

ISSN 0798 - 0639

UNIVERSIDAD DE ORIENTE - CUMANÁ, VENEZUELA / VOLUMEN 49 / N° 1 - 2010

BOLETIN
DEL
INSTITUTO
OCEANOGRAFICO
DE VENEZUELA



BOLETÍN DEL INSTITUTO OCEANOGRÁFICO DE VENEZUELA

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

CUMANÁ – VENEZUELA

COMITÉ EDITORIAL

ARTURO ACERO P.
Instituto de Ciencias Naturales,
Universidad Nacional de Colombia,
Bogotá, Colombia.

JOAQUÍN BUITRAGO
EDIMAR
Fundación La Salle
Isla de Margarita, Venezuela

LUIS D'CRUZ
Tropical Smithsonian Institute
Panamá.

FERNANDO CERVIGÓN
Museo Marino Boca de Río
Isla de Margarita, Venezuela.

DAVID DIE
Rosenstiel School of Marine and
Atmospheric Science
University of Miami
Miami, FL, USA

JUAN ANTONIO GÓMEZ
Centro de Ciencias del Mar y Limnología
Universidad de Panamá, Panamá.

RAFAEL LEMAITRE
National Museum of Natural History,
Smithsonian Institution
Washington, DC, USA

ILDEFONSO LIÑERO ARANA
Instituto Oceanográfico de Venezuela
Universidad de Oriente
Cumaná, Venezuela.

TAIZO OKUDA
Instituto Oceanográfico de Venezuela
Universidad de Oriente
Cumaná, Venezuela.

EVELYN ZOPPI
Instituto de Zoología Tropical
Universidad Central de Venezuela
Caracas, Venezuela.

El Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV) constituye el núcleo primigenio de la Universidad de Oriente, creada por el Decreto de la Junta de Gobierno N° 459 de fecha 21 de noviembre de 1958. Sus actividades comenzaron el 12 de octubre de 1959, en la ciudad de Cumaná estado Sucre, Venezuela y han continuado ininterrumpidamente desde entonces.

EL BOLETÍN DEL INSTITUTO OCEANOGRÁFICO DE VENEZUELA es una revista arbitrada que tiene como objeto fundamental difundir el conocimiento científico sobre la oceanografía del Mar Caribe y el Océano Atlántico Tropical.

El Boletín fue editado por primera vez en el mes de octubre del año 1961, siendo publicado con el nombre de "Boletín del Instituto Oceanográfico". A partir del volumen n° 8 publicado en el año 1970, la portada, el formato y las normas editoriales fueron modificadas. En el año 1980 es rebautizado con el nombre actual de "Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela".

INSTITUTO OCEANOGRÁFICO DE VENEZUELA

MAYRÉ JIMÉNEZ

Directora

GREGORIO MARTÍNEZ.

Jefe Departamento de Oceanografía

NIEVES AGUADO

Jefe Departamento de Biología Pesquera

JORGE BARRIOS

Jefe Departamento de Biología Marina

LUIS FREITES

Coordinador Postgrado en Ciencias Marinas

JULIO E. PÉREZ

Editor

jeiovudo@sucre.udo.edu.ve

ILDEFONSO LIÑERO & OSCAR DÍAZ

Editores Asociados

CARLOS A. FIGUEROA ASCANIO

Asistente Técnico

Indizada en :

*Aquatic Sciences & Fisheries Abstracts, Biosis,
Latindex, Periódica, Ulrich's Periodicals Directory,
Wildlife Review Abstracts, Zoological Record.
Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación
(FONACIT)
N° Reg.- 19990243*

Brightloom pg

CONTENIDO

	Página
MÁRQUEZ, A., G. MARTÍNEZ, W. SENIOR, & Á. GONZÁLEZ. Metales pesados en las aguas superficiales y sedimentos del río Apure en su confluencia con el río Orinoco, Venezuela.	3
MARÍN, B., T. ALLEN, M. BALZA, R. TAVARES, A. BARRIOS, E. VILLARROEL & W. VELÁSQUEZ. Determinación del crecimiento post-larvario del tinícalo <i>Xenomelaniris brasiliensis</i> (QUOY & GAIMARD) (Pisces: Atherinidae) utilizando el análisis de sus otolitos.	17
LIÑERO-ARANA, I., O. DÍAZ DÍAZ, J. MORA-DAY, L. MESA & C. LASSO. Poliquetos errantes de la zona estuarina de los caños Mánamo y Pedernales (delta del Orinoco) y río Guanipa (costa sur del golfo de Paria), Venezuela.	23
QUINTERO, A & G. TEREJOVA. Brisas de mar y tierra al norte de la península de Araya, estado Sucre, Venezuela.	41
CÁRDENAS-OLIVA, A., O. DÍAZ DÍAZ & B. MÁRQUEZ. Caracterización taxonómica de los poliquetos holoplanctónicos (Annelida: Polychaeta) de la plataforma norte de la península de Paria y golfo de Paria, Venezuela.	53
Pereda-Figuera, L & J. Blanco-Rambla. Estudio sobre el desove y estructura ovárica de <i>Lepidophthalmus jamaicense</i> (SCHMITT, 1935) (Decapoda: Thalassinidea: Callinassidae) en el sur del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela.	65
RODRÍGUEZ-CENTENO, M., J. DÍAZ, L. CHARZEDDINE, J. RUIZ, S. SUBERO & L. TROCCOLI. Biomasa y abundancia del fitoplancton en la isla la Tortuga, dependencia federal, Venezuela.	77

Depósito Legal, pp 196103SU82
Composición de Textos, Diagramación
y Arte Final: Carlos A. Figueroa Ascanio.
Fotolito e Impresión a cargo de
Editorial Universitaria
de la Universidad de Oriente.
Cumaná, Edo. Sucre

ADQUISICIÓN Y CANJE

Biblioteca "Rafael A. Curra"
Instituto Oceanográfico de Venezuela
Apartado Postal 294, Cumaná 6101A
Estado Sucre, Venezuela
bibrac@sucre.udo.edu.ve

PRECIO

VENEZUELA Bs. 30,00 EXTERIOR US\$ 15.00

METALES PESADOS EN LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SEDIMENTOS DEL RÍO APURE EN SU CONFLUENCIA CON EL RÍO ORINOCO, VENEZUELA.

