14)
Fe	0,9615 0,2947 (14)	0,9430 -0,4736 (14)	0,3541 -0,2794 (14)	0,4239 0,1926 (14)	0,0926 -0,2134 (14)
Mn	0,2880 0,3550 (14)	0,0877 -0,1432 (14)	0,3138 0,1028 (14)	0,4873 0,0672 (14)	0,4416 -0,0396 (14)
Ti	0,2006 0,0737 (14)	0,6057 -0,3811 (14)	0,7109 -0,3218 (14)	0,8085 0,1658 (14)	0,8864 -0,1276 (14)
V	0,7905 -0,3938 (14)	0,1695 -0,0243 (14)	0,2459 0,1826 (14)	0,5501 0,0775 (14)	0,6454 -0,5314 (14)
Hg	0,1557 0,2649 (14)	0,9302 -0,2868 (14)	0,5104 -0,4247 (14)	0,7800 -0,0090 (14)	0,0554 0,5465 (14)
Corg	0,3395 -0,6228 (14)	0,3011 0,6564 (14)	0,1257 0,5699 (14)	0,9741 -0,1590 (14)	0,0488 0,0308 (14)
Cinorg	0,0247 0,3770 (14)	0,0180 -0,1236 (14)	0,0399 -0,0056 (14)	0,5663 0,1010 (14)	0,9116 0,3671 (14)
	0,1741	0,6558	0,9839	0,7157	0,1856
	Amonio	Mg	Ca	Si	Al
Muestreo	0,4589 (14)	0,6460 (14)	0,7066 (14)	0,3331 (14)	-0,0723 (14)
Estacion	0,0980 -0,5040 (14)	0,0199 0,1727 (14)	0,0108 -0,1637 (14)	0,2297 -0,1680 (14)	0,7943 0,2243 (14)
Prof	0,0692 0,5798 (14)	0,5336 -0,0871 (14)	0,5550 -0,1094 (14)	0,5447 -0,4259 (14)	0,4188 0,3527 (14)
Temp	0,0366 -0,3978 (14)	0,7536 0,5457 (14)	0,6933 0,3388 (14)	0,1246 0,2220 (14)	0,2035 -0,1716 (14)
Oxigeno	0,1515 -0,8146 (14)	0,0491 0,2519 (14)	0,2218 -0,1503 (14)	0,4235 -0,1038 (14)	0,5361 -0,1724 (14)
pH	0,0033 -0,4264 (14)	0,3637 0,6146 (14)	0,5879 0,3129 (14)	0,7083 0,0647 (14)	0,5343 -0,2123 (14)
Conduct	0,1242 0,3150 (14)	0,0267 -0,3870 (14)	0,2593 -0,2249 (14)	0,8154 0,0044 (14)	0,4440 0,4157 (14)
Alcalin	0,2561 0,8359 (14)	0,1629 0,1656 (14)	0,4174 0,4117 (14)	0,9873 0,1564 (14)	0,1340 0,1812 (14)
	0,0026	0,5505	0,1377	0,5727	0,5135

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Amonio	Mg	Ca	Si	Al
Dureza	-0,0246 (14) 0,9292	0,4283 (14) 0,1225	0,3319 (14) 0,2314	-0,0045 (14) 0,9871	-0,6391 (14) 0,0212
Fosfatos	-0,3740 (14) 0,1775	0,0617 (14) 0,8240	-0,3007 (14) 0,2783	-0,3872 (14) 0,1627	-0,0396 (14) 0,8863
Amonio		0,0946 (14) 0,7330	0,4290 (14) 0,1219	0,0505 (14) 0,8554	0,0550 (14) 0,8428
Mg	0,0946 (14) 0,7330		0,6652 (14) 0,0165	-0,0396 (14) 0,8864	-0,4581 (14) 0,0986
Ca	0,4290 (14) 0,1219	0,6652 (14) 0,0165		0,5545 (14) 0,0456	-0,5683 (14) 0,0405
Si	0,0505 (14) 0,8554	-0,0396 (14) 0,8864	0,5545 (14) 0,0456		-0,2816 (14) 0,3099
Al	0,0550 (14) 0,8428	-0,4581 (14) 0,0986	-0,5683 (14) 0,0405	-0,2816 (14) 0,3099	
Cd	-0,0066 (14) 0,9810	-0,4356 (14) 0,1162	-0,0638 (14) 0,8180	0,4945 (14) 0,0746	0,0528 (14) 0,8490
Cr	-0,2093 (14) 0,4506	0,1345 (14) 0,6277	0,2161 (14) 0,4359	0,2357 (14) 0,3955	-0,2227 (14) 0,4220
Cu	0,7582 (14) 0,0063	-0,2266 (14) 0,4139	0,1540 (14) 0,5787	0,0593 (14) 0,8306	0,1210 (14) 0,6626
Ni	-0,1628 (14) 0,5572	0,0308 (14) 0,9115	-0,1608 (14) 0,5621	-0,3256 (14) 0,2404	0,2643 (14) 0,3406
Pb	0,5419 (14) 0,0507	-0,3495 (14) 0,2076	-0,0717 (14) 0,7961	0,0044 (14) 0,9873	0,3583 (14) 0,1964
Zn	0,7099 (14) 0,0105	-0,2618 (14) 0,3452	0,0726 (14) 0,7935	-0,0022 (14) 0,9937	0,1430 (14) 0,6061
Co	0,2923 (14) 0,2919	0,1826 (14) 0,5103	0,4884 (14) 0,0782	0,4374 (14) 0,1148	-0,1298 (14) 0,6397
Fe	-0,0330 (14) 0,9054	0,1078 (14) 0,6975	0,3740 (14) 0,1775	0,4110 (14) 0,1384	-0,3806 (14) 0,1699
Mn	-0,1912 (14) 0,4906	0,4664 (14) 0,0926	0,3432 (14) 0,2159	0,3187 (14) 0,2505	0,0528 (14) 0,8490
Ti	0,0374 (14) 0,8928	-0,0616 (14) 0,8242	0,2024 (14) 0,4655	0,2703 (14) 0,3297	-0,2464 (14) 0,3743
V	0,4824 (14) 0,0820	-0,2029 (14) 0,4645	0,1632 (14) 0,5563	0,1366 (14) 0,6224	-0,1698 (14) 0,5404
Hg	-0,3602 (14) 0,1940	-0,1106 (14) 0,6900	-0,1593 (14) 0,5657	0,1834 (14) 0,5084	0,2146 (14) 0,4391
Corg	0,5648 (14) 0,0417	-0,2662 (14) 0,3371	-0,2178 (14) 0,4322	-0,2835 (14) 0,3067	0,5303 (14) 0,0559
Cinorg	-0,2621 (14) 0,3446	0,3991 (14) 0,1501	0,0761 (14) 0,7839	-0,0837 (14) 0,7628	0,0750 (14) 0,7869

