

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



**Caracterización geoquímica de metales pesados en los  
sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy,  
Venezuela**

**Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por el Br.  
Richard Rafael Henríquez  
Torres como requisito para  
aprobar la asignatura  
Proyecto Geoquímico II y  
optar al Título de  
Licenciado en Geoquímica**

**Caracas, Mayo de 2011**

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



**Caracterización geoquímica de metales pesados en los  
sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy,  
Venezuela**

**Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por el Br.  
Richard Rafael Henríquez  
Torres como requisito para  
aprobar la asignatura  
Proyecto Geoquímico II  
y optar al Título de  
Licenciado en Geoquímica**

**Caracas, Mayo de 2011**

## ACTA

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los Miembros del Jurador Examinador.

---

Prof. Williams Meléndez

Tutor

---

Prof. Armando Ramírez

Jurado

---

Prof. Tommaso Tosiani

Jurado

## DEDICATORIA

*A mis sobrinos que  
representan la unión de  
mucho amor y de un  
futuro brillante*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por iluminarme el camino, llenarme de alegría y bendiciones en mi vida.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela y al Instituto de Ciencias de La Tierra, por ser mi casa de estudio, por darme los conocimientos necesarios para el desarrollo de esta nueva etapa de mi vida.

Al financiamiento del Proyecto CDCH N° PG-03-7843-2009/1 Titulado “Estudio de la evolución del grado de contaminación de la cuenca del río Tuy durante últimos veinte años”

A mis padres, LOS AMO. Son los mejores y totalmente imprescindibles para mí, sin ustedes no hubiese podido culminar esta etapa tan importante de mi vida y llegar a donde estoy ahorita. A mi mamá, por consentirme y estar conmigo y apoyarme siempre en todo este proceso, sin ti no hubiese hecho absolutamente nada, eres mi tesoro, gracias por todo esto. A mi papá por darme toda la ayuda prestada y por estar siempre allí en todo momento, eres la persona más ingeniosa, de ti he aprendido mucho y me has ayudado a que vaya siempre adelante.

A mis hermanas, por cuidarme y darme todo su apoyo a lo largo de mi vida. Las Quiero.

A mi madrina Aylema, por ser uno de mis ejemplos a seguir.

A mis primas Kiki, Caro, la gorda, Paty, Rosita y las morochitas por quererme y divertirme tanto.

A mis tías Rosa y Negra por todos sus consejos y su apoyo, que me ayudaron en muchos momentos.

Al profesor Williams, mi tutor, por soportar todas mis malcriadeces y mi bochinche.

Al profesor Armando, por ser el mejor profesor del mundo, y darme los mejores momentos de mi vida en la carrera con sus salidas de campo.

A todo el personal del laboratorio de absorción, suelos, ambiental, RX del ICT, por todo el apoyo y ayuda brindada durante la parte experimental del proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Hidráulica, por la excelente salida de campo y grupo de trabajo, dándome la oportunidad explorar más a profundidad esta parte de mi carrera.

A mis amigos Alexmar, Khelymey, Nadeztha, Gibran, Ana K y Luisa, por ser los mejores amigos que he tenido en mi vida. Gracias por todo su apoyo y su cariño, no los extraño porque siempre estaremos unidos, ya que la verdadera amistad es capaz de superarlo todo. Los Quiero.

A Ross, Irania, Francis, Henry, Omnain, Albani, por tantos ratos divertidos y su ayuda, son unas personitas especiales para mí.

## RESUMEN

En el presente trabajo fue llevado a cabo una caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, con el propósito de establecer la composición granulométrica de los sedimentos de fondo, la distribución de los metales pesados analizados en las distintas fracciones granulométricas del sedimento y al mismo tiempo determinar la concentración de metales pesados en los puntos de muestreo establecidos en la fracción <230 mallas.

Desde el punto de vista químico, los sedimentos fueron sometidos a un proceso de extracción ácida secuencial, empleando HCl (1M) en frío y HNO<sub>3</sub> concentrado en caliente, para posteriormente realizar la determinación de todos los elementos de interés mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado, a excepción del Hg, el cual fue determinado por un equipo DMA-80.

Los resultados indicaron que aguas arriba del Río Tuy predominan las fracciones más gruesas del sedimento atribuida a la morfología de la pendiente la cual es abrupta, además de la alta energía del río, mientras que aguas abajo de la cuenca predominan las fracciones de arenas medias a finas del sedimento, atribuyéndolo a la poca energía del Río y a las menores pendientes, lo que trae como consecuencia, que dominen procesos de floculación y sedimentación.

Por otro lado los elementos analizados fueron extraídos mayormente con el HNO<sub>3</sub> concentrado, que con el HCl diluido. Esto indicó que los elementos están más asociados a la materia orgánica, arcillas y oxihidróxidos cristalinos; a excepción del Cd y Mn que no presentan diferencia en la concentración obtenida con ambos ácidos, A su vez, lo elementos Al, Cr, Ni, Hg, Cu, Pb, Mn, Fe y Zn, tienden a acumularse preferiblemente en la fracción <230 mallas, corroborando la escogencia de este tamaño de grano para el análisis de estos elementos, mientras que en los elementos As y Cd, no existe una fracción del sedimento preferencial en la que tiendan a acumularse.

Adicional a esto, la distribución geoquímica de los elementos Al, Mn, Fe y Co son atribuidos principalmente a factores litológicos, mientras que la concentración de los elementos Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Hg y Cd están asociados a las actividades domésticas, agropecuarias e industriales.

Las zonas de mayor alteración ambiental en el Río Tuy fueron Guayas, Santa Teresa, Los Galpones, Araguaita y Panaquire, por su parte, los ríos Súcuta, Taguaza, Tarma, Qda Yaguapo, Qda Sapo, Río Panaquirito y Qda Urba, son afluentes que no presentan alteración ambiental y que mejoran la calidad del Río Tuy, mientras que los ríos Guaire y Caucagua, son afluentes de mayor alteración ambiental que desestabilizan y deterioran al Río Tuy.

## CONTENIDO

RESUMEN .....	v-vi	¡Error! Marcador no definido.
LISTA DE FIGURAS .....	ii-iii.	
LISTA DE TABLAS .....	iv	¡Error! Marcador no definido.
I. INTRODUCCIÓN .....		¡Error! Marcador no definido.
II. OBJETIVOS.....		¡Error! Marcador no definido.
III. MARCO TEÓRICO .....	4	¡Error! Marcador no definido.
III. A. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....		¡Error! Marcador no definido.
III. B. ANTECEDENTES .....	15-23	¡Error! Marcador no definido.
III. C. ZONA DE ESTUDIO.....		¡Error!
Marcador no definido.		
IV. METODOLOGIA		
EXPERIMENTAL.....		¡Error! Marcador no
definido.		
IV. A. TRABAJO DE CAMPO.....	29-31.	
IV. B. TRABAJO DE LABORATORIO.....	31-35.	
V. DISCUSION DE RESULTADOS.....		¡Error! Marcador no definido.
VI. CONCLUSIONES .....		¡Error! Marcador no definido.
VII. RECOMENDACIONES.....		¡Error! Marcador no definido.
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89-	¡Error! Marcador no definido.
IX. APÉNDICES .....		¡Error! Marcador no definido.
Anexo 1: Plan de muestreo .....		¡Error! Marcador no definido.
Anexo 2: Plan de muestreo .....		¡Error! Marcador no definido.
Anexo 3: Procedimiento de aforo .....		¡Error! Marcador no definido.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Reacciones químicas que ocurren durante el proceso de meteorización de los minerales presentes en las rocas .....	5
<b>Figura 2:</b> Tipo de transportes (suspensión, tracción y saltación). .....	8
<b>Figura 3:</b> Ubicación de la cuenca del Río Tuy. ....	26
<b>Figura 4:</b> Tratamiento físico de las muestras de sedimentos, referidos a los 6 puntos de muestreo estratégicos. ....	33
<b>Figura 5:</b> Procedimiento de extracción secuencial y determinación de elementos Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al y As. ....	35
<b>Figura 6:</b> Distribución granulométrica de los 6 puntos estratégicos. ....	38
<b>Figura 7:</b> Distribución granulométrica del Río Tuy. ....	39
<b>Figura 8:</b> Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HNO <sub>3</sub> . ....	41
<b>Figura 9:</b> Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HCl. ....	42
<b>Figura 10:</b> Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HNO <sub>3</sub> (concentrado) y de mercurio obtenido por el DMA-80. ....	46
<b>Figura 11:</b> Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HCl (1M). ....	47
<b>Figura 12:</b> Distribución de Zinc en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M). ....	50
<b>Figura 13:</b> Distribución de Zn en el Río Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). ....	50
<b>Figura 14:</b> Distribución de Cu en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M). ....	53
<b>Figura 15:</b> Distribución de Cu en el Río Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). ....	53
<b>Figura 16:</b> Correlación Zinc-Cobre (Digestión con HCl 1M) .....	54
<b>Figura 17:</b> Distribución de Pb en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M). ....	57
<b>Figura 18:</b> Distribución de Pb en el Río Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). ....	57
<b>Figura 19:</b> Distribución de Cd en el Río Tuy (Digestión con HCl). ....	59
<b>Figura 20:</b> Distribución de Cd en el Río Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> ). ....	59
<b>Figura 21:</b> Distribución de Cr en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M). ....	62

<b>Figura 22:</b> Distribución de Cr en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). .....	62
<b>Figura 23:</b> Distribución de Ni en el Rio Tuy (Digestión con HCl). .....	64
<b>Figura 24:</b> Distribución de Ni en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> ).....	64
<b>Figura 25:</b> Correlación Cr-Ni (Digestión con HCl). .....	65
<b>Figura 26:</b> Distribución de Mn en el Rio Tuy (Digestión con HCl 1M).....	69
<b>Figura 27:</b> Distribución de Mn en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). .....	69
<b>Figura 28:</b> Distribución de Fe en el Rio Tuy (Digestión con HCl 1M).....	71
<b>Figura 29:</b> Distribución de Fe en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). .....	71
<b>Figura 30:</b> Correlación Mn-Fe (Digestión con HCl 1M) .....	72
<b>Figura 31:</b> Distribución de Co en el Rio Tuy (Digestión con HCl 1M). .....	75
<b>Figura 32:</b> Distribución de Co en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado).....	75
<b>Figura 33:</b> Correlación Co-Fe (Digestión con HCl 1M) .....	76
<b>Figura 34:</b> Distribución de Al en el Rio Tuy (Digestión con HCl 1M).....	79
<b>Figura 35:</b> Distribución de Al en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). .....	79
<b>Figura 36:</b> Distribución de As en el Rio Tuy (Digestión con HCl 1M).....	82
<b>Figura 37:</b> Distribución de As en el Rio Tuy (Digestión con HNO <sub>3</sub> concentrado). .....	82
<b>Figura 38:</b> Distribución de Hg en el Rio Tuy. ....	83

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Fuentes antrópica principales de metales pesados.....	11
<b>Tabla 2:</b> Puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi. ....	30
<b>Tabla 3:</b> Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy.....	31
<b>Tabla 4:</b> Puntos de muestreo estratégicos para el análisis elemental por fracciones granulométricas. ....	32
<b>Tabla 5:</b> Caudal de algunos puntos del Río Tuy.....	38

## INTRODUCCIÓN

Los ríos son sistemas hidrológicos naturales, donde hay desarrollo de ecosistemas, que permiten la interacción entre organismos vivos y el medio en el cual ellos viven; estableciéndose un equilibrio físico, químico y biológico en el sistema (Martín, 2002; Granada, 2000). Adicionalmente, estos sistemas representan una gran fuente de agua dulce de gran importancia para uso doméstico, agropecuario, recreacional, industrial, transporte, abastecimiento público y consumo humano (Cortés y Elosegí, 2009).

La influencia de los diferentes tipos de efluentes adyacentes a estos sistemas adicionan sustancias extrañas a los ecosistemas naturales, produciendo una ruptura del equilibrio, lo que conlleva a la desestabilización del sistema (Seoáñez, 2000); la cual representa una de las problemáticas ambientales más comunes a nivel mundial.

Las distintas fuentes de contaminación o perturbación que promueven al desequilibrio de estos sistemas son: las fuentes agropecuarias, las actividades domésticas y las fuentes industriales. La primera fuente mencionada está relacionada con las diversas actividades pecuarias y agrícolas, que contribuyen aportando fertilizantes y pesticidas, las cuales son incorporadas al sistema mediante las aguas de escorrentías; la segunda fuente mencionada corresponde a las aguas residuales, las cuales contienen gran cantidad de materia orgánica, surfactantes y macronutrientes, lo que produce el desarrollo de organismos patógenos; y por último, las fuentes industriales que aportan sustancias, dentro de las cuales están presentes los elementos pesados, incorporándose a estos sistemas primero como sólidos disueltos y suspendidos y luego pasan a los sedimentos. Todo este desarrollo de actividades es debido al crecimiento poblacional, ya que el hombre es el factor determinante del grado de alteración que puede sufrir el medio ambiente (Perry y Taylor, 2007; Colín, 2001).

Entre los elementos que son incorporados al sistema y que son indicativos de alteración ambiental, están los metales pesados; estos vienen representados

por elementos tales como plomo, cromo, níquel, cobalto, arsénico, mercurio y cadmio, las cuales son considerados nocivos para la salud y para la vida propia del ecosistema (Bautista, 1999), además de ser estos muy insoluble en agua por lo que están asociados mayormente a la fase de sedimento; concentrados en la fracción de menor tamaño de grano (Guillen, 1982; Valencia y Rivera, 2005); por su parte, los elementos hierro, aluminio, manganeso, zinc y cobre, que son considerados micronutrientes, importantes para plantas y animales, cuando están presentes en altas concentraciones son indicativos de alteración ambiental. Adicionalmente la granulometría presentes en estos ríos ayudan a establecer procesos de erosión, energía y transporte (Arche, 1992); a su vez la composición mineralógica de los mismo determinan las distintas fuentes naturales, referidas a la litología que contribuyen a dicha composición (Bautista, 1999).

En Venezuela, existe una serie de cuencas que han sufrido los efectos ambientales por la intervención de la mano del hombre, una de ellas es la cuenca del Río Tuy, alrededor de la cual hay un gran desarrollo urbano e industrial establecido.

Estudios realizados en la década de los años 80 (Yanes, 1980; Guillen, 1982; Lugo, 1982) han determinado que el Río Tuy está contaminado debido a los distintos efluentes; sin embargo, hay un desconocimiento de las medidas de control aplicadas sobre los efluentes vertidos en esta cuenca que conduzcan a minimizar o revertir el grado de contaminación.

Durante los últimos 20 años hay un vacío de información sobre las propuestas realizadas, para la recuperación de esta cuenca, por lo que es de suma importancia conocer el estado actual de la misma, debido a que han incrementado las actividades domésticas, industriales y agropecuarias; así como un aumento poblacional; es por ello que es necesario conocer, cuales son los cambios que han ocurrido en el grado de contaminación, así como identificar las posibles fuentes contaminantes a fin de sugerir mecanismos para minimizar estos aportes y que le permita al sistema recuperarse.

De acuerdo a esto, el presente proyecto propone como objetivo general, realizar un estudio geoquímico de metales pesados asociado a los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Así mismo, los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la composición granulométrica de los sedimentos de fondo del Río Tuy.
- Estudiar la distribución de los elementos Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al, As y Hg en las diferentes fracciones granulométricas contenidas en los sedimentos de fondo del Río Tuy.
- Determinar la concentración de elementos Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al, As y Hg en la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy.

## MARCO TEÓRICO

A continuación, las bases teóricas empleadas, que sustentan el trabajo que fue llevado a cabo en la cuenca del Río Tuy, las cuales sirvieron de soporte durante la discusión de los resultados obtenidas en el presente estudio.

### **Carga transportada por los ríos**

Hay tres tipos de carga principales; sólidos disueltos, sólidos suspendidos y sedimentos de fondo, siendo los sólidos totales en estos sistemas la suma de todos ellos. Estos sólidos además de poseer una composición granulométrica y mineralógica determinada, pueden llevar en sí, otras sustancias, que pueden ser contaminantes, producto de actividades antrópicas, que están presentes alrededor de estos sistemas, adicional a esto, estos sólidos pueden aumentar la turbidez de las aguas y disminuir la calidad de las mismas (Perry y Taylor, 2007).

Tanto los sólidos disueltos como suspendidos, pueden definirse como componentes de los cuerpos de aguas, que pueden separarse por procesos de filtración y/o centrifugación (Blanco, 2007). Los sólidos disueltos son aquellas partículas con un tamaño  $<0,45\mu\text{m}$  (Ramírez y Roldan, 2008) y están relacionadas con la conductividad del agua (Rodríguez y Marín, 1999).

Por su parte, los sólidos suspendidos, son aquellas partículas con un tamaño  $>0,45\mu\text{m}$ , que están presentes en el agua debido, principalmente a flujos turbulentos que actúan sobre la partícula en distintas direcciones, las cuales contrarrestan la fuerza de gravedad, impidiendo así la depositación en el fondo de estos sólidos; otros factores que influyen son: la naturaleza coloidal que pueden presentar algunos sólidos y la composición mineralógica de estas partículas (Ramírez y Roldan, 2008),

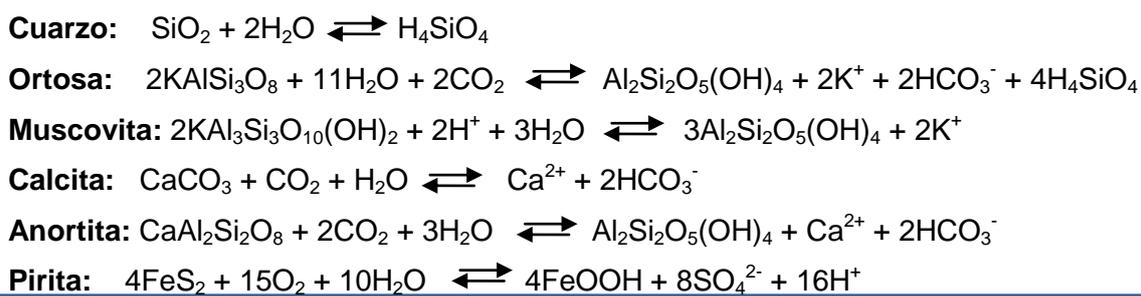
Los sedimentos son definidos como el material no consolidado producto de la meteorización química, física y biológica de rocas y suelos, que es transportado

por agentes físicos y químicos como el agua, vientos, oleaje y glaciares siendo, depositados cuando la energía del medio que lo transporta disminuye (Boggs, 1995); los mismos son un agente de transporte de metales pesados, aumentando el interés del estudio de las interacciones sedimento-metal pesado.

Los sedimentos o carga de fondo están relacionadas con los sedimentos activos del río, las cuales son de mayor densidad que el agua encontrándose dispersos debido a fuerzas de arrastres o turbulencias, pudiéndose eliminar por cualquier método de filtración (Perry y Taylor, 2007).

### Factores que controlan la carga de los ríos

La carga transportada por los ríos está controlada, por factores como: geología (litología-estructura), relieve, clima, vegetación y factores antrópicos. La litología aporta la fracción inorgánica, provenientes de los minerales por el proceso de meteorización de las rocas presentes (**Fig. 1**), esta fracción consta de oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, carbonatos, arcillas, micas y cuarzo (Siegel, 2002), que pueden estar presentes como especies disueltas y como material sólido. Este factor es el determinante para el establecimiento de los niveles de fondo en estos cuerpos de agua (Förstner y Wittmann, 1981).



**Figura 1:** Reacciones químicas que ocurren durante el proceso de meteorización de los minerales presentes en las rocas (Hiscock, 2005).

El relieve es un factor determinante en el tipo de carga transportada (Arche, 1.992); ya que, a mayor relieve o topografía, hay mayor velocidad del agua, por

lo tanto mayor energía de transporte, asociado a menor cantidad de cargas de fondo depositadas, por el contrario, si el relieve es bajo o llano, hay menor velocidad del agua, por lo que procesos de sedimentación, floculación y cargas de fondo, asociándolo a mayor cantidad de sedimentos de fondo (Gibbs, 1967).

La temperatura media del área, así como también la precipitación atmosférica, son los parámetros que caracterizan el clima; ya que, a mayores temperaturas, hay mayor acción de los procesos de meteorización, adicionalmente, elevadas precipitaciones, conllevan a un aumento del caudal, relacionándose con un aumento de sólidos suspendidos y sedimentos de fondo, debido a que hay mayor fuerza erosiva (Perry y Taylor, 2007; Gibbs, 1967).

El factor biológico más importante en estos sistemas, es la vegetación, debido a que protege y cubre los suelos, lo que produce, que el proceso de meteorización disminuya y la cantidad de sedimentos transportada sea menor; a su vez, la acción de las raíces de los árboles pueden provocar una acción mecánica que puede inducir a la meteorización alterando la roca. La vegetación desempeña un papel importante en los procesos de meteorización química, ya que aportan iones y ácidos al agua, además de asimilar elementos presentes en los suelos (Gibbs, 1967).

El otro gran aporte de carga a los cuerpos de agua, viene dado por los diferentes efluentes, tales como domésticos, industriales y agropecuarios, esto aunado al incremento poblacional, agregan una cantidad de contaminantes, que tienen una gran influencia sobre las aguas de los ríos (Perry y Taylor, 2007).

Estos factores controlan principalmente la evolución del sistema, pero adicionalmente a estos, también influye el tiempo, la red de drenajes, la morfología de las pendientes, característica del sedimento y la hidrología, la cual esta última representa, la descarga de agua, ya sea por escorrentía, hacia la parte superior, media e inferior del sistema fluvial (Arche, 1.992).

## **Transporte de sedimentos**

El desplazamiento de fragmentos erosionados a otras zonas por medio de corrientes de agua, viento y glaciares, es denominado transporte (Boggs, 1995; Arche, 1992). Durante el transporte, los fragmentos continúan erosionándose, si el recorrido es corto, los mismos serán mayormente de hábito angulares, por el contrario, si el recorrido es largo, los mismo serian más redondeados, debido a los distintos efectos erosivos, que han actuado durante más tiempo (Boggs, 1995).

En relación a las variaciones de la pendiente, energía y carga de sedimento, hay 3 tipos principales de transporte: suspensión, saltación y carga de fondo (**Fig. 2**), (Nichols, 2009). El transporte en suspensión, la partícula que es transportada es mantenida en el seno del fluido y es capaz de recorrer largas distancias. En términos generales, los canales que transportan cargan en suspensión, son más estrechos y profundos, además de presentar mayor sinuosidad. Este tipo está referido a la fracción más pequeña del sedimento (limo y arcillas), (Arche, 1.992; Ramírez y Roldan 2007; Nichols, 2009).

En el transporte por saltación, la partícula es elevada en el fluido y vuelve a caer, hasta un momento que cesa el movimiento debido a que la energía del transporte es baja (Meléndez y Fuster, 2003); por otra parte, el transporte por carga de fondo, consiste en que la partícula es elevada, en una pequeña fracción de su diámetro, la cual recorre menos distancia, donde los canales son menos estrechos y profundos. Este tipo está referido a la fracción de mayor tamaño del sedimento (arenas y gravas) (Arche, 1.992; Nichols, 2009).

## **Metales pesados**

Un metal pesado es un elemento cuya densidad es igual o superior a  $6\text{g/cm}^3$ , cuando está presente en su forma elemental (Bautista, 1999). Los metales pesados Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al, As y Hg tienden a acumularse en la fracción de menor tamaño de grano del sedimento y pasan a formar parte de los sedimentos de fondo mediante procesos de sedimentación

y floculación; asociado a zonas de baja energía, las cuales son considerados elementos potencialmente tóxicos; ya que, ocasionan graves perturbaciones a los ciclos biogeoquímicos (Bautista, 1999; Colín, 2001); a su vez estos son incorporados al sistema acuático, en dos fases principales, como fase disuelta, relacionada con la columna de agua, en su forma iónica o acomplejada, y como fase sólida, en la estructura mineral o adsorbido sobre los sedimentos. La distribución de estos elementos en estas fases depende de la concentración de la especie en solución, de las características físicas y químicas del sedimento, de las condiciones de pH, salinidad y de materia orgánica, del área superficial de las partículas y de la composición mineralógica (Wu *et al.*, 2005).

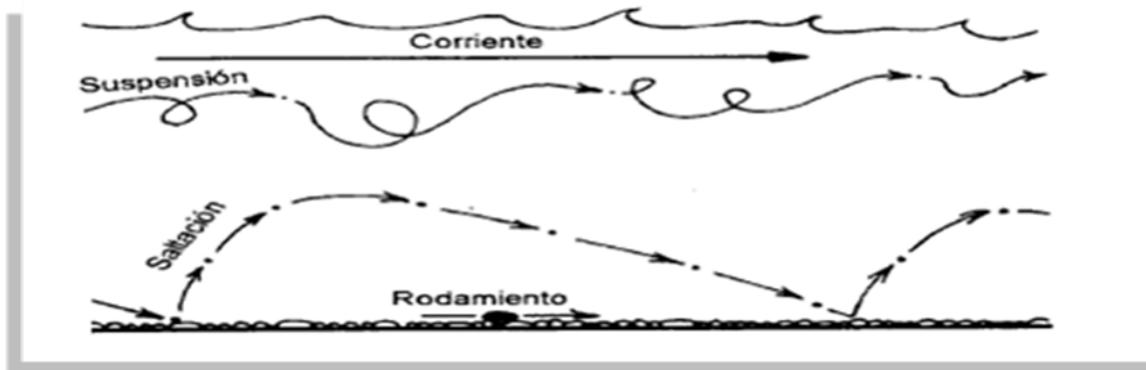


Figura 2: Tipo de transportes (suspensión, tracción y saltación) (Méndez, 2006).

Uno de los elementos más dañinos desde el punto de vista es el Hg. Este elemento contenido en suelos y depósitos minerales puede ser transferido por volatilización al aire, pudiéndose depositar en las aguas, debido al papel importante que juega la atmósfera en estos ambientes (Siegel, 2002).

Los ríos, son grandes receptores de metales pesados, además de ser un agente de transporte de los mismos; son ecosistemas susceptibles a desequilibrarse, debido al efecto tóxico que presentan estos metales sobre los sistemas acuáticos, además de ser estos no biodegradables en comparación a otros contaminantes, cuando están presentes en su forma elemental, por lo que entran en el sistema hidrológico (Perry y Taylor, 2007).

Los sedimentos son buenos indicadores del origen de los metales pesados en los ríos, debido a que son uno de los principales agentes de reservorio de los

mismos. Las actividades domésticas, agropecuarias, industriales y el drenaje de minas, son las principales fuentes de metales pesados (Perry y Taylor, 2007; Colín, 2001).

### **Procedencia de la contaminación por metales pesados**

El origen de los metales pesados está determinado principalmente por dos tipos de fuentes principales: la fuente natural y la fuente antrópica (Bautista, 1999).

**La Fuente natural** está referida, a las rocas presentes en las zonas, la cual está influenciada por procesos de meteorización, erosión y transporte, donde los metales pesados, pueden estar asociados a minerales primarios, o coprecipitados con los minerales secundarios.

Otros elementos, especialmente aluminio y hierro son muy abundantes en las rocas y en el suelo, y también pueden ser tóxicos, pero afortunadamente se encuentran en formas químicas no solubles y es muy difícil que los seres vivos los asimilen.

Normalmente las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas estos elementos que puedan alteración ambiental, excepto en algunos lugares muy concretos (Bautista, 1999).

**La Fuente antrópica** pueden clasificarse en puntuales (fijas) y no puntuales (móviles), siendo las fuentes puntuales donde son expedidos de manera fija y continua los metales pesados, referidos a las industrias, carreteras y actividades domésticas. Mientras que la segunda está referida, a los lodos residuales y actividades agropecuarias (Bautista, 1999) (Tabla 1).

Los efluentes contaminantes más importantes, asociados a las actividades humanas son:

**Domésticos:** referido a las aguas residuales provenientes de usos domésticos y urbanos asociados a la descarga de cloacas, desperdicios humanos, sales solubles, plomo, ácidos y surfactantes. Estos desechos, ya sean en estado sólido o en forma semisólida, en general, hacen referencia a los residuos que quedan procedentes de los hogares y que contienen materiales que no han sido separados o enviados para su reciclaje. Estos desechos son clasificados en 2 tipos principalmente; en primer lugar los desechos biodegradables y reciclables (productos derivados de la alimentación y de la cocina, residuos verdes, papel, vidrio, botellas, latas, y algunos plásticos); en segundo lugar, los desechos domésticos peligrosos (Medicamentos, desechos electrónicos, pinturas, productos químicos, bombillas, tubos fluorescentes, aerosoles, fertilizantes, plaguicidas y baterías (Colín, 2001; Raudel, 2002).

**Agropecuarios:** la utilización de pesticidas y fertilizantes, asociados a irrigación inadecuada y a desmonte y pérdida de suelos, determinan un exceso de nutrientes, sales y metabolitos de pesticidas en aguas superficiales y profundas. Los residuos orgánicos de campos y pastizales agregan a su vez cantidades abundantes de compuestos nitrogenados, fosfatos, zinc, potasio, cobre, cadmio y otros metales pesados. Las aguas de riego, ricas en nitrógeno y fósforo, en conjunto con las aguas residuales domésticas no tratadas, conducen a la eutrofización de lagos, embalses, ríos y zonas costeras (Perry y Taylor, 2007; Colín, 2001).

**Industriales:** según el tipo de industria hay distintos tipos de residuos. Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante: estos desechos industriales principalmente son: Madera, Papel y cartón, metales, plásticos, vidrio, caucho, textiles, cuero y desechos orgánicos. (Perry y Taylor, 2007; Raudel, 2002).

**Tabla 1:** Fuentes antrópica principales de metales pesados (tomado de Bautista, 1.999).

Fuente	Metales pesados
<b>Lodos residuales</b>	Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Hg, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Ge, Mo, Ni, Rb, Sn, Zr, Sr, Rb, V y Mn
<b>Riego</b>	Cd, Se y Pb
<b>Fundidoras</b>	Cd, As, Hg, Sb, In, Se y Pb
<b>Fertilizantes</b>	Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Mo, Ni, Rb, Sn, Zr, Sr, Rb, Se, Sc, Te, U, V y Mn
<b>Plaguicidas</b>	Pb, As, Br, As, Cu, V y Zn
<b>Minas</b>	Pb, As, Cd, Hg
<b>Automóviles</b>	Pb
<b>Pinturas</b>	Pb y Cd
<b>Combustión del carbón</b>	Pb, As, Se y Sb
<b>Abonos</b>	Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, As, B, Ba, Ce, Be, Br, Mo, Ni, Rb, Sn, Zr, Sr, Rb, Se, Sc, Te, U, F, Ge y Mn

### Parámetros físico-químicos que controlan la movilidad de los metales traza

El comportamiento de los metales traza depende en gran medida de parámetros fisicoquímicos, que controlan la forma como las especies químicas puedan ser transportada; ya sea como cationes libres ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ); iones complejos ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ) o especies sorbidas transportadas por materia orgánica o minerales del grupo de las arcillas (Siegel, 2002).entre los parámetros, están los siguientes:

**pH:** es la medida de la acidez y basicidad de medios acuosos, la cual viene calculados por la actividad de iones hidronios (Skoog *et al.*, 2001); donde algunos elementos pueden presentarse de distintas formas, un ejemplo es el aluminio que puede estar como  $\text{Al}^{3+}$  en solución a pH 3, mientras que a pH 7 precipita como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (González, 1982).

**Eh:** parámetro que define, las condiciones oxidantes o reductoras de un ambiente, medido por la disponibilidad de electrones presente en el mismo,

donde podemos tener a elementos como Zn, Cu, As, Fe, precipitando como sulfuro cuando el ambiente es reductor, o móviles como cationes libres cuando el ambiente es oxidante; adicional a esto el hierro puede estar como  $\text{Fe}^{2+}$  soluble, en ambientes reductores mientras que en ambientes oxidantes precipita como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (González, 1982; Siegel, 2002).

**Temperatura:** parámetro importante, que establece la movilidad de algunas especies químicas, en el cual aumenta la solubilidad de especies químicas a mayor temperatura por lo que pueden transportarse en solución (Siegel, 2002).

**Conductividad:** es la habilidad de una solución para conducir la electricidad. Pequeñas partículas cargadas eléctricamente, llamadas iones, puede llevar una corriente eléctrica a través de soluciones de agua. Estos iones provienen principalmente de los ácidos y sales de la solución de fuente. Entre más concentrado de solución de fuente sea añadido al agua, el número de iones se incrementa, junto con la conductividad (APHA, 1995).

Estos 4 parámetros son los más importantes, en sistemas fluviales como los ríos, pero adicional a estos, otros parámetros como el potencial iónico, la salinidad del medio, y oxígeno disuelto que establecen la forma en que pueden estar las especies químicas.

### **Procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo por los ríos**

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

**Intercambio iónico:** Es el mecanismo, en el cual ocurre un intercambio de iones de una solución que este en contacto con los iones de un sólido poroso

insoluble. Este proceso puede regirse por la ley de acción de masa y ayuda a que los sistemas fluviales contaminados como los ríos puedan autopurificarse, así como también procesos como separación de iones y deionización del agua (Rayner-Canham, 2000; Skoog *et al.*, 2001).

**Precipitación:** Es el mecanismo donde ocurre la formación de sólidos mediante el proceso de nucleación; controlada por diversos factores como la naturaleza de las especies químicas y parámetros físico-químicos del medio (Rayner-Canham, 2000).

**Coprecipitación:** Es el proceso el cual los compuestos solubles, son separados de la solución durante la formación de un precipitado, donde ocurren procesos de adsorción, formación de cristales mixtos, oclusión y atrapamiento mecánico; un ejemplo de esto es cuando un metal pesado que está en solución coprecipita con los carbonatos e hidróxidos de hierro.(Skoog *et al.*, 2001).

**Floculación:** Es la formación de partículas gruesas (proceso de eliminación de cargas) por aglomeración de partículas más pequeñas que están en movimiento. El proceso es generalmente acelerado por medios mecánicos, físicos y químicos (Costa, 2005).

**Acomplejamiento:** Es el proceso donde un número de iones, llamados ligando están unidos a través de enlaces covalentes con átomo metálico neutro, al compartir un par de electrones, este proceso está controlado por la naturaleza de la especie química del ligando, tipo de ligando y las características físico-químicas. (Skoog *et al.* 2001).

**Oxidación:** Proceso por el cual, ocurre precipitación de óxidos de Fe y Mn por condiciones oxidantes del medio, que puede deberse al ascenso de aguas a la superficie o por mezclas de aguas que contengan oxígeno disuelto (Siegel, 2002).