ARISTIDE MÁRQUEZ^{1,2}, GREGORIO MARTÍNEZ¹, WILLIAM SENIOR¹, & ÁNGEL GONZÁLEZ³

¹*Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
aristd@gmail.com; aristide@sucre.udo.edu.ve*

²*Programa de Doctorado en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.*

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

RESUMEN: Con el propósito de estudiar la variación temporal y posibles impactos ambientales, se presentan los resultados (años 2001 y 2002) de las concentraciones de: Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb y Co en el material en suspensión del agua y en los sedimentos de fondo del río Apure, cerca de su confluencia con el río Orinoco. Utilizando técnica de espectrofotometría de absorción atómica con llama de aire acetileno, se determinó que los metales muestran en el agua, concentraciones medias ($\mu\text{mol/L}$) que decrecen: Fe (113,13) > Mn (1,42) > Zn (0,55) > Cr (0,104) > Ni (0,067) > Cu (0,064) > Pb (0,019) > Cd (0,0061), no detectándose la presencia de cobalto. En el sedimento el orden en concentraciones ($\mu\text{g/g}$) fue: Fe (12,969) > Mn (74,10) > Cr (16,60) > Ni (8,15) > Zn (6,02) > Co (3,21) > Pb (1,44) > Cd (0,30). El material en suspensión presentó su máximo valor en el mes de mayo, cuando las aguas del río comienzan a aumentar su nivel. El análisis estadístico de ANOVA ($P < 0,05$) no mostró variaciones significativas en las concentraciones de los metales en el agua a escala anual, pero sí a escala mensual. Algunos elementos como Fe, Mn, Zn, Ni, Cu y Pb están asociados al material en suspensión del agua, mientras que en el sedimento todos excepto cadmio, están asociados a los lodos. Se evidencian mecanismos de dilución de las concentraciones de los metales en el agua al incrementarse el nivel de las aguas del río, así como, procesos de desorción desde el material en suspensión para los elementos, Fe, Mn y Pb. Por otra parte, se concluye que no existe contaminación por metales en el agua ni en los sedimentos de la desembocadura del río Apure.

Palabras Claves: material en suspensión, geoquímica de metales, Río Apure.

ABSTRACT: In order to study seasonal variation and possible environmental impact, we present the results (2001 and 2002) of the concentrations of Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb, and Co in both suspended material and bottom sediments of the Apure River, close to its confluence with the Orinoco River. Using atomic absorption spectrophotometry with an air-acetylene flame, it was determined that the mean concentrations of metals in the water ($\mu\text{mol/L}$) decreased in the order Fe (113.13) > Mn (1.42) > Zn (0.55) > Cr (0.104) > Ni (0.067) > Cu (0.064) > Pb (0.019) > Cd (0.0061). Cobalt was not detected. The sediment concentrations ($\mu\text{g/g}$) followed the sequence: Fe (12.969) > Mn (74.10) > Cr (16.60) > Ni (8.15) > Zn (6.02) > Co (3.21) > Pb (1.44) > Cd (0.30). Maximum concentration of suspended material was measured in May, when the river begins to rise. ANOVA statistical analysis ($P < 0.05$) did not reveal significant variations of metal concentration from year to year, although it did from month to month. The elements Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, and Pb are associated to the material suspended in the water column, whereas in the sediment, all but cadmium are associated to the muds. As the water level rises, metal concentrations diminish, as does desorption of Fe, Mn, and Pb from the suspended material. We conclude that there is no contamination from these metals in the waters and sediments of the confluence of the Apure and Orinoco Rivers.

Key Words: suspended material, geochemistry of metals, Apure River

INTRODUCCIÓN

La hidrología natural de la mayoría de los grandes ríos en las naciones desarrolladas, y cada vez más en los países en vías de desarrollo, ha sido muy alterada por los dragados, construcción de diques, canales y por la contaminación antropogénica. A pesar de su

gran importancia ecológica, económica y socio-cultural, los grandes ríos siguen siendo uno de los ecosistemas más pobremente estudiados (THORP & DELONG 1994). Sin embargo en los últimos años se ha observado un aumento en las investigaciones de los grandes ríos, sobre todo en Europa, Australia, y en América (EMOYAN *et al.* 2006)

El río Apure es el mayor tributario del río Orinoco en Venezuela. Nace en la Cordillera de los Andes de Mérida, estado Mérida, en la confluencia de los ríos Sanare y Uribante (6.45 N y 71W). Su cuenca incluye los Andes colombianos y llanos venezolanos donde fluye con una orientación principalmente oeste-este (619 Km). En su trayecto trasporta partículas (arenas muy finas, limos y arcillas) y material suspendido originado de terrenos con alto grado de meteorización y erosión de rocas sedimentarias (DEPETRIS & PAOLINI 1991; DEZZEO *et al.* 2000). El río Apure aporta al Orinoco 6,7% ($7,3 \times 10^{10}$ m³/año de agua) de la descarga total de los tributarios del margen izquierdo la cual es de 110×10^{10} m³/año. Esta descarga contribuye con aportes terrígenos de 20 a 25×10^6 Ton/año del total de 150×10^6 Ton/año de sedimentos suspendidos que son vertidos al Delta del Orinoco y transportado al Atlántico (MEADE *et al.* 1990; VÁSQUEZ & WILBERT 1992). Según SAUNDERS & LEWIS (1989), el Apure presenta un ecosistema con caudal estacional, abarcando un período de aguas altas o húmedo que se extiende desde abril hasta noviembre y otro de aguas bajas o sequía, entre diciembre-abril.

Los metales pesados forman uno de los contribuyentes inorgánicos naturales mayores en los ecosistemas acuáticos (EMOYAN *et al.* 2006); en las aguas de los ríos, provienen de la meteorización de rocas y erosión de los suelos. Sin embargo, las aguas de descargas industriales, albañales, alcantarillados y minas son las mayores fuentes, aunque a través de la precipitación y la deposición atmosférica, cantidades importantes de estos metales entran también en el ciclo hidrológico a través de las aguas de la superficie (FURHAN *et al.* 2006).

Los metales pesados son tóxicos cuando alcanzan niveles capaces de dañar las funciones vitales de un organismo. Su toxicidad en los ecosistemas depende del grado de oxidación o de la especie química que se encuentre presente. Metales como el cadmio, cromo, cobre, hierro, níquel, plomo y cinc, exhiben toxicidad acuática cuando están en concentraciones superiores a niveles considerados normales, produciendo contaminación en los cuerpos de aguas superficiales, subterráneas, suelos, tierra, plantas, vida acuática y al hombre. En los medios ambientes contaminados, los organismos los bioacumulan, debido a la estabilidad química que presentan. Es por ello que el monitoreo del contenido de metales pesados en los cuerpos de las aguas, especialmente el derivado de las actividades antropogénicas, es una actividad

particularmente importante para la valoración de la calidad y protección de los ecosistemas (PRIJU & NARAYANA 2007).