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Muestreo	-0,2656 (14)	0,0770 (14)	0,0116 (14)	-0,1049 (14)	-0,1541 (14)
Estacion	0,3383 -0,0157 (14)	0,7812 0,2559 (14)	0,9665 -0,2285 (14)	0,7051 0,3420 (14)	0,5785 -0,0449 (14)
Prof	0,9549 -0,4058 (14)	0,3561 -0,6526 (14)	0,4100 0,4660 (14)	0,2176 0,4800 (14)	0,8714 0,6749 (14)
Temp	0,1434 -0,1297 (14)	0,0186 0,4119 (14)	0,0929 -0,6132 (14)	0,0835 -0,1188 (14)	0,0150 -0,6960 (14)
Oxigeno	0,6401 -0,2848 (14)	0,1375 -0,0111 (14)	0,0270 -0,9250 (14)	0,6684 0,0221 (14)	0,0121 -0,5310 (14)
pH	0,3045 -0,1518 (14)	0,9682 0,3781 (14)	0,0009 -0,6072 (14)	0,9365 -0,1542 (14)	0,0556 -0,5839 (14)
Conduct	0,5841 -0,1278 (14)	0,1728 -0,4713 (14)	0,0286 0,2952 (14)	0,5782 0,3660 (14)	0,0353 0,5817 (14)
Alcalin	0,6451 -0,2034 (14)	0,0893 -0,4054 (14)	0,2872 0,4135 (14)	0,1869 0,0213 (14)	0,0360 0,4401 (14)
Dureza	0,4634 -0,1411 (14)	0,1438 0,1684 (14)	0,1360 0,0650 (14)	0,9389 -0,0123 (14)	0,1125 -0,1134 (14)
Fosfatos	0,6109 -0,1144 (14)	0,5438 -0,0121 (14)	0,8148 -0,0902 (14)	0,9645 0,1960 (14)	0,6827 0,1996 (14)
Amonio	0,6800 -0,0066 (14)	0,9651 -0,2093 (14)	0,7450 0,7582 (14)	0,4797 -0,1628 (14)	0,4718 0,5419 (14)
Mg	0,9810 -0,4356 (14)	0,4506 0,1345 (14)	0,0063 -0,2266 (14)	0,5572 0,0308 (14)	0,0507 -0,3495 (14)
Ca	0,1162 -0,0638 (14)	0,6277 0,2161 (14)	0,4139 0,1540 (14)	0,9115 -0,1608 (14)	0,2076 -0,0717 (14)
Si	0,8180 0,4945 (14)	0,4359 0,2357 (14)	0,5787 0,0593 (14)	0,5621 -0,3256 (14)	0,7961 0,0044 (14)
Al	0,0746 0,0528 (14)	0,3955 -0,2227 (14)	0,8306 0,1210 (14)	0,2404 0,2643 (14)	0,9873 0,3583 (14)
Cd	0,8490	0,4220 0,5066 (14)	0,6626 0,4418 (14)	0,3406 -0,5413 (14)	0,1964 0,1432 (14)
Cr	0,5066 (14)	0,0678	0,1112 0,1674 (14)	0,0510 -0,1698 (14)	0,6057 -0,5298 (14)
Cu	0,0678 0,4418 (14)	0,1674 (14)	0,5461	0,5404 -0,0946 (14)	0,0561 0,5396 (14)
Ni	0,1112 -0,5413 (14)	0,5461 -0,1698 (14)	-0,0946 (14)	0,7330	0,0517 -0,0728 (14)
Pb	0,0510 0,1432 (14)	0,5404 -0,5298 (14)	0,7330 0,5396 (14)	-0,0728 (14)	0,7930
Zn	0,6057 0,4681 (14)	0,0561 0,1476 (14)	0,0517 0,9780 (14)	0,7930 -0,0858 (14)	0,5705 (14)
Co	0,0914 0,2484 (14)	0,5947 0,6079 (14)	0,0004 0,4286 (14)	0,7570 0,1364 (14)	0,0397 -0,3238 (14)
	0,3705	0,0284	0,1223	0,6228	0,2430

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Fe	0,6352 (14)	0,8855 (14)	0,2352 (14)	-0,5105 (14)	-0,3767 (14)
Mn	0,0220 -0,2747 (14)	0,0014 -0,1123 (14)	0,3965 -0,4418 (14)	0,0657 0,1738 (14)	0,1745 -0,1366 (14)
Ti	0,3219 0,7011 (14)	0,6855 0,8700 (14)	0,1112 0,4374 (14)	0,5308 -0,4312 (14)	0,6224 -0,2709 (14)
V	0,0115 0,4251 (14)	0,0017 0,4481 (14)	0,1148 0,6608 (14)	0,1200 -0,2591 (14)	0,3286 -0,1214 (14)
Hg	0,1253 0,5282 (14)	0,1062 0,2569 (14)	0,0172 0,0000 (14)	0,3502 -0,1869 (14)	0,6616 0,2038 (14)
Corg	0,0569 -0,2396 (14)	0,3543 -0,6366 (14)	1,0000 0,4857 (14)	0,5003 0,3894 (14)	0,4625 0,6696 (14)
Cinorg	0,3877 -0,5308 (14)	0,0217 -0,4868 (14)	0,0799 -0,5837 (14)	0,1603 0,1775 (14)	0,0158 0,1093 (14)
	0,0556	0,0793	0,0353	0,5222	0,6936
	Zn	Co	Fe	Mn	Ti
Muestreo	-0,1002 (14)	0,4682 (14)	0,1002 (14)	0,5102 (14)	-0,0559 (14)
Estacion	0,7180 -0,2150 (14)	0,0914 -0,1926 (14)	0,7180 -0,0717 (14)	0,0659 0,3046 (14)	0,8402 -0,0538 (14)
Prof	0,4381 0,4638 (14)	0,4873 -0,1472 (14)	0,7961 -0,6935 (14)	0,2720 -0,1293 (14)	0,8463 -0,5173 (14)
Temp	0,0945 -0,6484 (14)	0,5957 0,1253 (14)	0,0124 0,3011 (14)	0,6410 0,5121 (14)	0,0621 0,0769 (14)
Oxigeno	0,0194 -0,8808 (14)	0,6515 -0,4658 (14)	0,2776 -0,0861 (14)	0,0648 0,4481 (14)	0,7815 -0,2671 (14)
pH	0,0015 -0,6407 (14)	0,0931 -0,0134 (14)	0,7562 0,2947 (14)	0,1061 0,3550 (14)	0,3355 0,0737 (14)
Conduct	0,0209 0,3326 (14)	0,9615 -0,0198 (14)	0,2880 -0,4736 (14)	0,2006 -0,1432 (14)	0,7905 -0,3811 (14)
Alcalin	0,2304 0,3777 (14)	0,9430 0,2570 (14)	0,0877 -0,2794 (14)	0,6057 0,1028 (14)	0,1695 -0,3218 (14)
Dureza	0,1732 0,0000 (14)	0,3541 0,2218 (14)	0,3138 0,1926 (14)	0,7109 0,0672 (14)	0,2459 0,1658 (14)
Fosfatos	1,0000 -0,0594 (14)	0,4239 -0,4664 (14)	0,4873 -0,2134 (14)	0,8085 -0,0396 (14)	0,5501 -0,1276 (14)
Amonio	0,8304 0,7099 (14)	0,0926 0,2923 (14)	0,4416 -0,0330 (14)	0,8864 -0,1912 (14)	0,6454 0,0374 (14)
Mg	0,0105 -0,2618 (14)	0,2919 0,1826 (14)	0,9054 0,1078 (14)	0,4906 0,4664 (14)	0,8928 -0,0616 (14)
Ca	0,3452 0,0726 (14)	0,5103 0,4884 (14)	0,6975 0,3740 (14)	0,0926 0,3432 (14)	0,8242 0,2024 (14)
Si	0,7935 -0,0022 (14)	0,0782 0,4374 (14)	0,1775 0,4110 (14)	0,2159 0,3187 (14)	0,4655 0,2703 (14)
Al	0,9937 0,1430 (14)	0,1148 -0,1298 (14)	0,1384 -0,3806 (14)	0,2505 0,0528 (14)	0,3297 -0,2464 (14)
	0,6061	0,6397	0,1699	0,8490	0,3743

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Zn	Co	Fe	Mn	Ti
Cd	0,4681 (14)	0,2484 (14)	0,6352 (14)	-0,2747 (14)	0,7011 (14)
Cr	0,0914 0,1476 (14)	0,3705 0,6079 (14)	0,0220 0,8855 (14)	0,3219 -0,1123 (14)	0,0115 0,8700 (14)
Cu	0,5947 0,9780 (14)	0,0284 0,4286 (14)	0,0014 0,2352 (14)	0,6855 -0,4418 (14)	0,0017 0,4374 (14)
Ni	0,0004 -0,0858 (14)	0,1223 0,1364 (14)	0,3965 -0,5105 (14)	0,1112 0,1738 (14)	0,1148 -0,4312 (14)
Pb	0,7570 0,5705 (14)	0,6228 -0,3238 (14)	0,0657 -0,3767 (14)	0,5308 -0,1366 (14)	0,1200 -0,2709 (14)
Zn	0,0397	0,2430 0,3363 (14)	0,1745 0,2220 (14)	0,6224 -0,4813 (14)	0,3286 0,4198 (14)
Co	0,3363 (14)	0,2254	0,4235 0,5385 (14)	0,0827 0,1077 (14)	0,1301 0,5473 (14)
Fe	0,2254 0,2220 (14)	0,5385 (14)	0,0522	0,6978 -0,1780 (14)	0,0485 0,9429 (14)
Mn	0,4235 -0,4813 (14)	0,0522 0,1077 (14)	-0,1780 (14)	0,5210	0,0007 -0,3582 (14)
Ti	0,0827 0,4198 (14)	0,6978 0,5473 (14)	0,5210 0,9429 (14)	-0,3582 (14)	0,1965
V	0,1301 0,6256 (14)	0,0485 0,6498 (14)	0,0007 0,5837 (14)	0,1965 -0,5110 (14)	0,7071 (14)
Hg	0,0241 0,0044 (14)	0,0191 -0,1989 (14)	0,0353 0,1459 (14)	0,0654 0,1901 (14)	0,0108 0,1680 (14)
Corg	0,9873 0,4505 (14)	0,4733 -0,0813 (14)	0,5990 -0,6923 (14)	0,4932 -0,1473 (14)	0,5448 -0,4901 (14)
Cinorg	0,1043 -0,6013 (14)	0,7694 -0,4802 (14)	0,0126 -0,5573 (14)	0,5955 0,7511 (14)	0,0772 -0,7026 (14)
	0,0302	0,0834	0,0445	0,0068	0,0113
	V	Hg	Corg	Cinorg	
Muestreo	0,0409 (14)	-0,2249 (14)	0,0093 (14)	0,2253 (14)	
Estacion	0,8829 -0,6207 (14)	0,4175 0,7433 (14)	0,9732 -0,1210 (14)	0,4166 0,4569 (14)	
Prof	0,0252 -0,0548 (14)	0,0074 -0,2422 (14)	0,6627 0,9254 (14)	0,0995 0,1196 (14)	
Temp	0,8435 -0,2930 (14)	0,3826 0,1503 (14)	0,0008 -0,6615 (14)	0,6664 0,3304 (14)	
Oxigeno	0,2909 -0,6482 (14)	0,5879 0,2175 (14)	0,0171 -0,6159 (14)	0,2335 0,5929 (14)	
pH	0,0194 -0,3938 (14)	0,4328 0,2649 (14)	0,0264 -0,6228 (14)	0,0325 0,3770 (14)	
Conduct	0,1557 -0,0243 (14)	0,3395 -0,2868 (14)	0,0247 0,6564 (14)	0,1741 -0,1236 (14)	
	0,9302	0,3011	0,0180	0,6558	