**Reducción:** Proceso, donde ocurre precipitación de algunos elementos ya sea, como sulfuro por la reducción de aguas sulfato oxidantes, usualmente por la

acción de alguna bacteria sulfato reductora, donde están presentes los elementos Fe, Cu, Ag, Zn, Pb, Hg, Ni, Co, As y Mo; o por precipitación por la reducción de aguas oxidantes, causadas usualmente por un encuentro con materia orgánica o una mezcla con aguas reductoras, donde están presentes los metales Cu, Se y Ag (Siegel, 2002).

## ANTECEDENTES

En esta sección serán nombrados algunos estudios realizados a nivel mundial y nacional, relacionados con la investigación de este trabajo y que sirven de soporte y justificación del mismo.

A nivel nacional, los siguientes estudios:

**Angulo (1980)** , **Colina (1980)**, **Del Guidice (1980)**, **Rodríguez (1980)** y **Yánes (1980)** determinaron la distribución y abundancia de los Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Cd, Ni, V, Pb, Ag, Cr, Mo, Hg, K, Na, Mg, Ca, Si, Al, P, F, Cl, I, Br, S ( $H_2S$  y  $SO_4^{2-}$ ), N ( $NO_2^-$  y  $NO_3^-$ ), C ( $HCO_3^-$  y  $CN^-$ ) en muestras de aguas y sedimentos en la cuenca del Río Tuy; de manera global, en un trabajo que fue llevado a cabo en conjunto; de los cuales los resultados indican que los elementos P, Zn, Cu y Si, arrojaron mayores concentraciones en la zona de El Consejo-Guayas debido a las actividades industriales y en la zona Araguaita-Boca de Paparo, por las actividades domésticas; representando estas dos zonas, las más contaminadas de la cuenca; mientras que los elementos Al, Cu, Zn y P, presentaron menor concentración en las zonas de La Llanera y El Consejo, representando estas 2 zonas la de menos contaminación, por otro lado, el Río Guare, Ocumarito y Taguaza, son los afluentes menos contaminados de la cuenca y que mejoran la calidad del Río Tuy, mientras que los Ríos Guaire y Caucagua, son los más contaminados y deterioran al Río Tuy.

**Lugo (1982)** determinó la distribución y abundancia de los elementos Fe, Co, Pb, Zn, As, Ni, Mn, Cd, Cu, Hg, Cr y Corgánico, en sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, en dos épocas principales, una época de sequía y otra época de lluvia. Los elementos Fe, Co, Pb, Zn, Ni, Mn, Cd, Cu, Cr; fueron analizados directamente por espectrofotometría de adsorción atómica, mientras que el As se analizó por el método de generación de hidruros y el Hg por el método de vapor frío; a su vez el carbono fue determinado por volumetría. Los resultados indican que la concentración de Pb, Zn, As, Cd, Cu, Hg, Cr y Corgánico son atribuidos a las actividades domésticas, industriales y agropecuarias, que presentan mayor influencia en época de lluvia;

adicionalmente los elementos Fe, Mn, Ni y Co son atribuidos principalmente a la litología de la zona; determinando a su vez, que la mayor concentración de sólidos disueltos está presente en época de lluvia.

**Guillen (1982)** determinó el grado de contaminación por los elementos Fe, Co, Pb, Zn, As, Ni, Mn, Cd, Cu, Hg, Cr y C<sub>orgánico</sub>, en sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, así como también determinó la composición granulométrica, de puntos estratégicos, donde determinó la concentración de los elementos por fracción granulométrica, mientras que en la mayoría de los puntos de muestreo realizó el análisis en la fracción de tamaño de grano menor a 120 mallas; fracción donde se concentran estos elementos. Los resultados indican que los elementos Fe, Mn, Cr, Ni y Co son atribuidos a la litología, mientras que los elementos Pb, Zn, As, Ni, Cd, Cu, Hg y C<sub>orgánico</sub> son atribuidos a fuentes agropecuaria, domésticas e industriales.

**Mogollón (1985)** determinó la distribución y abundancia de los elementos Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, C<sub>org</sub>, Mn, Ni, Cu, Co, Cr, Pb, Zn, y Cd, en la fracción menor de 120 mallas de sedimentos de la cuenca del río Tuy, las muestras fueron tomadas tanto en época de lluvia como en sequia, los resultados indican que las zonas más afectadas son: Guayas-Santa Teresa y Araguaita-Panaquire, donde existe contaminación por los elementos Ca, Mg, C<sub>org</sub>, Pb, Zn, Cr, y Ni. Los Ríos Guaire y Cauagua ejercen una influencia importante en el deterioro de las condiciones del Río Tuy en su cuenca baja ya que aportan cantidades considerables de Ca, Mn, Pb, Cd y Zn. Las cantidades presentes en los sedimentos de los elementos Na, K, Al, y Fe son de origen natural. El transporte y la acumulación de los elementos Mg, Ni, Cu, Pb, Co, Zn, y Mg en las partes del sistema consideradas contaminadas están controlados por la materia orgánica. Los oxi-hidróxidos de Fe controlan el comportamiento de los elementos Mg, Co, y Cu en los sitios limpios además de Mn, Cr, y Cd, con los cuales están asociados en todo el sistema. El período de lluvia ejerce una influencia benefactora sobre los sedimentos del Río Tuy, disminuyendo las concentraciones de las especies químicas estudiadas, tanto de origen natural como antropogénico.

**Peinado (1987)** estudió la distribución de los elementos Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Cr, Co, Cd, Pb y Ni, en los componentes (iones adsorbidos, carbonatos e iones fuertemente adsorbidos, oxi-hidróxidos, materia orgánica y residual) de los sedimentos contaminados y no contaminados del Río Tuy y de sus afluentes. Los parámetros físico-químicos y el análisis en los sedimentos indica que las zonas más contaminadas son; Cúa (por Mg, Zn, C<sub>org</sub>, Ca, K, Ni y Cu), Santa Teresa (por Mg, Ca, C<sub>org</sub>, Na y Ni), Araguaita (por K, Pb, Zn y Ca) y Panaquire (por Cu y C<sub>org</sub>). Adicionalmente los resultados indican que el Ca y el Mn presentan mayor acumulación en las fases de carbonatos e iones fuertemente adsorbidos (60%) e oxi-hidróxidos (65%) respectivamente, mientras que el resto de los elementos están asociados a la fracción residual (50-99)%. Al comparar en las fases de los sedimentos contaminados y no contaminados el Ca y K están asociados a oxi-hidróxidos en sitios no contaminados y a carbonatos e iones fuertemente adsorbidos en los contaminados. Mientras que Co está asociado en forma contraria: por otro lado el Zn lo hace con la materia orgánica en los no contaminados y a oxi-hidróxidos en los contaminados.

**Meléndez (1987)** determinó la concentración de las especies de C<sub>orgánico</sub> y Nitrógeno en sedimentos contaminados y no contaminados de la cuenca del Río Tuy en la fracción menor de 0.125 mm. Los resultados indican que los contenidos de C orgánico y N en sedimentos así como de N en A.H. son mayores en las muestras contaminadas que en las no contaminadas, mientras que la acidez total y el contenido de fenoles en las muestras contaminadas es menor que en los sitios no contaminados. El resto de los parámetros analizados no presentan diferencias significativas entre sitios contaminados y no contaminados. Al comparar los compuestos provenientes de zonas contaminadas y no contaminadas se observó que: Los A.H y A.F. contaminados presentan menor porcentaje de protones unidos a C (Sp<sup>2</sup>) mientras que los A.F. no contaminados presentan mayor porcentajes asociados a grupos oxigenados, que los A.F. contaminados. Además el contenido de protones aromáticos es igual tanto para los A.H. como A.F. Finalmente el porcentaje de Carbono para A.H. es mayor que el presentado por los A.F.

**Mogollón (1989)** determinó la concentración de los metales pesados Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn y  $C_{orgánico}$  en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, para realizar un estudio geoquímico con el objetivo de establecer las influencias antrópicas y naturales (litología - precipitación - vegetación) sobre los valores de los parámetros físico-químicos de las aguas tales como: conductividad (L), oxígeno disuelto (OD), temperatura y pH. Los resultados indican que las mayores concentraciones de Cr y Ni están asociadas con rocas ultramáficas. En los sitios contaminados Pb, Zn y  $C_{org}$  están enriquecidos hasta 4 veces; Pb y Zn son buenos indicadores del tráfico automotor y de la actividad industrial. Ninguna de las concentraciones de los metales presenta tendencia definida con el tamaño del grano; sin embargo, el  $C_{org}$  mostró una correlación negativa. La influencia de la litología, precipitación y vegetación indica que es necesario establecer las líneas base para cada área bajo estudio cuando se realizan estudios de Geoquímica Ambiental.

**Andara (1993)** realizó el estudio de transporte de nutrientes por los Ríos Mitare, Tocuyo, Yaracuy, Unare, Neverí y Manzanares. Para ello se determinó la concentración de Na, K, Ca, Mg, Si, C, S, N y P en sólidos disueltos y Na, K, Ca, Mg, Si, Fe, Al, C, S, N y P en sedimentos de fondo y suspendidos para los ríos en estudio. Los resultados indican que los Ríos Mitare, Tocuyo y Yaracuy, presentan mayor concentración de  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  debido a la disolución y oxidación de minerales pirita y calcita, Los niveles de concentración de C, N y P en el Río Yaracuy indican influencia de actividades antrópicas de la zona. El transporte de sedimentos suspendidos fue más alto en relación al de sólidos disueltos; las especies P, N y C se transportan con preferencia en la fase suspendida, mientras que el S es transportado en la fase disuelta. Determinó que el transporte de N y P depende esencialmente de la esorrentía del área.

**Medina (2000)** determinó los niveles de concentración de los elementos Cd, Zn, Cr, Hg, Pb y  $C_{orgánico}$  en sólidos suspendidos del Río Guaire. Los elementos Cd, Zn, Cr, Hg y Pb fueron analizados por espectroscopía de emisión atómica-plasma inductivamente acoplado, mientras que el Hg fue analizado por el ultrasonido (Equipo transsonic TP 690), a su vez el Carbono fue determinado por el método de walkely-black (1934). Los resultados de

correlaciones lineales indican una contribución de efluentes domésticos, agropecuarios e industriales, por parte de los elementos Cu, Pb, Hg, Zn y C<sub>orgánico</sub>, mientras que el Cd y Cr presentan valores mínimos en ríos no intervenidos.

**Benzo (2001)** realizó un estudio ambiental de la distribución granulométrica de metales pesados Fe, Al, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn en sedimentos del Lago de Maracaibo, así como también C total, evaluando la distribución granulométrica, el fraccionamiento de los metales pesados y el grado de contaminación a 5 muestras de la bahía El Tablazo, realizó el estudio granulométrico donde emplearon las fracciones de 10, 18, 35, 60, 120, 230 y 325 mallas; ya que eran las muestras que presentaban cambio en la composición granulométrica. Todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento químico de digestión ácida con HNO<sub>3</sub>, HCl y HF en un horno microondas, para luego determinar su concentración a través de la técnica ICP. Los resultados obtenidos indican los metales pesados están concentrados en la fracción  $\leq 45\mu\text{m}$  y que la mayor influencia antrópica lo presenta la zona de la bahía El Tablazo.

**Blanco (2007)** determinó la concentración y distribución de los metales pesados Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V y Zn; en sólidos suspendidos del Río Guaire. Estos sólidos suspendidos fueron sometidos a través de un proceso de digestión ácida parcial con HCl 1M y agua regia, para luego ser analizado mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado. Los resultados indican que los elementos Cu, Zn, Pb, Co, y Cd, están asociados a la fase de carbonatos y compuestos amorfos, en forma absorbida e intercambiables, influenciado por actividades antrópicas; mientras que el Al, Fe, Mg, Ni, Cr y V, fueron extraídos mayormente con agua regia, lo que sugiere que los mismos estén asociados a oxi-hidróxidos de mayor grado de cristalinidad, así como a las arcillas, influenciado por un control litológico; al igual que el Ca, pero este se debe a la erosión de carbonatos de la cuenca.

**Torin (2008)** determinó la concentración de los elementos Mn, Fe, Cr, Ni, Co, V, y Pt en sedimentos de la cuenca del Río Cuira, además del establecimiento

de la distribución granulométrica. Los resultados indican que la fracción granulométrica que predomina en la zona es de tipo arena muy gruesa a gruesa además de que no existe una fracción de tamaño de grano en la cual los elementos estén siendo concentrados significativamente. Los sedimentos fueron tratados a través de un proceso de digestión parcial ácida con agua regia y ácido nítrico, para luego ser analizados en un espectrómetro de emisión óptica con plasma inducción acoplado (ICP-OES); los resultados establecen que estos elementos provienen principalmente de sedimentos de un complejo ultramáfico

**Moreno (2009)** realizó una caracterización geoquímica de los elementos Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Sr, Pb, Zn y Hg en sedimentos de fondo de la zona este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera en el estado Falcón, en la fracción granulométrica de menor tamaño de grano, determinando que los elementos Ca y Sr, están asociados a carbonatos, mientras los metales Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Zn y Hg se asocian oxi-hidróxidos de Fe y arcillas, a su vez, el Al se asocia aluminosilicatos e hidróxidos de aluminio amorfos. Los sedimentos fueron tratados químicamente a través de un proceso de digestión ácida secuencial, con HCl y HNO<sub>3</sub>, para luego ser analizados por espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP) a excepción del Hg que fue analizado en el equipo TMA-80 (Analizador de mercurio total).

**Orozco (2009)** determinó la concentración de los elementos Au, Al, Mg, Cu, Pb, Zn, As, y Sb, en sedimentos en la cuenca del Río Cuira, con la finalidad de determinar su distribución granulométrica. Los resultados indican que la fracción granulométrica que predomina en la zona es de tipo arena muy gruesa. Los sedimentos fueron tratados químicamente a través de un proceso de digestión ácida secuencial, con HCl y HNO<sub>3</sub>, para luego ser analizados por espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP), donde los elementos Zn y Cu, tienden a enriquecerse en la fracción más fina. Los elementos Al y Mg se distribuyen homogéneamente en la cuenca, mientras que los elementos Cu, Pb y Zn, están distribuidos

heterogéneamente, a su vez los elementos Sb y As están enriquecidos en una subunidad al este cuenca que se trata de meta-tobas.

A nivel internacional, los siguientes estudios pertinentes:

**Sakan et al. (2009)** evaluó la procedencia y concentración de los metales pesados Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Fe y Mn, en sedimentos del Río Tisza y de sus principales afluentes, con el fin de determinar y evaluar el grado de contaminación por estos metales. Los sedimentos fueron tratados mediante un procedimiento modificado de Tessier, en la cual se trata con  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ ; 0.6 M HCl,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ajustado a pH 2.0 con  $\text{HNO}_3$ , respectivamente. para posteriormente analizar los elementos por espectrofotometría de absorción atómica a la llama (FAAS) equipado con un sistema de vapor de hidruro. Los resultados indican que el Fe y el Ni presentan una distribución similar, asociándolos a fuentes naturales, mientras que los elementos con Cu, Zn y Pb, provienen de fuentes antrópicas, principalmente en el Río Tisza, producto de las zonas urbana e industriales adyacentes. En base a la concentración de estos elementos el Río Tisza esta ligeramente o moderadamente contaminado.

**Zhang et al. (2009)** determinó la concentración de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos de 59 estaciones distribuidas en todo el Río Yanzet, los sedimentos fueron tratados con distintos ácidos (HCl, HF,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ ). Este estudio también sugiere que la contaminación con metales no puede ser simplemente evaluada mediante el análisis de concentraciones de un solo metal, sino que el enfoque debe ser complementario mediante índices de correlaciones y valores estándar a fin de proporcionar una evaluación más precisa del destino y transporte de metales a partir de fuentes antropogénicas. Los resultados de análisis estadísticos sugieren que las concentraciones de Cd están estrechamente relacionados con el contenido orgánico mientras que el Cu, Cr, Ni, Pb y Zn tienen una estrecha relación con Mn; adicionalmente estos elementos sobrepasan los nivel de fondo debido descargas de fuentes

relacionadas con la urbanización rápida y económica que ha ocurrido en Shanghai y en las zonas adyacentes.

**Kaushik *et al.* (2009)** determinó el grado de contaminación por los metales pesados Cd, Cr, Fe y Ni en el Río Yamuna que fluye en Haryana, en India; los sedimentos fueron recogidos con un muestreador de acero, de 0 a 15cm de profundidad en el río, para luego fueron tratados a través de un proceso de digestión ácida parcial con HCl y HNO<sub>3</sub>, los resultados indican que la concentración de Ni y Cd, son los responsables principales de la contaminación de este Río, siendo el Cd de origen reciente, mientras que la contaminación por Fe es insignificante.

**Qi *et al.*, (2010)**, realizó la determinación de metales (Al, Ca Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb and Zn en sedimentos del Río Perla en China, para el evaluar la contaminación por estos metales. Los sedimentos fueron tratados a través de un proceso de extracción secuencial acida con HNO<sub>3</sub>, HF y ácido bórico en un sistema de digestión por microondas. Los resultados indican que estos metales presentan 4 fuentes geoquímicas principales: litología, biogénica, antrópicas y reducción de depósitos, en la cual los metales Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn, son atribuidos principalmente a actividades industriales, domésticas y agropecuarias

**Yinxian *et al.* (2011)** realizó una evaluación geoquímica para conocer el comportamiento y distribución de los contaminantes de metales pesados en los sedimentos del fondo de menor alcance en el río Changjiang, China. En este trabajo es examinada la correlación entre los metales pesados y los índices geoquímicos, incluyendo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbono orgánico total (COT), así como la susceptibilidad magnética (MS). El uso de estos índices determina las características de la contaminación de metales pesados en los sedimentos con el Análisis de Componentes Principales (PCA). Los resultados de 83 muestras de sedimento recolectadas en el tramo inferior del río Changjiang muestran que las primeras cuentas de componentes principales, corresponden a los metales pesados, Co, Cr, Cu, Ni y Zn, y los componentes conservadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el COT. Este resultado indica que la distribución de metales

pesados es controlada por el transporte y la sedimentación de partículas finas que también es confirmada por el análisis del tamaño de partícula. El segundo componente principal está dominado por cadmio y plomo, que en conjunto, es asociado a las actividades industriales y de transporte. Este estudio indica que la combinación de geoquímica y métodos estadísticos multivariantes claramente caracteriza a la geoquímica de metales pesados en los sedimentos de la cuenca baja del río Changjiang y sugiere que las centrales eléctricas son la principal fuente de contaminación por metales pesados.

**Botsoua et al. (2011)** Evaluó la contaminación por metales pesados y la caracterización de minerales magnéticos de los sedimentos del río Asopo. El contenido y distribución de metales pesados en los sedimentos del río Asopo, localizado en el centro de Grecia, fue determinado por medio de la disolución total, ácido diluido y los procedimientos de extracción secuencial. Minerales propiedades magnéticas fueron utilizados como parámetros de los mecanismos de transporte de material proveniente de tierra al mar. La combinación de factores de enriquecimiento estima en contra de los niveles de base local y los niveles de metales lábiles, reveló que los sedimentos superficiales están enriquecidos en Cu, Cd, Ni y Cr. El bajo caudal del sistema permite que las partículas y la materia orgánica estén acumuladas en el estuario poco profundos, Las partículas más finas, son ricas en metales pesados y son transportadas a relativamente largas distancias frente a la desembocadura del río Asopo, incluso bajo condiciones de baja energía, convirtiendo el sistema a una fuente secundaria de contaminación para el medio ambiente marino adyacente.

## ZONA DE ESTUDIO

### Características generales de la cuenca del Río Tuy

La cuenca del Río Tuy presenta una longitud aproximada de 260km, desde su nacimiento en la parte sur de la serranía del litoral cercano al Pico Codazzi, en el estado Aragua, hasta su desembocadura en Boca de Paparo, en el estado Miranda, atravesando los valles del Tuy alto y medio, y la llanura de barlovento, esta cuenca hidrográfica representa una superficie de 6600 Km<sup>2</sup>, que abarca el 66% de la unidad de estudio completa, que comprende con la llanura de barlovento, 9.180 Km<sup>2</sup>, de las cuales el 94,5% corresponde al estado Miranda, el 3,2% al estado Aragua y el 2,3% al Distrito Federal (Zambrano, 1970).

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

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

### Descripción de la zona de estudio

**Ubicación:** la cuenca del Río Tuy está ubicada, en la región nor-central de Venezuela, la cual comprende la parte centro oriental del estado Aragua y la parte central del estado Miranda. El recorrido del Río Tuy comienza con una dirección norte-sur a unos 2400 metros sobre el nivel del mar, al norte de la Colonia Tovar, cercano al Pico Codazzi, en el estado Aragua; luego cambia su rumbo a oeste-este, la cual es afectada por la falla de la Victoria, para luego desembocar en el mar Caribe, en boca de Paparo en el estado Miranda

(Picard, 1968). Las coordenadas U.T.M. para esta cuenca son: 683000E 1151700N (nacimiento) y 829000E 1150500N (desembocadura). (**Fig. 2**)

**Limites:** al norte, la fila maestra de la serranía del litoral central, la cual es divisoria de agua de la cuenca del Río Tuy (flanco norte), con la del litoral Caribe central; al sur, se encuentra la fila maestra de la serranía del interior, divisorias de aguas de la cuenca del Río Tuy (flanco sur), con la cuenca de los llanos; al este el mar Caribe y al oeste, la divisoria de aguas de la cuenca del lago de Maracaibo y del Río Tuy (Zambrano, 1970).

**Relieve:** Caracterizada por poseer una topografía heterogénea, encontrándose áreas de relieve bajos entre 0 y 200m, referidas a las subregiones llanura de barlovento (entre 0 y 100 metros), y las serranías del interior central y litoral (entre 100 y 200 metros), donde predominan lomas y colinas que rodean a llanura de barlovento; adicionalmente, están presentes áreas de relieves mediano, la cuales comprenden alturas que varían entre 200 y 1000 metros, a su vez comprenden la subregiones de los valles del alto y medio Tuy, además de los valles de Caracas y Guatire-Guarenas. Y por último las áreas de alto relieve que comprenden la serranía del litoral y las serranías del interior, entre 600 a 2700 metros (Zambrano, 1970).

**Clima:** dos épocas, un período lluvioso, enmarcada entre los meses de mayo a octubre, siendo junio, el mes de mayor precipitación; y un período de sequía, entre los meses de noviembre y abril, siendo los meses de menor precipitación, febrero y marzo enero; en este último han sido registradas temperaturas de hasta 12°C. Las temperaturas promedios en esta cuenca van desde 25°C, hasta 30°C.

**Vegetación:** de tipo herbácea, donde domina las actividades agropecuarias, referidas a zonas de cultivos (Hda Buen Paso, Hda Santa Teresa. Panaquire y los Galpones) y tipo arbórea, en las zonas montañosas la serranía del litoral y las serranías del interior.

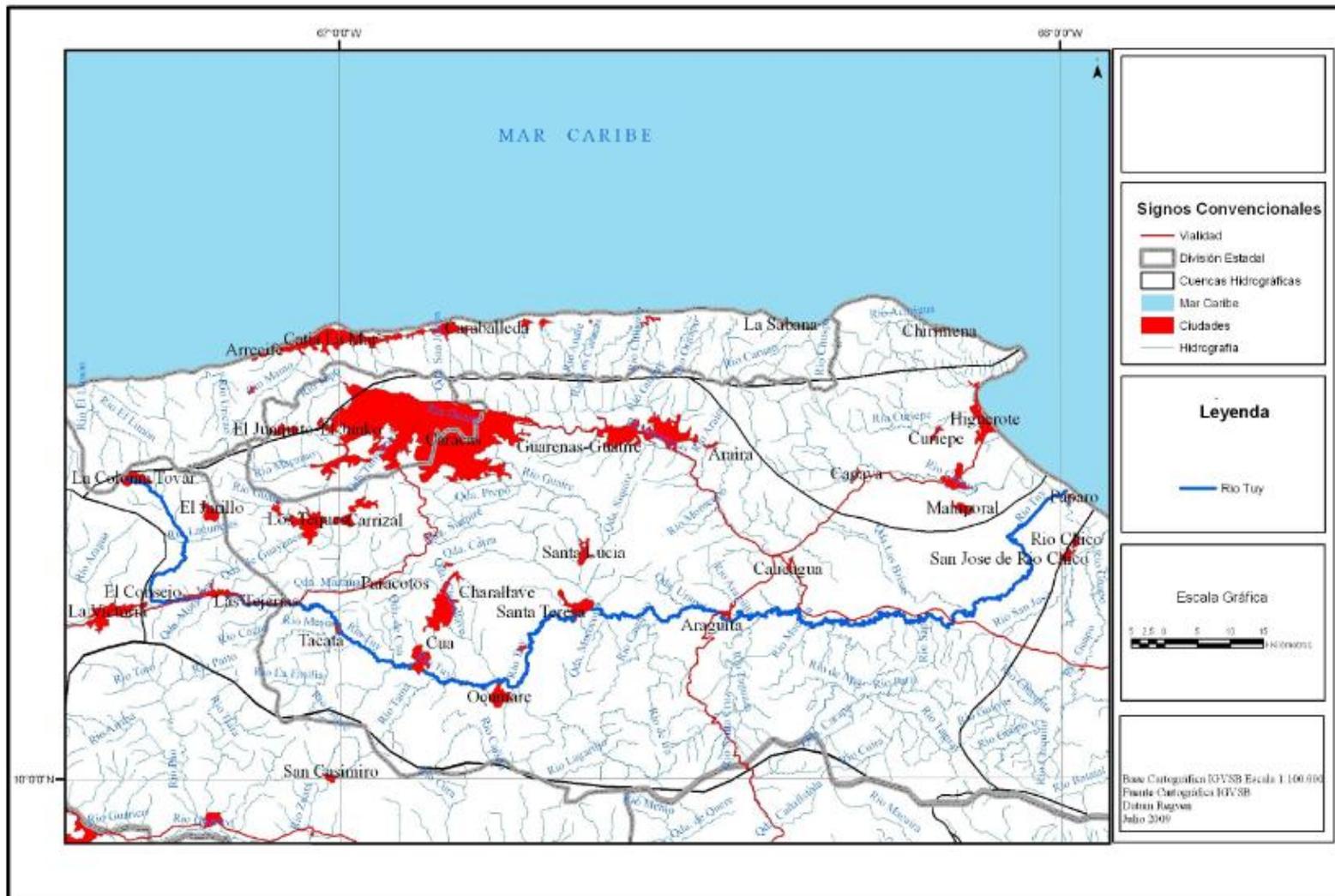


Figura 3: Ubicación de la cuenca del Rio Tuy.

**Geología:** de los 9.180 Km<sup>2</sup>, de superficie, el 61% corresponde a las zonas de las serranías del litoral y las del interior, pertenecientes a la cordillera de la costa. Esta cordillera es un complejo montañoso, tipo alpino, en etapa fisiográfica de madurez temprana, plegadas y falladas. La serranía del litoral central, predomina rocas metasedimentarias de bajo grado (esquistos cuarzo-micáceos, grafitosos y calcáreos y calizas, cuarcitas y gneises), de edad cretáceo inferior-jurásico, pertenecientes al grupo Caracas (formaciones las Brisas, Antimano, las Mercedes y Tacagua). Todas estas rocas están sobre un basamento granítico llamado complejo basal Sebastopol; por su parte la serranía del interior predominan rocas metavolcánicas (Formaciones el Caño, El Chino, El Carmen y Santa Isabel) de bajo grado asociadas con metasedimentarias (Formación Tucunemo), del grupo Villa de Cura y con el cual las rocas del grupo de Caracas están en contacto de falla.

Entre la serranía del litoral y la interior afloran rocas del grupo post-Caracas (formaciones Conoropa, Urape, Muraguata y Paracotos), constituidas por filitas grafitosas, meta-conglomerados, meta-areniscas, intercaladas con rocas metavolcánicas básicas y calizas (Zambrano, 1970).

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

- ✓ **Formación Las Mercedes:** conformada por esquistos calcáreo-grafitoso-micáceo-sericíticos, filitas grafitoso-sericíticas, calizas recristalizadas y meta-areniscas, ubicadas al nor-este de la cuenca de Santa Lucía y Ocumare del Tuy (Picard, 1968).
- ✓ **Formación El Caño:** conformada por metatobas laminadas, metalavas, conglomerados volcánicos, filitas tobáceas, y “sills” hipoabisales comprendiendo los estados Carabobo, Aragua, Miranda y Guárico (González de Juana *et al.*, 1980).
- ✓ **Formación Tuy:** consiste en una intercalación monótona de capas de 1 a 3 m de espesor de gravas heterogéneas y conglomerados líticos, con

matriz limo-arcillosa y en algunas ocasiones por cemento calcáreo, intercaladas con arcillas y lutitas y cantidades menores de margas y arenisca. Ubicada entre la cuenca Santa Lucia y Ocumare del Tuy, entre Pichao y la Virginia (Picard, 1968).

- ✓ **Formación Siquire:** conformada por areniscas líticas con cemento calcáreo y limonitas bien estratificadas, intercaladas con lutitas laminadas y astillosas con restos de vegetales y peces, conglomerados, algunas calizas y margas. Aflorando al este y oeste de Santa Lucia y noroeste de Santa Teresa (González de Juana *et al.*, 1980).
  
- ✓ **Formación Aramina:** conformada por calizas impuras, conglomerados basales, lutitas arcillosas y areniscas interestratificadas. Ubicada en la quebrada Aramina, en la carretera Caucagua-Higuerote (González de Juana *et al.*, 1980).
  
- ✓ **Formación Cumaca:** conformada por lutitas grises verdosas y negras, y arcillas lutíticas con un porcentaje relativamente pequeño de areniscas. Ubicada en la quebrada Cumuca al suroeste de Caucagua (González de Juana *et al.*, 1980).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección del trabajo es presentada la metodología experimental llevada a cabo en la zona de estudio, la cual incluye dos fases principales. La primera fase consistió en el plan de muestreo (etapa pre-campo) y la recolección de fracciones representativas de la zona de estudio; la segunda fase, consistió en el análisis químico y granulométrico de las muestras; así como también el tratamiento físico y químico empleado en las mismas; es decir, esta fase está referida al trabajo de laboratorio. Ambas fases son explicadas a detalle a continuación:

### **Trabajo de campo (fase 1)**

La cuenca del Río Tuy, lugar donde fue llevado a cabo el plan de muestreo y la recolección de muestras de sedimentos de fondo, comprende una distancia aproximada de 260Km, abarcando desde la Colonia Tovar, en el estado Aragua (nacimiento del Río Tuy) hasta su desembocadura en Boca de Paparo, en el estado Miranda.

Los puntos de muestreo, tomados en cuenta para la recolección de muestras, fueron aquellos establecidos por trabajos realizados en la zona de estudio (Yanes, 1980, Guillen, 1982; Lugo, 1982); ya que los mismos son representativos de la cuenca hidrográfica estudiada tomando en cuenta los siguientes factores:

- ✓ Cambios de unidades litológicas
- ✓ Afluentes importantes
- ✓ Vías de acceso
- ✓ Actividades adyacentes (agropecuarias, domésticas e industriales).

El plan de muestreo está representado por 16 puntos de muestreo a lo largo de la cuenca del Río Tuy y 15 puntos de muestreos referidos a los principales afluentes del Río Tuy, donde fue evaluada la contribución de metales pesados sobre la composición de los sedimentos de fondo del Río Tuy. La ubicación de los puntos de muestreo y los afluentes tomados en cuenta así como también la

distancia que tiene cada punto de muestreo en relación al Pico Codazzi, es presentada puede en la **Tabla 2 y 3**.

**Tabla 2:** Puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi.

Punto de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia (Km)	Efluentes
Colonia Tovar	Los Molinos	687341E 1150771N	2	Agropecuaria
Hda Buen Paso	San Francisco	694500E 1138000N	20,6	agropecuaria y doméstica
Hda Torre Casa		693200E 1138200N	26,7	Agropecuaria
Hda Santa Teresa	Sabaneta-Los Cerritos	692600E 1132900N	30,0	agropecuaria y doméstica
El Consejo	Sabaneta	690668E 1132710	34,2	doméstica y agropecuaria
Guayas	Curiepe-Las Tejerías	702800E 1134100N	39,9	Industrial principalmente
Boca de Cagua	Río Cagua	707639E 1132550N	44,1	doméstica y agropecuaria
Tacata	Tacatá-Piedras Azules	719300E 1128800N	59,0	Doméstica
Cúa	Cúa-Los Claveles	730500E 1123400N	70,2	agropecuaria, doméstica e industrial
Aeropuerto Metropolitano	Aeropuerto Metropolitano	743900E 1121000N	85,7	agropecuaria, doméstica e industrial
Lagartijo	Embalse Lagartijo	750000E 1129500N	102,7	doméstica e industrial
Santa Teresa del Tuy	Santa Teresa del Tuy	756500E 1131800N	113,3	doméstica e industrial
Araguita	Araguita	779500E 1131800N	144,1	Doméstica
Panaquire	Panaquire	802900E 1131600N	185,8	agropecuaria Y doméstica
Los Galpones	San Juan-Anzuelo-Hoyo	823300E 1140900N	228,0	Agropecuaria
Boca de Paparo		829000E 1150500N	262,0	desembocadura

**Tabla 3:** Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy.

<b>Afluente</b>	<b>Coordenadas U.T.M</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Distancia (Km)</b>
<b>Qda Guayas</b>	<b>702822E 113300N</b>	<b>Las Tejerias</b>	<b>39,4</b>
<b>Río Guare</b>	<b>719300E 1128400N</b>	<b>Tacata</b>	<b>58,5</b>
<b>Quebrada Cúa</b>	<b>730900E 1127200N</b>	<b>Cúa</b>	<b>70,7</b>
<b>Río Tarma</b>	<b>734000E 1121100N</b>	<b>Via Cúa-Colonia Mendoza</b>	<b>75,8</b>
<b>Río Ocumarito</b>	<b>741800E 1119400N</b>	<b>Ocumare del Tuy</b>	<b>83,3</b>
<b>Quebrada Charallave</b>	<b>742700E 1122000N</b>	<b>Charallave</b>	<b>85,3</b>
<b>Río Sucuta</b>	<b>746700E 1120100N</b>	<b>Via Ocumare-Lagartijo</b>	<b>89,7</b>
<b>Río Guaire</b>	<b>757800E 1133500N</b>	<b>Mopia en Santa Teresa</b>	<b>116,7</b>
<b>Río Taguaza</b>	<b>782000E 1123900N</b>	<b>Las Delicias-La Pastora</b>	<b>151,3</b>
<b>Río Caucagua</b>	<b>789100E 1133200N</b>	<b>Mendoza</b>	<b>160,7</b>
<b>Río Cuira</b>	<b>793900E 1128600N</b>	<b>El Oro</b>	<b>170,5</b>
<b>Río Panaquirito</b>	<b>803300E 1130300N</b>	<b>Panaquire</b>	<b>187,3</b>
<b>Quebrada Yaguapo</b>	<b>805700E 1128700N</b>	<b>Las Savilas</b>	<b>193,0</b>
<b>Quebrada Urba</b>	<b>807300E 1128600N</b>	<b>Hueco Oscuro</b>	<b>193,0</b>
<b>Quebrada Sapo</b>	<b>809500E 1130500N</b>	<b>Hueco Oscuro</b>	<b>197,4</b>

La recolección de las muestras de sedimentos de fondo fue llevada a cabo en los meses de julio, agosto y septiembre, tomadas en el centro de los cauces de los ríos o cercanos a este; ya que, representan la zona de mayor energía, obteniendo así, fracciones más representativas de ese punto de muestreo (Guillen, 1982)

Los sedimentos fueron tamizados en campo en la fracción de 120 mallas, de manera de tener la cantidad de muestra necesaria para el análisis posterior en el laboratorio, las mismas fueron recolectados en bolsas plásticas (2Kg),

rotuladas y llevadas al laboratorio, para realizar el análisis elemental en la muestra; a su vez, este plan incluye 6 puntos de muestreo estratégicos donde fue realizado el análisis elemental a cada fracción granulométrica a obtenida, en estos puntos fue tomado una muestra compuesta, las mismas fueron recolectados en bolsas plásticas (2Kg), rotuladas y llevadas al laboratorio. Estos puntos estratégicos pueden visualizarse en la **Tabla 4**.