En el río Apure y en especial en su confluencia con el río Orinoco, los estudios sobre estos elementos son escasos, debido en parte a la dificultad en la logística para acceder a la zona. En Venezuela, el gobierno ha planteado un proyecto denominado Eje Orinoco-Apure, el cual contempla el dragado del canal principal del río Apure para crear una autopista de navegación entre los estados occidentales y los ubicados en la parte sur del oriente de Venezuela. El propósito es aprovechar la salida por el Orinoco hacia el Atlántico y facilitar el intercambio internacional por esta vía. Todas estas actividades podrían tener efectos adversos en el futuro, modificando la química del agua e incrementando los niveles de metales, tanto de los ecosistemas del río Apure así como del Orinoco. En vista de la importancia que tiene el río Apure para Venezuela y que se desconoce como evolucionan temporalmente las concentraciones de metales en el agua y cuáles son los niveles actuales en el sedimento, se realizó la presente investigación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio y diseño del muestreo

El Área de estudio (Fig.1) se ubicó en el río Apure (07° 37' 14.5" Lat. N y 66° 24' 38.9" Long. W), muy cerca de su confluencia con el Orinoco Medio. Se recolectaron mensualmente veintitrés (23) muestras de agua superficial (~0,5 m) durante el período febrero 2001 hasta diciembre del 2002, para análisis de material en suspensión y metales presentes en dicho material. Se utilizaron envases de polietileno de 5 L previamente lavados con ácido nítrico al 10 % y agua desionizada. Para establecer relaciones entre el nivel del río con el contenido de material en suspensión y las concentraciones de metales en el agua, se midieron los niveles de las aguas del río durante cada mes. Para este propósito se utilizó una cinta métrica adosada verticalmente a un tubo metálico de 15 m de longitud, el cual se fijó al lecho del río con una base móvil de concreto de 150 Kg.

Para la cuantificación de las concentraciones de metales pesados en los sedimento del río, se recolectaron dos (2) muestras de sedimentos superficiales durante el mes de febrero del año 2001 y julio del 2002. Para este fin, se utilizó una draga tipo Diez Laffon de 0,02 m² de área. Para evitar una posible contaminación y alteración de los



Fig. 1. Área de estudio mostrando la ubicación del sitio de recolección de las muestras, en la desembocadura del río Apure, Venezuela

resultados, las muestras de sedimentos fueron colocadas en envases secos de polietileno previamente lavados con HNO_3 al 10 % y abundante agua desionizada. Las muestras fueron transportadas refrigeradas hasta los laboratorios del Instituto Limnológico de la Universidad de Oriente. Los sedimentos fueron mantenidos bajo congelación a -20°C , hasta su procesamiento y análisis en el laboratorio de metales traza del Instituto Oceanográfico de Venezuela.

El material en suspensión se determinó por gravimetría triplicado (SENIOR 1987) sobre membranas filtrantes de celulosa tipo HA con poros de $0,45\ \mu\text{m}$ de diámetro. Todas las pesadas se realizaron en una balanza analítica marca Denver Instrument M-10 con precisión de $0,0001\text{g}$.

Para el análisis y cuantificación de las concentraciones de metales pesados en el agua, el material retenido en el filtro utilizado para la determinación del material en suspensión, fue tratado por digestión con una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico concentrados (APHA 1995).

Para la determinación de los metales en los sedimentos, una fracción húmeda fue secada a 80°C en una estufa y luego pulverizada en un mortero de porcelana. Aproximadamente 2g de la muestra fueron pesados por triplicado en una balanza analítica con precisión de $0,0001\text{g}$, y luego digestadas según LEWIS & LANDING (2002), utilizando un digestor de Microondas Microdigest 401 de Prolabo (Francia), a 110°C , por espacio de 30 minutos. Las cuantificaciones fueron realizadas por espectrofotometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio, utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 3110.

Para el análisis granulométrico, el sedimento fue pasado a través del tamiz de $0,063\text{ mm}$, para separar las fracciones más grandes (arenas), de las que corresponden a los limos y arcillas, una vez aislada dicha fracción se utilizó el método de la pipeta basado en la Ley de Stokes (ROA & BERTHOIS 1975; LÓPEZ 2002).

Para evaluar la calidad analítica de las extracciones de los metales, se utilizó un patrón de sedimento estándar certificado por la Environmental Resource Associates: Catálogo número 540, lote 237 (Priority Pollutn/CPL. Soil, Tabla 1). Los porcentajes de extracción de metales fueron bastante representativos, tal como lo demuestran las desviaciones estándar significativamente bajas para las 5 réplicas analizadas y la comparación de los promedios obtenidos con el rango aceptable y el valor del patrón certificado (Tabla 1).

El agua utilizada tanto en la preparación de reactivos, curvas de calibración y blancos de reactivos fue agua desionizada altamente pura (agua calidad NANOPURE de conductividad $18\ \Omega/\text{cm}$) obtenida con un equipo NANOPURE UV, Marca Barnstead (USA). El material volumétrico de vidrio utilizado en el laboratorio fue Clase A y los reactivos grado Analítico ultra puro.

Para validar los datos y determinar diferencias en las concentraciones de metales en las diferentes meses y años, se aplicó Análisis Multifactorial (ANOVA tipo III) con un nivel de significancia $P < 0,05$ (SOKAL & ROHLF 1969). En el análisis estadístico de ANOVA se practicó la prueba de Cochran para chequear la homogeneidad de las varianzas,

TABLA 1. Precisión del método de extracción de metales pesados en el sedimento de referencia, patrón Lot. N° 237. Cat. N° 540.