Apéndice 6. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	V	Hg	Corg	Cinorg
Alcalin	0,1826 (14)	-0,4247 (14)	0,5699 (14)	-0,0056 (14)
Dureza	0,5104 0,0775 (14)	0,1257 -0,0090 (14)	0,0399 -0,1590 (14)	0,9839 0,1010 (14)
Fosfatos	0,7800 -0,5314 (14)	0,9741 0,5465 (14)	0,5663 0,0308 (14)	0,7157 0,3671 (14)
Amonio	0,0554 0,4824 (14)	0,0488 -0,3602 (14)	0,9116 0,5648 (14)	0,1856 -0,2621 (14)
Mg	0,0820 -0,2029 (14)	0,1940 -0,1106 (14)	0,0417 -0,2662 (14)	0,3446 0,3991 (14)
Ca	0,4645 0,1632 (14)	0,6900 -0,1593 (14)	0,3371 -0,2178 (14)	0,1501 0,0761 (14)
Si	0,5563 0,1366 (14)	0,5657 0,1834 (14)	0,4322 -0,2835 (14)	0,7839 -0,0837 (14)
Al	0,6224 -0,1698 (14)	0,5084 0,2146 (14)	0,3067 0,5303 (14)	0,7628 0,0750 (14)
	0,5404	0,4391	0,0559	0,7869

Apéndice 7: Análisis de Componentes Principales

Principal Components Analysis

Component	Percent of		Cumulative
Number	Eigenvalue	Variance	Percentage
1	8,58149	29,591	29,591
2	6,50608	22,435	52,026
3	4,42787	15,269	67,295
4	2,76259	9,526	76,821
5	2,04984	7,068	83,889
6	1,71189	5,903	89,792
7	1,1169	3,851	93,644
8	0,594697	2,051	95,694
9	0,488625	1,685	97,379
10	0,292468	1,009	98,388
11	0,252823	0,872	99,260
12	0,168918	0,582	99,842
13	0,0458174	0,158	100,000

Table of Component Weights

Componente	1	2	3	4	5	6	7
Muestreo	-0,0198061	-0,0767189	0,38385	0,0726029	0,176607	0,166146	0,336136
Estacion	-0,152496	0,158321	-0,144084	0,338503	0,0846169	0,34015	-0,0783631
Prof	0,33012	0,0617355	0,0457992	-0,0266827	-0,0761374	-0,00799175	0,0709757
Temp	-0,300624	-0,0449636	0,151785	0,0190348	0,161225	0,111557	0,147822
Oxigeno	-0,29579	0,137914	0,041158	-0,136085	0,0197033	-0,121668	-0,139433
pH	-0,306115	-0,00640888	-0,025334	-0,0302635	0,00167773	0,149941	0,303429
Conduct	0,226709	0,109437	0,105087	-0,0905918	0,0981138	0,185943	-0,202629
Alcalin	0,259012	-0,0220986	0,279586	0,0181612	-0,0222313	-0,140519	-0,120659
Dureza	-0,0311776	-0,00346358	0,10373	0,286051	-0,457989	-0,0541861	-0,350402
Fosfatos	-0,0732078	0,198165	-0,182245	0,305612	-0,292352	0,0345563	-0,0937855
Amonio	0,275199	-0,0544448	0,24455	0,0922453	-0,0222449	-0,101662	-0,0148214
Mg	-0,112786	-0,0344268	0,328588	0,190428	-0,180681	0,225027	0,253828
Ca	-0,019764	-0,193522	0,328121	0,189855	-0,0128648	-0,121892	0,0285544
Si	-0,0349927	-0,220711	0,155023	0,088683	0,351878	-0,221573	-0,253319
Al	0,140199	0,0902515	-0,129226	-0,0851641	0,515263	0,178053	-0,0235912
Cd	0,0247806	-0,239026	-0,237353	0,183442	0,226546	-0,249386	-0,154954
Cr	-0,144185	-0,329373	-0,0745145	0,026629	-0,0583252	0,190611	-0,066245
Cu	0,274064	-0,120011	-0,101509	0,24936	-0,00548571	0,0840502	0,11411
Ni	0,0673964	0,06749	0,0422843	-0,115772	-0,0195615	0,590061	-0,407874
Pb	0,21105	0,146284	-0,0512484	0,319652	0,0742772	-0,0875441	0,219992
Zn	0,205759	-0,112674	-0,193981	0,338555	0,00465834	0,119813	0,147019
Co	0,0284979	-0,310495	0,172827	0,108909	0,130797	0,246037	-0,196927
Fe	-0,126145	-0,348599	-0,0369996	-0,000661551	-0,0898905	0,0299119	0,0967778
Mn	-0,116074	0,0950948	0,315714	0,227477	0,168446	-0,0408248	-0,259167
Ti	-0,0848788	-0,358537	-0,11835	0,00966952	-0,0745056	0,0688214	-0,0322503
V	0,105107	-0,357115	-0,0747479	-0,0757752	-0,108357	0,0194873	0,012518
Hg	-0,130099	0,0719385	-0,214517	0,397745	0,25932	-0,0302203	-0,0150696
Corg	0,296553	0,0730395	0,0374001	-0,0430226	-0,0293226	0,198273	0,174391
Cinorg	-0,141432	0,285861	0,207154	0,153962	0,0432029	-0,0871911	0,0119992

Apéndice 8: Intervalos de concentración* obtenidos en la extracción secuencial de los sedimentos en cada una de las estaciones del Lago de Valencia