**Tabla 4:** Puntos de muestreo estratégicos para el análisis elemental por fracciones granulométricas.

<b>Río Tuy</b>	<b>afluente</b>
<b>Hacienda Buen Paso</b>	<b>Río Guare</b>
<b>Santa Teresa del Tuy</b>	<b>Río Cuira</b>
<b>Boca de Paparo</b>	<b>Río Guaire</b>

Adicionalmente, en todos los puntos de muestreo fueron realizadas las medidas de parámetros físico-químicos en campo, la cual incluye:

- ✓ pH
- ✓ Conductividad
- ✓ Temperatura.

También fue llevada a cabo la determinación de datos de aforo en algunos puntos de muestreo, obtenidas por el Laboratorio Nacional de Hidráulica (LNH), que incluye:

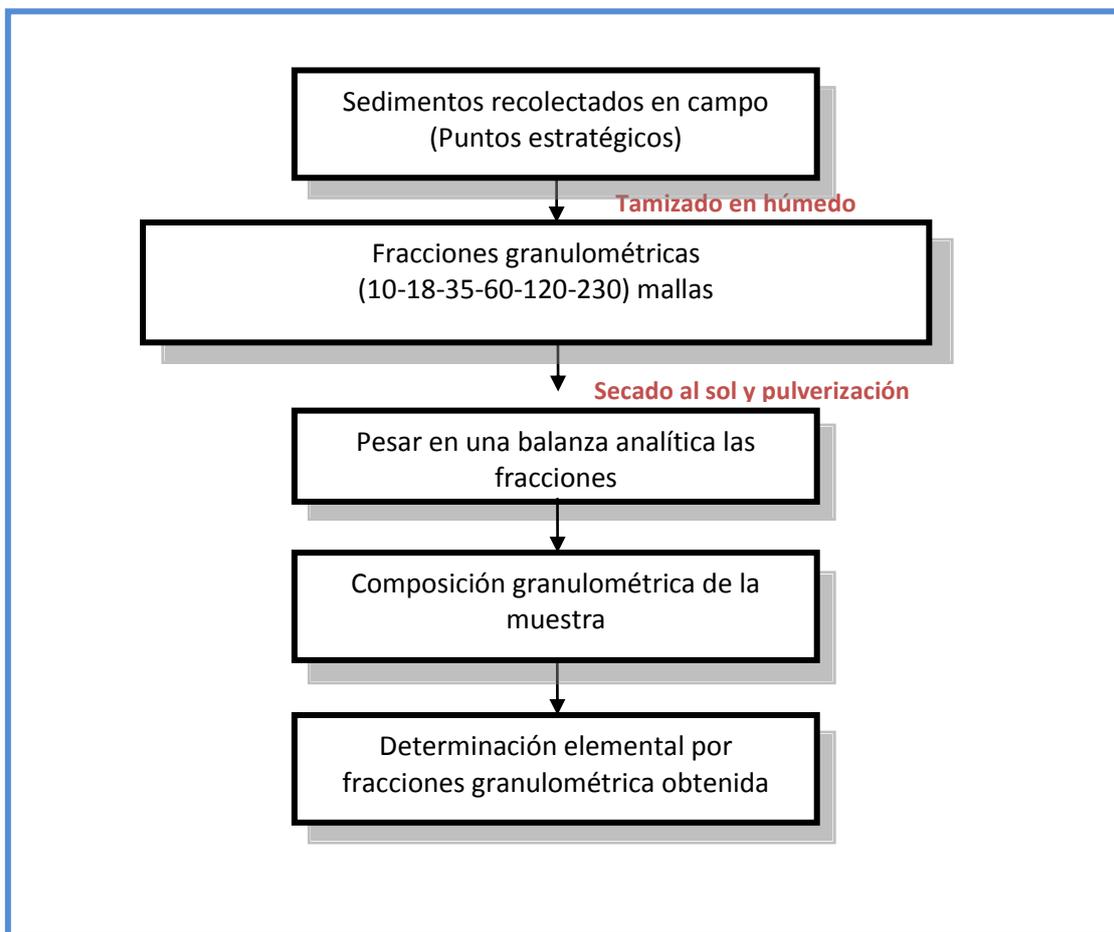
- ✓ Velocidad del río
- ✓ Área
- ✓ Ancho de la sección transversal
- ✓ Cálculo del caudal

➤ Trabajo de laboratorio(fase 2)

Esta fase comprende el tratamiento de las muestras que se reparte en dos etapas:

- 1) Tratamiento físico: las muestras de sedimentos recolectadas de los 6 puntos estratégicos, fueron tamizadas en húmedos en las fracciones granulométricas, 10-18-35-60-120-230 mallas, la cual permitió obtener

las fracciones de gravas, arena muy gruesa, arena gruesa, arena media, arena fina, arena muy fina y la fracción lodo, seguidamente estas fracciones una vez tamizadas, fueron colocadas al sol para su secado, una vez secas fueron pesadas en una balanza analítica las distintas fracciones obtenidas de las muestras, para determinar y calcular la composición granulométrica. Las fracciones granulométricas obtenidas fueron pulverizadas en un mortero y guardadas en bolsas plásticas según su cantidad para su posterior tratamiento y análisis químico. El esquema del tratamiento físico de las muestras puede verse en la **Fig. 4**.



**Figura 4:** Tratamiento físico de las muestras de sedimentos, referidos a los 6 puntos de muestreo estratégicos.

En cuanto a las muestras tamizadas en campo en la fracción de 120 mallas, fueron tamizadas en el laboratorio en la fracción granulométrica de 230 mallas, una vez tamizadas, fueron colocadas al sol para su secado y una vez secas

fueron pulverizadas y homogeneizadas en un mortero y guardadas en bolsas plásticas según su cantidad para su posterior tratamiento y análisis químico

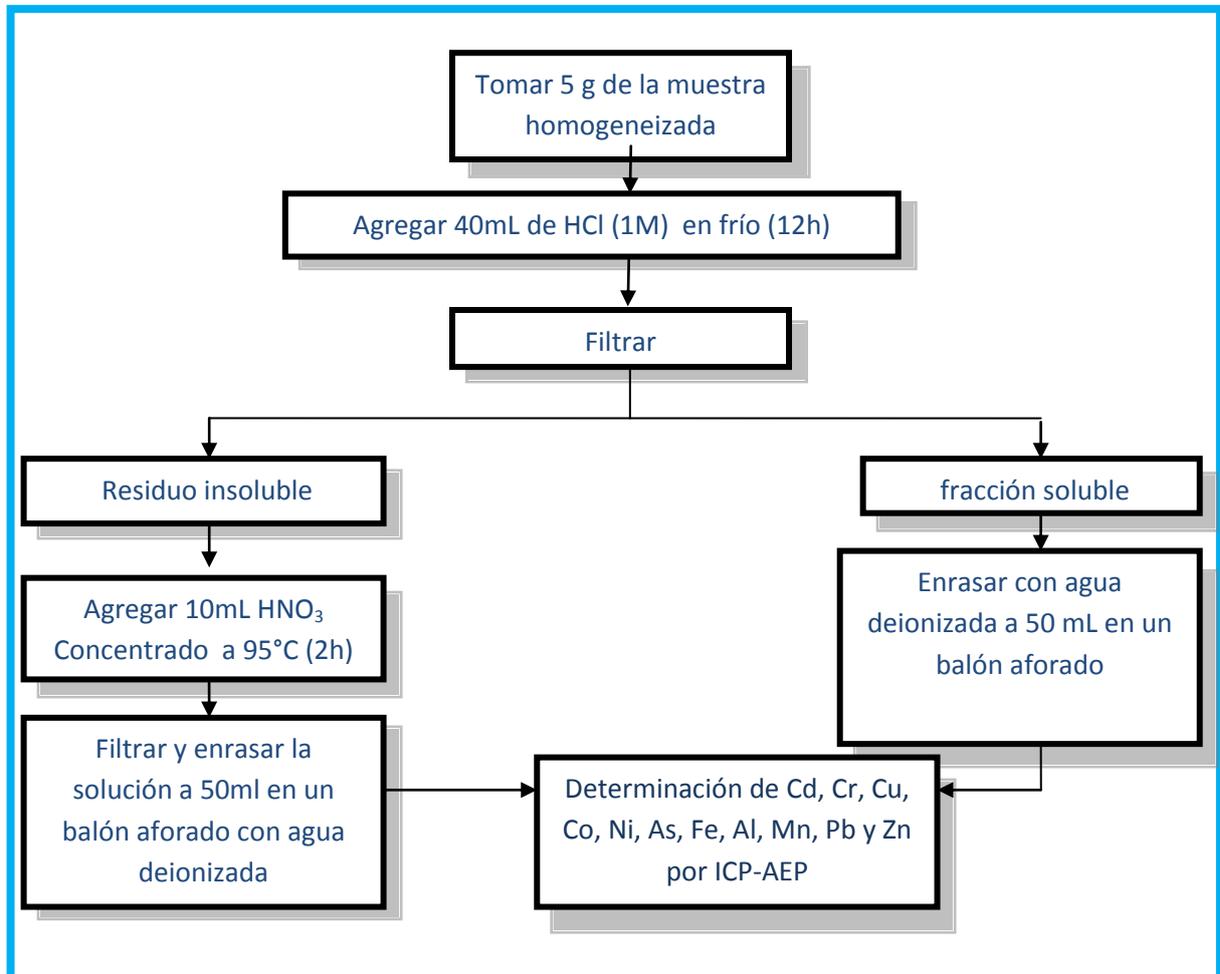
2) Tratamiento químico: Para esta etapa, fue considerada la fracción granulométrica más reactiva, (a excepción de las 6 muestra donde fue llevado a cabo el análisis químico en todas las fracciones), la cual corresponde a la fracción <230 mallas, ya que es la de mayor interacción química, además de ser la de más fácil transporte (Guillen, 1982; Valencia y Rivera, 2005).

**La determinación de los metales pesados** Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al, y As fueron analizados por espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (AES-ICP), además de llevar las muestras a solución, con una digestión parcial ácida secuencial.

La concentración de los elementos mencionados en los sedimentos fueron tratados mediante un proceso de digestión ácida secuencial empleando HCl diluido y HNO<sub>3</sub> concentrado (Moreno, 2009), donde fue tomado 5g de muestra de sedimentos en un beacker para luego añadir 40ml de HCl (1M), manteniendo en agitación constante durante 12 horas aproximadamente, luego de esto la solución fue filtrada empleando papel de filtro, para separar la fracción soluble asociada al ácido, la cual consta de carbonatos, hidróxidos amorfos y especies sorbidas superficialmente, esta fracción fue enrasada en un balón aforado de 50mL con agua deionizada. El residuo insoluble fue tratado, con 10mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, calentando la solución manteniendo la solución en una ebullición controlada aproximadamente durante 2h, la solución obtenida fue filtrada y enrasada en un balón aforado de 50mL con agua deionizada, de esta forma, fue obtenida la concentración de los elementos asociados a la materia orgánica, oxi-hidroxidos cristalinos, las arcillas y los sulfuros. El procedimiento de extracción ácida secuencial, puede verse en la **Fig. 5**

**Para el análisis de mercurio**, el mismo fue determinado a través del equipo DMA-80 (Analizador de mercurio directo), ya que este elemento posee una alta presión de vapor a temperatura ambiente, y con este método es logrado una

buena determinación con una alta energía cinética, el procedimiento comienza agregando 0,2g de sedimento (fracción lodo), en un cápsula de níquel, y luego la misma fue introducida directamente en el analizador, en los 6 puntos estratégicos, fue determinado mercurio en todas las fracciones obtenidas.



**Figura 5:** Procedimiento de extracción secuencial y determinación de elementos Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al y As (Moreno, 2009; De Freitas, 2008).

### Tratamientos de los datos

- ❖ Histogramas: Distribución granulométrica
- ❖ Gráficos de correlación: concentración vs granulometría
- ❖ Histogramas: Concentración vs puntos de muestreo
- ❖ Gráficos de correlación interelemental

## Discusión de resultados

En esta parte del trabajo son presentados los resultados obtenidos, por medio de la metodología experimental empleada en el tratamiento de los sedimentos de la cuenca del Río Tuy; así como también la discusión y análisis de dichos resultados; iniciando con la distribución granulométrica de los 6 puntos estratégicos propuestos a lo largo del Río Tuy, posterior a ello son mostrados los resultados de la distribución de los elementos Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, Al, As y Hg en las distintas fracciones granulométricas separadas de los 6 puntos estratégicos; para finalizar con la determinación de la concentración de estos elementos en la fracción granulométrica <230 mallas, donde se enmarcará la tendencia de estos elementos a lo largo del recorrido de la cuenca, desde su nacimiento hasta su desembocadura y de sus principales afluentes, así como también algunas correlaciones interelementales entre estos elementos mencionados, todas estas concentraciones, obtenidas a través de la extracción ácida secuencial con HCl diluido (1M) y HNO<sub>3</sub> concentrado.

### Distribución granulométrica

La **figura 6** muestra los histogramas de la distribución granulométrica en porcentaje de peso seco de los sedimentos del Río Tuy en los 6 puntos estratégicos, recolectados durante los meses de Julio, Agosto y Octubre correspondientes a las fracciones granulométricas de 10-18; 18-35; 35-60; 60-120; 120-230 y <230 mallas.

Al observar en la **figura 6** la distribución granulométrica, el tamaño de grano predominante varía dependiendo de la zona dentro de la cuenca; es decir, sitios localizados aguas arriba del Río Tuy (Hda Buen Paso y Río Guare), predominan las fracciones más gruesas, mientras que sitios ubicados aguas abajo (Boca de Paparo, Río Guaire, Santa Teresa y Río Cuirá) predominan las fracciones de arenas medias a finas, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Guillen (1982).

Al observa la distribución granulométrica en la localidad Hda Buen Paso y del Río Guare (**Fig. 7**), puede indicarse que la misma está dominada por arenas muy gruesas a gruesas que totalizan un 76-78% del sedimento, esto es

atribuido en principio a la relieve de la zona, caracterizada por ser abruptas pendientes, lo que trae como consecuencia que el transporte por carga de fondo sea el dominante de la zona; adicional a esto los fragmentos observados son de hábito angular, lo que implica que el recorrido ha sido corto, por lo que estos sedimentos están cercanos a la fuente.

Otro factor importante es la velocidad de transporte, la misma es relativamente alta, reflejada en el valor de velocidad de la Colonia Tovar (**Tabla 5**) (punto cercano a Hda Buen Paso) en comparación a puntos aguas abajo, por lo tanto hay mayor energía de transporte aguas arriba, asociándolo a menor cantidad de sedimentos finos depositados en el fondo; estos resultados coinciden con los presentados en el trabajo de Guillen (1982)

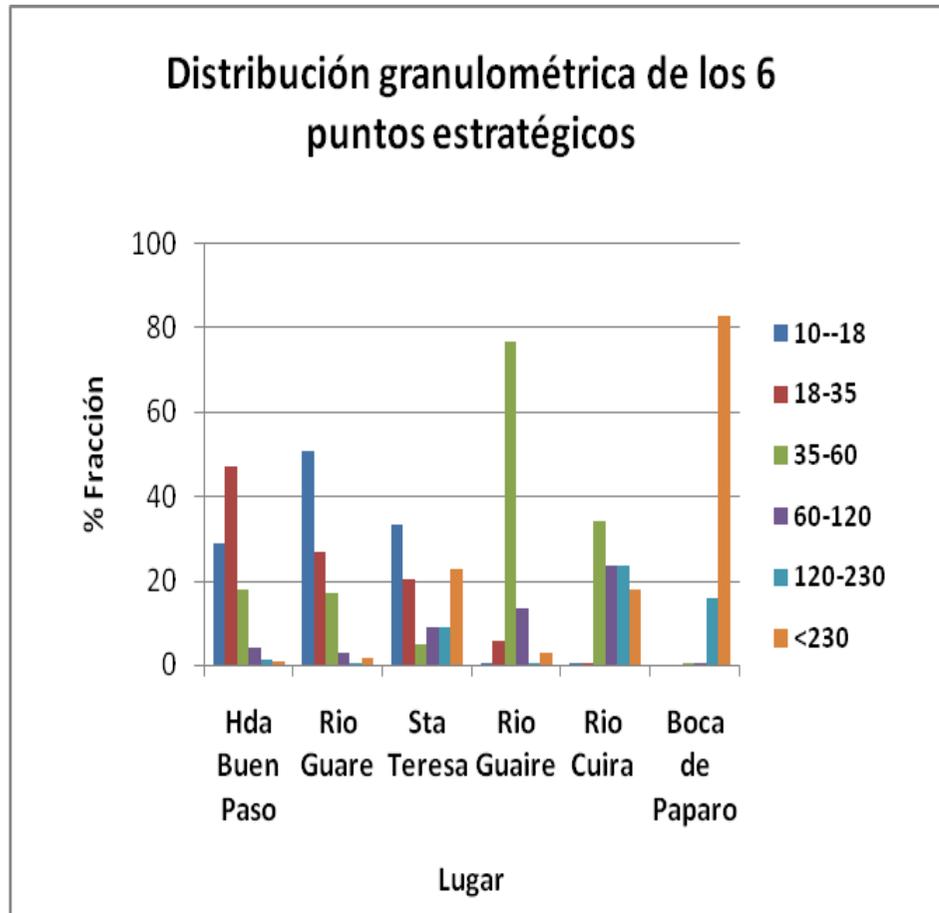
Este proceso está aún más favorecido por la poca profundidad y anchura del río en estos puntos, la cual da un valor de caudal bajo (**Tabla 5**), esto aunado a la época del muestreo, ya que el mismo fue llevado en época lluviosa (altas precipitaciones).

En cuanto a la distribución granulométrica de Santa Teresa, Río Guaire, Río Cuira y Boca de Paparo (**Fig 7**), está dominada por las arenas medias, finas, muy finas y la fracción lodo que totalizan un 40-100% del sedimento; en localidades como Santa Teresa y Boca de Paparo es abundante la fracción lodo, mientras que los ríos como Cuira y Guaire están caracterizados por dominar un tamaño de grano de arena media.

Cabe destacar que la distribución granulométrica del Río Cuira obtenida en este trabajo no concuerda con la presentada en los trabajos de Orozco (2009) y Torín (2008), donde tienen como resultados que el tamaño de grano predominante es la arena muy gruesa, esto es debido a que los mismos realizaron una distribución promedio a lo largo de este río, mientras que la realizada en este trabajo fue una sola sección del mismo, la cual fue llevada a cabo en la desembocadura, obteniendo una distribución de sedimentos más finos.

**Tabla 5:** Caudal de algunos puntos del Río Tuy.

Estación	Caudal (m <sup>3</sup> /s)	Velocidad (m/s)	Área (m <sup>2</sup> )	Ancho de la sección transversal (m)
Colonia Tovar	0,12	0,25	0,56	3,10
El Consejo	1,25	0,57	2,19	10,30
Boca de Cagua	2,40	0,79	3,04	13,10
Tácata	3,40	0,77	4,40	20,55
Ocumare	8,58	0,954	9,0	14,73
Río Guaire	14,07	0,496	28,4	34,29
Taguacita	24,48	1,001	24,5	23,44
Río Caucagua	11,62	0,860	13,5	15,57
Panaquire	149,85	1,443	103,8	49,65
San Juan	74,42	0,921	80,9	42,05



**Figura 6:** Distribución granulométrica de los 6 puntos estratégicos.

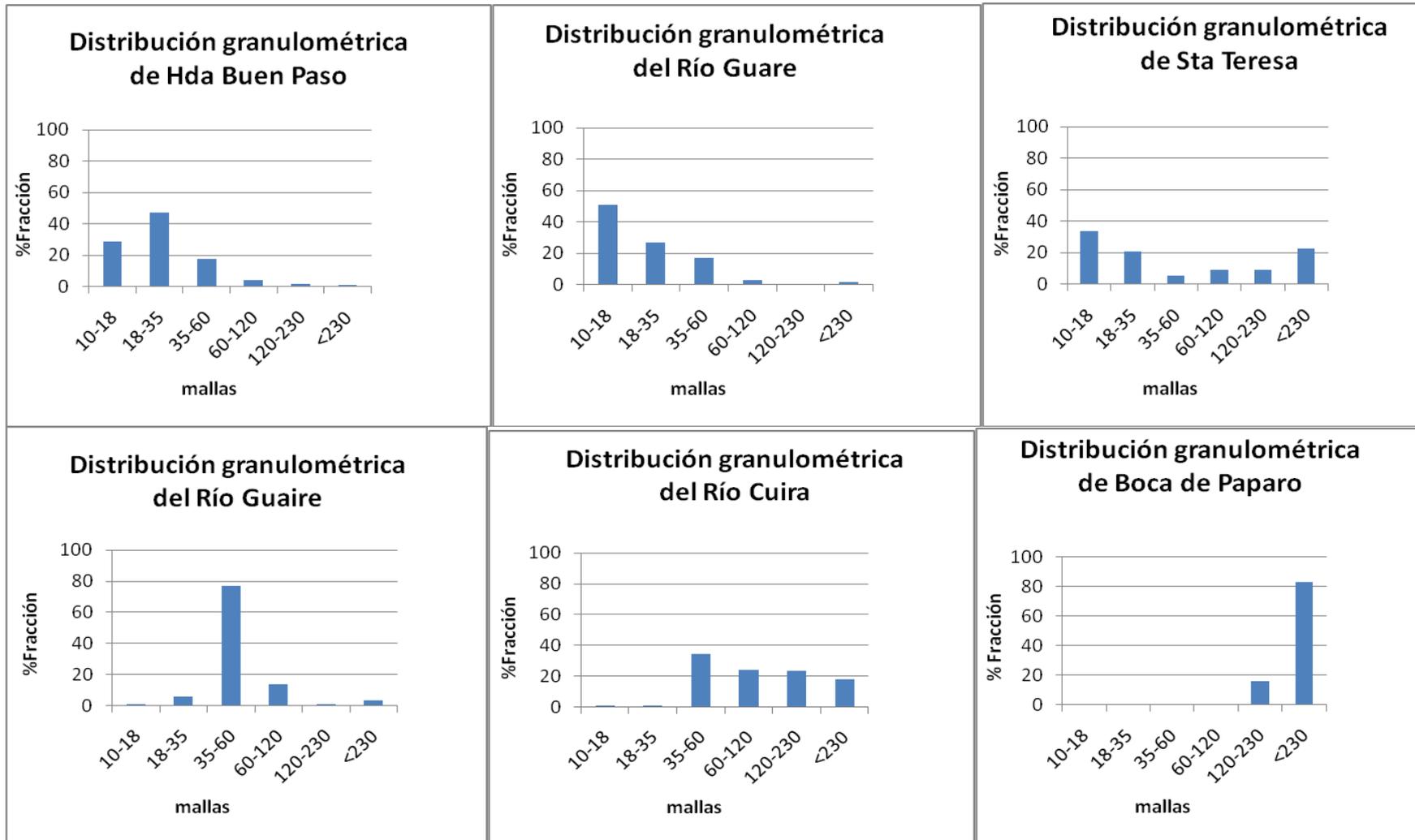


Figura 7: Distribución granulométrica del Río Tuy.

La dependencia de la distribución de tamaño de grano de las localidades Santa Teresa, Río Guaire, Río Cuira y Boca de Paparo, es debida principalmente a los factores mencionados para las localidades ubicadas aguas arriba del Río Tuy, pero en este caso actúan de manera distinta.

La red de drenaje en estas zonas comienza a ser más del tipo anastomosado; caso distinto a los puntos anteriores que era más rectilíneo (dominado por la topografía y factores geoestructurales); por lo que se encuentran barras de canales y meandros abandonados, determinando que gran parte de la sección del río en varios puntos el material es de grano fino; además de ser un mecanismo del río de disipar su energía; ya que, estos puntos están ubicados en los valles medios y bajos del Tuy, donde están presentes menores alturas topográficas, esto aunado a que la morfología de las pendientes, las cuales son menos abruptas.

Para estos puntos el tipo de transporte que actúa mayormente es el de suspensión y saltación, ya que el río presenta menor velocidad, por lo que prevalecen procesos de floculación y sedimentación por la poca energía del medio, atribución propuesta por Guillen (1982) para explicar la distribución granulométrica de localidades ubicadas aguas abajo de la cuenca.

Es importante mencionar que debido a que los canales que transportan estas cargas son más estrechos, profundos y de mayor sinuosidad, dan un valor mayor de caudal (**Tabla 5**) que las localidades ubicadas aguas arriba, determinando de esta manera el predominio de tamaños de granos más finos en el sedimento aguas abajo del Río Tuy.

### **Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas.**

En las **figuras 8, 9, 10 y 11** está presente la distribución de los elementos analizados tanto para HCl diluido (1M) como para el HNO<sub>3</sub> concentrado, en cada una de las fracciones granulométricas empleadas de los 6 puntos estratégicos recolectados del Río Tuy y de algunos afluentes. En estas figuras, puede observarse una tendencia general de acumulación de metales pesados en las fracciones granulométricas más finas, especialmente en el tamaño de

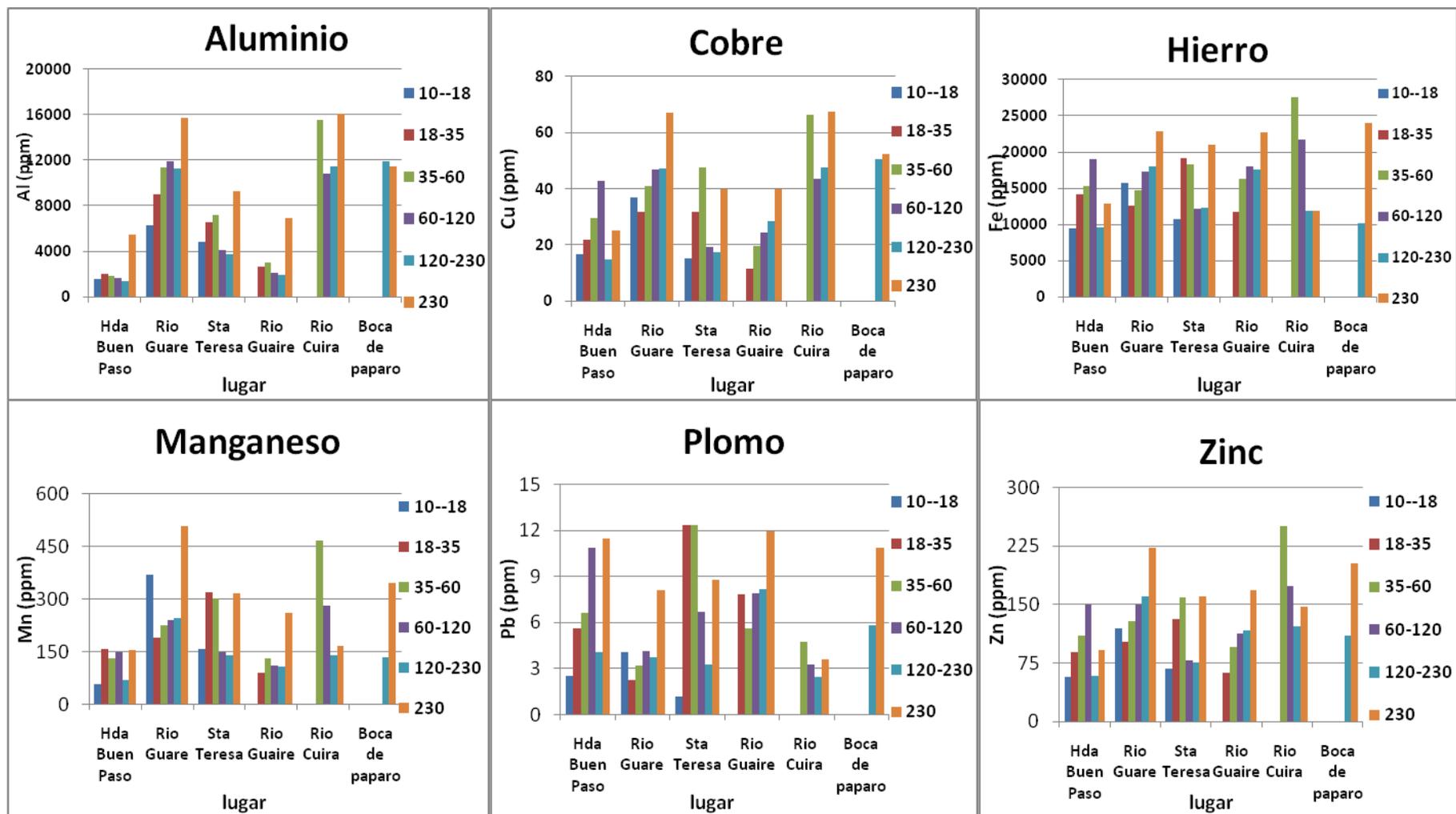


Figura 8: Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HNO<sub>3</sub>.

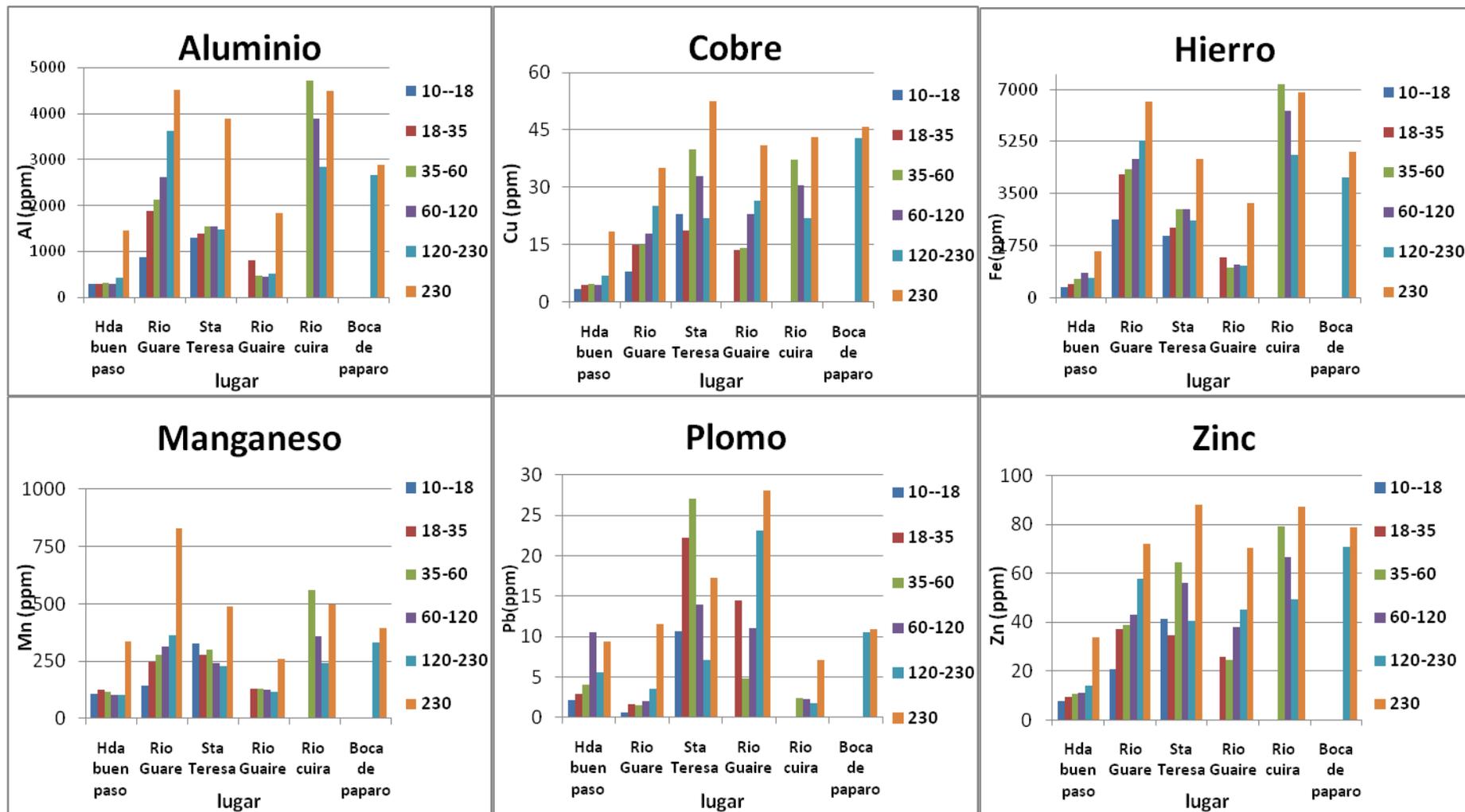


Figura 9: Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HCl.

grano <230 mallas, referida a la fracción lodo, esto se debe a que la misma presenta un área superficial mucho mayor, por lo tanto, hay mayores puntos de reacción e interacción metal-sedimento, debido principalmente al tamaño de grano y a la composición mineralógica, asociación presentada en el trabajo de dispersión geoquímica realizado por Valencia y Rivera (2005).

De acuerdo a esto, las fracciones más finas del sedimento son las más activa desde el punto de vista geoquímico, resultado que concuerda con lo obtenido por Guillen (1982); adicional a estos al acumularse estos metales preferiblemente en la fracción lodo en estas muestras, corroboran la propuesta de la escogencia del tamaño de grano <230 mallas para la realización de este trabajo.