Metal	Valor experimental (µg/g)	Valor certificado (µg/g)	Rango aceptable (µg/g)	DS
Fe	7990,82	7760,00	2890-12600	5,78
Mn	111,65	127,00	101-154	1,16
Cu	107,01	108,00	88,70-127	0,58
Ni	51,67	55,90	43,70-68	0,44
Cr	81,34	88,20	70,50-106	0,44
Zn	87,57	87,80	67,9-108	0,44
Cd	48,11	52,40	40,30-64,50	0,51
Pb	70,61	75,10	57,2-93	1,22

DS= Desviación estándar

al mismo tiempo que se utilizó la prueba de rango múltiple de Duncan a un nivel del $P < 0,05$ para identificar los grupos homogéneos. Se aplicó análisis de correlación de Pearson a un nivel de significancia $P < 0,05$ para las relaciones entre los diferentes parámetros fisicoquímicos estudiados en el agua y análisis de conglomerados empleando el método de mínima varianza de Ward's y la distancia métrica Euclidiana para determinar asociaciones entre la concentración de los metales y el tamaño de la partícula en el sedimento. Los datos se analizaron con el paquete estadístico STATGRAPHICS Plus 4,1. Los resultados corresponden a los promedios mensuales de todas las muestras recolectada y analizadas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Niveles métricos de las aguas y material en suspensión del río Apure.

La distribución de los niveles del río Apure mostró un comportamiento tipo Gaussiana muy similar para los dos años de muestreo, observándose incrementos desde marzo hasta agosto y posteriores descensos hasta febrero del año subsiguiente (Fig. 2). Estas observaciones están en concordancia con lo reportado por SAUNDERS & LEWIS (1989). Los niveles mensuales de las aguas fueron ligeramente superiores durante los meses del año 2002 con respecto al 2001, notándose que, los valores mínimos en los niveles alcanzaron entre 2,75m y 3,98 m durante el mes de febrero y marzo, respectivamente, y los máximos durante agosto 12,95 m (Fig. 2). JUNK & WELCOME (1990) señalan que los regimenes estacionales en los niveles de los ríos juegan un papel ecológico importante, específicamente mediante el transporte de diferentes

volúmenes de sedimentos suspendidos los cuales se depositan y fertilizan al ecosistema.

Las concentraciones de material en suspensión no mostraron diferencias significativas anuales ($F=1,77$; $P=0,21$), pero sí mensuales ($F=4,53$; $P=0,01$), sin embargo el promedio durante el año 2001 (189,68 mg/L) fue ligeramente superior al 2002 (156,60 mg/L); Tabla 2. La distribución mensual (Fig. 3B) presentó un promedio mínimo en agosto (49,63 mg/L) y el máximo en mayo de cada año (382,94 mg/L). Los otros meses del año exhibieron valores intermedios a estas concentraciones. Se apreció independencia del contenido de material en suspensión y el nivel de las aguas del río. Esta característica es evidenciada por la baja correlación lineal entre los parámetros N y MES ($r=-0,36$; Tabla 4). El material en suspensión en el agua de los ríos generalmente está compuesto por minerales de arcillas, hidróxidos de hierro y manganeso en adición con pequeñas cantidades de material orgánico y actúan como un gran área de absorción de muchos elementos (BARKIS & CAGATAY 2001; NAGANO *et al.* 2003).

MEADE *et al.* (1990) señalaron que el río Apure descarga al Orinoco anualmente entre 20 y 25 Ton/ año de, y este aporte decrece sustancialmente durante el período del máximo nivel de las aguas, comportamiento que es corroborado con lo apreciado en la distribución de este material en la presente investigación (Fig. 3B). La concentración promedio máxima de materia en suspensión apreciada en el Apure durante la presente investigación (173,14 mg/L) es superior a los valores reportados por LEWIS & SAUNDERS (1990) para este mismo río durante los años 1982-1985 (235 mg/l). Esta observación evidencia un incremento de la erosión en la cuenca del Apure. Las

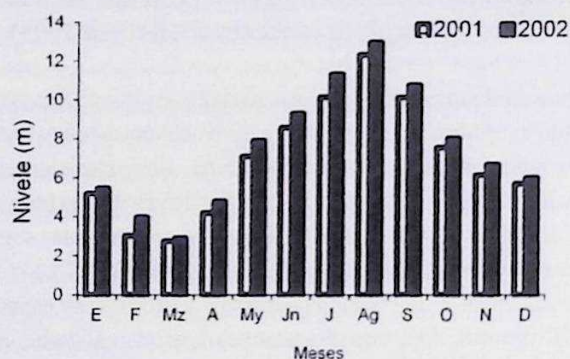


Fig. 2. Niveles métricos de las aguas en la desembocadura del río Apure, Venezuela (años 2001 y 2002)

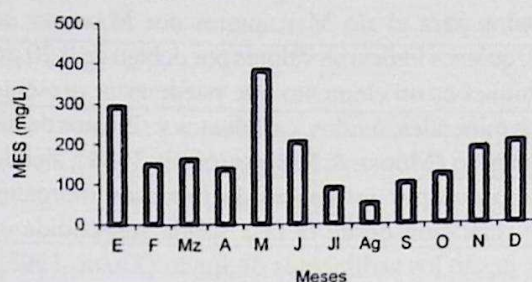


Fig. 3. Distribución mensual del y material en suspensión en las aguas del río Apure durante los años 2001 y 2002.

concentraciones de MES obtenidas en este estudio son muy superiores a los valores reportados por MORANTES *et al.* (2000) para algunos ríos de la región de la Guayana venezolana como el Cuyuní (44 mg/L y Yuruari (6,44 mg/L), así como comparables a los señalados por DEPETRIS & PAOLINI (1991) para el río Paraná (302 mg/L).

Metales

Las concentraciones promedio de los metales en el agua del río Apure, mostraron un gradiente decreciente en las concentraciones promedios ($\mu\text{mol/L}$): Fe (113,13) > Mn (4,42) > Zn (0,55) > Cr (0,104) > Ni (0,067) > Cu (0,064) > Pb (0,019) > Cd (0,0061), no detectándose la presencia de cobalto, mientras que en los sedimentos el orden fue: Fe (12,969) > Mn (4,10) > Cr (16,60) > Ni (8,15) > Zn (6,02) > Co (3,21) > Pb (1,44) > Cd (0,30), tal como se muestra en la Tabla 2.