Elemento	Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	%R.
Mg	1	0,55-0,67	0,08-0,1	0,04-0,05	0,41-0,48	0,74-0,90	99
	2	0,51-0,53	0,12-0,15	0,09-0,10	0,31-0,63	0,76-0,86	94
	3	0,63-0,67	0,14-0,17	0,19-0,26	0,36-0,50	1,00-1,16	91
	4	0,49-0,60	0,14-0,21	0,18-0,19	0,52-0,78	0,99-1,23	105
	5	0,58-0,61	0,12-0,14	0,07-0,13	0,68-0,69	0,86-0,98	102
Ca	1	7,4-7,9	0,9-1,1	0,04-0,05	0,02-0,03	8,39-9,08	103
	2	5,3-5,3	0,6-0,7	0,02-0,03	0,08-0,08	6,00-6,06	114
	3	8,3-9,2	2,9-3,5	0,15-0,29	0,03-0,04	11,33-13,03	108
	4	8,2-8,8	3,7-3,7	0,03-0,04	0,03-0,03	12,19-12,60	94
	5	6,3-6,4	3,6-3,6	0,04-0,04	0,03-0,03	9,98-10,11	115
Si	1	0,0-0,5	0,05-0,07	0,10-0,18	8,0-9,3	8,2-10,0	101
	2	0,6-0,8	0,07-0,07	0,09-0,11	6,2-7,3	6,9-8,3	82
	3	0,7-0,9	0,04-0,06	0,12-0,15	7,3-7,5	12,2-12,7	104
	4	0,0-1,1	0-0,01	0,20-0,28	9,0-9,4	9,2-10,8	95
	5		0,01-0,01	0,38-0,45	8,0-8,0	8,4-8,5	102
Al	1		0,01-0,01	0,14-0,40	3,59-4,32	3,74-4,73	105
	2		0,07-0,10	0,11-0,12	3,95-4,64	4,12-4,86	103
	3			0,26-0,27	2,08-3,60	3,34-3,87	92
	4			0,08-0,09	4,12-4,29	4,20-4,38	111
	5		0,01-0,01	0,30-0,30	4,42-4,42	4,73-4,73	112
Cd	1	0-0,10	0,74-0,83	0,56-0,581	0,86-1,14	2,16-2,65	110
	2	0,09-0,09	0,57-0,62	0,60-0,70	0,63-1,06	1,89-2,47	85
	3	0-0,04	0,26-0,33	0,95-0,96	1,30-1,40	2,51-2,73	102
	4		0,18-0,18	0,71-0,76	0,95-1,24	1,84-2,18	114
	5	0,10-0,12	0,70-0,76	0,66-0,73	0,84-0,96	2,30-2,57	90
Cr	1	0,11-0,59	1,45-1,55	20,0-21,5	36-40	57,56-63,61	86
	2	0,21-0,39	2,83-3,27	19,7-28,0	70-72	92,74-103,66	91
	3	0,10-0,35	0,16-0,16	23,5-31,5	44-47	67,76-79,01	92
	4	0,17-0,38	0,15-0,16	27,5-31,0	39-44	66,82-75,54	92
	5	0,18-0,21	1,73-2,80	32,0-32,0	47-49	80,91-84,01	93
Cu	1	0,8-8,6	0,8-9,4	59,0-62,0	10-14	70,56-94,02	110
	2		2,0-3,8	33,4-49,8	12-12	47,40-65,60	97
	3			38,2-44,9	12-14	50,20-58,90	107
	4			30,0-39,5	7-11	37,00-50,00	100
	5		1,8-3,0	61,0-84,1	13-13	75,75-100,06	104
Ni	1	5,1-5,5	14,4-16,7	17-19	19-23	55,50-64,50	92
	2	5,7-6,4	7,7-12,0	11,2-17	26-28	50,60-63,40	89
	3	1,6-1,7	3,5-4,4	22-27	26-36	53,18-68,69	111
	4	2,1-2,5	1,2-4,6	28-37	25-42	56,28-86,50	98
	5	6,9-9,2	12,5-14,7	15-25	21-27	55,00-76,00	98

Apéndice 8: (Continuación) Intervalos de concentración* obtenidos en la extracción secuencial de los sedimentos en cada una de las estaciones del Lago de Valencia

Elemento	Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	%R.
Pb	1	0,99-1,54	32,3-36,5	19-25	5-7	57,39-70,04	99
	2	0,63-0,68	22,6-23,9	07-jul	2-3	39,83-46,58	122
	3	0,51-0,56	2,4-4,5	41-44	11-12	55,03-60,67	110
	4	0,33-0,60	1,2-3,3	34-37	8-10	43,52-50,90	111
	5	1,11-1,41	46,5-59,7	30-32	5-5	82,61-98,11	106
Zn	1	24,15-27,79	93-107	36-39	43-48	196,15-221,79	100
	2	21,87-25,01	49-51	31,5-35	61-68	163,57-178,91	94
	3	3,29-4,17	45-52	80-96	49-51	177,19-202,77	108
	4	3,69-7,16	22-24	66-68	30-42	121,89-141,56	94
	5	67,08-73,48	114-125	53-57	50-54	284,18-309,18	108
Co	1	1,03-3,70	1,74-3,81	5,0-6,5	4-5	11,77-19,01	105
	2	1,63-3,08	2,10-2,80	3,0-3,9	7-7	13,73-17,08	95
	3	1,08-1,12	1,56-2,02	5,0-5,0	6-7	13,64-15,14	112
	4	0,33-0,36	0,08-0,09	7,4-7,6	3-6	10,81-14,05	95
	5	1,25-1,90	1,78-2,14	4,6-4,6	6-7	13,63-15,64	102
Fe	1	0,8-1,1	4192-4484	5661-6010	11090-15180	20944-25675	88
	2	29-38	4056-4384	13139-17080	16600-20050	33824-41552	97
	3		1532-2305	9954-12257	14040-15520	25526-30082	107
	4		285-320	7378-8915	11250-14140	18913-23375	83
	5	7,6-13,1	4028-4096	6494-7210	17120-17780	27649-29099	94
Mn	1	190-593	132-138	213-375	67-77	602-1183	103
	2	175-206	90-93	423-430	81-100	769-829	103
	3	263-282	178-180	295-394	92-102	828-958	95
	4	202-208	173-197	295-345	79-100	749-850	85
	5	213-233	88-113	328-357	87-95	716-798	94
Ti	1	0-0,076	0-0,196	67,6-77	1149-1425	1217-1502	87
	2	0-0,064	0,16-0,42	38,5-73	2376-2607	2415-2681	87
	3	0-0,10	0-0,29	26,0-57,7	1526-1650	1552-1708	91
	4	0-0,20	0-0,33	47,7-62,1	1172-1388	1220-1451	95
	5	0,08-0,09	0,21-0,21	85,8-91,4	1931-1995	2017-2086	97
V	1	1,21-1,37	18,12-19,96	24,0-24,0	42-47	85,33-92,33	86
	2		10,93-13,54	11,7-14,0	84-90	106,63-117,54	80
	3	0,03-0,06	11,70-11,70	8,3-8,7	42-45	62,03-65,66	93
	4	0-0,12	1,17-1,68	7,1-7,8	36-36	44,39-45,60	91
	5		17,04-17,81	25,6-25,6	47-47	89,64-90,41	92

Apéndice 8: (Continuación) Intervalos de concentración* obtenidos en la extracción secuencial de los sedimentos en cada una de las estaciones del Lago de Valencia

Elemento	Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Sumatoria	%R.
Hg	1			23-24	103-120	130-143	112
	2			24-25	102-130	126-155	99
	3			45-45	143-178	188-223	102
	4			46-52	111-116	157-168	98
	5			28-28	174-174	202-202	89

*Concentraciones expresadas como: %p/p para los elementos Ca, Mg, Al y Si; µg/Kg para Hg; mg/Kg para el resto de los elementos

Apéndice 9: Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia expresado como porcentajes (%p/p)

Cadmio					Cromo				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	0,00	36,66	25,35	37,99	Jun-E1	0,54	2,50	32,64	64,32
Ago-E1	4,20	31,09	23,53	41,18	Ago-E1	0,19	2,62	36,51	60,68
Oct-E1	0,00	30,69	23,40	45,91	Oct-E1	0,98	2,40	33,23	63,38
Jun-E2	3,68	23,85	29,15	43,31	Jun-E2	0,42	3,04	21,22	75,31
Ago-E2	4,63	30,53	31,68	33,16	Ago-E2	0,20	2,96	26,22	70,62
Oct-E2	3,65	25,90	26,44	44,00	Oct-E2	0,26	3,20	27,38	69,16
Jun-E3	0,00	12,59	36,83	50,58	Jun-E3	0,50	0,23	33,25	66,02
Ago-E3	0,00	10,34	37,98	51,68	Ago-E3	0,13	0,22	37,27	62,37
Oct-E3	1,62	11,52	35,16	51,70	Oct-E3	0,25	0,21	41,40	58,14
Jun-E4	0,00	9,54	40,08	50,37	Jun-E4	0,56	0,23	40,95	58,27
Ago-E4	0,00	8,77	37,17	54,07	Ago-E4	0,24	0,19	41,85	57,72
Oct-E4	0,00	8,45	33,54	58,01	Oct-E4	0,26	0,22	40,56	58,96
Jun-E5	4,14	28,95	27,21	39,70	Jun-E5	0,25	2,09	38,67	58,99
Ago-E5	4,89	31,00	29,85	34,26	Ago-E5	0,22	3,43	38,62	57,73

Cobre					Níquel				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo	Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	1,11	1,25	81,61	16,03	Jun-E1	8,39	25,59	28,29	37,73
Ago-E1	10,96	0,99	75,01	13,05	Ago-E1	8,99	27,53	31,88	31,60
Oct-E1	0,91	10,96	72,23	15,90	Oct-E1	9,16	23,96	30,04	36,83
Jun-E2	0,00	5,62	68,82	25,56	Jun-E2	10,84	14,62	21,25	53,30
Ago-E2	0,00	5,78	75,95	18,27	Ago-E2	10,32	20,52	23,21	45,96
Oct-E2	0,01	3,47	75,41	21,11	Oct-E2	11,00	16,17	29,06	43,77
Jun-E3	0,00	0,00	75,54	24,46	Jun-E3	2,49	5,93	36,76	54,82
Ago-E3	0,00	0,00	75,44	24,56	Ago-E3	2,99	6,58	41,76	48,67
Oct-E3	0,00	0,00	75,62	24,38	Oct-E3	2,89	7,37	44,80	44,93
Jun-E4	0,00	0,00	81,81	18,19	Jun-E4	3,68	3,29	49,65	43,38
Ago-E4	0,00	0,00	77,72	22,28	Ago-E4	3,02	1,43	45,21	50,34
Oct-E4	0,00	0,00	80,30	19,70	Oct-E4	3,04	6,09	39,81	51,06
Jun-E5	0,00	1,76	84,77	13,46	Jun-E5	12,50	17,05	34,13	36,32
Ago-E5	0,00	3,87	79,78	16,35	Ago-E5	12,05	25,63	25,39	36,93