Por su parte al comparar en las **figura 8, 9, 10 y 11** la concentración de los elementos determinados con cada ácido empleado en la extracción secuencial; hay una diferencia notable; donde las concentraciones obtenidas para el HNO<sub>3</sub> (**fig. 8 y 10**) son mayores a las obtenidas que para el HCl (**fig. 9 y 11**); por lo que estos elementos están asociados mayormente a la materia orgánica, oxihidróxidos cristalinos, arcillas y especies fuertemente sorbidas, a excepción del Mn y el Cd las cuales están distribuidos de igual manera en ambas fases de cada extracto. Esta asociación es similar para la mayoría de los elementos analizados a la obtenida en el trabajo de Peinado (1987).

Al detallar la concentración de Al entre las fracciones en la **figura 8 y 9**, el mismo presenta una notable tendencia a aumentar hacia la fracción <230 mallas del sedimento en la mayoría de los puntos muestreados; por lo tanto, esta fracción granulométrica es convertida en una fracción preferencial para el análisis de Al en la zona de estudio; caso similar ocurre con el Cu, Fe, Mn, Pb, Zn (**fig 8 y 9**) y de Co, Hg y Cr (**fig 10 y 11**). Estos elementos posiblemente están asociados tanto a las fases de oxihidróxidos cristalino y amorfos, como a la materia orgánica y elementos adsorbidos, esto coincide a la asociación presentada por Blanco (2007), en el Río Guaire.

Torín (2008) revela que no existe una fracción que pueda considerarse como la más adecuada para el estudio de Mn, Co y Cr en los diferentes tamaños de grano en los sedimentos del Río Cuira, mientras que la distribución obtenida en

este trabajo indica que la fracción <230 mallas es la más adecuada para el análisis de este elemento en la zona de estudio.

La concentración de As obtenida con cada ácido presenta una diferencia bien marcada (**fig 10 y 11**); ya que, la concentración obtenida con el HCl (1M) en la mayoría de los puntos no fue detectada, por lo que, el As no está asociado a las fases que se pueden extraer con el HCl; a su vez, la concentración de As entre las fracciones, no existe apreciadas tendencias al aumento o disminución de la concentración en función del tamaño de partícula con un patrón regular o una acumulación preferencial en alguna de las fracciones.

Estudio llevado a cabo por Orozco (2009), en el Río Cuira, determina que la concentración de As, en las distintas fracciones granulométricas, aumenta de arena media a limo-arcillas.

La concentración de Cd entre las fracciones (**fig 10 y 11**) presenta una leve tendencia a incrementar hacia las fracciones más finas, sin embargo no es significativa, por lo que no existe una fracción del sedimento preferencial para su análisis.

La distribución de la concentración de Ni (**fig 10 y 11**), en las fracciones del sedimento del área muestreada presenta 2 tendencias, para algunos puntos este elemento incrementa su concentración en la fracción <230mallas, mientras que para otros, la tendencia es mantener su concentración relativamente constante, sin embargo, en los puntos donde está concentrado en la fracción <230mallas la diferencia con las demás fracciones es notable, siendo la fracción lodo la más adecuada para el análisis de este elemento.

El estudio realizado por Torín (2008) concluye que no existe un tamaño de grano adecuado para el análisis de Ni en los sedimentos del Río Cuira, resultado que no concuerda y no es aplicable para los sedimentos del Río Tuy.

Es importante destacar la presencia de dos anomalías significativas, una de ellas está presente en el Río Cuira, donde el Fe, Mn, Al y Cr es acumulado preferiblemente en la fracción de 35-60 mallas, esto no ocurre en los demás puntos, tal anomalía es debida a que el tamaño de grano predominante de la

zona es de arena media, además allí está ubicado el Complejo ultramáfico Apa en Cuira.

La segunda anomalía está presente en el Río Guare, donde el Ni muestra en  $\text{HNO}_3$  y HCl un alto valor en la fracción de 18-35 mallas, producto de que la granulometría predominante en esta zona es de arena gruesa y al complejo ultramáfico presente en la zona, el cual contiene minerales con Ni.

### **Tendencia de la concentración de metales pesados en el Río Tuy para la digestión con HCl (1M) y $\text{HNO}_3$ en la fracción granulométrica <230 mallas.**

Los resultados discutidos han llevado a establecer la fracción <230 mallas, como la indicada para realizar los estudios de distribución de todo los elementos en el Río Tuy. A continuación es presentada la distribución de metales pesados en la cuenca estudiada, con la determinación de la concentración de los elementos estudiados asociados a las fases minerales obtenidas con el HCl diluido y el  $\text{HNO}_3$  concentrado.

La **figura 12 y 13** muestra las variaciones de la concentración de Zn a lo largo del Río Tuy, al observar la tendencia general, es de notar que la concentración de este elemento varía de forma significativa en el recorrido de la cuenca para los dos ácidos empleados; donde las concentraciones de Zn obtenidas con el HCl diluido dentro de la cuenca están entre 10ppm y 120 ppm (**figura 12**), mientras para el  $\text{HNO}_3$  las concentraciones oscilan entre 30 y 225 ppm (**figura 13**).

Es importante mencionar que la concentración de Zn obtenida con el HCl diluido es menor a la obtenida con el  $\text{HNO}_3$ , por lo que este elemento, está más asociado a la fase de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas que a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Zn obtenida con el HCl diluido no presenta variaciones significativas (es relativamente constante), entre 10ppm y 15ppm esto podría atribuirse principalmente a la litología en el cual fluye el río en estas localidades; constituida por rocas

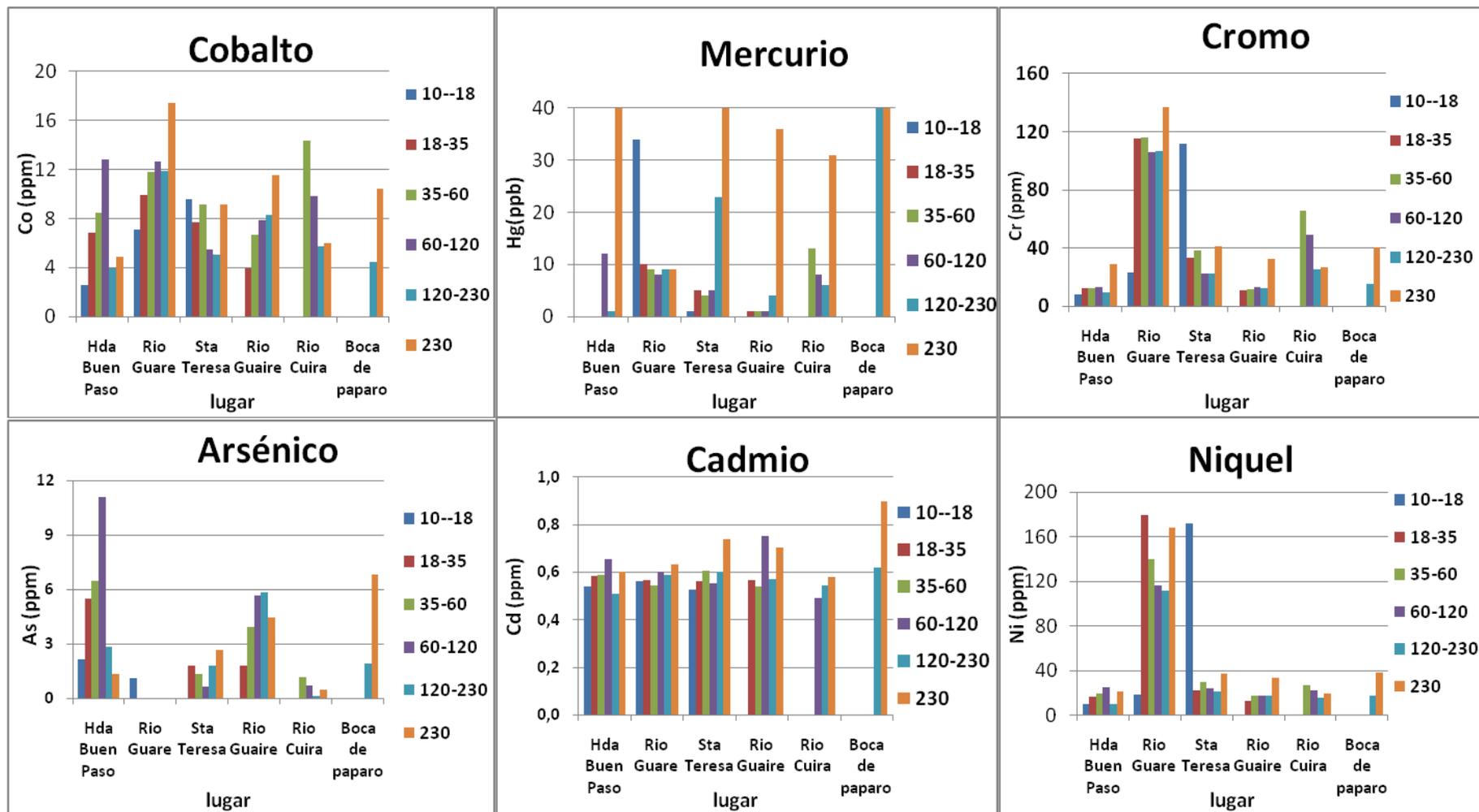


Figura 10: Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HNO<sub>3</sub> (concentrado) y de mercurio obtenido por el DMA-80.

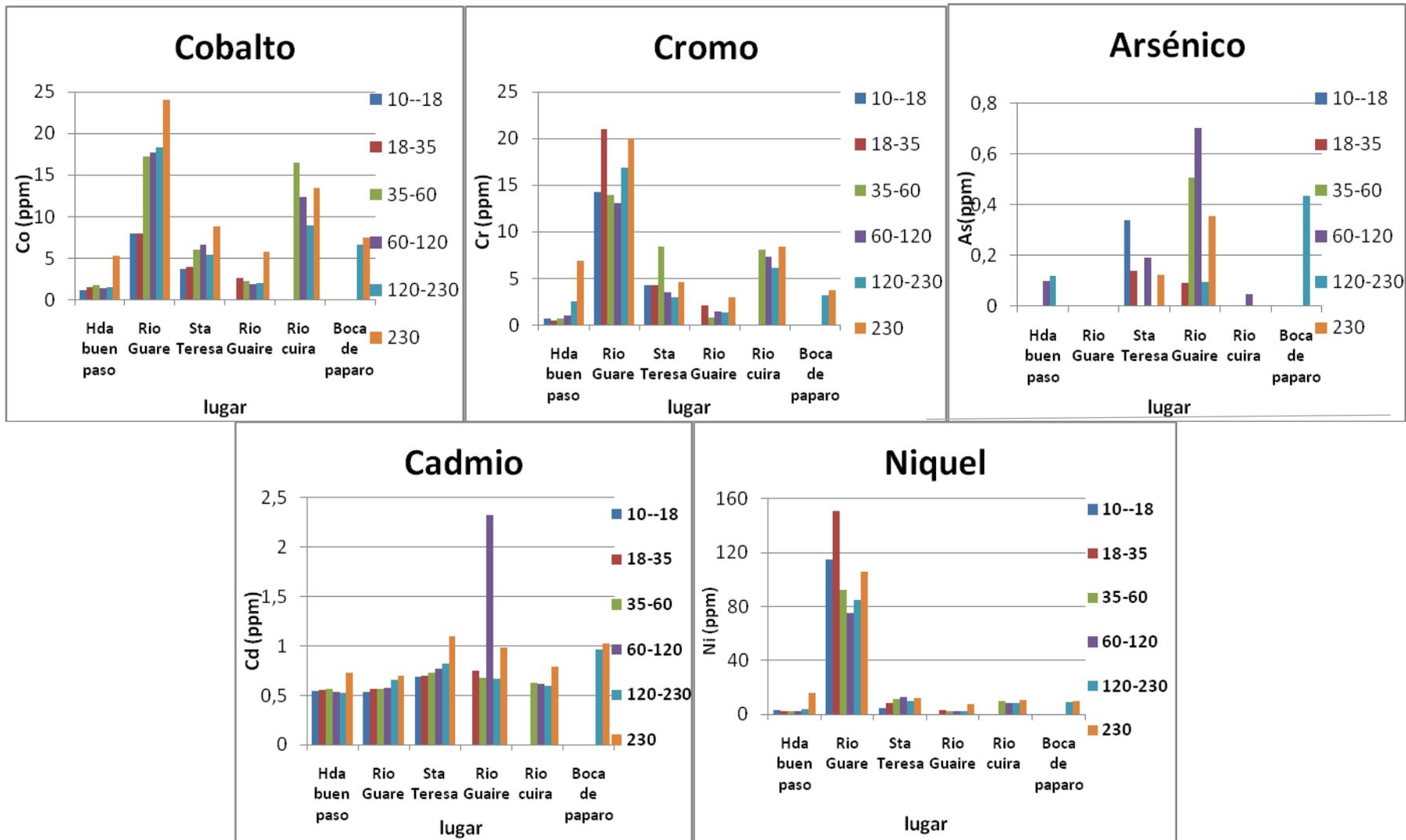


Figura 11: Distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas empleando HCl (1M).

metasedimentarias que presenta un contenido bajo de este elemento (Zambrano,1970).

La concentración obtenida con el  $\text{HNO}_3$  aumenta de 30ppm a 90 ppm, desde la Colonia Tovar hasta Hda Buen Paso. Esto puede ser atribuido a la actividad agropecuaria, en la cual este elemento puede estar presente en los abonos, plaguicidas y fertilizantes (Bautista, 1999) que pueden llegar al río a través de las aguas de escorrentías, siendo estas actividades más determinantes en la contribución de Zn asociadas al  $\text{HNO}_3$  que al HCl diluido.

Desde el Consejo hasta la desembocadura en Boca de Paparo, la concentración de Zn, tiende a aumentar significativamente para los dos extractos, entre 10ppm y 80ppm a la obtenida con el HCl diluido y entre 75ppm a 220ppm para el  $\text{HNO}_3$ , producto de la entrada de efluentes y afluentes contaminados que contienen Zn en sus desechos.

Desde el Consejo hasta Araguaita, este aumento podría atribuirse a las actividades en estas localidades como lo son los efluentes agropecuarios provenientes principalmente del sector de Cúa; efluentes industriales de Tejerías y Charallave y de efluentes domésticos del sector de Guayas, Araguaita, Cúa y Santa Teresa, las cuales presentan una densidad de población de aproximadamente 50mil habitantes, a excepción de Ocumare que tiene una densidad de aproximadamente 1 millón de habitantes.

Desde Araguaita hasta Panaquire, la concentración de Zn, es debida a los sólidos suspendidos de los Ríos Caucagua y Guaire que llevan en sí una cantidad de desechos domésticos (con una densidad población  $>1$  millón de habitantes), desechos industriales y de granjas porcinas, que son depositados en el Río Tuy, producto de las menores pendientes (menor energía), condición apta para el proceso de sedimentación y floculación, adicional a esto, los caudales de estos ríos son mayores (**Tabla 5**) en comparación a los demás afluentes así como también la longitud, por lo que la contribución de este elemento de estos ríos hacia la cuenca son más determinantes.

El trabajo de Guillen (1982), determina que la concentración de Zn en estas localidades es comparable o está influenciado por los Ríos Caucagua y Guaire, resultados que concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

Yanes (1980), Lugo (1982) y Guillen (1982) indican que los Ríos Súcuta, Río Taguaza, Qda Yaguapo, Qda Sapo, Qda Urba y Río Panaquirito, son afluentes que no presentan alteración ambiental, por lo que la concentración de Zn en estos ríos están asociada a la litología, la cual está en contacto con estos cuerpos de agua, tratándose de esquistos cloríticos estratificados con granulitas, esquistos cuarzo albítico y rocas metavolcánicas, cuyas concentraciones no son comparables con las presentadas en el Río Tuy, hecho que corrobora la asociación de Zn dentro del Río principalmente a efluentes.

Desde Panaquire hasta Boca de Paparo, la concentración de Zn en el río aumenta para los dos ácidos, producto principalmente de los desechos domésticos y agropecuarios de la población de San Juan.

Es importante mencionar que la localidad de Santa Teresa, presenta la mayor concentración de Zn obtenida con el HCl, por lo que, las actividades llevadas a cabo en esta zona son determinantes en la contribución de este elemento, mientras que la localidad de mayor concentración obtenida con el HNO<sub>3</sub> la presenta Los Galpones por las actividades domésticas y agropecuarias de San Juan.

Las concentraciones de Zn asociadas principalmente a las fuentes antrópicas en este trabajo, concuerdan con estudios previos tales como los de Yanes (1980); Lugo (1982) y Guillen (1982), este último trabajo realizado, obtuvo concentraciones Zn que variaron entre 50ppm a 500ppm, determinado en la fracción de 120 mallas del sedimento en la cuenca del Río Tuy, tratados en un proceso de digestión ácida empleando una mezcla de ácidos fuertes (perclórico-nítrico).

Estudios internacionales ambientales realizados en el Río Yangtze por Zhang *et al.* (2009), las concentraciones de Zn varían entre 48ppm-154ppm, en sedimentos superficiales tomados a 5cm de la cuenca, tratado en con mezcla de 3 ácidos (perclórico-nítrico-fluorhídrico).

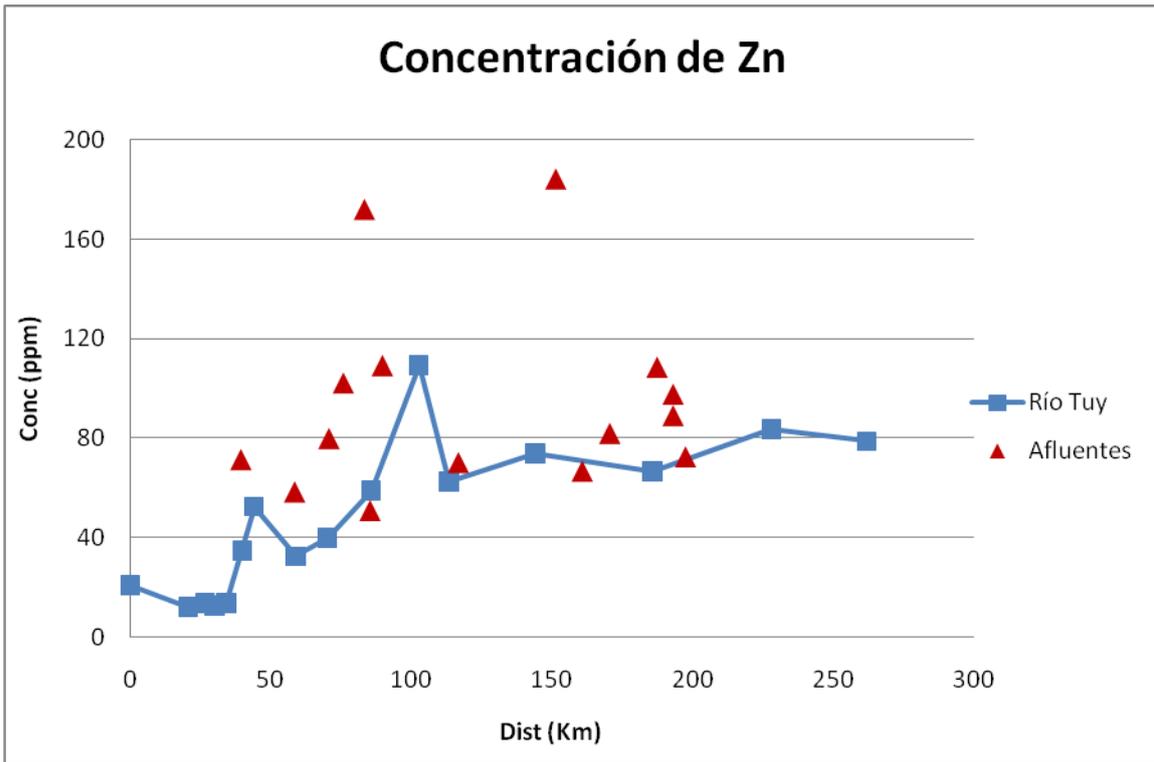


Figura 12: Distribución de Zinc en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).

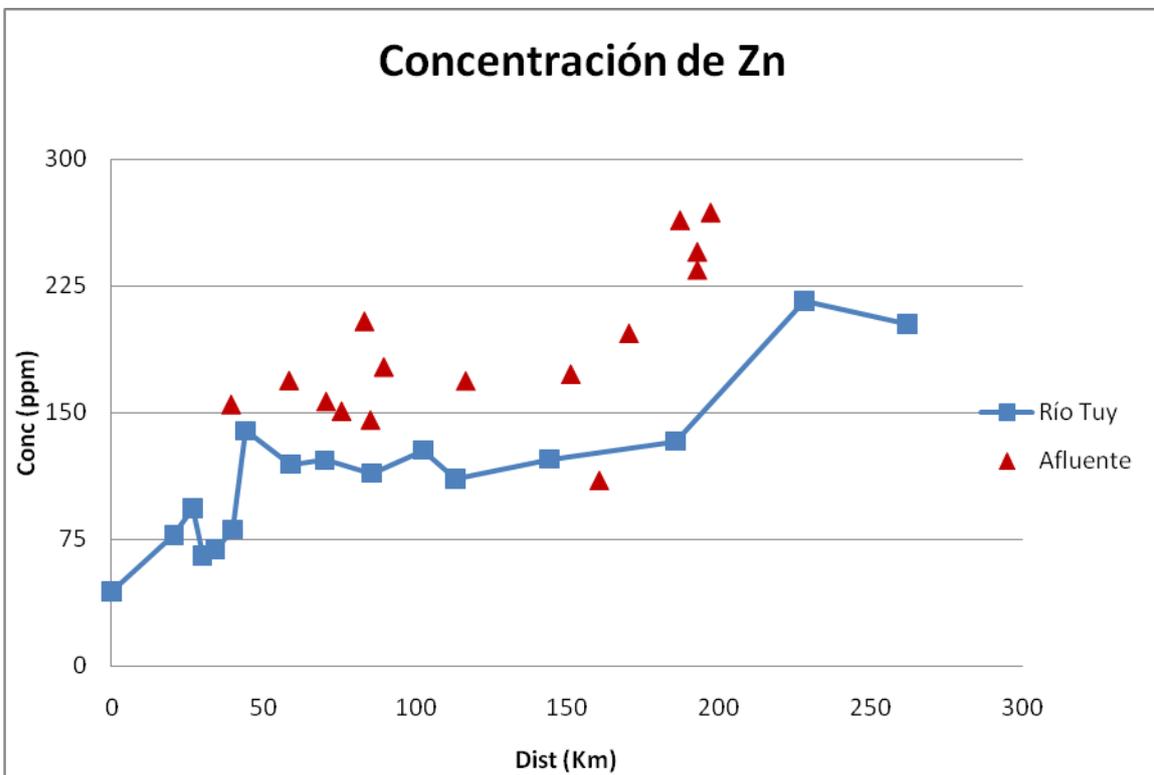


Figura 13: Distribución de Zn en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).

Según los datos reportados por la US E.P.A (1993), el Zn supera los valores máximos permisibles, en las cabeceras del Río obtenida con el HNO<sub>3</sub>, por lo que representan localidades de un grado de alteración severo, mientras que la obtenida con HCl 1M están por debajo de estos límites establecidos.

La distribución de Cu, a lo largo de la cuenca del Río Tuy, está presente en la **figura 14 y 15**, al observar dicha gráfica y compararla con la de Zn, puede indicarse que ambas muestran un mismo comportamiento, por lo que fue realizada la gráfica de correlación entre Zn y Cu (**fig 16**). Allí puede observarse una excelente correlación ( $r^2= 0,9548$ ), por lo que puede indicarse que ambos elementos están asociados a las mismas fases del sedimento, tanto en el extracto de HCl, como en el HNO<sub>3</sub>.

La concentración de este elemento presenta variaciones en el recorrido de la cuenca para los dos ácidos empleados; donde las concentraciones de Cu obtenidas con el HCl diluido dentro de la cuenca están entre 5ppm y 45 ppm (**figura 14**), mientras para el HNO<sub>3</sub> las concentraciones oscilan entre 5ppm y 60 ppm (**figura 15**).

Es importante mencionar que la concentración de Cu obtenida con el HCl diluido no presenta mucha diferencia a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>, por lo que este elemento, está distribuido de igual manera tanto a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas como a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Cu obtenida con el HCl diluido no presenta variaciones significativas (es relativamente constante), entre 5ppm y 7ppm esto podría atribuirse principalmente a la litología en el cual fluye el río en estas localidades; constituida por rocas metasedimentarias que presenta un contenido bajo de este elemento.

La concentraciones obtenida con el HNO<sub>3</sub> presenta una tendencia aumentar de 5ppm a 35ppm, desde la Colonia Tovar hasta Hda Torre Casa, que puede ser atribuido a la actividad agropecuaria, en la cual este elemento puede estar

presentes en los abonos, plaguicidas y fertilizantes, siendo estas actividades más determinantes en la contribución de Cu asociadas al  $\text{HNO}_3$  que al HCl.

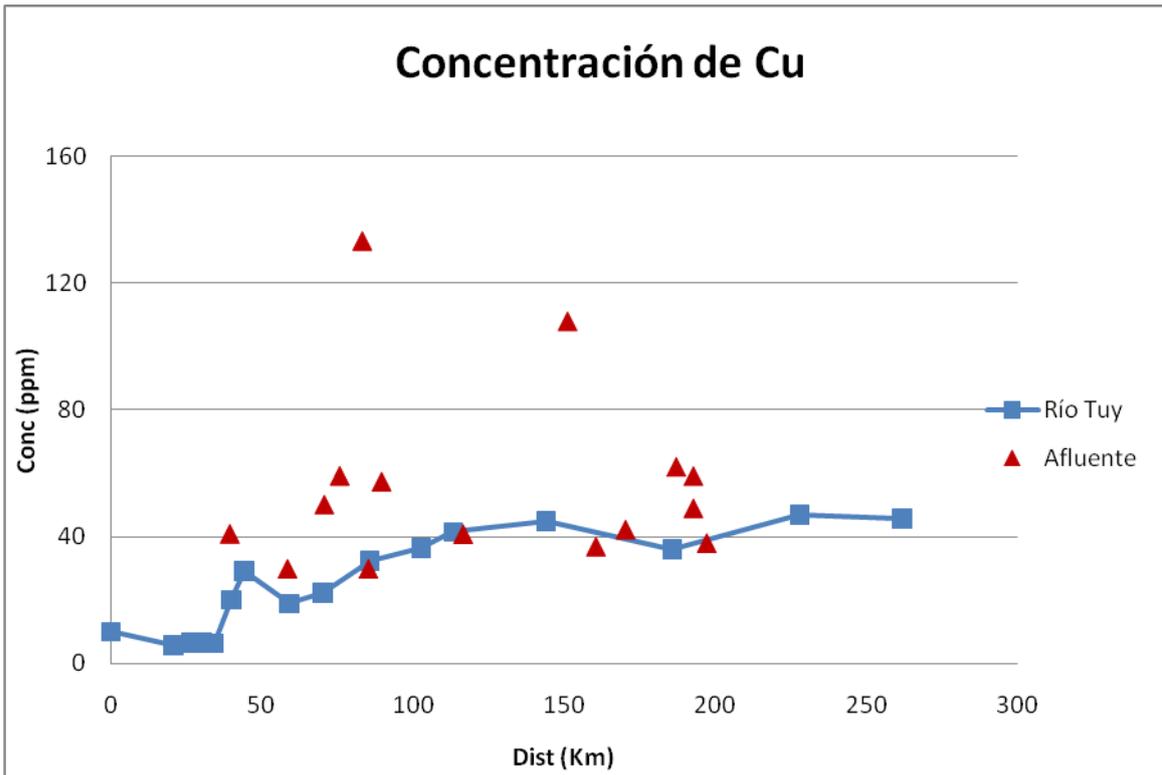
Desde el Consejo hasta la desembocadura en Boca de Paparo, la concentración de Cu obtenida con el HCl, tiende a aumentar significativamente, entre 5 y 45ppm, mientras que la distribución obtenida con el  $\text{HNO}_3$  está entre 40ppm a 45ppm, debido a la entrada constante de efluentes y afluentes contaminados que contienen Cu en sus desechos y que no puede ser compensado por afluentes no contaminados como Río Guare, Río Súcuta y Río Tarma.

Desde el Consejo hasta Araguaita, el aumento de la concentración de Cu obtenida con HCl podría atribuirse a las actividades agropecuarias, industriales y domésticos de los sectores de Cúa, Tejerías, Charallave, Araguaita, Cúa, Santa Teresa y Guayas.

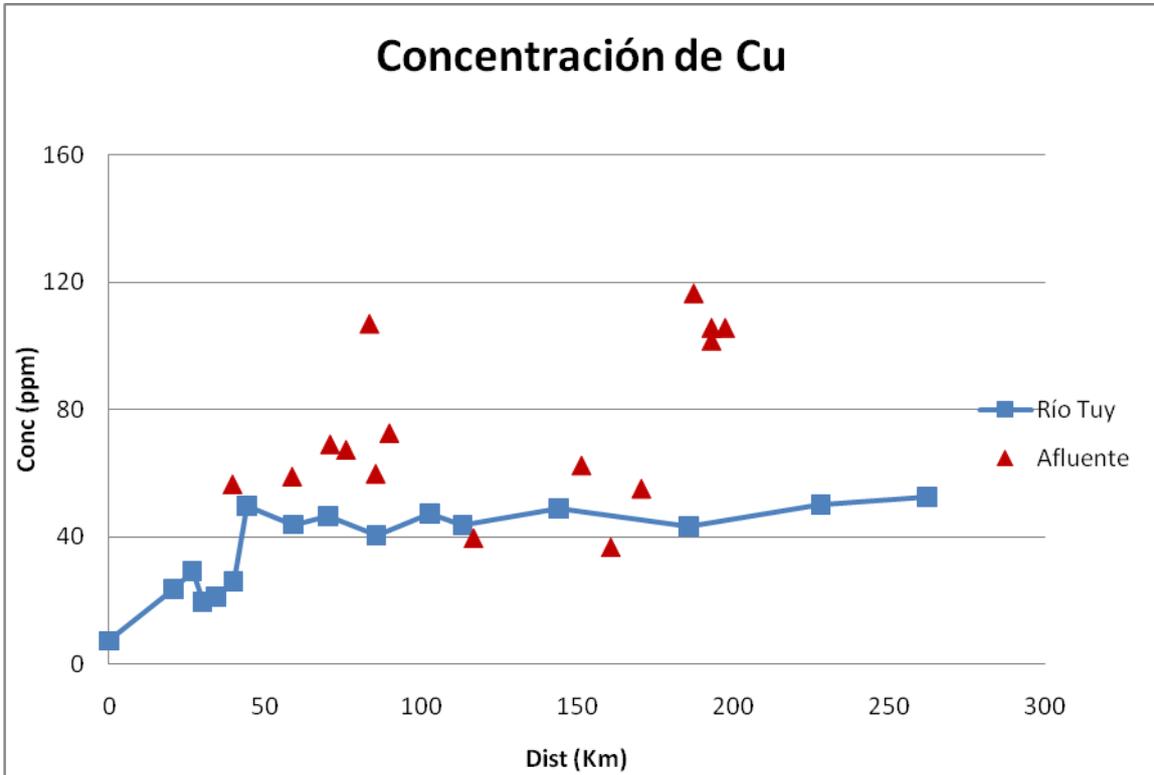
Desde Araguaita hasta Boca de Paparo, la concentración de Cu, aumenta debido a la inyección de los sólidos suspendidos de los Ríos Caucahua y Guaire que llevan en sí una cantidad de desechos domésticos, industriales y de granjas porcinas, depositándose en el Río Tuy, debido a las pocas pendientes, así como también de los desechos domésticos y agropecuarios de la población de San Juan.

Los Ríos Súcuta, Río Taguaza, Qda Yaguapo, Sapo, Urba y Panaquirito, afluentes no intervenidos por actividades antrópicas presentan una concentración de Cu no comparable, a las localidades dentro del Río Tuy, cuya concentración es asociada a la litología, hecho que corrobora la asociación de Cu dentro del río principalmente a efluentes.

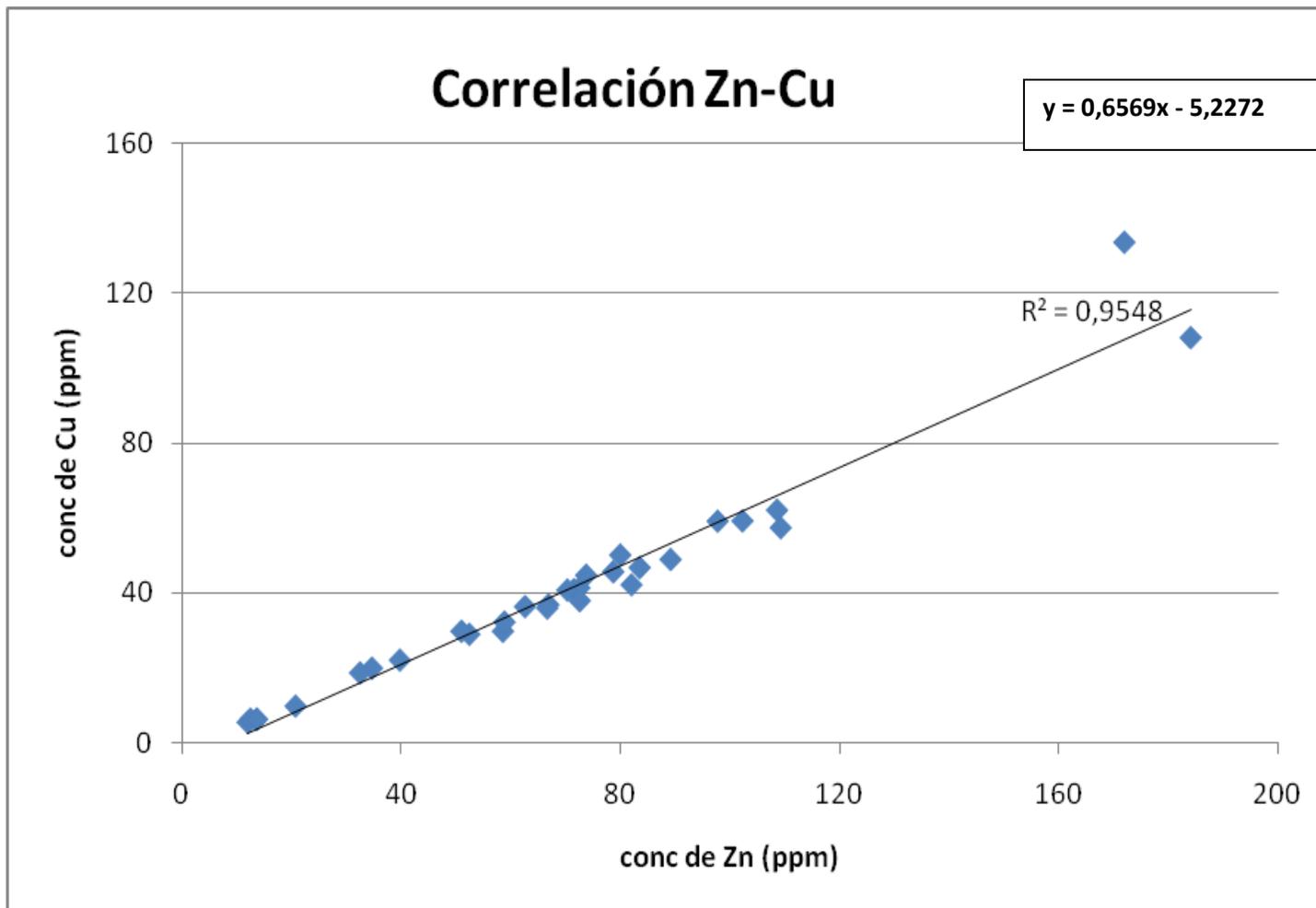
Las concentraciones de Cu asociadas principalmente a las fuentes antrópicas en este trabajo, concuerdan con estudios previos tales como los de Yanes (1980), Lugo (1982) y Guillen (1982), este último trabajo realizado, obtuvo concentraciones Cu que variaron entre 20 a 110ppm, determinado en la fracción de 120 mallas del sedimento en la cuenca del Río Tuy, tratados en un proceso de digestión acida empleando una mezcla de ácidos fuertes (perclórico-nítrico).