Anualmente la concentración promedio de hierro determinada en el agua fue de 111,06 $\mu\text{mol/L}$ y de 115,19 $\mu\text{mol/L}$ para los años 2001 y 2002, respectivamente (Tabla 2). Las distribuciones mensuales (Fig. 4A) mostraron los valores mínimos para los meses de octubre (37,47 $\mu\text{mol/L}$) y diciembre (45,44 $\mu\text{g/L}$) y los máximos entre marzo y mayo (172,79 a 189,32 $\mu\text{mol/L}$), con un segundo pico en noviembre (164,08 $\mu\text{mol/L}$). Se detectó una dependencia de las concentraciones de hierro con el material en suspensión, lo cual se ve reflejado por las relaciones significativas de tipo lineal positiva entre estas variables ($r=0,66$). En el sedimento las concentraciones de hierro, a su vez, variaron entre 12,881 $\mu\text{g/g}$ y 13,114 mg/g para los meses de febrero del 2001 y julio del 2002 (Tabla 2), siendo el promedio de 12,997 $\mu\text{g/g}$. En las aguas marinas las concentraciones de hierro varían entre 0 y 1,07 $\mu\text{mol/L}$ y en los ríos las variaciones son más considerables debido a la zona de tránsito de las aguas. La legislación venezolana

establece valores límites entre 10 mg/L, para las aguas de descargas a cuerpos de agua y 0,30 mg/L para las aguas destinadas al consumo humano (Gaceta oficial # 34.829 del 29-1-1992).

Las concentraciones de hierro determinadas en el agua del río Apure son superiores a las reportadas por SÁNCHEZ (1990) y GONZÁLEZ *et al.* (2000) para el Orinoco Medio (3 $\mu\text{g/L}$ y 0,78 $\mu\text{g/L}$) e inferiores a las indicadas por MÁRQUEZ *et al.* (2000) en el río Manzanares, Venezuela (405,29 $\mu\text{mol/L}$). RODRÍGUEZ & BETANCOURT (1999) reportaron niveles entre 0,62 y 13,61 $\mu\text{g/L}$ para las aguas de la Laguna de Castillero en el Orinoco Medio, laguna situada aguas abajo de la desembocadura del Apure. En el sedimento del río Apure las concentraciones son superiores a las reportadas por GONZÁLEZ *et al.* (2000) quienes señalan valores de 2.137,9 $\mu\text{g/g}$ para el Medio Orinoco y 1.488,2 $\mu\text{g/g}$ para la Laguna de Castillero. MÁRQUEZ *et al.* (2008) reportan valores de 33.365,44 para los sedimentos de la Laguna de Castillero, niveles que son muy superiores a los aquí presentados.

Se determinaron valores promedios anuales de manganeso en el agua entre 1,45 $\mu\text{mol/L}$ (año 2001) y 1,38 $\mu\text{mol/L}$ año 2002; (Tabla 2). Las distribuciones mensuales (Fig. 4B) mostraron los menores valores en los meses de agosto (0,31 $\mu\text{mol/L}$) a septiembre (0,46 $\mu\text{mol/L}$), mientras que las concentraciones mayores entre los meses de marzo a mayo (3,44 a 2,69 $\mu\text{mol/L}$). En el sedimento las concentraciones variaron entre 69,83 $\mu\text{g/g}$ en febrero del 2001 y 78,83 mg/g para julio del 2002 (Tabla 2). Se han reportado concentraciones de manganeso en el agua para otros ríos de Venezuela como el Manzanares, entre (0,14 y 1,80 $\mu\text{mol/L}$) en la época de sequía y (1,01 y 5,55 $\mu\text{mol/L}$) en época de lluvia (MÁRQUEZ *et al.* 2000). Por otra parte, en el sedimento, MÁRQUEZ *et al.* (2008) reportaron valores de 132,17 $\mu\text{g/g}$ para los sedimentos de la Laguna de Castillero, niveles que son superiores a los determinados en esta investigación.

En las aguas destinadas al consumo humano los niveles de Mn permitidos son de 0,91 $\mu\text{mol/L}$. El manganeso es un elemento que se encuentra en muchas rocas y minerales, y en los ríos se han reportados valores de hasta 10,56 $\mu\text{mol/L}$ como resultado de la contaminación por desechos de la industria procesadora de hierro. En ambientes acuáticos es altamente reactivo y presenta una alta capacidad de adsorción en forma de óxidos coloidales, lo cual contribuye en el comportamiento de otros

elementos. WOLLAST *et al.* (1974), indican que el manganeso se encuentra en forma de óxidos, que experimentan reducción cuando disminuyen las concentraciones de oxígeno disuelto y decrece el pH debido al desarrollo bacteriano que utiliza el dióxido de manganeso como último aceptor de electrones durante la respiración anaeróbica.

Los promedios anuales de las concentraciones de cobre (Tabla 2), oscilaron entre 0,062 $\mu\text{mol/L}$ (año 2001) y 0,065 $\mu\text{mol/L}$ (año 2002). La distribución mensual de Cu (Fig. 4C), presenta variaciones entre inferiores a 0,01 $\mu\text{mol/L}$ (Abril) y 0,120 $\mu\text{mol/L}$ (Mayo). Los demás meses mostraron valores que oscilaron entre 0,04 $\mu\text{mol/L}$ y 0,09 $\mu\text{mol/L}$. En el sedimento, a su vez, se determinaron concentraciones entre 4,14 $\mu\text{g/g}$ (febrero 2001) y 5,13 $\mu\text{g/g}$ (julio 2002), con promedio de 4,64 (Tabla 2). Las concentraciones de Cu en agua del río Apure determinada en esta investigación son superiores a las reportadas por SÁNCHEZ (1990) y GONZÁLEZ *et al.* (2000) en el Orinoco Medio, los cuales indicaron valores de 5 $\mu\text{g/L}$ y 0,02 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Sin embargo las concentraciones son comparables a las reportadas por MÁRQUEZ *et al.* (2000) para el río Manzanares (0,02 $\mu\text{mol/l}$ y 0,09 $\mu\text{mol/l}$ en el período sequía y 0,08 $\mu\text{mol/l}$ a 0,708 $\mu\text{mol/l}$ período lluvia). SÁNCHEZ (1990) reportó concentraciones de Cu superiores a 4 $\mu\text{g/g}$ para los sedimentos del río Orinoco en las cercanías de la zona industrial de Matanzas, valores que son comparables a los 4,64 $\mu\text{g/g}$ determinados en esta investigación.

En aguas naturales las concentraciones de Cu están por debajo de 0,39 $\mu\text{mol/l}$ (LANDING *et al.* 1992). La legislación Venezolana establece límites de $1,6 \times 10^{-3}$ mmol/L de Cu para las aguas descargadas al medio marino-costero y valores similares para las aguas de consumo humano. El cobre en los sistemas acuáticos puede existir bajo forma coloidal, particulada y disuelta, siendo los ríos su principal medio de transporte (MOORE & RAMAMORTHY 1984). SCHNEIDER & DAVEY (1995) señalan que el cobre se encuentra en las aguas naturales en forma de arseniatos, sulfuros, cloruros y carbonatos, óxidos de hierro y complejos húmicos, y que por influencia del pH, este elemento puede ser removido desde el material particulado. Su toxicidad es reconocida en los medios acuáticos por ser acumulado desde el agua y los sedimentos (RAINBOW 1995).