Apéndice 9: (Continuación) Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia expresado como porcentajes (%p/p)

Plomo

Muestreo /Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	2,23	56,53	33,36	7,88
Ago-E1	1,49	51,63	37,53	9,35
Oct-E1	2,56	53,84	31,67	11,93
Jun-E2	1,94	68,55	21,81	7,70
Ago-E2	1,92	69,24	22,71	6,13
Oct-E2	1,97	69,65	21,18	7,19
Jun-E3	0,96	6,23	73,87	18,94
Ago-E3	0,86	4,11	75,33	19,70
Oct-E3	0,95	7,73	71,92	19,40
Jun-E4	1,00	4,78	72,61	21,61
Ago-E4	0,73	2,65	77,57	19,05
Oct-E4	1,23	6,75	76,09	15,93
Jun-E5	1,66	54,61	37,57	6,16
Ago-E5	1,16	62,11	31,23	5,50

Zinc

Muestreo /Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	12,87	49,76	16,65	20,71
Ago-E1	12,91	45,77	17,75	23,57
Oct-E1	11,29	50,20	18,23	20,28
Jun-E2	14,85	29,31	18,71	37,13
Ago-E2	12,59	28,30	20,15	38,97
Oct-E2	14,78	30,16	18,95	36,11
Jun-E3	2,07	25,35	47,79	24,79
Ago-E3	1,86	25,32	45,10	27,72
Oct-E3	2,49	25,47	46,88	25,16
Jun-E4	2,93	19,33	54,19	23,56
Ago-E4	2,76	16,47	49,79	30,97
Oct-E4	5,22	16,99	47,94	29,85
Jun-E5	25,01	38,83	19,29	16,87
Ago-E5	22,41	41,79	17,74	18,05

Cobalto

Muestreo /Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	14,65	12,47	35,82	37,06
Ago-E1	7,38	14,67	46,93	31,01
Oct-E1	19,74	20,29	33,27	26,70
Jun-E2	12,29	14,79	23,27	49,64
Ago-E2	11,28	17,04	21,09	50,60
Oct-E2	17,84	16,24	22,45	43,47
Jun-E3	7,67	12,49	34,94	44,90
Ago-E3	7,65	13,79	34,13	44,44
Oct-E3	7,70	11,14	35,79	45,38
Jun-E4	3,27	0,68	66,33	29,72
Ago-E4	2,41	0,64	53,35	43,61
Oct-E4	2,48	0,59	54,17	42,76
Jun-E5	12,54	11,72	30,67	45,07
Ago-E5	9,21	15,71	34,19	40,89

Manganeso

Muestreo /Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	32,16	21,87	33,79	12,19
Ago-E1	28,34	19,73	41,43	10,50
Oct-E1	50,72	11,54	32,05	5,69
Jun-E2	22,20	11,46	54,20	12,15
Ago-E2	24,45	11,32	52,10	12,13
Oct-E2	25,65	11,62	52,68	10,04
Jun-E3	31,37	21,31	35,13	12,19
Ago-E3	29,06	19,35	41,46	10,13
Oct-E3	29,81	18,81	41,64	9,73
Jun-E4	26,47	22,55	38,03	12,94
Ago-E4	25,04	23,69	40,30	10,97
Oct-E4	25,33	21,68	43,11	9,88
Jun-E5	30,19	11,40	46,14	12,27
Ago-E5	28,75	15,23	44,30	11,72

Apéndice 9: (Continuación) Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia expresado como porcentajes (%p/p)

Titanio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residu o
Jun-E1	0,00	0,00	4,71	95,29
Ago-E1	0,01	0,02	6,25	93,73
Oct-E1	0,00	0,00	4,62	95,38
Jun-E2	0,00	0,01	1,72	98,26
Ago-E2	0,00	0,02	1,46	98,53
Oct-E2	0,00	0,01	2,76	97,23
Jun-E3	0,00	0,00	1,68	98,32
Ago-E3	0,00	0,02	2,64	97,34
Oct-E3	0,01	0,02	3,54	96,44
Jun-E4	0,00	0,00	3,32	96,68
Ago-E4	0,02	0,03	5,03	94,93
Oct-E4	0,01	0,02	3,68	96,29
Jun-E5	0,00	0,01	4,12	95,86
Ago-E5	0,00	0,01	4,52	95,47

Vanadio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residu o
Jun-E1	1,48	21,69	26,09	50,74
Ago-E1	1,47	20,66	27,43	50,44
Oct-E1	1,40	22,32	27,83	48,45
Jun-E2	0,00	10,17	11,96	77,86
Ago-E2	0,00	10,43	10,58	78,99
Oct-E2	0,00	11,54	11,96	76,51
Jun-E3	0,08	18,90	13,68	67,34
Ago-E3	0,05	17,81	13,23	68,90
Oct-E3	0,09	18,40	12,98	68,53
Jun-E4	0,27	3,68	16,34	79,70
Ago-E4	0,00	2,63	15,95	81,42
Oct-E4	0,00	3,47	17,22	79,30
Jun-E5	0,00	19,71	28,31	51,98
Ago-E5	0,00	19,03	28,56	52,41

Hierro				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	0,00	16,75	22,61	60,64
Ago-E1	0,01	20,77	27,84	51,38
Oct-E1	0,00	19,87	25,75	54,38
Jun-E2	0,11	12,31	36,91	50,67
Ago-E2	0,09	9,84	41,43	48,64
Oct-E2	0,08	11,41	44,52	43,98
Jun-E3	0,00	6,47	43,59	49,94
Ago-E3	0,00	8,44	36,44	55,13
Oct-E3	0,00	5,66	37,04	57,31
Jun-E4	0,00	1,69	38,94	59,37
Ago-E4	0,00	1,34	39,57	59,09
Oct-E4	0,00	1,30	38,17	60,54
Jun-E5	0,05	14,77	23,42	61,75
Ago-E5	0,03	13,88	24,84	61,26

Mercurio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	0,00	0,00	17,28	82,72
Ago-E1	0,00	0,00	18,59	81,41
Oct-E1	0,00	0,00	16,10	83,90
Jun-E2	0,00	0,00	15,62	84,38
Ago-E2	0,00	0,00	19,56	80,44
Oct-E2	0,00	0,00	17,87	82,13
Jun-E3	0,00	0,00	20,02	79,98
Ago-E3	0,00	0,00	23,75	76,25
Oct-E3	0,00	0,00	21,93	78,07
Jun-E4	0,00	0,00	29,20	70,80
Ago-E4	0,00	0,00	30,90	69,10
Oct-E4	0,00	0,00	29,62	70,38
Jun-E5	0,00	0,00	14,03	85,97
Ago-E5	0,00	0,00	13,65	86,35

Apéndice 9: (Continuación) Fraccionamiento químico de los elementos en los sedimentos del Lago de Valencia expresado como porcentajes (%p/p)

Magnesio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	50,21	7,68	4,80	37,30
Ago-E1	52,01	6,82	3,72	37,45
Oct-E1	51,69	7,97	3,31	37,04
Jun-E2	38,59	8,96	6,42	46,02
Ago-E2	40,63	12,37	8,48	38,52
Oct-E2	48,19	12,53	9,74	29,53
Jun-E3	46,92	11,91	15,42	25,75
Ago-E3	43,24	9,62	17,64	29,51
Oct-E3	44,03	10,85	12,46	32,67
Jun-E4	39,61	13,33	12,30	34,75
Ago-E4	34,04	14,89	12,72	38,35
Oct-E4	35,97	8,47	8,11	47,45
Jun-E5	41,46	7,88	4,82	45,84
Ago-E5	38,37	7,86	8,11	45,66

Calcio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	89,00	10,18	0,44	0,38
Ago-E1	88,37	10,83	0,56	0,23
Oct-E1	87,38	12,01	0,42	0,19
Jun-E2	87,59	10,76	0,39	1,26
Ago-E2	87,92	10,31	0,41	1,36
Oct-E2	87,54	10,79	0,42	1,25
Jun-E3	74,26	24,25	1,25	0,25
Ago-E3	72,36	24,77	2,56	0,32
Oct-E3	71,12	27,01	1,62	0,25
Jun-E4	66,63	30,33	2,79	0,25
Ago-E4	68,04	28,61	3,11	0,24
Oct-E4	68,75	29,03	1,99	0,23
Jun-E5	63,09	36,21	0,44	0,26
Ago-E5	63,32	35,97	0,37	0,34