**Figura 14:** Distribución de Cu en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 15:** Distribución de Cu en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).



**Figura 16:** Correlación Zinc-Cobre (Digestión con HCl 1M)

Estudios internacionales ambientales realizados en el Río Yangtze por Zhang *et al.* (2009), las concentraciones Cu oscilaban entre 7ppm-50ppm, en sedimentos superficiales tomados a 5cm de la cuenca, tratado en con mezcla de 3 ácidos (perclórico-nítrico-fluorhídrico).

Según los datos reportados por la US E.P.A (1993), la concentración de Cu obtenida con ambos ácidos en el Río Tuy no supera los valores máximos permisibles.

La distribución de la concentración de Pb en el Río Tuy es observada en la **figura 17 y 18**, al detallar esta gráfica, la concentración de este elemento obtenida con el HNO<sub>3</sub> presenta mayor variación en la cuenca que para el HCl diluido, cuya concentración es constante en algunas localidades dentro de la cuenca, las concentraciones de Pb obtenida para este ácido varía entre 6ppm y 14ppm (**figura 17**), mientras para el HNO<sub>3</sub> las concentraciones oscilan entre 4ppm y 13ppm (**figura 18**).

Es importante mencionar que la concentración de Pb obtenida con el HCl diluido no presenta mucha diferencia a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>, por lo que este elemento, está distribuido homogéneamente tanto a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas como a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Pb obtenida con el HCl diluido tiende a disminuir de 13ppm a 6ppm, indicando que las actividades domésticas y agropecuarias de la cabecera del río son poco determinantes en la contribución de este elemento, por lo que ocurre un proceso de dilución en la concentración de este elemento, caso contrario ocurre con la concentración de Pb obtenida con el HNO<sub>3</sub> la cual aumenta de 5ppm a 7 ppm, producto de las actividades agropecuarias y domésticas aguas abajo de la cabecera, por lo que las actividades llevadas a cabo en la Colonia Tovar son menos influyentes en la incorporación de este elemento asociadas la fases minerales obtenidas con este ácido.

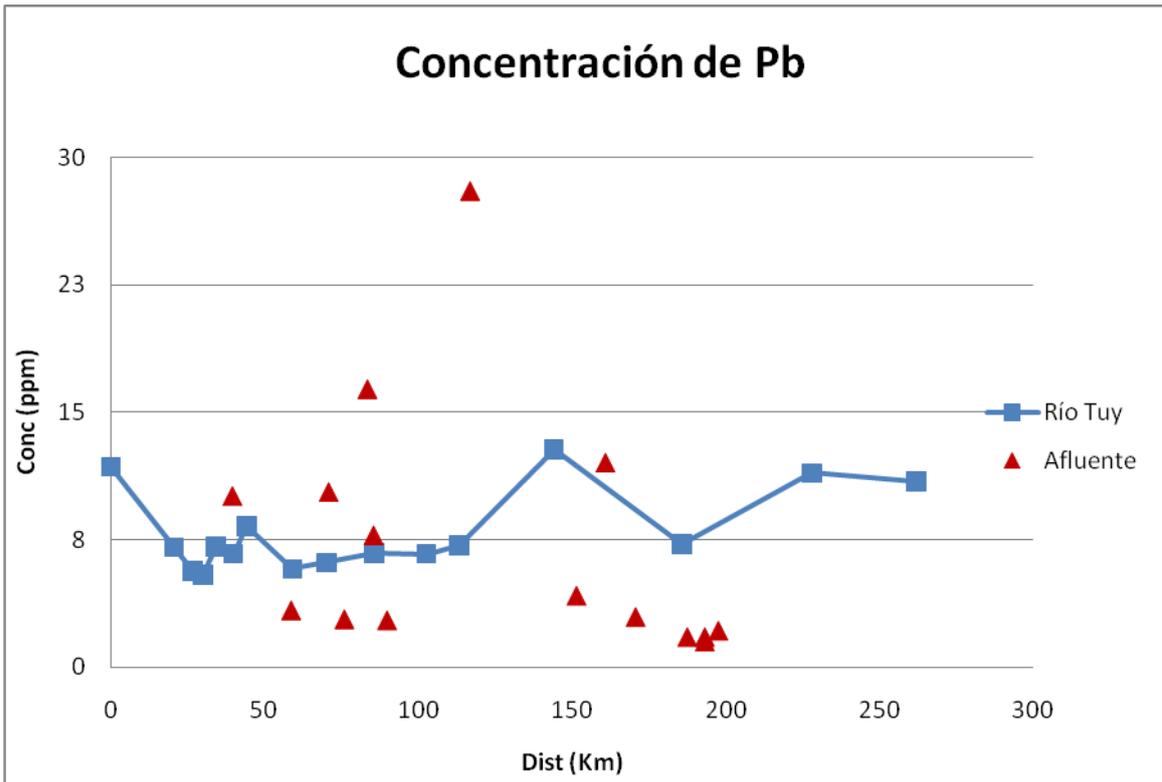
Desde el Consejo hasta la desembocadura en Boca de Paparo, la concentración de Pb tiende a aumentar para los dos extractos, de 6ppm a 11ppm a la obtenida con el HCl diluido y entre 8ppm a 12ppm para el HNO<sub>3</sub>, producto de la entrada de efluentes y afluentes contaminados que contienen Pb en sus desechos.

Desde el Consejo hasta Araguaita, la concentración de plomo obtenida con el HCl no presenta variación importante, esto es debido al aporte constante de las actividades en estas localidades como lo son los efluentes agropecuarios provenientes principalmente del sector de Cúa; efluentes industriales de Tejerías y Charallave y de efluentes domésticos del sector de Guayas, Araguaita, Cúa y Santa Teresa, caso diferente ocurre con el HNO<sub>3</sub> donde la concentración tiende a disminuir hasta Santa Teresa, producto de que las actividades en esta zonas son más determinantes en la incorporación de este elemento asociados a las fases minerales obtenidas con el HCl.

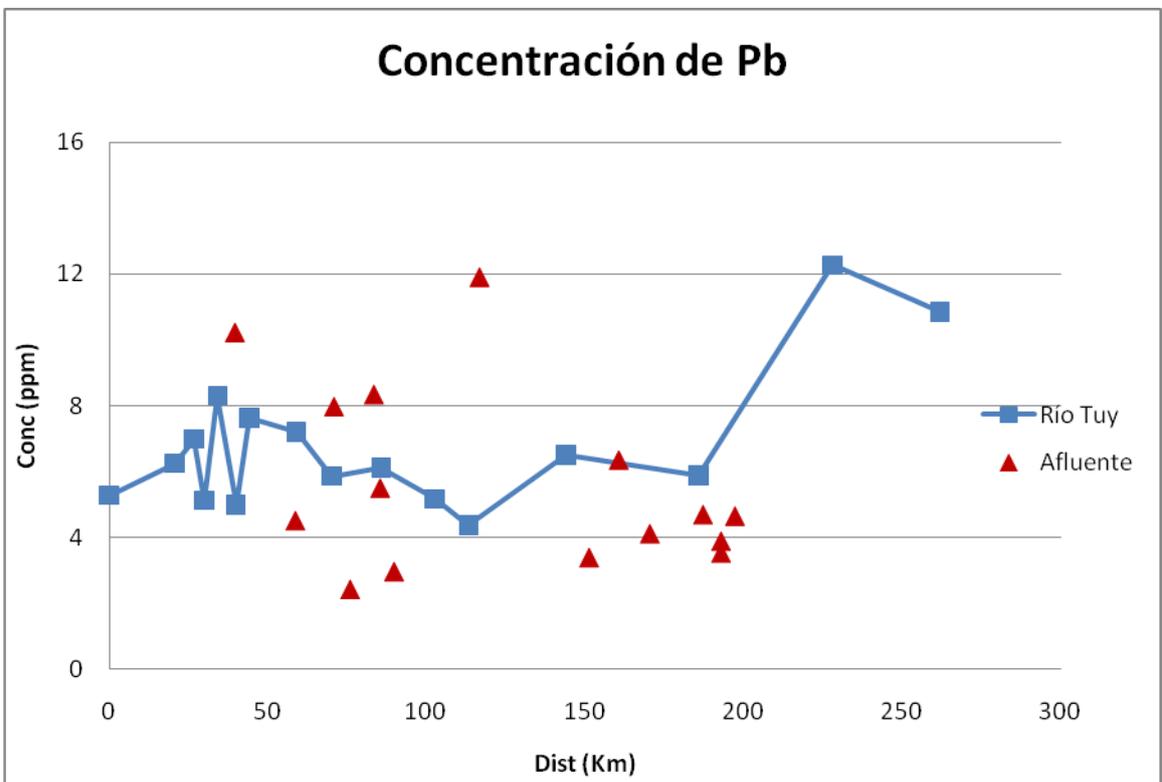
Desde Araguaita hasta Boca de Paparo, la concentración de Pb, aumenta debido a la inyección de los sólidos suspendidos de los Ríos Caucaigua y Guaire que llevan en sí una cantidad de desechos domésticos, industriales y de granjas porcinas, que se depositan en el Río Tuy, provenientes de la ciudad de Guarenas, Guatire y Caracas, como lo afirma el trabajo de Blanco (2007) y Medina (2000) quienes proponen estas ciudades como las más determinantes en la alteración ambiental de estos afluentes, las cuales sedimentan en estas localidades debido a la pocas pendientes que deterioran y desestabilizan a la cuenca, así como también de los desechos domésticos de la población de San Juan.

Los Ríos Súcuta, Río Taguaza, Qda Yaguapo, Sapo, Urba y Panaquirito, afluentes no intervenidos por actividades antrópicas, presentan una concentración de Pb baja, menor a las localidades dentro del Río Tuy, cuya concentración está asociada a la litología, hecho que corrobora la asociación de Pb dentro del Río principalmente a efluentes.

Es importante mencionar que la localidad de Araguaita, presenta la mayor concentración de Pb obtenida con el HCl, por lo que, la inyección de los sólidos suspendidos proveniente del Río Guaire, determinantes en la contribución de



**Figura 17:** Distribución de Pb en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 18:** Distribución de Pb en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).

este elemento en la cuenca, mientras que la localidad de mayor concentración obtenida con el  $\text{HNO}_3$  son Los Galpones producto de las actividades domésticas y agropecuarias de San Juan.

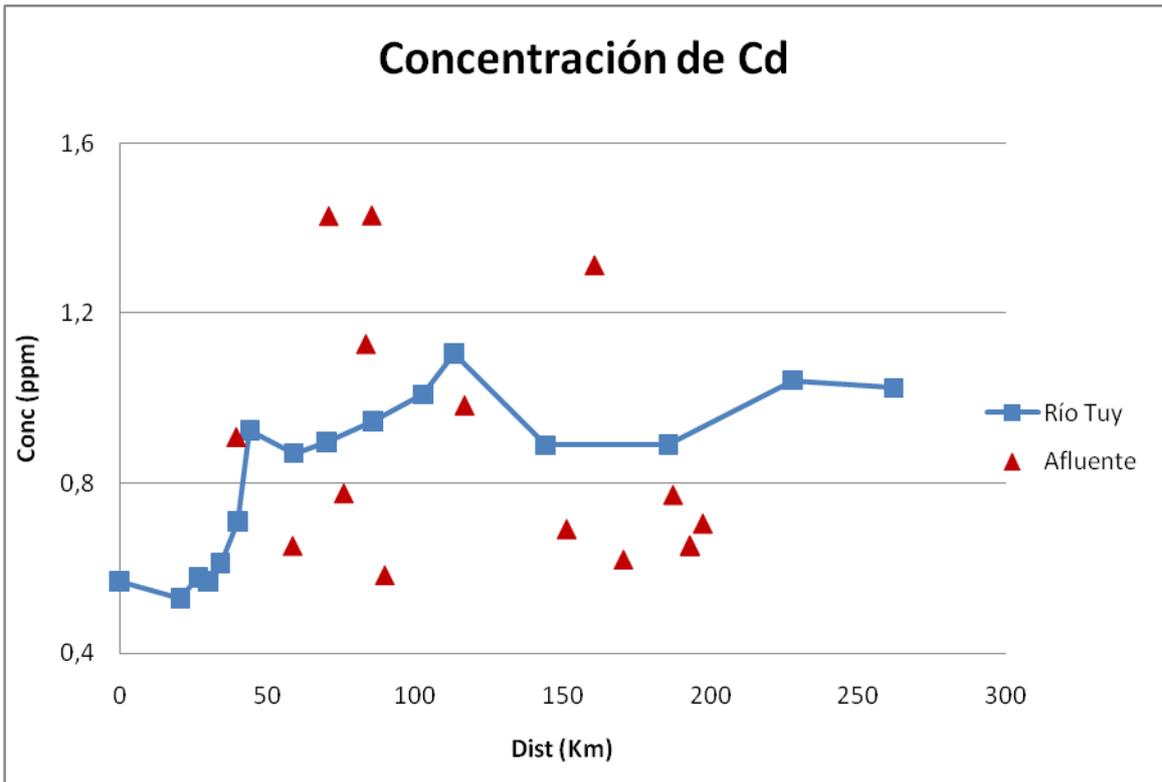
Las concentraciones de Pb asociadas principalmente a las fuentes antrópicas en este trabajo, concuerdan con por estudio previos como los de Yanes (1980), Lugo (1982) y Guillen (1982) en la cuenca del Río Tuy.

Según los datos reportados en la Gaceta oficial en el decreto 5.245 extraordinario la concentración de Pb obtenida con ambos ácidos en el Río Tuy superan las concentraciones máximas permisibles, por lo que representan localidades de un grado de alteración severo.

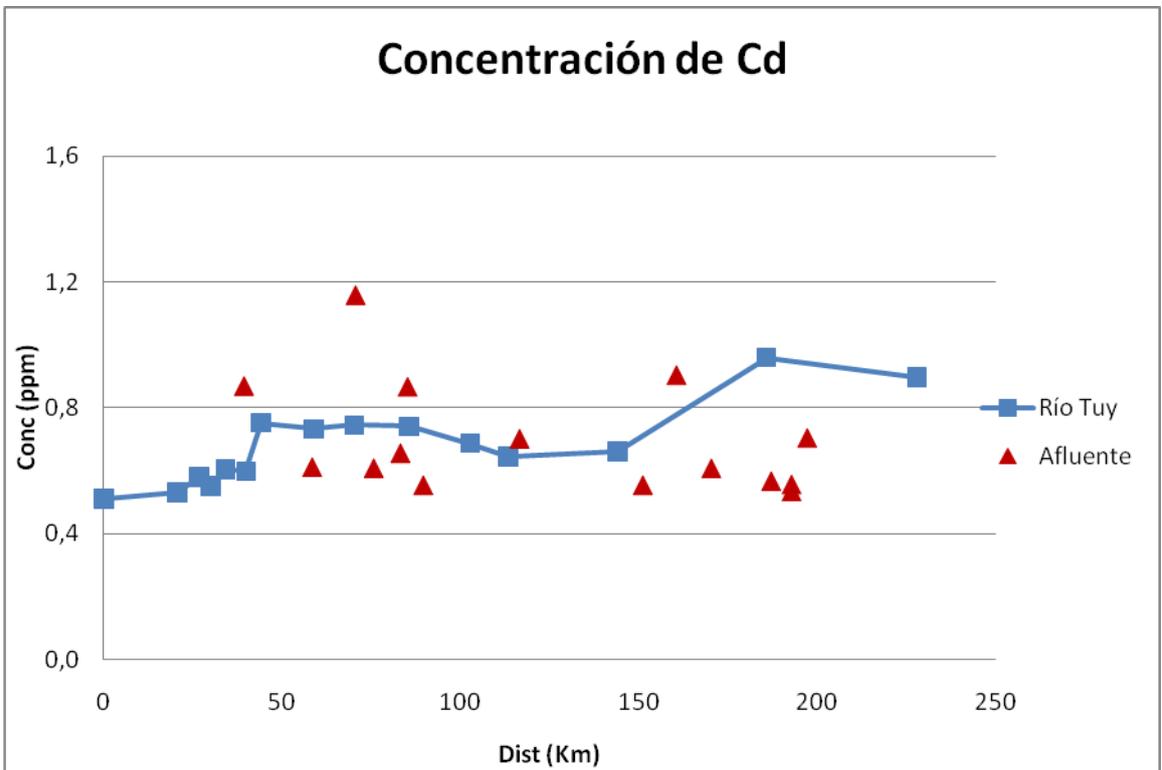
La distribución de la concentración de Cd en el Río Tuy es observada en la **figura 19 y 20**, al detallar esta gráfica, la concentración de este elemento obtenida con el  $\text{HNO}_3$  presenta menor variación en la cuenca que para el HCl diluido, por lo que la contribución de afluentes y efluentes están afectando mayormente al Cd asociados a las fases obtenida con este último ácido. Las concentraciones de Cd obtenida para ambos ácido oscilan entre 0,3 y 1,1ppm.

Es importante mencionar que la concentración de Cd obtenida con el HCl diluido no presenta mucha diferencia a la obtenida con el  $\text{HNO}_3$ , por lo que este elemento, está distribuido homogéneamente tanto a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas como a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Estas gráficas muestran una tendencia clara de aumento en la concentración de Cd desde las cabeceras del río hasta Santa Teresa obtenido con el HCl, que varía de 0,5 a 1,1 ppm producto de los efluentes domésticos, agropecuarios e industriales de las poblaciones Tejerías, Cúa, Santa Teresa del Tuy y Guayas, mientras que la concentración de este elemento obtenida con el  $\text{HNO}_3$  aumenta desde las cabeceras del río hasta Guayas, siendo las actividades desde Guayas hasta Santa Teresa no determinantes en la incorporación de este elemento en las fases asociadas a este ácido como lo es para el HCl.



**Figura 19:** Distribución de Cd en el Río Tuy (Digestión con HCl).



**Figura 20:** Distribución de Cd en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub>).

Desde Santa Teresa hasta Panaquire hay descenso de la concentración de este elemento obtenida con el HCl diluido, cuya concentración va desde 1,1 hasta 0,9ppm, esto puede ser atribuido a la entrada de afluentes con concentraciones muy bajas de este elemento y al proceso de dilución de este elemento, ya que al no presentar incorporaciones importantes de fuentes antrópicas, este elemento va disminuyendo su concentración.

La distribución de la concentración de Cd obtenida con el HNO<sub>3</sub> desde Santa Teresa hasta Panaquire es relativamente constante (0,7ppm), caso contrario a la distribución obtenida con el HCl diluido debido a que las actividades llevadas a cabo en la zona de Santa Teresa, y la inyección de sólidos suspendidos de los Ríos Caucagua y Guaire incorporan este elemento de forma constante asociada a las fases obtenida con el HNO<sub>3</sub> y que no puede disminuir su concentración debido al bajo caudal que presentan los afluentes no contaminados como los Ríos Taguaza y Súcuta.

Finalmente tiende a aumentar la concentración de Cd desde Panaquire hasta la desembocadura para ambos ácidos, entre 0,9ppm hasta 1,1ppm con el HCl y de 0,7ppm hasta 1ppm con el HNO<sub>3</sub>, producto de Las actividades agropecuarias principalmente llevadas en San Juan, las cuales son determinantes en la incorporación de este elemento.

Es importante mencionar que la localidad de Santa Teresa, presenta la mayor concentración de Cd obtenida con el ácido HCl (1,1ppm), por lo que, las actividades industriales provenientes de la población de Santa Teresa del Tuy, son determinantes en la contribución de este elemento en la cuenca, mientras que la localidad de mayor concentración obtenida con el HNO<sub>3</sub> (0,9ppm) son Los Galpones producto de las actividades agropecuarias de San Juan.

Esta asociación de este elemento concuerda con la presentada por Guillen (1982), cuyas concentraciones de Cd varían de 1ppm a 3ppm, determinada en la fracción de 120 mallas en los sedimentos del Río Tuy, tratando los mismo con una mezcla de ácidos concentrados (nítrico-perclórico).

Estudio realizado por Zhang *et al.* (2009) en sedimentos del Río Yangtze, las concentraciones de Cd variaron entre 0,12ppm-0,71ppm, cuyos valores son más bajos que las obtenidas en el presente trabajo.

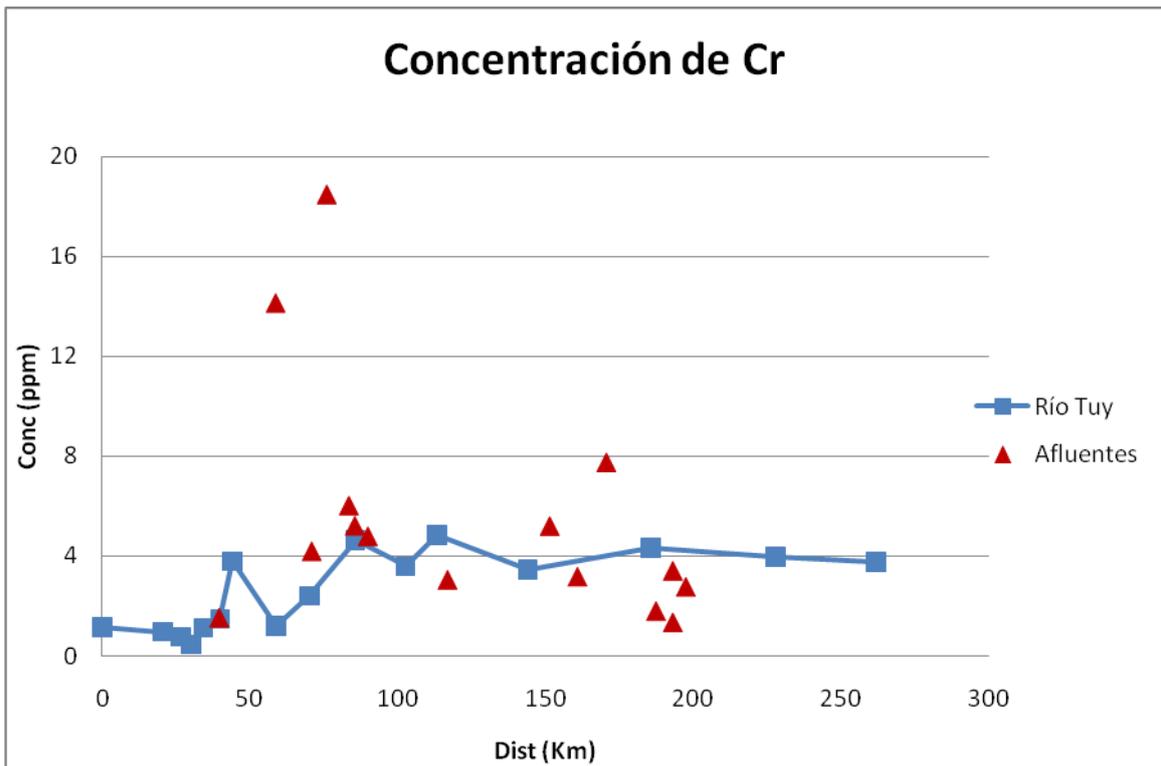
Según los datos reportados en la Gaceta oficial en el decreto 5.245 extraordinario las cabeceras del Río Tuy superan las concentraciones máximas permisibles, por lo que representan localidades de un grado de alteración severo.

Las tendencias de la concentración de Cr en el Río Tuy están reflejadas en la **figura 21 y 22**, la concentración de este elemento obtenida con el HNO<sub>3</sub> presenta pocas variaciones en la cuenca, al igual a la obtenida para el HCl diluido (0,1ppm-5ppm), visto en el comportamiento de la gráfica, cuyas concentraciones son relativamente constante en algunas localidades dentro de la cuenca, (**figura 21**), mientras para el HNO<sub>3</sub> las concentraciones oscilan entre 5ppm y 30ppm (**figura 22**).

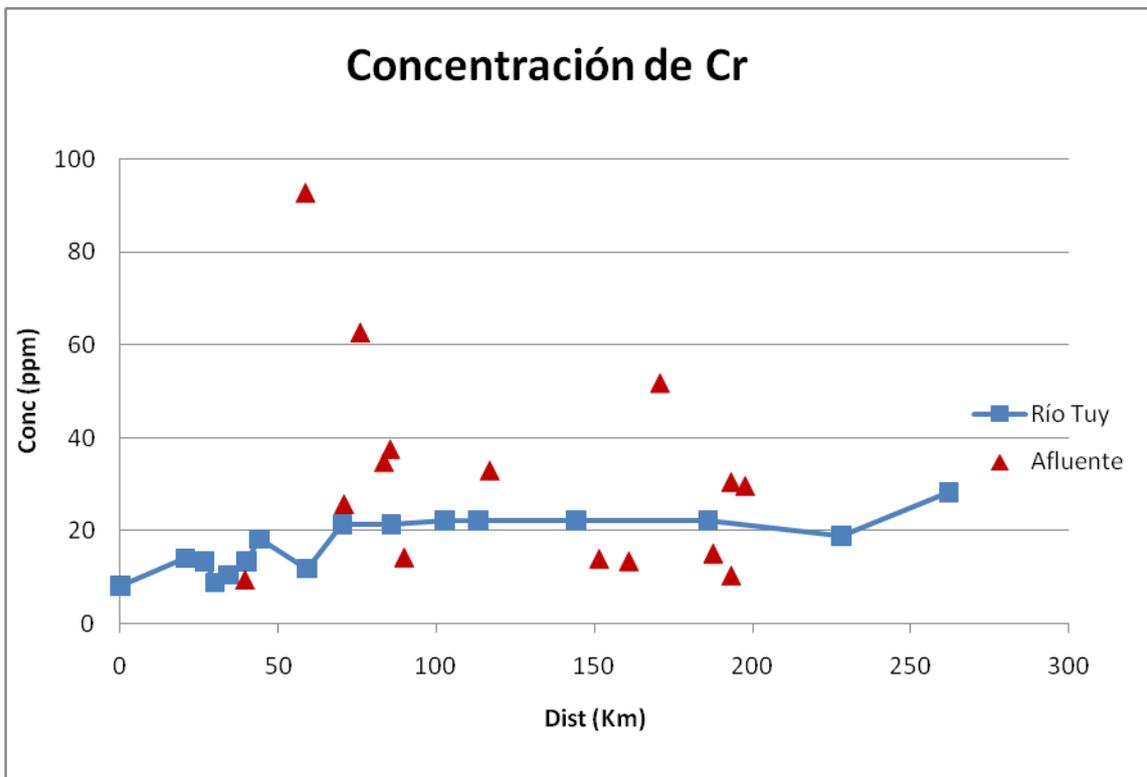
Cabe destacar que la concentración de Cr obtenida con el HCl diluido presenta una diferencia significativa a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>, encontrándose valores de concentración más altos para este último ácido mencionado, por lo que este elemento, está mayormente asociado a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas que a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Cr obtenida con el HCl diluido es relativamente constante en 1ppm, atribuido a la litología caso similar a la explicación de Zn, Cu y Cd, mientras que la concentración obtenida con el HNO<sub>3</sub> presenta un aumento entre 9ppm y 18ppm, producto de las actividades domésticas y agropecuarias llevadas a cabo en esta zona, son más determinantes en el aporte de este elemento asociado a las fases minerales obtenidas con este ácido.

Desde el Consejo hasta la desembocadura en Boca de Paparo, las concentraciones de Cr obtenidas para ambos ácidos presenta una distribución relativamente constante sin variaciones apreciables, con una concentración de



**Figura 21:** Distribución de Cr en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 22:** Distribución de Cr en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).

5ppm obtenida con el HCl y de 20ppm a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>. Esto es atribuido a un aporte constante de efluentes presentes en estas localidades.

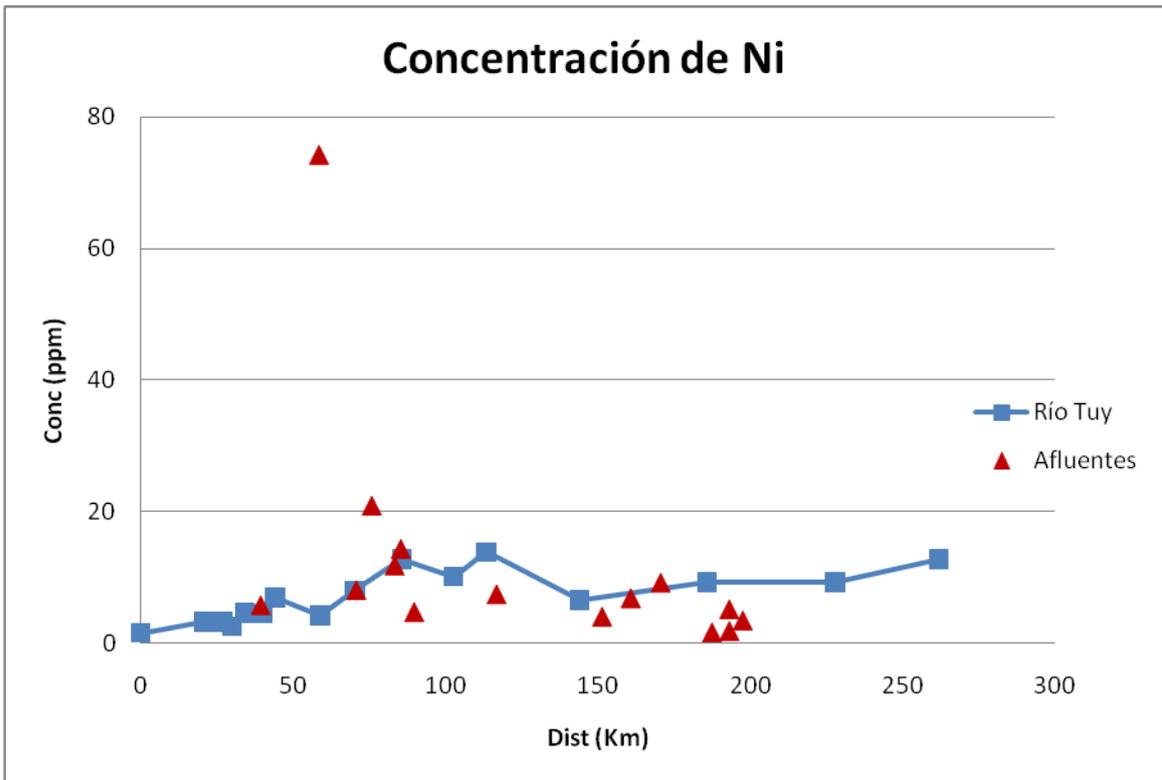
Los afluentes Guare y Tarma presentan los mayores valores de Cr de la cuenca en estudio (14ppm y 18 ppm respectivamente), producto de la litología de la zona, constituida por un complejo ultramáfico, que presentan un enriquecimiento de este elemento.

Sin embargo, esta concentración no afecta en los puntos adyacentes dentro del Río Tuy, (Tacatá, Cúa y Ocumare), debido al bajo caudal de estos afluentes, por lo que las concentraciones en el Río Tuy en estas localidades es proveniente de las actividades agropecuarias e industriales de los sectores Santa Teresa del Tuy, Cúa y Ocumare.

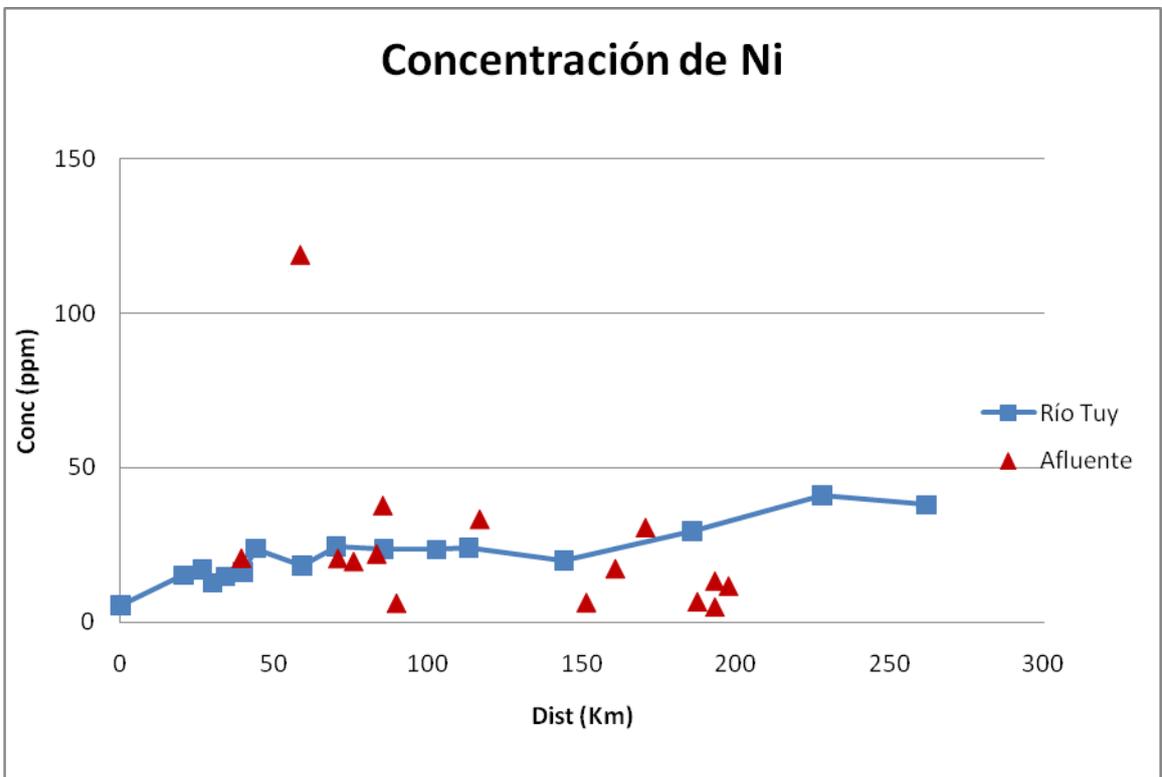
Desde Araguaita hasta Panaquire, la concentración de Cr no es comparable, con afluentes no intervenidos como las Qdas Yaguapo, Urba, Sapo y afluentes como el Río Cuira que presenta una concentración considerable de Cr. Esto es debido al complejo ultramáfico del Apa, cuya litología presenta minerales con Cr, que son incorporados al sistema por procesos de meteorización y erosión, asociación dada por el trabajo de Torín (2009) presente en esta localidad. El Cr en Panaquire se asocia a los vertidos inyectados de los Ríos Caucagua y Guaire; pero estos afluentes no presentan una concentración considerable de Cr, por lo que hay una contribución adicional proveniente de las actividades agropecuarias adyacentes a Panaquire, las cuales son más determinantes en la incorporación de este elemento.