Las concentraciones anuales de níquel (Tabla 2) variaron entre 0,06 $\mu\text{mol/L}$ (2002) y 0,07 $\mu\text{mol/L}$ (año 2001), con una distribución temporal (Fig. 4D) donde el valor máximo fue observado en mayo (0,20 $\mu\text{mol/L}$) y los mínimos entre agosto y septiembre (0,02 $\mu\text{mol/L}$ a 0,03 $\mu\text{mol/L}$) Las

concentraciones de Ni determinadas para el agua del río Apure durante esta investigación, son inferiores a los reportados para el río Manzanares por MÁRQUEZ *et al.* (2000), quienes indicaron valores por debajo de 0,20 $\mu\text{mol/L}$. El níquel es un elemento que puede estar presente en muchos minerales, óxidos, carbonatos y silicatos de hierro y manganeso (MOORE & RAMAMORTHY 1984), siendo un elemento que por influencia de procesos inorgánicos, exhibe remoción desde la fase sólida suspendida en el agua y desde los sedimentos de fondo (ZHANG 1995).

Para el cromo (Fig. 4E) se determinaron concentraciones promedios anuales de 0,17 $\mu\text{mol/L}$ a 0,19 mmol/L durante los años 2001 y 2002. En las distribuciones mensuales, los mínimos de cromo fueron detectados durante el mes de marzo (0,027 $\mu\text{mol/L}$) y los máximos entre septiembre y diciembre (0,26 $\mu\text{mol/L}$ y 0,39 $\mu\text{mol/L}$). La forma más tóxica y estable del cromo es el hexavalente por lo que las aguas destinadas a consumo humano está en el orden de 0,058-0,077 $\mu\text{mol/L}$ de Cr (VI). El cromo se encuentra en aguas naturales en pequeñas trazas, a menos que éstas estén contaminadas por desechos industriales. Sin embargo, proporciones significantes de Cr (III) están presentes enlazados con algunos componentes orgánicos (PETTINE *et al.* 1994). En el sedimento, las mayores concentraciones se encuentran en la forma trivalente (AISLABIE & LOUTIT 1986).

Los valores anuales de zinc fueron constantes para los años 2001 y 2002 con valores de 0,55 $\mu\text{mol/L}$. Las distribuciones mensuales (Fig. 4F) mostraron sus mínimos en los meses de junio y julio (0,016 $\mu\text{mol/L}$) y sus máximos durante enero y mayo (1,33 $\mu\text{mol/L}$). Un segundo pico de Zn (0,90 $\mu\text{mol/L}$) fue determinado durante agosto. El Zn se encuentra en la naturaleza en forma de sulfuros, carbonatos, silicatos, óxidos y en los sistemas acuáticos se halla formando halogenuros e hidróxidos según las condiciones redox del medio (MOORE & RAMAMORTHY 1984). La legislación Venezolana establece para las aguas de consumo humano concentraciones permitidas de $3,06 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol/L}$ de Zn. Aportes considerables de dicho metal a la columna de agua, debido a la descomposición de la biomasa y fitoplancton, han sido reportados para ríos como el Neckar en Alemania (SONG & MÜLLER 1995). Existen evidencias de biodisponibilidad del zinc en el sedimento, tal como ocurre en los organismos (moluscos y algas) recogidos en el río Ebro (SCHUHMACHER *et al.* 1995).

TABLA 2. Concentraciones promedios mensuales y anuales de metales pesados en agua y sedimentos del río Apure, Venezuela (años 2001 y 2002)

AGUA					
	MES (mg/L)	Fe (μmol/L)	Mn (μmol/L)	Cu (μmol/L)	Ni (μmol/L)
Año 2001	189,68±18,30	111,06±8,67	1,45±0,041	0,062±0,017	0,072±0,010
Año 2002	156,60±16,83	115,19±8,67	1,38±0,038	0,065±0,017	0,065±0,010
Prom	173,14	113,13	1,42	0,064	0,067
	Cr (μmol/L)	Zn (μmol/L)	Cd (μmol/L)	Pb (μmol/L)	Co (μmol/L)
Año 2001	0,17±0,018	0,55±0,00	0,0057±0,003	0,019±0,0022	ND
Año 2002	0,19±0,017	0,55±0,00	0,0065±0,003	0,019±0,0020	ND
Prom	0,104	0,55	0,0061	0,019	ND
Prom					

El error estándar (±) reportado en las medidas de los diferentes parámetros en el agua, lo calculó el Statgraphics plus 4,1, dividiendo la desviación estándar agrupada por la raíz cuadrada del número de observaciones a cada nivel. Prom= Promedio

SEDIMENTO							
	AG (%)	AM (%)	AF (%)	AMF (%)	Lodos (%)	Fe (μg/g)	Mn (μg/g)
F- 2001	1,94	2,42	36,37	38,00	21,27	12802	69,83±0,78
Jl- 2002	2,31	2,24	37,43	40,00	18,02	13136	78,36±0,81
Prom.	2,13	2,33	36,90	39,00	18,01	12969	74,10
I = Valor límite g/g para sedimento no contaminado (Sadid 1992)						-----	-----
	Cu (μg/g)	Ni (μg/g)	Cr (μg/g)	Zn (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)	Co (μg/g)
F- 2001	4,14± 0,12	7,93±0,10	15,95± 0,23	5,72±0,06	0,30±0,02	1,31±0,02	2,51±0,10
Jl- 2002	5,13±0,15	8,36±0,10	17,24±0,21	6,32±0,09	0,29±0,02	1,56±0,02	3,90±0,11
Prom.	4,64	8,15	16,60	6,02	0,30	1,44	3,21
I	<10	<10	<20	<110	<1	<5	-----