Silicio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	0,00	0,74	1,14	98,12
Ago-E1	6,13	0,59	1,15	92,12
Oct-E1	0,00	0,69	1,10	98,21
Jun-E2	7,64	0,90	1,08	90,38
Ago-E2	9,93	0,93	1,39	87,75
Oct-E2	9,72	1,05	1,31	87,92
Jun-E3	8,62	0,49	1,48	89,41
Ago-E3	10,35	0,71	1,73	87,21
Oct-E3	9,30	0,60	1,63	88,47
Jun-E4	9,77	0,08	2,00	88,16
Ago-E4	0,00	0,00	2,91	97,09
Oct-E4	10,27	0,00	2,30	87,43
Jun-E5	0,00	0,10	4,52	95,38
Ago-E5	0,00	0,12	5,32	94,56

Aluminio				
Muestreo/ Estación	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Jun-E1	0,00	0,22	5,90	93,88
Ago-E1	0,00	0,29	9,97	89,75
Oct-E1	0,00	0,21	3,51	96,28
Jun-E2	0,00	1,49	2,33	96,18
Ago-E2	0,00	1,89	2,39	95,73
Oct-E2	0,00	2,36	2,83	94,81
Jun-E3	0,00	0,00	10,56	89,44
Ago-E3	0,00	0,00	11,30	88,70
Oct-E3	0,00	0,00	6,80	93,20
Jun-E4	0,00	0,00	1,85	98,15
Ago-E4	0,00	0,00	2,02	97,98
Oct-E4	0,00	0,00	2,20	97,80
Jun-E5	0,00	0,17	6,41	93,41
Ago-E5	0,00	0,22	6,41	93,37

Apéndice 10: Distribución porcentual (%) de cada elemento en las fracciones de extracción secuencial de los sedimentos en cada estación

Estación 1				
Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Cd	1,40	32,81	24,09	41,69
Cr	0,57	2,51	34,13	62,79
Cu	4,32	4,40	76,28	14,99
Ni	8,85	25,70	30,07	35,39
Pb	2,09	54,00	34,18	9,72
Zn	12,36	48,58	17,55	21,52
Co	13,92	15,81	38,68	31,59
Mn	37,07	17,71	35,76	9,46
Ti	0,00	0,01	5,19	94,80
V	1,45	21,56	27,11	49,88
Hg	0,00	0,00	17,32	82,68
Mg	51,30	7,49	3,94	37,26
Ca	88,25	11,01	0,47	0,27
Si	2,04	0,67	1,13	96,15
Al	0,00	0,24	6,46	93,30
Fe	0,00	19,13	25,40	55,47

Estación 2				
Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Cd	3,99	26,76	29,09	40,16
Cr	0,30	3,07	24,94	71,70
Cu	0,00	4,96	73,39	21,65
Ni	10,72	17,10	24,50	47,67
Pb	1,95	69,15	21,90	7,01
Zn	14,07	29,25	19,27	37,40
Co	13,80	16,02	22,27	47,90
Mn	24,10	11,47	52,99	11,44
Ti	0,00	0,01	1,98	98,01
V	0,00	10,71	11,50	77,78
Hg	0,00	0,00	17,68	82,32
Mg	42,47	11,29	8,22	38,03
Ca	87,68	10,62	0,41	1,29
Si	9,10	0,96	1,26	88,68
Al	0,00	1,91	2,51	95,57
Fe	0,09	11,19	40,95	47,77

Estación 3				
Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Cd	0,54	11,48	36,66	51,32
Cr	33,38	33,33	37,63	41,89
Cu	0,00	0,00	75,54	24,46
Ni	2,79	6,63	41,10	49,47
Pb	0,92	6,02	73,71	19,35
Zn	2,14	25,38	46,59	25,89
Co	7,67	12,47	34,95	44,90
Mn	30,08	19,83	39,41	10,68
Ti	0,00	0,01	2,62	97,37
V	0,07	18,37	13,30	68,26
Hg	0,00	0,00	21,90	78,10
Mg	44,73	10,79	15,17	29,31
Ca	72,58	25,34	1,81	0,27
Si	9,42	0,60	1,61	88,37
Al	0,00	0,00	9,55	90,45
Fe	0,00	6,85	39,02	54,12

Estación 4				
Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Cd	0,00	8,92	36,93	54,15
Cr	0,35	0,21	41,12	58,32
Cu	0,00	0,00	79,94	20,06
Ni	3,25	3,60	44,89	48,26
Pb	0,99	4,72	75,43	18,87
Zn	3,63	17,60	50,64	28,13
Co	2,72	0,64	57,95	38,70
Mn	25,61	22,64	40,48	11,27
Ti	0,01	0,02	4,01	95,96
V	0,09	3,26	16,50	80,14
Hg	0,00	0,00	29,90	70,10
Mg	36,54	12,23	11,05	40,18
Ca	67,81	29,33	2,63	0,24
Si	6,68	0,03	2,40	90,89
Al	0,00	0,00	2,03	97,97
Fe	0,00	1,44	38,89	59,67

Apéndice 10: Distribución porcentual (%) de cada elemento en las fracciones de extracción secuencial de los sedimentos en cada estación

Estación 5				
Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Residuo
Cd	4.51	29.97	28.53	36.98
Cr	0.23	2.76	38.64	58.36
Cu	0.00	2.82	82.28	14.91
Ni	12.28	21.34	29.76	36.62
Pb	1.41	58.36	34.40	5.83
Zn	23.71	40.31	18.51	17.46
Co	10.87	13.72	32.43	42.98
Mn	29.47	13.31	45.22	11.99
Ti	0.00	0.01	4.32	95.66
V	0.00	19.37	28.44	52.19
Hg	0.00	0.00	13.84	86.16
Mg	39.92	7.87	6.47	45.75
Ca	63.21	36.09	0.40	0.30
Si	0.00	0.11	4.92	94.97
Al	0.00	0.20	6.41	93.39
Fe	0.04	14.33	24.13	61.50

Apéndice 11. Concentraciones (mg/Kg) de los elementos obtenidas en las aguas del Lago de Valencia

Muestreo	Estación	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg*
6	1	4,2	0,5	3,63	0	2,3	0,048
6	2	3,3	0,3	3	0	1	0,093
6	3	2,8	0,25	3,3	0	0,77	0,074
6	4	1,8	0,16	2,5	0	0	0,076
6	5	4,6	0,56	6,2	0	5,4	0,078
8	1	2	0,1	1,64	0	0	0,07
8	2	1,5	0	1,8	0,2	0	0,061
8	3	1,2	0	2,06	0	0	0,0496
8	4	2	0	3	0	0	0,057
8	5	2,3	0	3,7	4	1,1	0,051
10	1	0	0	2,42	0	0	0,021
10	2	1,01	0	1	0	1,3	0,044
10	3	0,65	0	2,2	0,55	0,66	0,0446
10	4	0	0	0,95	0	0	0,023

*Concentración en µg/Kg para Hg

Apéndice 11. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones de los elementos obtenidas en las aguas y en el extracto 1 de los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