Esta asociación de este elemento concuerda con la presentada por Guillen (1982). Quien reporta en sus estudios una distribución de Cr asociada a factores litológicos principalmente, cuyas concentraciones varían entre 20 a 80ppm, en la fracción de 120 mallas del sedimento a través de un proceso de digestión de una mezcla de ácidos fuertes (nitrato-perclórico),

Según los datos reportados de la US E.P.A. 1993 las concentraciones obtenidas de Cr con el HCl no superan las concentraciones máximas permisibles, por lo que no hay presencia de alteración ambiental, mientras que las concentraciones obtenidas con el HNO<sub>3</sub> si superan las concentraciones



**Figura 23:** Distribución de Ni en el Río Tuy (Digestión con HCl).



**Figura 24:** Distribución de Ni en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub>).

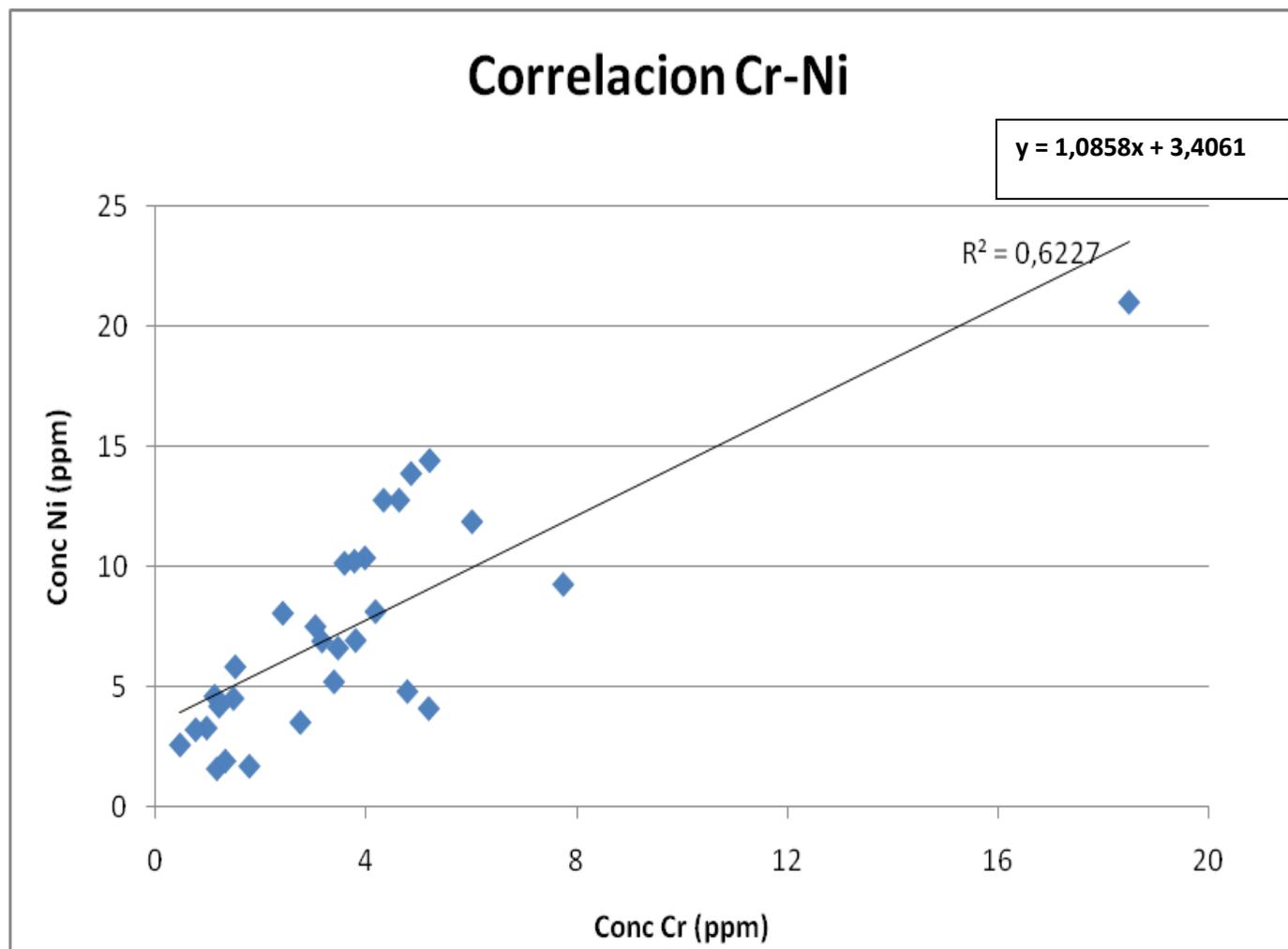


Figura 25: Correlación Cr-Ni (Digestión con HCl).

permitidas.

La distribución de Ni, a lo largo de la cuenca del Río Tuy, está presente en la **figura 23 y 24**, al observar dicha gráfica y compararla con la de Cr, puede indicarse que ambas muestran un mismo comportamiento, por lo que fue realizada la gráfica de correlación entre Cr y Ni (**fig 25**). Allí puede observarse una buena correlación ( $r^2=0,6227$ ), por lo que puede indicarse que ambos elementos están asociados a las mismas fases del sedimento, tanto en el extracto de HCl, como en el de HNO<sub>3</sub>. La distribución de la concentración de Ni en el Río Tuy varían entre 0,1ppm a 10ppm obtenida con el HCl (**figura 23**), mientras para el HNO<sub>3</sub> las concentraciones están entre 5 y 45ppm (**figura 24**).

La concentración de Ni obtenida con el HCl diluido presenta una diferencia significativa a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>, encontrándose valores de concentración más altos para este último ácido mencionado, por lo que este elemento, está mayormente asociado a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas que a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Ni obtenida con el HCl diluido es relativamente constante en 3ppm, atribuido a la litología, mientras que la concentración obtenida con el HNO<sub>3</sub> presenta un aumento entre 2ppm y 15ppm, producto de las actividades agropecuarias llevadas a cabo en esta zona, la cuales son más determinantes en el aporte de este elemento asociado a las fases minerales obtenidas con este ácido.

Desde el Consejo hasta la desembocadura Panaquire, las concentraciones obtenidas para ambos ácidos presenta una distribución relativamente constante sin variaciones apreciables, con una concentración de 10ppm obtenida con el HCl y de 25ppm a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>. Esto es atribuido a un aporte constante de efluentes presentes en estas localidades.

El Río Guare presenta la mayor concentración de Ni obtenida con el HCl diluido y el HNO<sub>3</sub> (75ppm y 120ppm respectivamente) en la zona de estudio, así como también discutido para el Cr, por lo que, este afluente es igual de

determinantes para estos dos elementos, asociado al Complejo ultramáfico de la zona.

Desde Panaquire hasta Boca de Paparo, la concentración de Ni obtenida con el HCl aumenta, de 10ppm a 15 ppm con el HCl y de 25ppm hasta 46ppm con el HNO<sub>3</sub>, esto es debido a las actividades agropecuarias llevadas a cabo en la población de San Juan.

Cabe destacar que la localidad de Santa Teresa en el Río Tuy presenta la mayor concentración de Ni obtenida con el ácido HCl (18ppm), por lo que, las actividades industriales proveniente de la población de Santa Teresa del Tuy, son determinantes en la contribución de este elemento en la cuenca, mientras que la localidad de mayor concentración obtenida con el HNO<sub>3</sub> (47ppm) corresponde a Los Galpones producto de las actividades agropecuarias de San Juan.

Esta asociación de este elemento concuerda con la presentada por Guillen (1982). Quien reporta en sus estudios una distribución de Cr asociada a factores litológicos principalmente, cuyas concentraciones varían entre 40ppm a 110ppm, en la fracción de 120 mallas del sedimento a través de un proceso de digestión de una mezcla de ácidos fuertes (nitrato-perclórico),

Estudios realizados por Torín (2009) en sedimentos del Río Cuirá, afluente del Río Tuy que no presenta alteración ambiental, revelan concentraciones de Ni entre 8ppm a 170ppm, en la fracción  $\leq 325$  mallas del sedimento.

La **figura 26 y 27** muestra la distribución de Mn a lo largo del Río Tuy, es de notar que la gráfica obtenida de este elemento con el HNO<sub>3</sub> (**Fig 26**), no varía de forma significativa al igual que para el HCl diluido (**Fig 27**). La mínima concentración es de 150ppm y la máxima de 400ppm, para ambos ácidos.

La concentración de Mn obtenida con el HCl 1M no presenta diferencia a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>, por lo que este elemento, está distribuido de igual manera tanto a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas como a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Mn obtenida con el HCl diluido no presenta variaciones significativas (es relativamente constante), con una concentración de 150ppm esto podría atribuirse principalmente a la litología al tratarse de rocas meta sedimentarias, en el cual fluye el río en estas localidades.

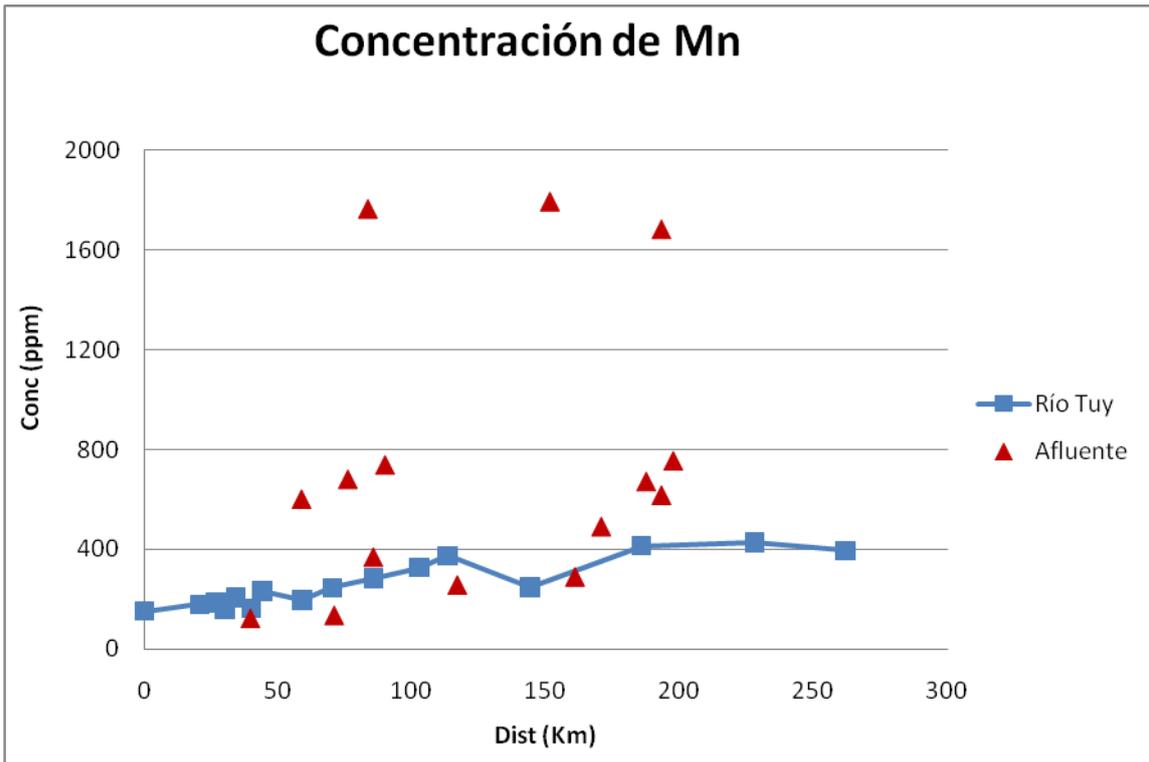
La concentración obtenida con el HNO<sub>3</sub> desde la Colonia Tovar hasta Panaquire es constante en 150ppm, por lo que este elemento, en estas localidades no presenta influencia alguna por actividades antrópicas, sino que su concentración es debida a fuentes naturales.

Desde el Consejo hasta Panaquire, la concentración obtenida con el HCl diluido, aumenta desde 150ppm hasta 400ppm, este incremento podría ser debido a las actividades en estas localidades como lo son los efluentes agropecuarios provenientes principalmente del sector de Cúa; efluentes industriales de Tejerías y Charallave y de efluentes domésticos del sector de Guayas, Cúa y Santa Teresa, las cuales son más determinantes en el aporte de este elemento asociados a las fases obtenidas con en HCl.

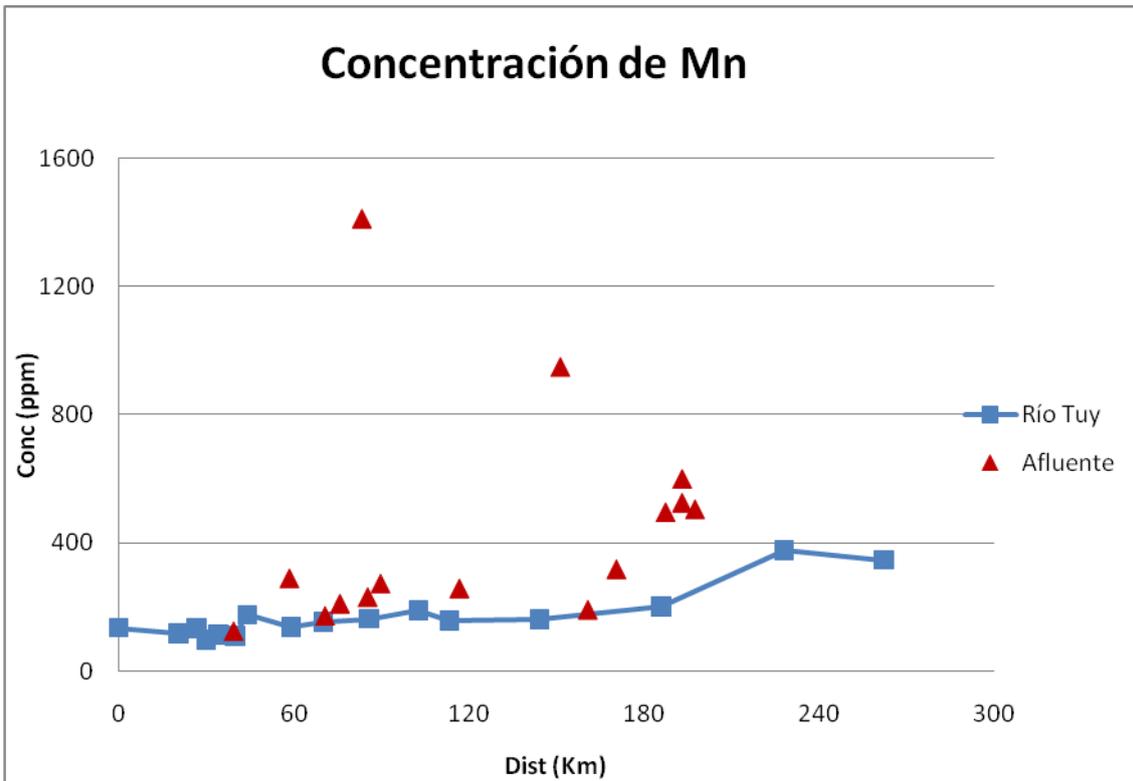
Los Ríos Súcuta, Río Taguaza, Qda Yaguapo, Sapo, Urba y Panaquirito, son afluentes que no presentan alteración ambiental, por lo que la concentración de Mn en estos ríos está asociada a la litología, las cuales presentan concentraciones de Mn mayores a las obtenidas dentro del Río Tuy,

Desde el Panaquire hasta la desembocadura la concentración de Mn obtenida con el HNO<sub>3</sub>, tiende a aumentar desde 150ppm hasta 400ppm, la cual es asociada al aporte de actividades presentes en la localidad de San Juan, que son determinantes en el aporte de este elemento, mientras que la obtenida con el HCl diluido mantiene una concentración en 400 ppm, lo que indica un aporte constantes de efluentes que no es comparable por afluentes no contaminados de la zona como los Qda Yaguapo, Sapo, Urba y Panaquirito.

Las concentraciones de Mn asociadas principalmente a las fuentes naturales en este trabajo, concuerdan con estudio previos realizados como los de Yanes (1980), Lugo (1982) y Guillen (1982) en la cuenca del Río Tuy, en este último



**Figura 26:** Distribución de Mn en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 27:** Distribución de Mn en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).

trabajo las concentraciones de Mn varían de 200ppm a 900ppm, cuyos valores son más altos a los obtenidos en el presente trabajo.

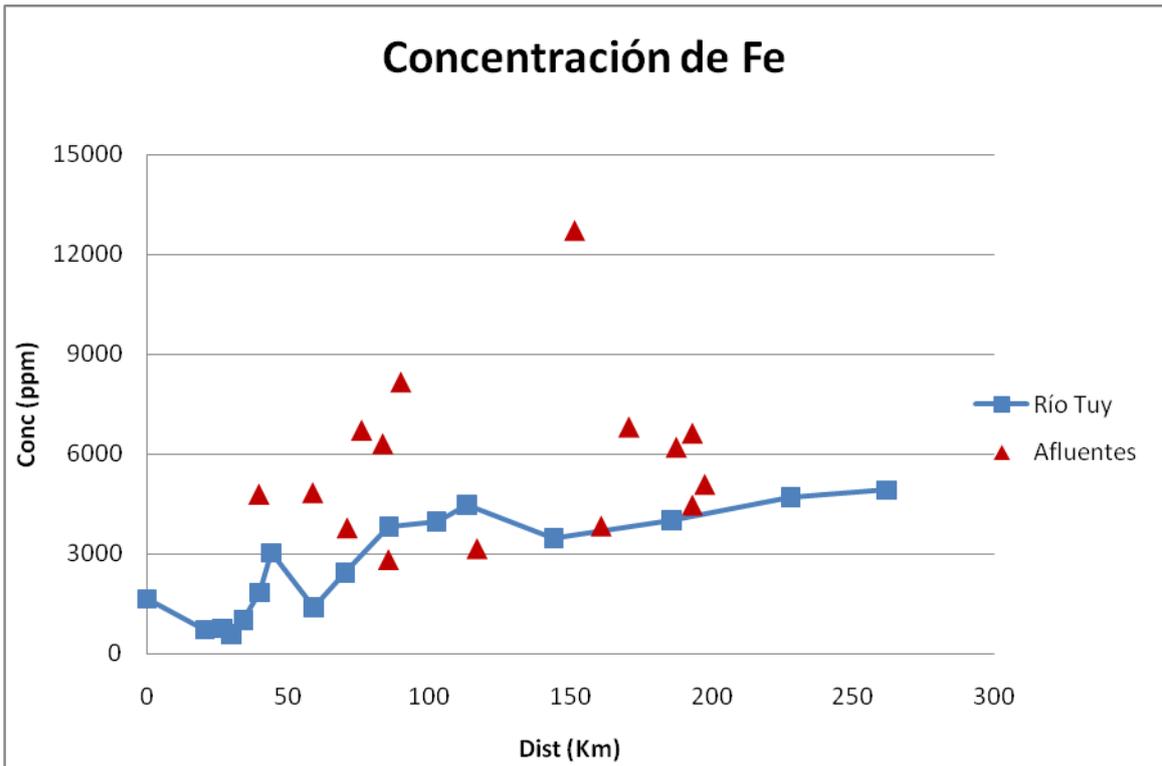
Estudios nacionales llevados a cabo en sedimentos del Río Cuira, afluente del Río Tuy por Torín (2009), que no presenta alteración ambiental, revelan concentraciones de Mn entre 218ppm a 1097ppm, en la fracción  $\leq 325$  mallas, cuyos valores son mucho más altos a la obtenida en el presente trabajo, debido este afluente drena por un complejo ultramáfico.

La distribución de Fe, a lo largo de la cuenca del Río Tuy, es mostrada en las **figuras 28 y 29**, al observar dicha gráfica y compararla con la de Mn, puede indicarse que ambas muestran un mismo comportamiento, por lo que fue realizada la gráfica de correlación entre Fe y Mn (**fig 30**). Allí puede observarse una buena correlación ( $r^2=0,7758$ ), lo que indica que ambos elementos están asociados a las mismas fases del sedimento, tanto en el extracto de HCl, como en el de HNO<sub>3</sub> concentrado.

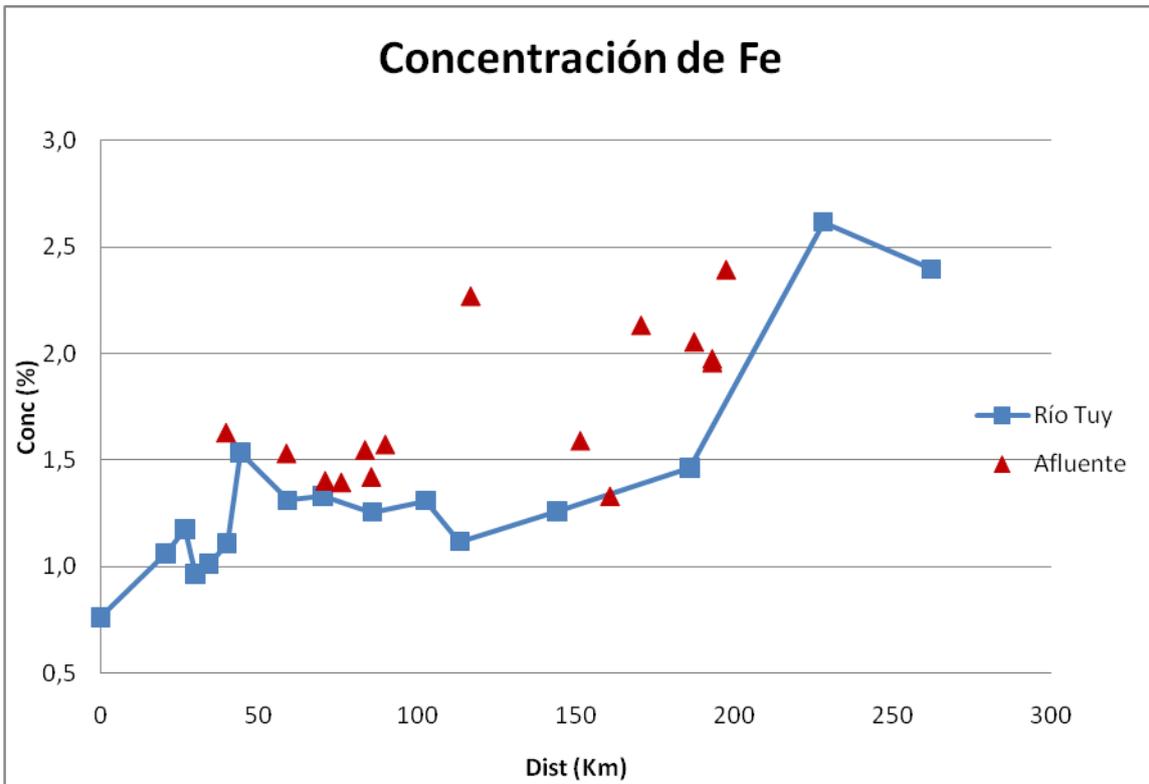
La distribución de la concentración de Fe en el Río Tuy obtenida con el HNO<sub>3</sub> presenta variaciones muy significativas en la cuenca a diferencia de la obtenida para el HCl diluido la cual presente variaciones menos notables, donde las concentraciones están entre de 500ppm a 5000ppm obtenida con este ácido dentro de la cuenca (**figura 28**), mientras para el HNO<sub>3</sub> las concentraciones están entre 0,75% y 2,7% (**figura 29**).

La concentración de Fe obtenida con el HCl diluido presenta una diferencia significativa a la obtenida con el HNO<sub>3</sub>, encontrándose valores de concentración más altos para este último, por lo que este elemento, está mayormente asociado a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas que a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

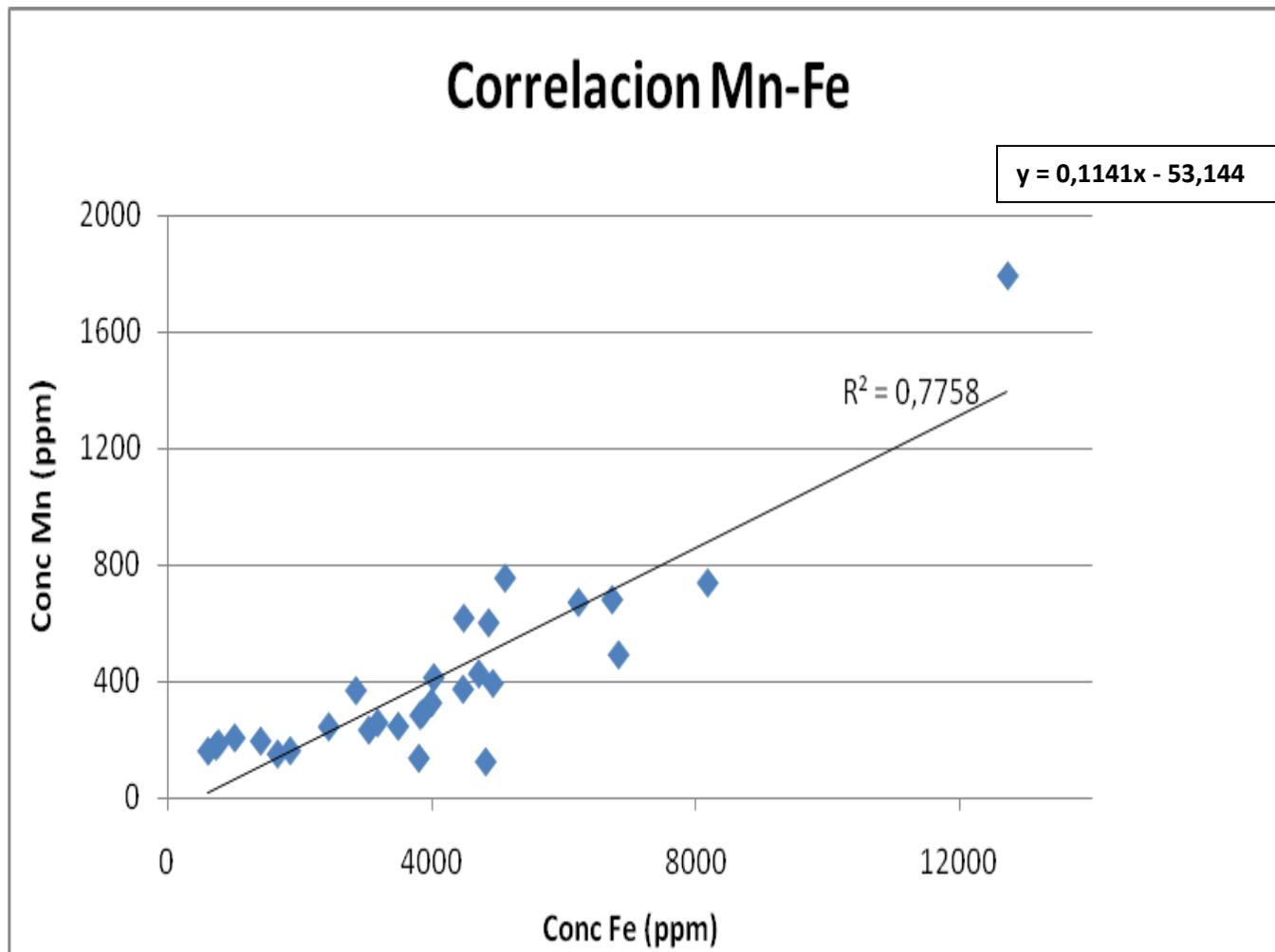
Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo, la concentración de Fe obtenida con el HCl diluido disminuye de 1500ppm a 500ppm, donde la concentración de Fe en la Colonia Tovar puede deberse a las actividades domésticas y agropecuarias presentes en esta localidad, la cual al disminuir su concentración hasta el Consejo producto del efecto de dilución en los sedimentos al no



**Figura 28:** Distribución de Fe en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 29:** Distribución de Fe en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).



**Figura 30:** Correlación Mn-Fe (Digestión con HCl 1M)

presentar incorporaciones importantes, mientras que la concentración obtenida con el  $\text{HNO}_3$  presenta un aumento de 0,75% a 1,25%, producto de las actividades domésticas y agropecuarias llevadas a cabo en esta zona, las cuales son más determinantes en el aporte de este elemento asociado a las fases minerales obtenidas con este ácido.

Desde el Consejo hasta Panaquire, las concentraciones obtenidas para ambos ácidos aumentan de 1% a 1,5% para el  $\text{HNO}_3$  y de 2500ppm a 4000ppm con el HCl diluido. Esto podría asociarse a las actividades en estas localidades como lo son los efluentes agropecuarios provenientes principalmente del sector de Cúa, Tejerías, Charallave, Guayas, Araguaita, Cúa y Santa Teresa, así como también es debido a los sólidos suspendidos de los Ríos Cauacagua y Guaire que llevan en sí una cantidad de desechos domésticos, desechos industriales y de granjas porcinas, que se depositan en el Río Tuy.

Los Ríos Súcuta, Río Taguaza, Qda Yaguapo, Sapo, Urba y Panaquirito, afluentes no intervenido por actividades antrópicas, presentan una concentración de Fe considerable, cuya concentración es asociada a la litología de la zona, constituida por un Complejo ultramáfico, que contiene este elemento en su composición mineralógica.

Desde Panaquire hasta Boca de Paparo, la concentración de Fe obtenida con el  $\text{HNO}_3$  aumenta, de 1,5 a 2,7 % obtenido con el  $\text{HNO}_3$  y de 4000ppm hasta 5000ppm con el HCl 1M. Esto es debido a las actividades domésticas y agropecuarias llevadas a cabo en la población de San Juan.

Cabe destacar que la localidad de San Juan y Boca de Paparo, presentan la mayor concentración de Fe obtenida con ambos ácidos en la cuenca, por lo que, las actividades domésticas (desechos electrónicos, baterías y latas) y agropecuarias provenientes de la población de San Juan, que incorporan este elemento en estado no biodegradable, las cuales son determinantes en la contribución de este elemento en la cuenca al igual que el Ni, Cd y Mn.

Las concentraciones de Fe asociadas principalmente a las fuentes naturales con el HCl en este trabajo, concuerdan con estudios previos realizados como los de Guillen (1982) en la cuenca del Río Tuy, en este trabajo las concentraciones

de Fe varían de 3% a 6%, cuyos valores son más altos a los obtenidos en el presente trabajo.

Estudios nacionales llevados a cabo en sedimentos del Río Cuirá, afluente del Río Tuy por Torín (2009), que no presenta alteración ambiental, revelan concentraciones de Fe entre 30000ppm a 140000ppm, en la fracción  $\leq 325$  mallas, cuyos valores son mucho más altos a la obtenida en el presente trabajo, debido al Complejo ultramáfico que está presente en todo este afluente que aporta este elemento a la cuenca.

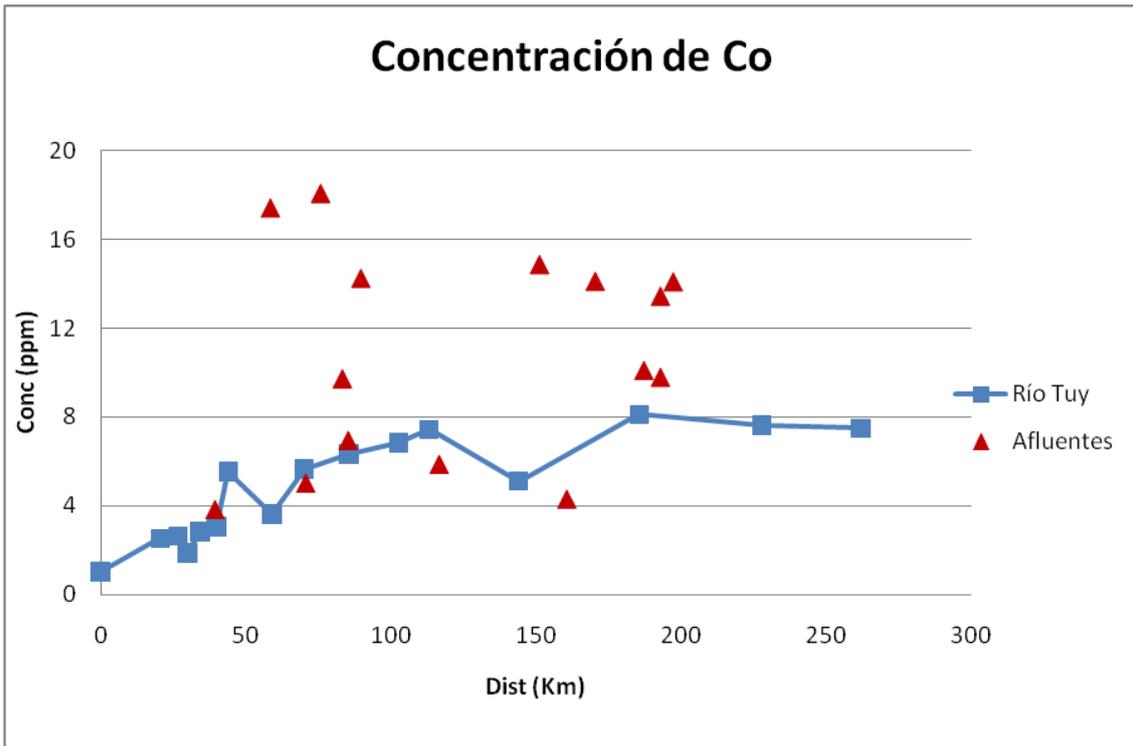
Estudio realizado por Zhang *et al.* (2009), en el Río Yangtze, también obtuvo concentraciones mucho más altas a las obtenidas en el presente trabajo, cuyos valores oscilan entre 200000ppm a 40000ppm.