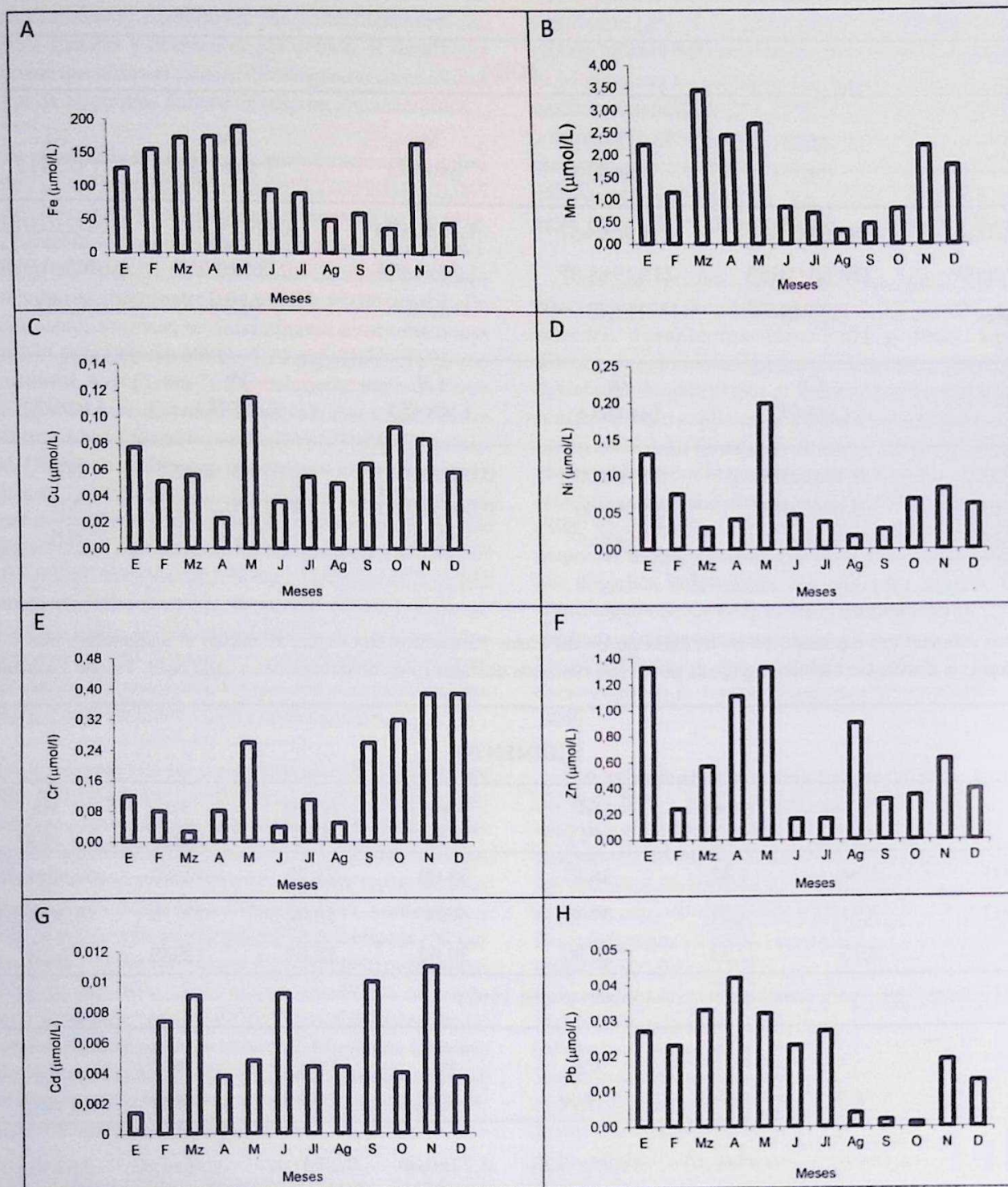


Fig. 4. Distribución mensual de la concentración promedio de metales (A=Fe; B=Mn; C=Cu; D=Ni; E=Cr; F=Zn; G=Cd; H=Pb) en aguas del río Apure, Venezuela durante los años 2001 y 2002.

Las concentraciones de cadmio variaron entre 0,0057 $\mu\text{mol/L}$ y 0,0065 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente para los años 2001 y 2002. Los niveles de cadmio mostraron poca variación, detectándose alternación de los valores durante los diferentes meses. El valor mínimo se ubicó en enero (0,0014 $\mu\text{mol/L}$) y los máximos en septiembre (0,010 $\mu\text{mol/L}$) y noviembre (0,011 $\mu\text{mol/L}$). El Cd es un elemento altamente biotóxico especialmente en su forma Cd^{+2} . En las aguas naturales como en las de consumo humano las concentraciones varían por debajo de $8,74 \times 10^{-4}$ $\mu\text{mol/L}$ (BRIAN & LANGSTON 1992). La legislación venezolana establece valores límites de cadmio de 1,75 $\mu\text{mol/L}$ para las aguas de descargas al medio marino-costero y valores de 0,044 $\mu\text{mol/L}$ para las aguas destinadas al consumo humano. El Cd un elemento que puede ser encontrado adsorbido a las partículas en suspensión y en la superficie de las partículas de los sedimentos de fondo en donde muestran gran afinidad con los halógenos y fosfatos (SADID 1992). Forma también complejos con el cloruro e iones inorgánicos (YEATS *et al.* 1995). Sin embargo, son consideradas las actividades antropogénicas como la principal fuente de ingreso a los sistemas acuáticos (MOORE & RAMAMMORTHY 1984, LANDING *et al.* 1992).

El plomo no mostró variación durante los años 2001 y 2002, manteniéndose las concentraciones promedios estables en 0,019 $\mu\text{mol/L}$ de Pb. Entre los meses de agosto y octubre (Fig. 4H) los valores de plomo oscilaron entre 0,004 $\mu\text{mol/L}$ a 0,001 $\mu\text{mol/L}$, mientras que los máximos se presentaron en marzo y mayo (0,033 $\mu\text{mol/L}$). El plomo en el medio ambiente se encuentra bajo diversas formas, pero la mayor parte se encuentra en forma inorgánica, la cual es contaminante y tóxica (SADID 1992). GONZÁLEZ & RAMÍREZ (1995) señalan que, el plomo junto con el cobre y el zinc son buenos indicadores de contaminación antropogénica, debido a que sus concentraciones en el medio ambiente son reflejo de las actividades humanas y fuentes industriales. Actividades como la combustión de gasolina que genera especies como di, tri, y tetra alquil y tetra metil de plomo, son responsables de muchas de las emisiones al medio ambiente (LANDING *et al.* 1992 SADID 1992). Esto condiciona mecanismos de adsorción de Pb hacia los óxidos de hierro, carbonatos y hacia la fracción fina del material particulado (SINGER 1973; MORSE *et al.* 1993).