Muestreo	Estacion	Prof_	Temp_	Oxigeno	
Muestreo		-0,1330 (14) 0,6317	-0,0414 (14) 0,8814	0,5195 (14) 0,0611	-0,1451 (14) 0,6009
Estacion	-0,1330 (14) 0,6317		-0,0955 (14) 0,7307	0,3226 (14) 0,2448	0,3960 (14) 0,1534
Prof_	-0,0414 (14) 0,8814	-0,0955 (14) 0,7307		-0,6913 (14) 0,0127	-0,5398 (14) 0,0516
Temp_	0,5195 (14) 0,0611	0,3226 (14) 0,2448	-0,6913 (14) 0,0127		0,6380 (14) 0,0214
Oxigeno	-0,1451 (14) 0,6009	0,3960 (14) 0,1534	-0,5398 (14) 0,0516	0,6380 (14) 0,0214	
pH	0,4023 (14) 0,1470	0,4050 (14) 0,1442	-0,6093 (14) 0,0280	0,8773 (14) 0,0016	0,6391 (14) 0,0212
Conduct	-0,0724 (14) 0,7941	-0,1987 (14) 0,4738	0,6012 (14) 0,0302	-0,6167 (14) 0,0262	-0,5310 (14) 0,0556
Alcalin	0,6183 (14) 0,0258	-0,4989 (14) 0,0721	0,5374 (14) 0,0527	-0,1900 (14) 0,4934	-0,5971 (14) 0,0313
Dureza	0,0297 (14) 0,9148	0,0297 (14) 0,9148	0,0023 (14) 0,9935	-0,1478 (14) 0,5940	-0,0247 (14) 0,9289
Fosfatos	-0,4174 (14) 0,1323	0,7535 (14) 0,0066	0,1418 (14) 0,6093	-0,1430 (14) 0,6061	0,2320 (14) 0,4028
Amonio	0,4589 (14) 0,0980	-0,5040 (14) 0,0692	0,5798 (14) 0,0366	-0,3978 (14) 0,1515	-0,8146 (14) 0,0033
Pb_1	-0,8755 (14) 0,0016	0,1414 (14) 0,6101	0,1497 (14) 0,5893	-0,5793 (14) 0,0367	-0,1615 (14) 0,5604
Cd_1	-0,8591 (14) 0,0020	-0,0533 (14) 0,8475	0,1815 (14) 0,5128	-0,6085 (14) 0,0282	-0,1149 (14) 0,6787
Ni_1	-0,6903 (14) 0,0128	0,3498 (14) 0,2072	0,2567 (14) 0,3546	-0,5325 (14) 0,0549	-0,1215 (14) 0,6612
Cr_1	0,2723 (14) 0,3262	0,2275 (14) 0,4120	-0,0776 (14) 0,7797	0,1682 (14) 0,5442	-0,1444 (14) 0,6027
Cu_1	-0,3557 (14) 0,1996	0,1053 (14) 0,7043	-0,0167 (14) 0,9521	-0,2277 (14) 0,4117	-0,3890 (14) 0,1608
Hg	-0,8270 (14) 0,0029	0,2442 (14) 0,3787	-0,1784 (14) 0,5201	-0,3011 (14) 0,2776	0,1965 (14) 0,4787
Cd	0,0263 (14) 0,9245	0,2696 (14) 0,3310	-0,0335 (14) 0,9037	0,1984 (14) 0,4744	0,2135 (14) 0,4414
Cr	-0,4303 (14) 0,1208	0,1917 (14) 0,4894	0,1272 (14) 0,6464	-0,2464 (14) 0,3743	0,0309 (14) 0,9112
Cu	-0,6126 (14) 0,0272	-0,3460 (14) 0,2122	-0,1955 (14) 0,4809	-0,3700 (14) 0,1821	-0,0461 (14) 0,8681
Ni	-0,0070 (14) 0,9799	0,0806 (14) 0,7712	0,1494 (14) 0,5901	-0,0637 (14) 0,8182	-0,0508 (14) 0,8547
Pb	-0,2935 (14) 0,2899	-0,0806 (14) 0,7712	-0,2029 (14) 0,4644	0,0505 (14) 0,8554	0,2362 (14) 0,3944

Apéndice 11. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones de los elementos obtenidas en las aguas y en el extracto 1 de los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	pH	Conduct	Alcalin	Dureza	Fosfatos
Muestreo	0,4023 (14)	-0,0724 (14)	0,6183 (14)	0,0297 (14)	-0,4174 (14)
Estacion	0,1470 0,4050 (14)	0,7941 -0,1987 (14)	0,0258 -0,4989 (14)	0,9148 0,0297 (14)	0,1323 0,7535 (14)
Prof_	0,1442 -0,6093 (14)	0,4738 0,6012 (14)	0,0721 0,5374 (14)	0,9148 0,0023 (14)	0,0066 0,1418 (14)
Temp_	0,0280 0,8773 (14)	0,0302 -0,6167 (14)	0,0527 -0,1900 (14)	0,9935 -0,1478 (14)	0,6093 -0,1430 (14)
Oxigeno	0,0016 0,6391 (14)	0,0262 -0,5310 (14)	0,4934 -0,5971 (14)	0,5940 -0,0247 (14)	0,6061 0,2320 (14)
pH	0,0212	0,0556 -0,6365 (14)	0,0313 -0,2474 (14)	0,9289 0,0796 (14)	0,4028 0,0548 (14)
Conduct	-0,6365 (14)	0,0217	0,3723 0,4592 (14)	0,7740 -0,1863 (14)	0,8435 -0,0132 (14)
Alcalin	0,0217 -0,2474 (14)	0,4592 (14)	0,0978	0,5017 -0,1754 (14)	0,9619 -0,5392 (14)
Dureza	0,3723 0,0796 (14)	0,0978 -0,1863 (14)	-0,1754 (14)	0,0519 0,5271	0,0519 0,3700 (14)
Fosfatos	0,7740 0,0548 (14)	0,5017 -0,0132 (14)	0,5271 -0,5392 (14)	0,3700 (14)	0,1822
Amonio	0,8435 -0,4264 (14)	0,9619 0,3150 (14)	0,0519 0,8359 (14)	0,1822 -0,0246 (14)	-0,3740 (14)
Pb_1	0,1242 -0,4094 (14)	0,2561 0,0971 (14)	0,0026 -0,3729 (14)	0,9292 -0,0157 (14)	0,1775 0,3782 (14)
Cd_1	0,1399 -0,5983 (14)	0,7262 0,2866 (14)	0,1787 -0,3069 (14)	0,9548 -0,3064 (14)	0,1727 0,1145 (14)
Ni_1	0,0310 -0,4034 (14)	0,3014 0,0309 (14)	0,2685 -0,3032 (14)	0,2693 0,1390 (14)	0,6797 0,4537 (14)
Cr_1	0,1458 0,2858 (14)	0,9114 -0,3647 (14)	0,2744 -0,0031 (14)	0,6162 0,1777 (14)	0,1018 0,1286 (14)
Cu_1	0,3028 -0,2932 (14)	0,1885 -0,0212 (14)	0,9910 -0,0358 (14)	0,5218 -0,4354 (14)	0,6429 -0,1151 (14)
Hg	0,2904 -0,1942 (14)	0,9392 -0,1057 (14)	0,8973 -0,7398 (14)	0,1165 0,1725 (14)	0,6781 0,5545 (14)
Cd	0,4838 0,2171 (14)	0,7030 0,0568 (14)	0,0076 -0,1177 (14)	0,5340 -0,2335 (14)	0,0456 0,0319 (14)
Cr	0,4337 -0,2693 (14)	0,8377 0,1698 (14)	0,6713 -0,1823 (14)	0,3998 -0,1951 (14)	0,9084 0,3557 (14)
Cu	0,3316 -0,2827 (14)	0,5404 0,1502 (14)	0,5109 -0,1897 (14)	0,4818 -0,1558 (14)	0,1996 -0,3031 (14)
Ni	0,3081 -0,1697 (14)	0,5882 0,3767 (14)	0,4940 0,1721 (14)	0,5742 -0,5578 (14)	0,2745 -0,1210 (14)
Pb	0,5407 0,0380 (14)	0,1745 0,1366 (14)	0,5349 -0,0268 (14)	0,0443 -0,6384 (14)	0,6626 -0,2926 (14)
	0,8912	0,6224	0,9230	0,0213	0,2914