En la **figura 31 y 32**, está presente la distribución del elemento Co en el Río Tuy, al observar la forma de estas gráficas, la misma presenta una distribución algo similar a la obtenida para el Fe, presentándose una buena correlación entre ambos elementos ( $r^2 = 0,8271$ ), por lo que están asociados a las mismas fases del sedimento obtenidas en ambos extractos (**fig 33**).

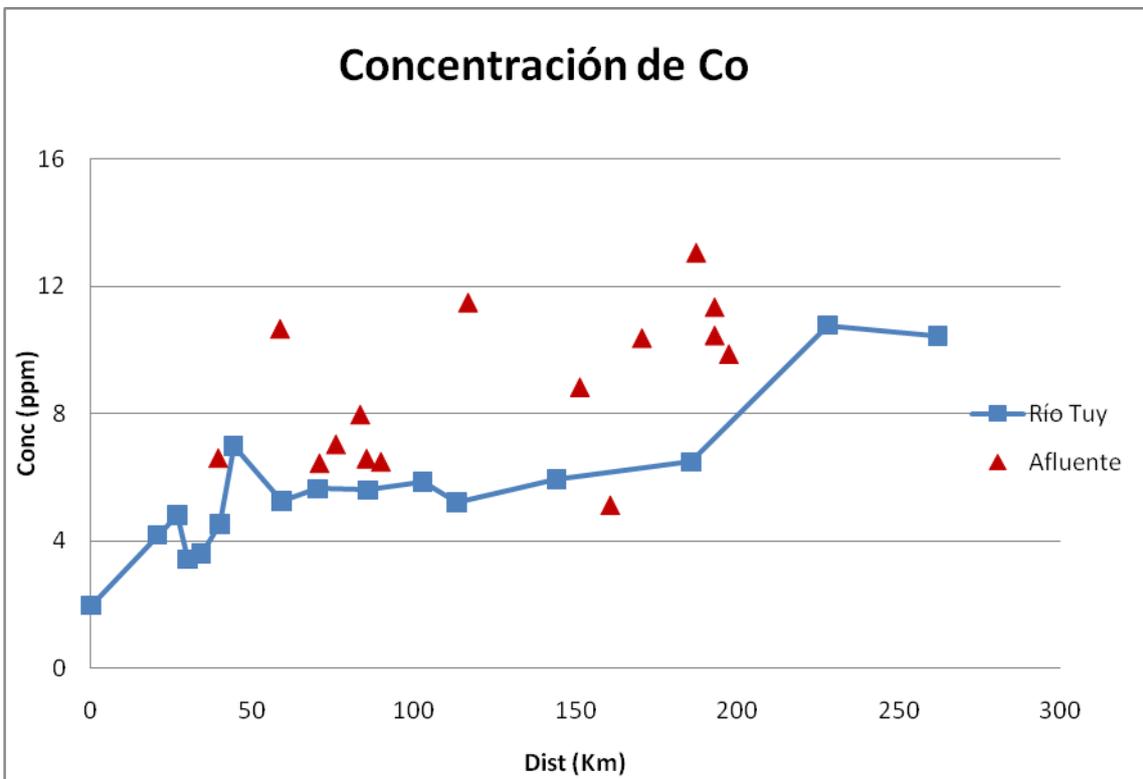
La distribución de la concentración de Co en el Río Tuy obtenida con el  $\text{HNO}_3$  presenta algunas variaciones en la cuenca al igual que la obtenida para el HCl diluido, donde las concentraciones están entre de 1ppm a 8ppm obtenida con este último ácido dentro de la cuenca (**figura 31**), mientras para el  $\text{HNO}_3$  las concentraciones están entre 2ppm y 11ppm (**figura 32**).

La concentración de Co obtenida con el HCl diluido no presenta mucha diferencia a la obtenida con el  $\text{HNO}_3$ , por lo que este elemento, está distribuido de igual manera tanto a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas como a las fases de oxihidróxidos amorfos, carbonato y elementos retenidos superficialmente.

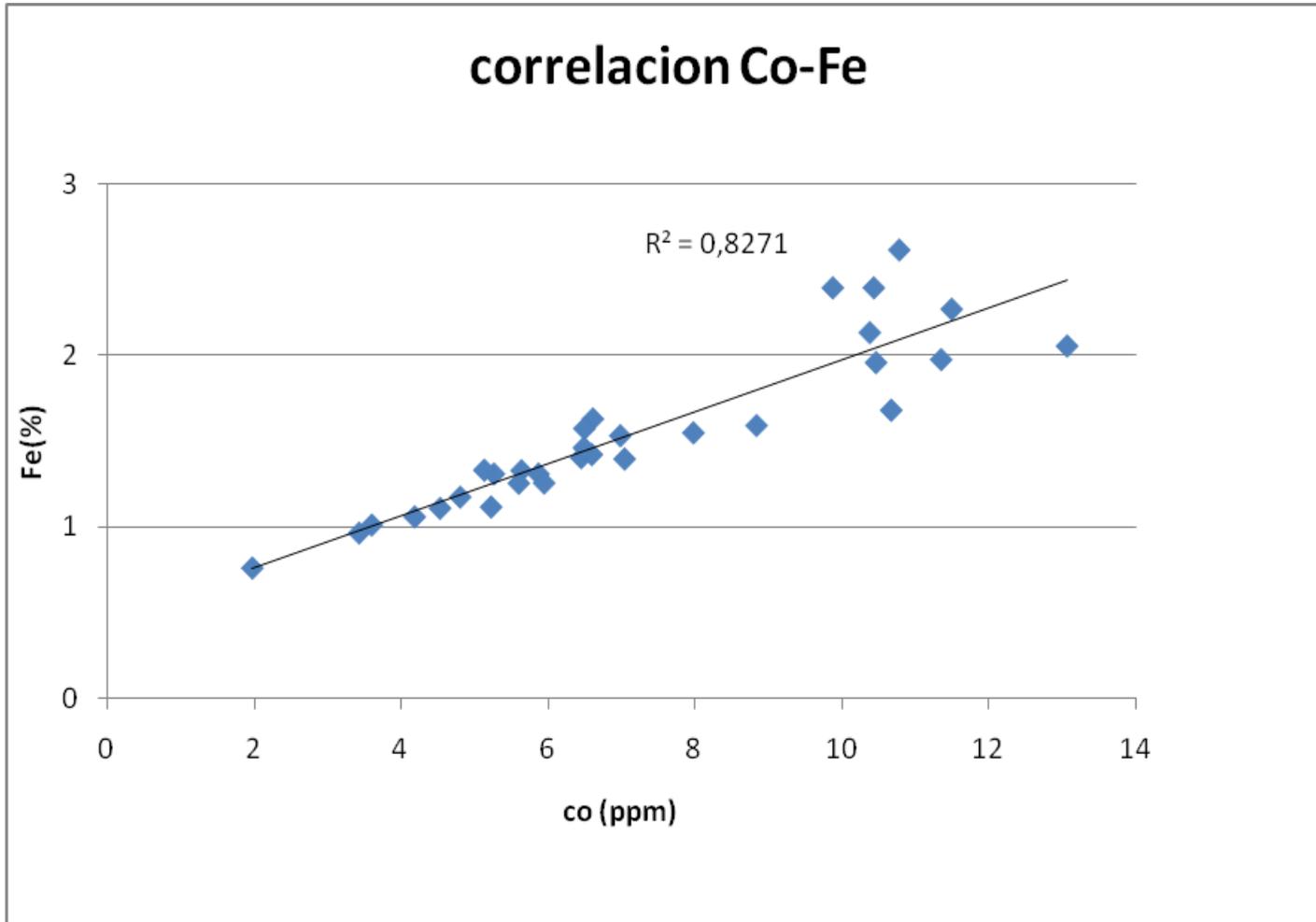
Desde la Colonia Tovar hasta Boca de Cagua la concentración de Co aumenta para ambos ácidos, de 2ppm a 7ppm obtenida con el  $\text{HNO}_3$  y de 1ppm a 5ppm obtenida con el HCl, esto es debido al aporte antrópico de actividades agropecuarias, domésticas e industriales de la zona.



**Figura 31:** Distribución de Co en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 32:** Distribución de Co en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).



**Figura 33:** Correlación Co-Fe (Digestión con HCl 1M)

Desde TÁCATA hasta Panaquire la concentración es constante, en 6ppm a la obtenida con el  $\text{HNO}_3$  y de 8ppm con el  $\text{HCl}$ , esto es asociado a la misma actividades que influyen en la concentración de Fe y Al, en la cual presenta un aporte constante de este elemento.

Desde Panaquire hasta la desembocadura la concentración de Co aumenta de 6ppm a 11ppm, obtenida con el  $\text{HNO}_3$ , producto de que las actividades agropecuarias llevadas a cabo en San Juan presentan una influencia importante en el aporte de este elemento, y que no se debe a afluentes no contaminados, por su bajo caudal como lo son Qda Yaguapo, Sapo, Urba y Panaquirito, que presentan una concentración comparable a la de estos puntos, pero que su concentración es debida a factores naturales, mientras que la concentración de  $\text{HCl}$  obtenida en este punto continua siendo constante en 8ppm por lo que las actividades son más determinantes en la incorporación de este elemento asociada a las fases obtenida con el  $\text{HNO}_3$ .

Cabe destacar que la localidad de San Juan y Boca de Paparo, presentan la mayor concentración de Co obtenida con ambos ácidos en la cuenca, por lo que, las actividades agropecuarias provenientes de la población de San Juan, son determinantes en la contribución de este elemento en la cuenca al igual que él Ni, Cd, Fe y Mn.

Estudios internacionales ambientales realizados en el Río Yangtze por Zhang *et al.* (2009), las concentraciones Al están entre 40000ppm-97000ppm, en sedimentos superficiales tomados a 5cm de la cuenca, tratado en con mezcla de 3 ácidos (perclórico-nítrico-fluorhídrico), cuyos valores son mucho más elevados que los obtenidos en el presente trabajo.

Estudios nacionales llevados a cabo por Torín (2009) en sedimentos del Río Cuirá, afluente del Río Tuy que no presenta alteración ambiental, revelan concentraciones de Fe entre 10ppm a 86ppm, en la fracción  $\leq 325$  mallas del sedimento.

En la **figura 34 y 35**, está presenta la distribución de Al dentro de la cuenca, esta tendencia es algo semejante a la encontrada para Fe, Mn y Co, donde la concentración de este elemento se mantiene relativamente constante en

2500ppm, sin ninguna variación significativa obtenida con el HCl diluido, desde las cabeceras del río hasta la desembocadura, esto conlleva a deducir, que los sedimentos del Río Tuy, no están siendo alterados ambientalmente, por este elemento y que el mismo es asociado a fuentes naturales principalmente.

El trabajo presentado por Guillen (1982), asocia al Al, principalmente a la litología de la zona, la cual concuerda con la obtenida en el presente trabajo.

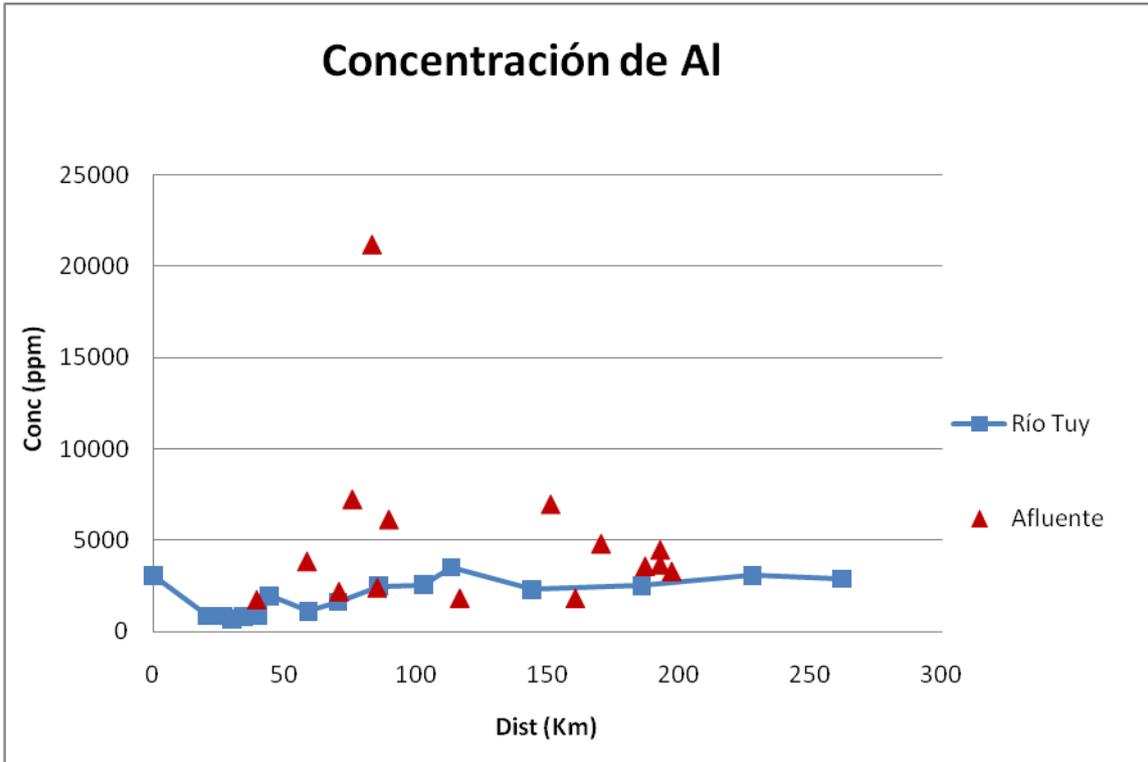
La concentración obtenida con el  $\text{HNO}_3$ , presenta variaciones significativas en la cuenca, entre 0,2% y 1,2%, mayores a las obtenidas con el HCl diluido. Esto indica que este elemento está asociado mayormente a las fases de oxihidróxidos cristalinos, arcillas, materia orgánica y especies fuertemente absorbidas.

Desde la Colonia Tovar hasta el Consejo la concentración de Al disminuye de 0,8% a 0,2%, ocurriendo un proceso de dilución, mientras que desde el Consejo hasta Santa Teresa la concentración de Al aumenta de 0,2% a 0,8%. Producto de las actividades antrópicas de tipo agropecuarias y domésticas llevadas a cabo en estas localidades, que no son compensados por afluentes no contaminados como Tarma, Súcuta y Guare.

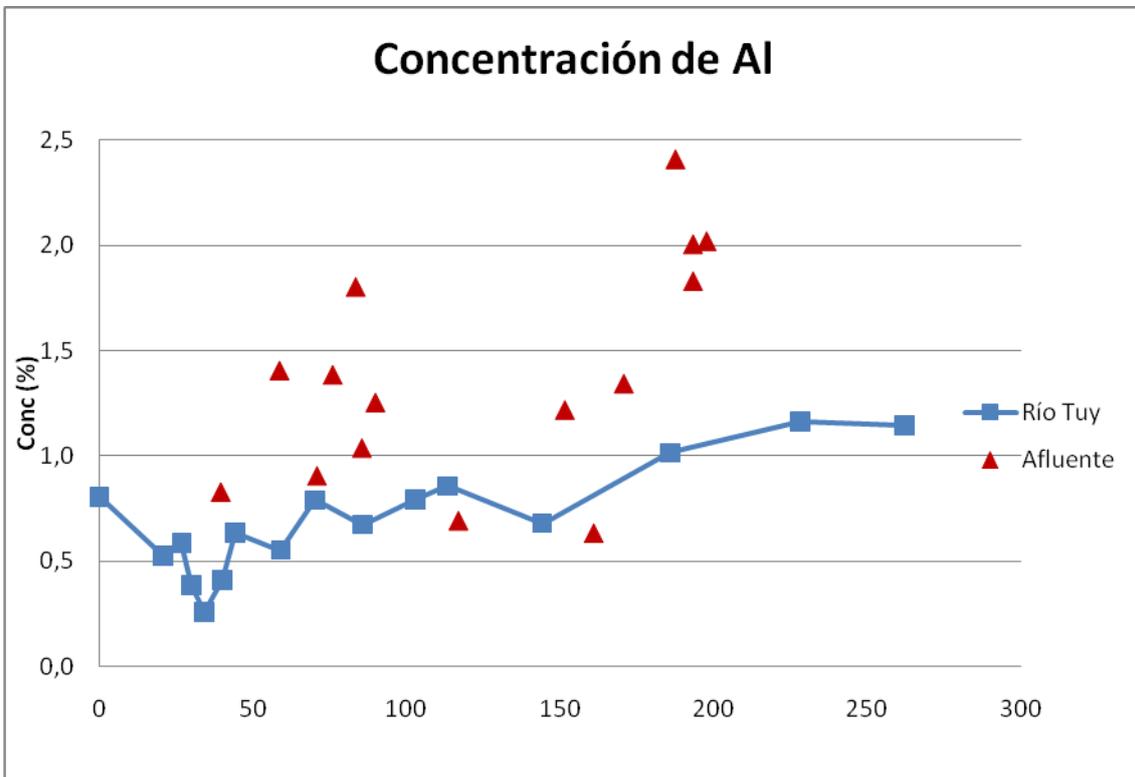
Desde Santa Teresa hasta Boca de Paparo, la concentración de Al continúa incrementando desde 0,8% a 1,2%, producto de los efluentes de los ríos Caucagua y Guaire, así como también de las actividades llevadas a cabo en San Juan.

En cuanto a la distribución de As, la misma es mostrada en la **figura 36**. Es de notar que este elemento no fue detectado en la mayoría de los puntos muestreados, por lo que este elemento no se asocia a las fases minerales que fueron extraído con el HCl diluido.

Las localidades de Santa Teresa y Qda Guayas presentan los mayores valores obtenidos y detectados para este elemento, que es atribuido a los desechos domésticos, industriales y agropecuarios principalmente, determinando de esta manera que estos puntos son uno de los de mayor alteración ambiental de la cuenca.



**Figura 34:** Distribución de Al en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 35:** Distribución de Al en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).

Por su parte el As asociado al  $\text{HNO}_3$  (**fig 37**) fue detectado en todos los puntos muestreados, observándose que las mayores concentraciones están presentes en la localidades de Los Galpones (10ppm) y Guayas (6ppm) producto de las actividades industriales, domésticas y agropecuarios llevadas a cabo en ambas localidades, las cuales son más determinantes en el aporte de este elemento asociado a las fases obtenidas con el  $\text{HNO}_3$ .

Estudio realizado por Orozco (2009), en el Río Cuira, obtiene concentraciones de As, entre 2ppm-8ppm, en la fracción granulométrica <325 mallas.

Según los datos reportados en la Gaceta oficial en el decreto 5.245 extraordinario estas dos zonas antes mencionadas superan las concentraciones máximas permisibles, por lo que representan localidades de un grado de alteración severo.

Finalmente la tendencia de la concentración de Hg en el Río Tuy, es observada en la **figura 38**, en esta gráfica hay tres localidades notables de mayor concentración de este elemento, ya que en la mayoría de los puntos no está presente una variación significativa a lo largo del recorrido de la cuenca, y es de notar que pudieran atribuirse a fuentes naturales.

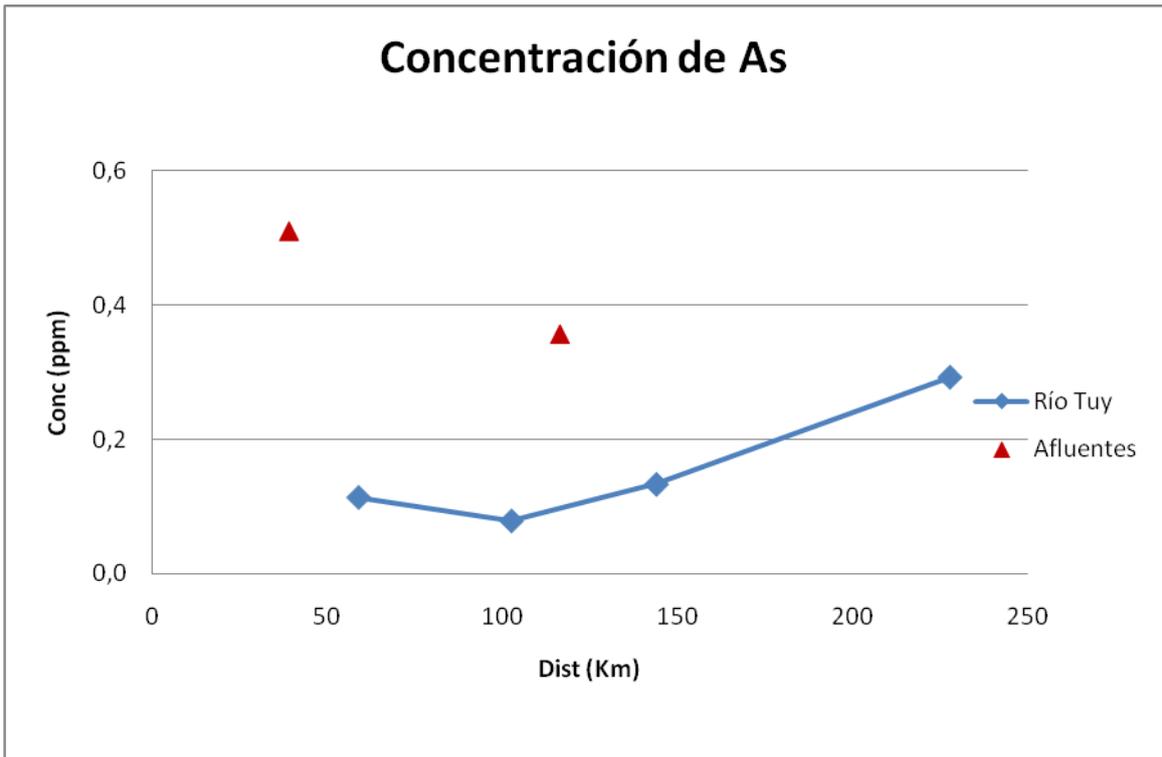
Esto es debido, a que presenta bajas concentraciones, comparables con ríos no contaminados y a su vez las actividades externas que pudieran estar afectando al deterioro y desestabilización de la cuenca no producen alteración ambiental por este elemento a diferencia del Pb, Cd, Cu, Zn y As.

Hay tres localidades que presentan las mayores concentraciones de Hg las cuales son las Qdas Cúa, Ocumarito y la localidad de Araguaita (200ppb) producto de las actividades domésticas, agropecuarias e industriales, las cuales son bastantes determinantes en el aporte de este elemento.

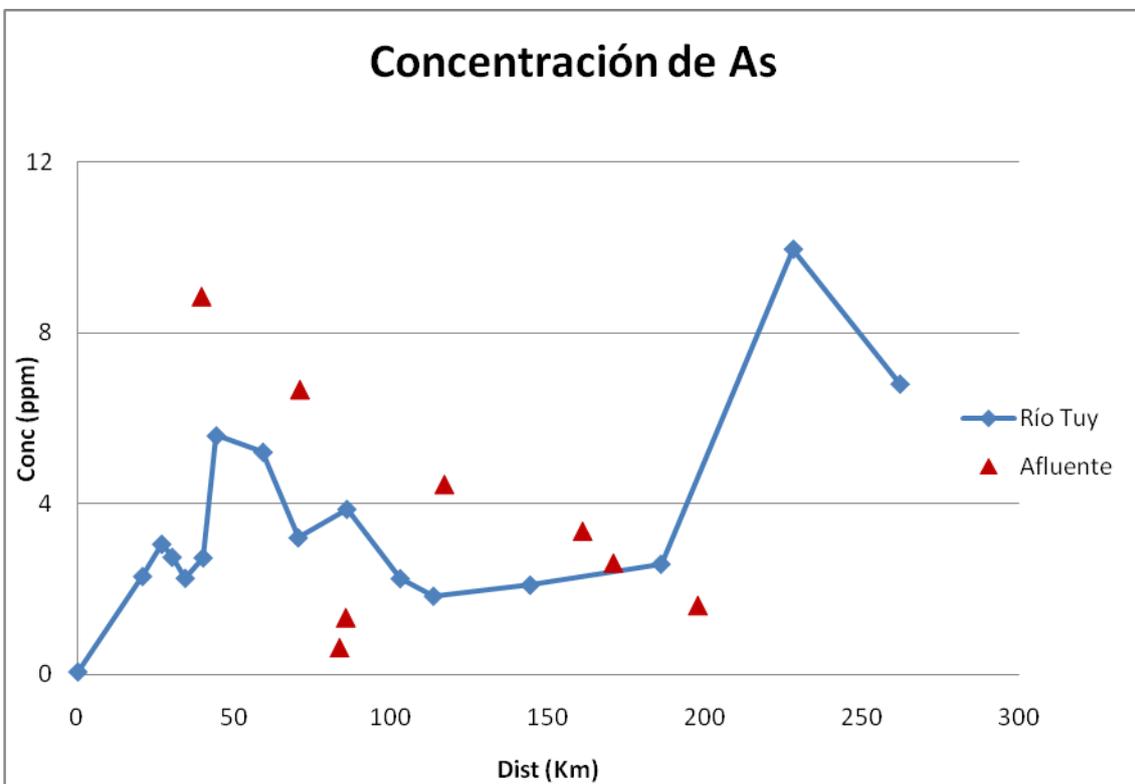
Según los datos reportados en la gaceta oficial en el decreto 5.245 extraordinario la localidad de Araguaita, está en el límite de concentración máximas permisibles de lixiviados.

Estudios previos realizados por Guillen (1982), la concentración de Hg varía entre 20ppb a 250ppb, cuya determinación fue realizada en la fracción de 120

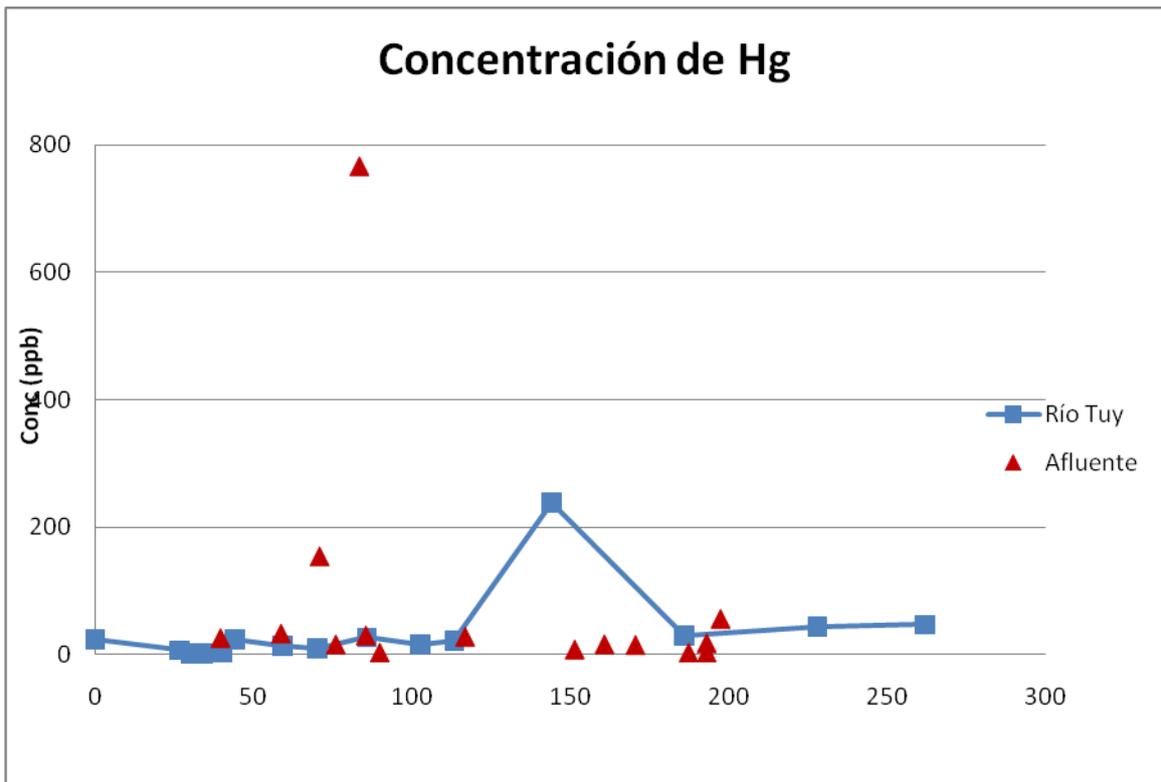
mallas correspondiente a arena fina, asociada a fuentes domesticas, industriales y agropecuarias, resultado que concuerda con el presente estudio.



**Figura 36:** Distribución de As en el Río Tuy (Digestión con HCl 1M).



**Figura 37:** Distribución de As en el Río Tuy (Digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado).



**Figura 38:** Distribución de Hg en el Río Tuy.

## Conclusiones

- La fracción gruesa del sedimento (Gravas, arena muy gruesa y arena gruesa) es predominante aguas arriba del Río Tuy, mientras que las fracciones más finas (arena media, arena fina y lodo) es mayoritaria aguas abajo del Río Tuy.
- Los elementos Al, Cr, Ni, Hg, Cu, Al, Pb, Mn, Fe y Zn presentan una acumulación preferiblemente en la fracción <230 mallas del sedimento, mientras que los elementos As y Cd, no presentan una acumulación preferencial en una fracción específica del sedimento.
- La fracción <230 mallas del sedimento fue la más indicada para el análisis de metales pesados en la zona de estudio.
- Los metales pesados fueron extraídos principalmente con el HNO<sub>3</sub> concentrado, asociándolo a las fases de materia orgánica, oxihidróxidos cristalinos, a excepción del Mn y Cd que presentaron una concentración similar tanto con el HCl diluido como con el HNO<sub>3</sub>.
- Las zonas de mayor alteración ambiental del Río Tuy fueron Guayas, Santa Teresa, Araguaita, Panaquire y Los Galpones, debida a los efluentes domésticos, industriales y agropecuarios de las poblaciones de Tejería, San Juan, Santa Teresa y Cúa.
- La alteración ambiental de Araguaita y Panaquire es debida a los efluentes domésticos, industriales y granjas porcinas de los ríos Caucagua y Guaire, provenientes de las zonas de Caracas, Guatire y Guarenas.
- Los elementos Al, Cr, Co, Ni y Fe provienen principalmente de fuentes naturales, referidas a la litología, mientras que los elementos Zn, Cu, Pb, As, y Hg provienen principalmente de fuentes agropecuarias, domésticas e industriales.

- Los ríos Súcuta, Tarma, Taguaza, Qda Yaguapo, Urba, Río Panaquirito y Qda Sapo, son los afluentes no intervenidos ambientalmente y mejoran la calidad del Río Tuy.
- Los ríos Caucagua y Guaire, son afluentes altamente intervenidos por actividades antrópicas que desestabilizan y deterioran al Río Tuy.

## Recomendaciones

- Realizar la determinación de carbono orgánico para corroborar si los metales pasados están asociados a esta fase.
- Continuar con el seguimiento de este trabajo, de manera de tratar a las fuentes que producen alteración ambiental a la cuenca del Río Tuy, con la ayuda del Ministerio del Poder Popular para el Ambiente.
- Realizar una caracterización geoquímica de sólidos disueltos, sólidos suspendidos y sedimentos de fondo cada año, para conocer como está evolucionando la cuenca y llevar el control de sus cambios en el tiempo.
- Realizar un estudio de sedimentos de la cuenca del Río Tuy en la época de sequía para conocer los cambios en la composición química, en cuanto la concentración de los metales pesados; así mismo emplear la fracción <325 mallas para conocer si los metales pesados esta concentrados preferiblemente en esta fracción.

## Referencias Bibliográficas

- American Public Health Association, APHA (1995) Standard Methods of Examination of Water and Wastewater. Washington, 20th Edition.
- Andara, A. (1993). Transporte de nutrientes por los ríos Mitare, Tocuyo, Yaracuy, Unare, Neverí y Manzanares. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería; Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. Caracas.
- Angulo, N. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-I (Fe, Mn, Cr, Cl, Na y Hg). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 109 p.
- Arche, A. (1992). Sedimentología. RAYCAR S.A España 258 p.
- Bautista, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. México. Ediciones de Universidad Autónoma de Yucatán 101 p.
- Benzo, D. (2001). Estudio ambiental de la distribución granulométrica de metales pesados en sedimentos del lago de Maracaibo, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas.
- Blanco J (2007). Concentración y Distribución de Metales Pesados en Sólidos Suspendidos del Río Guaire. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas, 86 p.
- Boggs, S (1995). Principles of sedimentology and stratigraphy. 2<sup>nd</sup> edition. Prentice Hall. New Jersey 774 p.
- Botsou F., Karageorgis, Dassenakis E. and Scoullou M. (2011). Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece), Environmental Pollution, 9p
- Colín, B. (2001). Química ambiental. Editorial reverté S.A. España 373 p.
- Colina, A. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-V (Mg, Co, Cd, H<sub>2</sub>S, CN<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 80 p.
- Cortés, S. y Elosegui, A. (2009). Conceptos y técnicas en ecología fluvial. Fundación BBVA, España 293 p.
- Costa, J. (2005) Diccionario de química física. Editorial Díaz de Santos. España. 912 p.
- De Freitas, F. (2008). Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

- Del Guidice, A. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-IV (Ni, K, Br, V y Ni). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 79 p.
- E.P.A (1993). Normativa de contenido máximo de metales pesados permitido en suelos, U.S.A, 174-186p.
- Förstner, U. y Wittman, G. (1981). Heavy metal pollution in the aquatic environmet. 2<sup>nd</sup> edition, Spring-Velag. Berlin 486 p.
- Gaceta oficial (1999). Contenido máximo permisibles de lixiviados en suelo, decreto 5.245, Caracas, Venezuela.
- Gibbs, R. (1967) The Geochemistry of the Amazon River System, The factor that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. Geological Society of America Bulletin, 78 (10), 1203-1232p
- González de Juana, C., Iturralde de Arozena J.M., Picard Cadillat, X., (1980). Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones Foninves. Caracas. 1031p.
- González, F. (1982) Introducción a la geoquímica. Secretaría General de los Estados Americanos. Washington, D.C. 139 p.
- Granado, C. (2000). Ecología de comunidades: el paradigma de los peces de agua dulce. EGONDI. España 237 p.
- Guillen, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y C<sub>(orgánico)</sub> en los sedimentos del río Tuy. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias.
- Hiscock, K. (2005). Hidrogeology: principles and practice. Blackwell publishing. Australia 397 p.
- Kaushik A., Kansal A., Santosh, Meena, Kumari S., C.P. Kaushik. (2009). Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments. Journal of Hazardous Materials, 321p.
- Lugo, I. (1982). Estudio geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.
- Martín, J. (2002). Ingeniería de ríos. Ediciones UPC, España 367 p.
- Medina, H. (2000). Estudio químico de los sólidos suspendidos del Río Guaire. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Meléndez, B. y Fuster, J. (2003). Geología, Paraninfo, S.A. España 893 p.