Apéndice 11. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones de los elementos obtenidas en las aguas y en el extracto 1 de los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Amonio	Pb_1	Cd_1	Ni_1	Cr_1
Muestreo	0,4589 (14)	-0,8755 (14)	-0,8591 (14)	-0,6903 (14)	0,2723 (14)
Estacion	0,0980 -0,5040 (14)	0,0016 0,1414 (14)	0,0020 -0,0533 (14)	0,0128 0,3498 (14)	0,3262 0,2275 (14)
Prof_	0,0692 0,5798 (14)	0,6101 0,1497 (14)	0,8475 0,1815 (14)	0,2072 0,2567 (14)	0,4120 -0,0776 (14)
Temp_	0,0366 -0,3978 (14)	0,5893 -0,5793 (14)	0,5128 -0,6085 (14)	0,3546 -0,5325 (14)	0,7797 0,1682 (14)
Oxigeno	0,1515 -0,8146 (14)	0,0367 -0,1615 (14)	0,0282 -0,1149 (14)	0,0549 -0,1215 (14)	0,5442 -0,1444 (14)
pH	0,0033 -0,4264 (14)	0,5604 -0,4094 (14)	0,6787 -0,5983 (14)	0,6612 -0,4034 (14)	0,6027 0,2858 (14)
Conduct	0,1242 0,3150 (14)	0,1399 0,0971 (14)	0,0310 0,2866 (14)	0,1458 0,0309 (14)	0,3028 -0,3647 (14)
Alcalin	0,2561 0,8359 (14)	0,7262 -0,3729 (14)	0,3014 -0,3069 (14)	0,9114 -0,3032 (14)	0,1885 -0,0031 (14)
Dureza	0,0026 -0,0246 (14)	0,1787 -0,0157 (14)	0,2685 -0,3064 (14)	0,2744 0,1390 (14)	0,9910 0,1777 (14)
Fosfatos	0,9292 -0,3740 (14)	0,9548 0,3782 (14)	0,2693 0,1145 (14)	0,6162 0,4537 (14)	0,5218 0,1286 (14)
Amonio	0,1775	0,1727 -0,1828 (14)	0,6797 -0,2337 (14)	0,1018 -0,1166 (14)	0,6429 0,2538 (14)
Pb_1	-0,1828 (14)	0,5098	0,3995 0,8135 (14)	0,6742 0,7883 (14)	0,3601 -0,1257 (14)
Cd_1	0,5098 -0,2337 (14)	0,8135 (14)	0,0034	0,0045 0,5860 (14)	0,6505 -0,4267 (14)
Ni_1	0,3995 -0,1166 (14)	0,0034 0,7883 (14)	0,5860 (14)	0,0346	0,1239 0,0765 (14)
Cr_1	0,6742 0,2538 (14)	0,0045 -0,1257 (14)	0,0346 -0,4267 (14)	0,0765 (14)	0,7826
Cu_1	0,3601 0,1432 (14)	0,6505 0,6139 (14)	0,1239 0,5302 (14)	0,7826 0,5803 (14)	0,0686 (14)
Hg	0,6057 -0,5560 (14)	0,0269 0,7401 (14)	0,0559 0,6742 (14)	0,0364 0,4686 (14)	0,8047 -0,1193 (14)
Cd	0,0450 -0,3873 (14)	0,0076 -0,0663 (14)	0,0151 0,1766 (14)	0,0911 -0,1785 (14)	0,6672 -0,0920 (14)
Cr	0,1625 -0,0418 (14)	0,8111 0,3881 (14)	0,5244 0,2887 (14)	0,5198 0,3678 (14)	0,7401 0,3490 (14)
Cu	0,8802 -0,2416 (14)	0,1617 0,5854 (14)	0,2978 0,6469 (14)	0,1847 0,4194 (14)	0,2083 -0,2681 (14)
Ni	0,3837 -0,0637 (14)	0,0348 -0,0110 (14)	0,0197 0,3724 (14)	0,1305 -0,0704 (14)	0,3337 -0,0948 (14)
Pb	0,8182 -0,3055 (14)	0,9683 0,2445 (14)	0,1794 0,5063 (14)	0,7996 0,0308 (14)	0,7325 -0,1621 (14)
	0,2707	0,3780	0,0680	0,9116	0,5590

Apéndice 11. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones de los elementos obtenidas en las aguas y en el extracto 1 de los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Cu_1	Hg	Cd	Cr	Cu
Muestreo	-0,3557 (14)	-0,8270 (14)	0,0263 (14)	-0,4303 (14)	-0,6126 (14)
Estacion	0,1996 0,1053 (14)	0,0029 0,2442 (14)	0,9245 0,2696 (14)	0,1208 0,1917 (14)	0,0272 -0,3460 (14)
Prof_	0,7043 -0,0167 (14)	0,3787 -0,1784 (14)	0,3310 -0,0335 (14)	0,4894 0,1272 (14)	0,2122 -0,1955 (14)
Temp_	0,9521 -0,2277 (14)	0,5201 -0,3011 (14)	0,9037 0,1984 (14)	0,6464 -0,2464 (14)	0,4809 -0,3700 (14)
Oxigeno	0,4117 -0,3890 (14)	0,2776 0,1965 (14)	0,4744 0,2135 (14)	0,3743 0,0309 (14)	0,1821 -0,0461 (14)
pH	0,1608 -0,2932 (14)	0,4787 -0,1942 (14)	0,4414 0,2171 (14)	0,9112 -0,2693 (14)	0,8681 -0,2827 (14)
Conduct	0,2904 -0,0212 (14)	0,4838 -0,1057 (14)	0,4337 0,0568 (14)	0,3316 0,1698 (14)	0,3081 0,1502 (14)
Alcalin	0,9392 -0,0358 (14)	0,7030 -0,7398 (14)	0,8377 -0,1177 (14)	0,5404 -0,1823 (14)	0,5882 -0,1897 (14)
Dureza	0,8973 -0,4354 (14)	0,0076 0,1725 (14)	0,6713 -0,2335 (14)	0,5109 -0,1951 (14)	0,4940 -0,1558 (14)
Fosfatos	0,1165 -0,1151 (14)	0,5340 0,5545 (14)	0,3998 0,0319 (14)	0,4818 0,3557 (14)	0,5742 -0,3031 (14)
Amonio	0,6781 0,1432 (14)	0,0456 -0,5560 (14)	0,9084 -0,3873 (14)	0,1996 -0,0418 (14)	0,2745 -0,2416 (14)
Pb_1	0,6057 0,6139 (14)	0,0450 0,7401 (14)	0,1625 -0,0663 (14)	0,8802 0,3881 (14)	0,3837 0,5854 (14)
Cd_1	0,0269 0,5302 (14)	0,0076 0,6742 (14)	0,8111 0,1766 (14)	0,1617 0,2887 (14)	0,0348 0,6469 (14)
Ni_1	0,0559 0,5803 (14)	0,0151 0,4686 (14)	0,5244 -0,1785 (14)	0,2978 0,3678 (14)	0,0197 0,4194 (14)
Cr_1	0,0364 0,0686 (14)	0,0911 -0,1193 (14)	0,5198 -0,0920 (14)	0,1847 0,3490 (14)	0,1305 -0,2681 (14)
Cu_1	0,8047	0,6672 0,1666 (14)	0,7401 -0,1337 (14)	0,2083 0,1574 (14)	0,3337 0,4409 (14)
Hg	0,1666 (14)	0,5480	0,6298 0,2244 (14)	0,5703 0,3564 (14)	0,1119 0,3395 (14)
Cd	0,5480 -0,1337 (14)	0,2244 (14)	0,4185	0,1987 -0,2163 (14)	0,2210 -0,0362 (14)
Cr	0,6298 0,1574 (14)	0,4185 0,3564 (14)	-0,2163 (14)	0,4354	0,8963 0,0765 (14)
Cu	0,5703 0,4409 (14)	0,1987 0,3395 (14)	0,4354 -0,0362 (14)	0,0765 (14)	0,7826
Ni	0,1119 0,1056 (14)	0,2210 0,0901 (14)	0,8963 0,7534 (14)	0,7826 0,1496 (14)	0,0581 (14)
Pb	0,7034 0,2558 (14)	0,7453 0,1956 (14)	0,0066 0,4818 (14)	0,5896 0,2706 (14)	0,8341 0,5535 (14)
	0,3563	0,4806	0,0824	0,3292	0,0460

Apéndice 11. Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones de los elementos obtenidas en las aguas y en el extracto 1 de los sedimentos del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Ni	Pb
Muestreo	-0,0070 (14)	-0,2935 (14)
Estacion	0,9799 0,0806 (14)	0,2899 -0,0806 (14)
Prof_	0,7712 0,1494 (14)	0,7712 -0,2029 (14)
Temp_	0,5901 -0,0637 (14)	0,4644 0,0505 (14)
Oxigeno	0,8182 -0,0508 (14)	0,8554 0,2362 (14)
pH	0,8547 -0,1697 (14)	0,3944 0,0380 (14)
Conduct	0,5407 0,3767 (14)	0,8912 0,1366 (14)
Alcalin	0,1745 0,1721 (14)	0,6224 -0,0268 (14)
Dureza	0,5349 -0,5578 (14)	0,9230 -0,6384 (14)
Fosfatos	0,0443 -0,1210 (14)	0,0213 -0,2926 (14)
Amonio	0,6626 -0,0637 (14)	0,2914 -0,3055 (14)
Pb_1	0,8182 -0,0110 (14)	0,2707 0,2445 (14)
Cd_1	0,9683 0,3724 (14)	0,3780 0,5063 (14)
Ni_1	0,1794 -0,0704 (14)	0,0680 0,0308 (14)
Cr_1	0,7996 -0,0948 (14)	0,9116 -0,1621 (14)
Cu_1	0,7325 0,1056 (14)	0,5590 0,2558 (14)
Hg	0,7034 0,0901 (14)	0,3563 0,1956 (14)
Cd	0,7453 0,7534 (14)	0,4806 0,4818 (14)
Cr	0,0066 0,1496 (14)	0,0824 0,2706 (14)
Cu	0,5896 0,0581 (14)	0,3292 0,5535 (14)
Ni	0,8341	0,0460 0,7143 (14)
Pb	0,7143 (14)	0,0100
	0,0100	