- Meléndez, W. (1987). Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.
- Méndez, J. (2006). Petrología, 1era edición. Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas-Venezuela 166 p.
- Mogollón, J. (1985). Estudio geoquímico de la contaminación de sedimentos de la cuenca del río Tuy. Trabajo de Ascenso de la categoría de instructor a Profesor Asistente. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.
- Mogollón, J. (1989). Estudio de las factores que afectan el comportamiento en función de distancia y tiempo de los parámetro físico-químicos de las aguas, C orgánico y metales pesados en los sedimentos de la cuenca del río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Trabajo de Ascenso de la categoría de Profesor Asistente a Profesor Agregado. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Caracas.
- Moreno, R. (2009). Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del golfo de Cuare. Universidad Central de Venezuela. Escuela de química. Facultad de Ciencias. Caracas.
- Nichols, G. (2009). Sedimentology and Stratigraphy, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-Blackwell, Oxford-USA 321 p.
- Orozco, A. (2009). Determinación de Au, Al, Mg, Cu, Pb, Zn, As y Sb, en sedimentos de la Cuenca del río Cuira. Trabajo especial de grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas.
- Peinado, S., (1987). Distribución de los elementos metálicos en los distintos componentes del sedimento de la Cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Facultades de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Perry, C. y Taylor, K. (2007). Environmental sedimentology. Black publishing. Singapore 441 p.
- Picard, X. (1968) Geología de la Cuenca de Santa Lucía, Ocumare del Tuy. Boletín de Geología N° 19. Caracas, 296 p.
- Qi, S.; Leipe T.; Rueckert P.; Di Z.; Harff J. (2010). Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. Journal of Marine Systems 15p.
- Ramirez, J. y Roldan, G. (2008). Fundamentos de limnología neotropical, Universidad de Antioquia, Colombia 399 p.
- Raudel, R. (2002) El Agua en el Medio Ambiente: muestreo y análisis. Editorial Plaza y Valdés S.A. Primera Edición. México, 51 p.

- Rayner - Canham, G., (2000). Química inorgánica Descriptiva. Editorial Prentice Hall. Segunda Edición. México. 595 p.
- Rodriguez, J. y Marin, R. (1999). Fisicoquímica de aguas. Díaz de santos, S.A. España, 303p.
- Rodríguez, R. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-III (Co, Pb, Ag, F, I y HCO<sub>3</sub>). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 99 p.
- Sakan Sanja M., Dragana S, Dragan D. Manojlovic', Polic' S. Predrag (2009). Assessment of heavy metals pollutants accumulation in the Tisza river sediments. Journal of Enviroment Management 9p.
- Seoánez M (2000) Manual de Contaminación Marina y Restauración del Litoral. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, 565 pp.
- Siegel, F., (2002). Enviromental Geochemistry of potentially toxic metals. Springer. Berlin. 218 p.
- Skoog, D., Holler, J and Nieman, T., (2001). Principio de Análisis Instrumental, quinta edición. Macgraw-Hill. España. 1028 p.
- Thomber, M. (1992). The chemical mobility and transport of elements in the weathering enviroment ( chapt. 1.5) en Butt, C. y Zeegers, H. (Eds). Geochemistry in tropical and subtropical terrains. Elsevier, 79-96 p.
- Torín, L. (2008). Determinación de los elementos Mn, Fe, Cr, Ni, Co, V y Pt en sedimentos de la cuenca del río Cuira, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas.
- Valencia, M., y Rivera, R. (2005). Dispersión geoquímica secuendaria en la anomalía del oro La Encantada: la libertad. XIII Congreso Peruano de Geología. Resúmenes Extendidos, Sociedad Geológica del Perú.
- Wu, Y.; Falconer, R. y Lin, B. (2005). Modelling trace metal concentration distributions in estuarine waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science 64, 699-709 p.
- Yánes, C. (1980). Estudio Geoquímico de la Cuenca del Río Tuy-II (Al, Si, Cu, Zn, P y Mo). Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Caracas, 105 p.
- Yinxian S., Junfeng J., Zhongfang Y., Xuyin Y., Changping Mao Ray L. Frost and Godwin A. (2011), Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang. River. Environmental Pollution, 14p
- Zambrano, S. (1970) Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy. Boletín de Geología. N° 21. Caracas, 206 p.

Zhang W., Feng H., Hang J., Jianguo Q., Xie H., Yu L. (2009). Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes, *Environmental Pollution*, 11p.

## Apéndice

### Apéndice A: Distribución granulométrica de los 6 puntos de muestreo estratégicos en el Río Tuy

Punto de muestreo	Mallas→	10-18	18-35	35-60	60-120	120-230	<230	Suma(%)
<b>Hda Buen Paso</b>	fracción en %→	28,91	47,09	17,81	4,05	1,39	0,75	100
<b>Rio Guare</b>	fracción en %→	50,93	26,70	17,20	2,88	0,59	1,70	100
<b>Sta Teresa</b>	fracción en %→	33,35	20,40	5,08	9,23	9,16	22,77	100
<b>Rio Guaire</b>	fracción en %→	0,13	5,83	76,89	13,43	0,60	3,12	100
<b>Rio Cuira</b>	fracción en %→	0,34	0,41	34,15	23,74	23,47	17,90	100
<b>Boca de Paparo</b>	fracción en %→	-	-	0,42	0,61	16,10	82,87	100

## Apéndice B:

### 1) Resultado del cálculo de parámetros estadísticos (Digestión HNO<sub>3</sub> concentrado)

Lugar	Parámetro	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Hda Buen Paso	Media	5200	2,3	0,53	4,2	14,1	24	1,06	118	15,2	6,2	77
Hda Buen Paso	Desv Estándar	400	0,2	0,01	0,1	0,6	1	0,02	4	0,3	0,5	3
Hda Buen Paso	Coef de Variación	7,6	11	1,9	3,3	4,5	5,9	2,1	3,2	1,8	7,4	3,7

### 2) Resultado del cálculo de parámetros estadísticos (Digestión HCl 1M)

Punto de muestreo	Parámetro	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Hda Buen Paso	Media	860	ND	0,53	2,53	0,96	5,6	720	178	3,3	7	12,0
Hda Buen Paso	Desv Estándar	50	-	0,02	0,05	0,04	0,4	50	9	0,2	0,8	0,8
Hda Buen Paso	Coef de Variación	6,1	-	4,1	2,1	4,3	6,3	6,8	5,2	4,6	11	7

**Apéndice C: Concentración de metales pesados en las distintas fracciones granulométricas  
(Digestión HNO<sub>3</sub> concentrado) y de mercurio**

lugar	Fracción	Al (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Hg (ppb)
Hda Buen Paso	10-18	1600	2,2	0,54	2,6	8,4	17	0,94	59	10,5	2,5	57	ND
Hda Buen Paso	18-35	2000	5,5	0,59	6,8	11,2	22	1,41	157	16,7	5,6	89	ND
Hda Buen Paso	35-60	1800	6,5	0,59	8,4	12,2	30	1,53	132	19,1	6,6	110	ND
Hda Buen Paso	60-120	1700	11,1	0,65	12,8	13,0	43	1,90	150	25,0	10,8	149	12
Hda Buen Paso	120-230	1400	2,8	0,51	3,9	9,2	15	0,95	69	10,3	4,1	58	1
Hda Buen Paso	<230	5400	1,3	0,60	4,9	29,1	25	1,29	155	21,7	11,4	91	54
Rio Guare	10-18	6300	1,1	0,56	7,1	22,9	37	1,57	369	18,4	4,1	119	34
Rio Guare	18-35	9000	ND	0,57	9,9	115,1	32	1,25	189	179,5	2,3	102	10
Rio Guare	35-60	11300	ND	0,55	11,8	116,3	41	1,46	224	140,3	3,2	129	9
Rio Guare	60-120	11900	ND	0,60	12,7	105,8	47	1,72	240	116,3	4,2	150	8
Rio Guare	120-230	11200	ND	0,59	11,9	106,6	47	1,81	245	112,2	3,7	160	9
Rio Guare	<230	15700	ND	0,63	17,4	137,0	67	2,29	506	168,6	8,1	222	31
Sta Teresa	10-18	4800	ND	0,53	9,6	111,7	15	1,07	159	172,0	1,2	67	1
Sta Teresa	18-35	6600	1,8	0,56	7,6	33,5	32	1,91	319	22,6	12,4	131	5
Sta Teresa	35-60	7200	1,3	0,61	9,1	38,7	48	1,84	303	29,7	12,4	159	4
Sta Teresa	60-120	4100	0,6	0,56	5,5	22,5	19	1,22	149	24,0	6,7	78	5
Sta Teresa	120-230	3700	1,8	0,60	5,1	22,2	17	1,23	141	21,2	3,2	76	23
Sta Teresa	<230	9300	2,6	0,74	9,2	41,0	40	2,10	317	37,0	8,8	161	57
Rio Guaire	18-35	2600	1,8	0,57	4,0	10,7	12	1,16	91	13,2	7,8	62	1
Rio Guaire	35-60	3000	3,9	0,60	6,7	11,8	20	1,63	130	17,4	5,6	96	1
Rio Guaire	60-120	2100	5,7	0,75	7,9	13,1	24	1,80	112	17,7	7,9	112	1
Rio Guaire	120-230	1900	5,8	0,57	8,3	12,1	28	1,76	109	17,6	8,2	117	4
Rio Guaire	<230	6900	4,4	0,70	11,5	32,9	40	2,27	259	33,3	11,9	169	36
Rio Cuira	35-60	15500	1,2	0,54	14,3	65,6	66	2,75	467	27,4	4,8	250	13
Rio Cuira	60-120	10800	0,7	0,49	9,9	48,9	44	2,17	282	22,4	3,3	173	8
Rio Cuira	120-230	11400	0,1	0,55	5,7	25,1	48	1,18	139	16,0	2,4	122	6
Rio Cuira	<230	16100	0,5	0,58	6,0	27,0	68	1,19	167	19,7	3,6	147	31
Boca de paparo	120-230	11900	1,9	0,62	4,5	15,0	51	1,02	134	17,3	5,8	110	62
Boca de paparo	<230	11400	6,8	0,90	10,4	40,8	53	2,40	346	37,9	10,8	203	47

## Apéndice D: Concentración de metales pesados en las distintas fracciones granulométricas (Digestión HCl 1M)

lugar	Fracción	Al (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
Hda buen paso	10-18	290	0	0,55	1,20	0,76	3,5	370	106	3,1	2,1	7,6
Hda buen paso	18-35	310	0,0	0,55	1,60	0,54	4,5	470	124	2,7	2,9	9,3
Hda buen paso	35-60	320	0,0	0,57	1,75	0,71	4,9	640	116	2,4	4,0	10,6
Hda buen paso	60-120	300	0,1	0,53	1,37	1,08	4,6	840	101	2,5	10,5	10,9
Hda buen paso	120-230	440	0,1	0,53	1,57	2,57	7,0	680	104	3,6	5,6	14,2
Hda buen paso	<230	1470	0,0	0,73	5,34	6,92	18,5	1560	337	16,1	9,3	33,6
Rio Guare	10-18	870	0,0	0,54	8,02	14,29	8,1	2620	144	115,1	0,6	20,7
Rio Guare	18-35	1880	0,0	0,57	14,94	21,02	14,9	4140	245	150,6	1,6	37,2
Rio Guare	35-60	2140	0,0	0,57	17,23	13,92	15,1	4320	277	92,3	1,5	39,0
Rio Guare	60-120	2630	0,0	0,57	17,72	13,04	18,0	4670	312	75,4	1,9	43,2
Rio Guare	120-230	3620	0,0	0,65	18,31	16,90	25,2	5290	362	84,8	3,5	57,6
Rio Guare	<230	4530	0,0	0,70	24,02	20,02	35,1	6600	828	106,1	11,5	72,0
Sta Teresa	10-18	1300	0,3	0,69	3,71	4,34	23,1	2090	327	4,8	10,7	41,5
Sta Teresa	18-35	1390	0,1	0,69	3,98	6,39	18,6	2350	279	8,1	22,2	34,7
Sta Teresa	35-60	1550	0,0	0,73	6,05	8,40	39,9	2980	301	11,6	27,0	64,5
Sta Teresa	60-120	1550	0,2	0,77	6,63	3,51	33,0	2960	240	12,6	13,9	56,2
Sta Teresa	120-230	1470	0,0	0,82	5,47	3,00	22,0	2500	230	9,7	7,0	40,5
Sta Teresa	<230	3890	0,1	1,10	8,79	4,57	52,4	4680	489	12,3	17,3	88,2
Rio Guaire	18-35	800	0,1	0,75	2,62	2,12	13,7	1350	128	3,4	14,4	25,8
Rio Guaire	35-60	480	0,5	0,68	2,28	0,85	14,3	1000	128	2,7	4,8	24,5
Rio Guaire	60-120	460	0,7	2,32	1,84	1,44	22,9	1100	123	2,6	11,0	38,2
Rio Guaire	120-230	510	0,1	0,67	1,98	1,36	26,5	1090	115	2,6	23,1	45,3
Rio Guaire	<230	1840	0,4	0,98	5,84	3,03	40,9	3170	258	7,5	28,0	70,3
Rio Cuira	35-60	4730	0,0	0,62	16,45	8,12	37,1	7180	562	9,6	2,4	79,1
Rio Cuira	60-120	3900	0,0	0,61	12,42	7,34	30,4	6270	359	8,4	2,3	66,6
Rio Cuira	120-230	2840	0,0	0,60	8,97	6,14	22,0	4790	240	8,1	1,7	49,4
Rio Cuira	<230	4500	0,0	0,79	13,43	8,45	43,0	6900	496	10,3	7,1	87,2
Boca de paparo	120-230	2660	0,4	0,97	6,70	3,15	42,8	4050	334	9,4	10,5	70,8
Boca de paparo	<230	2890	0,0	1,02	7,48	3,77	45,7	4910	394	10,2	10,9	78,7

**Apéndice E: Concentración de metales pesados en el Río Tuy y en sus afluentes en la fracción granulométrica <230 mallas (Digestión HNO<sub>3</sub> concentrado) y de mercurio.**

Distancia(Km)	lugar	Al (%)	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Hg (ppb)
2	Colonia Tovar	0,8	0,1	0,51	2,0	8,2	7	0,76	135	5,4	5,3	44	24
20,6	Hda Buen Paso	0,5	2,3	0,53	4,2	14,1	24	1,06	118	15,2	6,2	77	1
26,7	Hda Torre Casa	0,6	3,1	0,58	4,8	13,4	29	1,18	132	17,1	7,0	93	7
30	Hda Santa Teresa	0,4	2,8	0,55	3,4	8,8	20	0,97	97	12,7	5,1	65	2
34,2	El Consejo	0,3	2,3	0,60	3,6	10,5	21	1,01	114	14,7	8,3	69	2
39,4	Qda Guayas	0,8	8,8	0,87	6,6	9,5	57	1,63	126	20,7	10,2	155	27
39,9	Guayas	0,4	2,7	0,60	4,5	13,4	26	1,11	110	16,1	5,0	81	24
44,1	Boca de Cagua	0,6	5,6	0,88	7,0	18,2	50	1,53	175	23,8	7,6	139	36
58,5	Río Guare	1,4	ND	0,61	10,7	92,7	59	1,68	291	118,8	4,5	169	ND
59	Tácata	0,6	5,2	0,75	5,3	11,8	44	1,31	136	18,3	7,2	119	14
70,2	Cúa	0,8	3,2	0,73	5,6	21,3	47	1,33	152	24,5	5,9	122	10
70,7	Qda Cúa	0,9	6,7	1,16	6,5	25,7	69	1,41	174	20,6	8,0	157	155
75,8	Río Tarma	1,4	0,0	0,61	7,0	62,7	67	1,40	211	19,6	2,4	151	17
83,3	Qda Cumarito	1,8	0,6	0,66	8,0	34,7	107	1,55	1411	22,1	8,3	204	767
85,3	Qda Charallave	1,0	1,3	0,87	6,6	37,5	60	1,42	232	37,7	5,5	146	31
85,7	Aeropuerto M.	0,7	3,9	0,74	5,6	21,4	40	1,26	163	23,5	6,1	114	27
89,7	Río Súcuta	1,3	ND	0,56	6,5	14,3	73	1,58	274	6,1	3,0	177	4
102,7	Lagartijo	0,8	2,3	0,74	5,9	22,2	47	1,31	189	23,5	5,2	128	16
113,3	Sta Teresa	0,9	1,8	0,69	5,2	22,1	44	1,12	157	24,0	4,4	111	57
116,7	Río Guaire	0,7	4,4	0,70	11,5	32,9	40	2,27	259	33,3	11,9	169	36
144,1	Aragüita	0,7	2,1	0,65	5,9	19,0	49	1,26	162	19,9	6,5	122	239
151,3	Río Taguaza	1,2	ND	0,56	8,8	14,0	62	1,59	949	6,4	3,4	173	9
160,7	Río Caucagua	0,6	3,3	0,91	5,1	13,4	37	1,33	192	17,3	6,3	110	17
170,5	Río Cuira	1,3	2,6	0,61	10,4	51,7	55	2,14	319	30,6	4,1	197	16
185,8	Panaquire	1,0	2,6	0,66	6,5	28,3	43	1,46	201	29,4	5,9	133	30
187,3	Qda. Panaquirito	2,4	ND	0,57	13,1	15,1	116	2,06	497	6,6	4,7	264	4
193	Qda. Yaguapo	1,8	ND	0,54	10,5	10,3	102	1,96	600	4,9	3,5	235	19
193	Qda. Urba	2,0	ND	0,56	11,4	30,5	106	1,98	526	13,3	3,9	245	4
197,4	Qda. Sapo	2,0	1,6	0,71	9,9	29,6	98	2,40	506	11,7	4,6	268	57
228	San Juan	1,2	10,0	0,96	10,8	43,5	50	2,62	377	41,0	12,3	216	44
262	Boca de Paparo	1,1	6,8	0,90	10,4	40,8	53	2,40	346	37,9	10,8	203	47

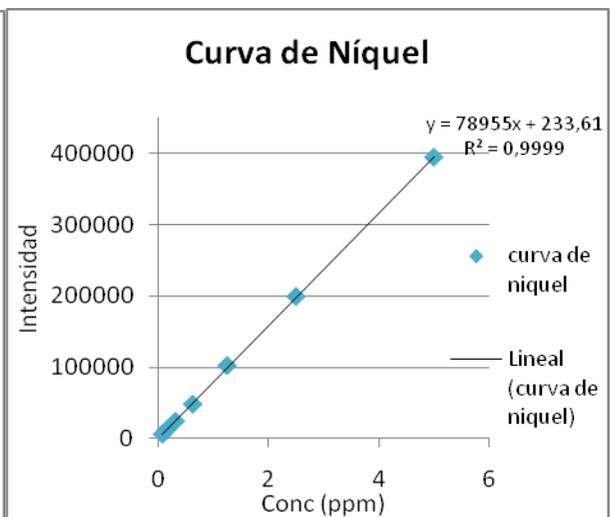
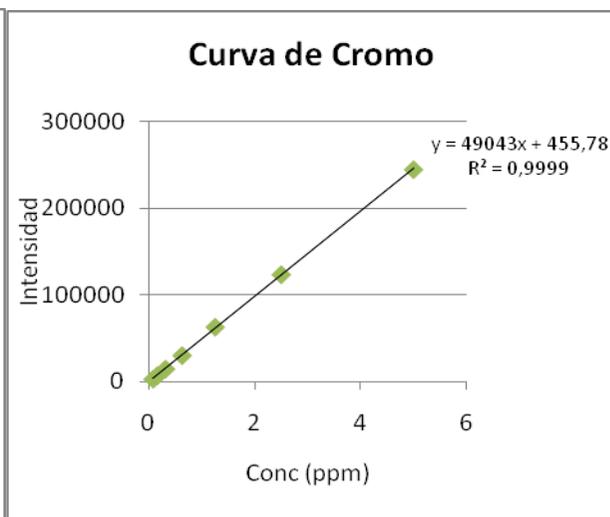
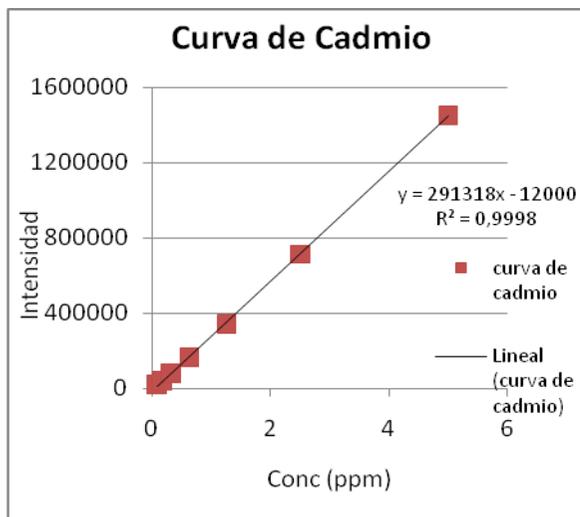
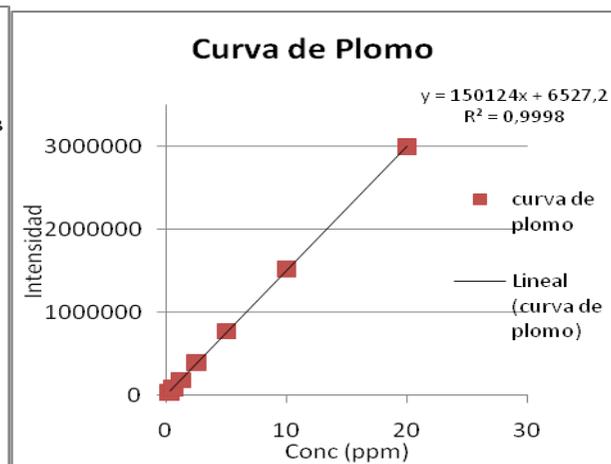
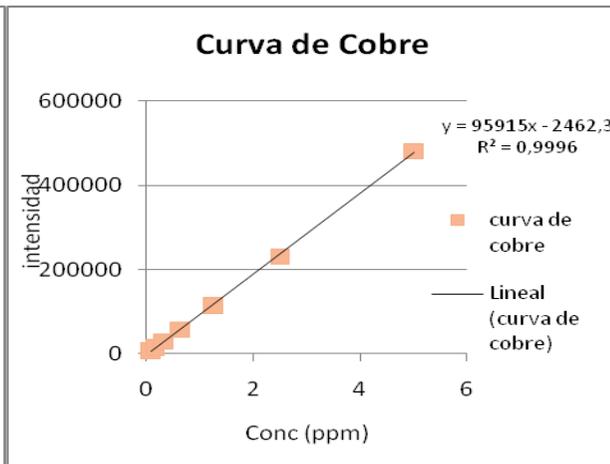
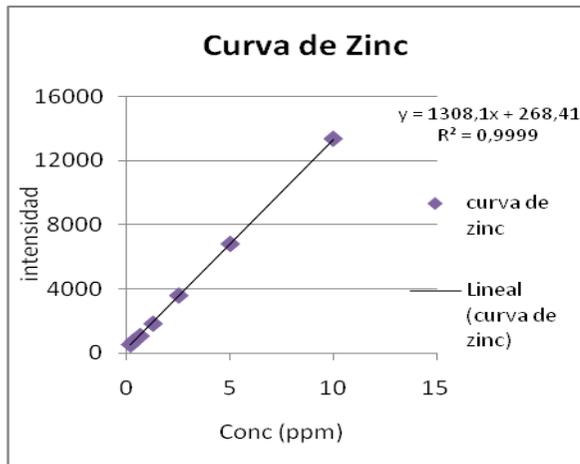
## Apéndice F: Concentración de metales pesados en el Río Tuy y en sus afluentes en la fracción granulométrica <230 mallas (Digestión HCl 1M)

Distancia(Km)	lugar	Hg (ppb)	Al (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
2	Colonia Tovar	24	3080	ND	0,57	1,00	1,16	10,0	1650	151	1,6	11,8	20,7
20,6	Hda Buen Paso	0	860	0,0	0,53	2,53	0,96	5,7	720	178	3,3	7,0	12,0
26,7	Hda Torre Casa	7	860	0,0	0,58	2,63	0,76	6,5	760	187	3,2	5,7	13,7
30	Hda Santa Teresa	2	680	0,0	0,57	1,88	0,46	6,5	600	161	2,6	5,5	12,5
34,2	El Consejo	2	820	ND	0,61	2,83	1,11	6,4	1000	207	4,6	7,1	13,6
39,4	Qda Guayas	27	1770	0,5	0,91	3,80	1,51	41,0	4800	125	5,8	10,1	71,5
39,9	Guayas	3	880	0,0	0,71	3,06	1,47	20,1	1840	163	4,5	6,7	34,6
44,1	Boca de Cagua	24	1940	0,0	0,92	5,53	3,80	29,1	3030	233	6,9	8,3	52,4
58,5	Río Guare	34	3870	ND	0,65	17,44	14,14	29,9	4850	602	74,2	3,3	58,6
59	Tácata	14	1110	0,1	0,87	3,63	1,20	18,8	1400	195	4,2	5,8	32,5
70,2	Cúa	10	1630	ND	0,90	5,66	2,41	22,2	2430	245	8,1	6,2	39,7
70,7	Qda Cúa	155	2210	ND	1,43	4,99	4,17	50,2	3790	137	8,1	10,3	80,0
75,8	Río Tarma	17	7260	0,0	0,78	18,10	18,49	59,3	6720	682	21,0	2,8	102,3
83,3	Qda Cumarito	767	21220	0,0	1,13	9,72	6,00	133,5	6320	1766	11,9	16,4	172,0
85,3	Qda Charallave	31	2430	0,0	1,43	6,93	5,20	29,9	2840	370	14,4	7,8	51,0
85,7	Aeropuerto M.	27	2500	ND	0,94	6,32	4,62	32,3	3810	284	12,8	6,7	58,9
89,7	Río Súcuta	4	6160	ND	0,58	14,26	4,78	57,4	8170	739	4,8	2,8	109,3
102,7	Lagartijo	16	2560	0,1	1,01	6,83	3,58	36,5	3980	327	10,1	6,7	62,6
113,3	Sta Teresa	22	3520	0,0	1,11	7,43	4,85	41,5	4460	374	13,9	7,2	72,5
116,7	Río Guaire	29	1840	0,4	0,98	5,84	3,03	40,9	3170	258	7,5	28,0	70,3
144,1	Aragüita	239	2310	0,1	0,89	5,10	3,46	44,8	3480	247	6,6	12,8	73,8
151,3	Río Taguaza	9	6990	ND	0,69	14,88	5,18	108,1	12710	1795	4,1	4,2	184,2
160,7	Río Caucagua	17	1840	0,0	1,31	4,28	3,16	36,9	3850	291	6,9	12,0	66,9
170,5	Río Cuira	16	4830	ND	0,62	14,13	7,74	42,3	6820	492	9,3	3,0	82,0
185,8	Panaquire	30	2520	ND	0,89	8,10	4,33	36,1	4020	414	12,8	7,3	66,7
187,3	Qda. Panaquirito	4	3590	ND	0,77	10,10	1,77	62,1	6210	673	1,7	1,8	108,6
193	Qda. Yaguapo	19	4500	ND	0,65	13,45	1,32	49,0	6630	1684	1,9	1,8	89,2
193	Qda. Urba	4	3690	ND	0,65	9,79	3,38	59,2	4470	618	5,2	1,5	97,8
197,4	Qda. Sapo	57	3310	ND	0,70	14,10	2,74	38,0	5100	756	3,5	2,1	72,6
228	San Juan	44	3070	0,3	1,04	7,61	3,97	46,8	4700	427	10,4	11,4	83,5
262	Boca de Paparo	47	2890	ND	1,02	7,48	3,77	45,7	4910	394	10,2	10,9	78,7

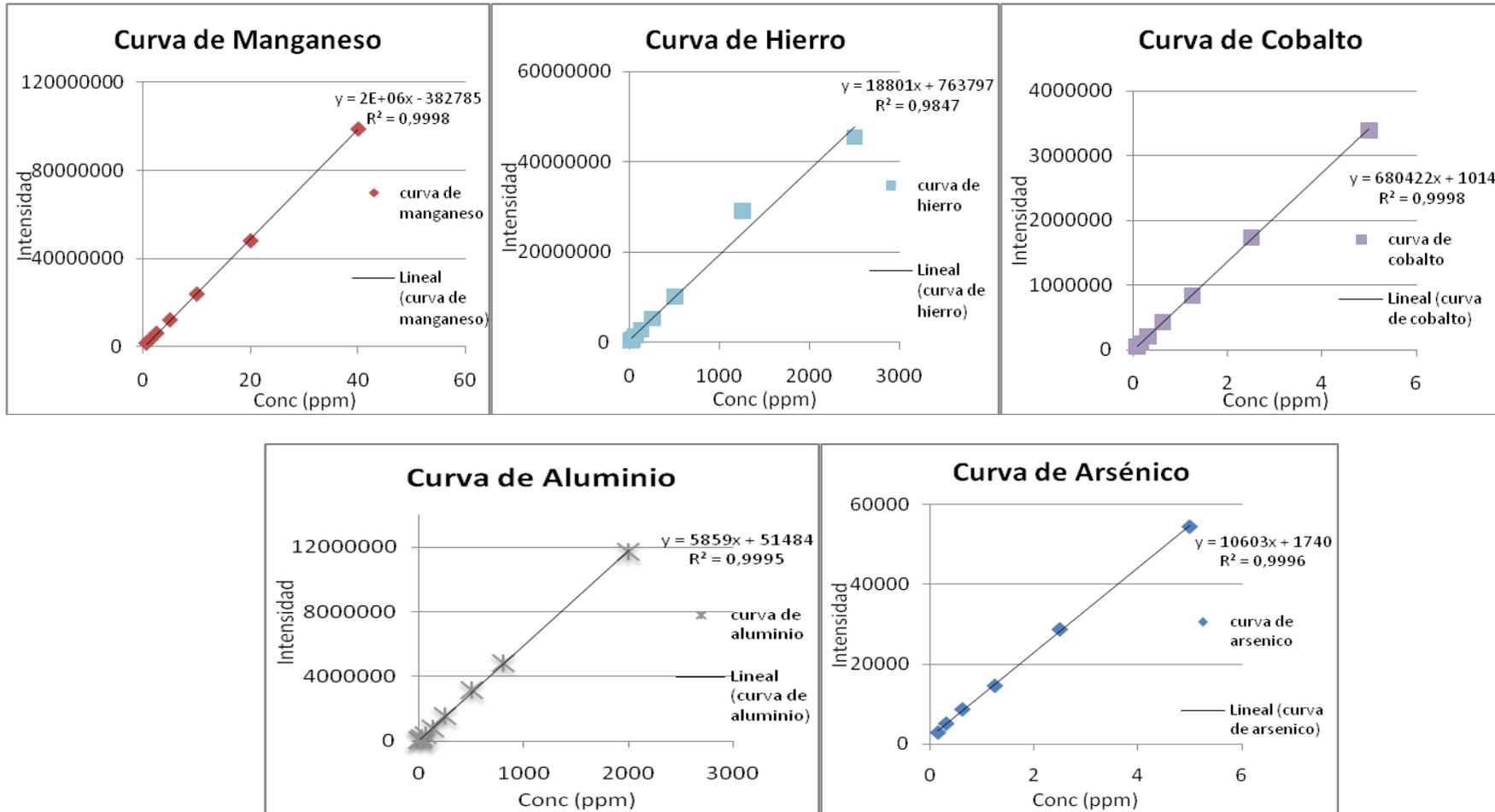
## Apéndice G: Valores máximos permisibles de metales pesados en sedimentos

<b>elemento</b>	<b>Concentración máxima permitida (Gaceta oficial No 5.245) ppm</b>	<b>elemento</b>	<b>Concentración máxima permitida (US E.P.A 1993) ppm</b>
<b>Arsénico</b>	5	Cu	75
<b>Cadmio</b>	1	Zn	140
<b>Níquel</b>	50	Cr	150
<b>Mercurio</b>	0,2		
<b>P lomo</b>	5		

## Apéndice H: Curvas de calibración para los metales pesados Zn, Cu, Pb, Cd, Cr y Ni.



## Apéndice H: Curvas de calibración para los metales pesados Mn, Fe, Co, Al y As.



## Anexos

### Anexo 1 Plan de muestreo: materiales empleados para la toma de muestra de sedimento y de datos de aforo



Cilindro metálico (muestreador) (Río Guare)

tamices de campo (Qda Cua)

#### Toma de sedimento en el Río Tuy



Aforo a vado en El Consejo  
(Río Tuy, 18/08/10)  
(empleando un correntímetro)

Aforo a vado en Colonia Tovar  
(Río Tuy, 18/08/10)  
(empleando un correntímetro)

#### Tomado del Laboratorio Nacional de Hidráulica

**Anexo 2 Plan de muestreo: materiales empleados para la toma de muestra de sedimento y de datos de aforo**



**Aforo en Mopía (Río Guaire, 24/08/10) Personal de INAMET**

Para medición de caudal (materiales)	Para la toma de sedimento (materiales)
<p>Cinta métrica de 60 m y 8m.</p> <p>Cuerdas.</p> <p>Cinta adhesiva.</p> <p>Marcadores de tinta indeleble.</p> <p>Planillas de aforo, lápices y bolígrafos.</p> <p>Caja de herramientas.</p>	<p>Cilindro metálico</p> <p>Tamices metálicos cuadrados (120 mallas)</p> <p>Bolsas plásticas de 2Kg y 4Kg</p> <p>Tirro</p> <p>Marcador de tinta indeleble</p> <p>Pocheras</p>

### **Anexo 3 :Procedimiento de aforo**

1. Una vez escogido en cada estación el lugar más adecuado para la medición del caudal (sin presencia de vórtices u obstáculos que desvíen el flujo, sin pérdidas o ingreso de agua respecto al punto de captación de la muestra).
2. Fue medido el ancho de la sección transversal y fue determinada el número de progresivas.
3. Colocando una línea guía en la sección transversal, perpendicular al cauce y con marcas que indicaban la ubicación de cada vertical de medición.
4. En cada una de dichas progresivas fueron realizadas mediciones de velocidad con el correntímetro y la profundidad del río en cada vertical, siguiendo los criterios establecidos en la metodología.
5. En aquellas estaciones donde no había puentes y las características hidráulicas lo permitía (en particular profundidad o velocidad baja), el aforo fue realizado a vado, en caso contrario la medición del caudal se realizó desde puente, tomando en cuenta la perpendicularidad del río para efectos de los cálculos.