El cobalto no fue detectado (ND) en el agua del río Apure, sin embargo, en el sedimento los valores oscilaron entre 2,51 $\mu\text{g/g}$ y 3,90 $\mu\text{g/g}$ con promedio de 1,44 $\mu\text{g/g}$. El cobalto es un elemento que es raro encontrarlo aislado en

la naturaleza. Se encuentra en la corteza en un $2,5 \times 10^{-3}\%$ en peso, donde frecuentemente asociado con minerales de níquel (forbesita $[(\text{Ni}, \text{Co})\text{HAsO}_4]$, siegenita $[(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4]$), plata (yacimientos hidrotermales: hauchecornita $[(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Bi})_4(\text{S}, \text{Sb})_3]$), plomo (galena PbS), cobre (carrollita $[\text{CuCo}_2\text{S}_4]$, junto a calcosina (Cu_2S) y calcopirita (FeCuS_2)), bloquita $[(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})\text{Se}_2]$, hierro (vivianita $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, vallamaninita $[(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{S}, \text{Se})_2]$, mispikel $[\text{FeAsS}]$).

De manera general, no se observó una tendencia bien definida en el comportamiento de las concentraciones de la mayoría los metales en el agua. Sin embargo, los valores mínimos de la mayoría de los metales se ubicaron en los meses de junio y octubre, meses que coinciden con la temporada de aguas altas y aguas en descenso. Esta observación hace suponer que ocurren mecanismos de dilución de las concentraciones para algunos metales como hierro, manganeso y plomo, cuando el nivel del río se ve incrementado, tal como se evidencia en la matriz de correlación de Pearson, presentando correlación lineal negativa significativa para la mayoría de los metales estudiados con el nivel del río Apure (Tabla 4).

En el agua no se evidenciaron variaciones estadísticas significativas de manera anual en los metales presentes en el agua a $p < 0,05$, con excepción del zinc. Esta observación es evidenciada por los resultados arrojados de las pruebas de ANOVA III [Fe ($F=0,62$; $P=0,45$); Mn ($F=1,55$; $P=0,24$); Cu ($F=0,08$; $P=0,79$), Ni ($F=0,26$; $P=0,62$); Cr ($F=0,79$; $P=0,4$); Zn ($F=1,86$; $P=0,0001$); Cd ($F=0,28$; $P=0,61$); Pb ($F=0,00$; $P=0,99$)]. Mensualmente, sin embargo, si se detectaron variaciones significativas al mismo nivel de significancia ($P < 0,05$) en la mayoría de los meses, exceptuando para los elementos cobre y cadmio: [Fe ($F=43,12$; $P=0,001$); Mn ($F=116,52$; $P=0,0001$); Cu ($F=2,19$; $P=0,11$), Ni ($F=4,42$; $P=0,01$); Cr ($F=11,30$; $P=0,0003$); Zn ($F=2,32$; $P=0,0001$); Cd ($F=1,21$; $P=0,38$); Pb ($F=8,19$; $P=0,99$)]. Los resultados obtenidos por la prueba estadística de ANOVA sobre las distribuciones mensuales de las concentraciones de los metales, están en concordancia con los resultados obtenidos de la prueba de rango múltiple de Duncan (Tabla 3).

Durante el estudio se observó, que algunos metales presentes en el MES de las aguas del río Apure agua, tales como hierro ($r=0,66$); manganeso, zinc ($r=0,70$); níquel ($r=0,93$), ($r=0,64$) y plomo ($r=0,50$) están asociados de forma lineal al material en suspensión (Tabla 4), sin embargo el cromo y el cadmio mostraron una situación

TABLA 3. Comparación (Duncan) de las concentraciones de metales ($P < 0,05$) en el agua de la desembocadura del río Apure, Venezuela.

MES		Fe		Mn		Cu		Ni	
Meses	GH	Meses	GH	Meses	GH	Meses	GH	Meses	GH
Ag	x	Ag	x	Mz	x	Ag	x	Ag	x
Jl	xx	S	xx	J	x	S	xx	S	xx
S	xx	Mz	xx	Ag	x	Mz	xx	Mz	xx
O	xx	Jl	xx	F	x	Jl	xx	Jl	xx
A	xx	A	xxx	A	x	A	xxx	A	xxx
F	xxx	J	xxx	Jl	x	J	xxx	J	xxx
Mz	xxx	D	xxx	E	x	D	xxx	D	xxx
N	xxx	O	xxx	S	x	O	xxx	O	xxx
D	xx	F	xxx	M	x	F	xxx	F	xxx
J	xx	N	xxx	O	x	N	xxx	N	xxx
E	xx	E	xx	N	x	E	xx	E	xx
M	x	M	x	D	x	M	x	M	x

Cr		Zn		Pb		Cd	
Meses	GH	Meses	GH	Meses	GH	Meses	GH
Mz	x	Ag	x	Ag	x	Ag	x
J	x	Jl	x	Jl	x	Jl	x
Ag	x	M	x	M	xx	M	x
F	x	J	x	J	xx	J	x
A	x	S	x	S	xxx	S	x
Jl	x	O	x	O	xxx	O	x
E	x	N	x	N	xx	N	x
S	x	A	x	A	xxx	A	x
M	x	Mz	x	Mz	xxx	Mz	x
O	x	F	x	F	xx	F	x
N	x	D	x	D	xx	D	x
D	x	E	x	E	x	E	x

E=enero; F=febrero; Mz= marzo; A= abril; M= mayo; J=junio; Jl= julio; A=agosto; S=septiembre; O=octubre; N=noviembre; D=diciembre; GH= grupos homogéneos

contraria. MORSE *et al.* (1993) señalaron que el Cr exhibe una correlación con la fracción fina y que la desorción ocurre por adsorción y segregación de coloides.

LANDING *et al.* (1995) y SCHNEIDER & DAVEY (1995) señalan que el Cr está asociado a los óxidos de hierro y que es liberado debido a las condiciones de óxido-reducción; en

TABLA 4. Matriz de correlación de Pearson ($P < 0,05$, $N = 23$) entre metales, materia en suspensión y nivel de las aguas del río Apure (años 2001-2002)

	MIS	N	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Cd	Pb
MIS	1,00									
N	-0,36	1,00								
Fe	0,66	-0,62	1,00							
Mn	0,70	-0,54	0,61	1,00						
Zn	0,70	-0,43	0,74	0,43	1,00					
Cu	0,64	-0,06	0,32	0,64	0,51	1,00				
Ni	0,93	-0,27	0,52	0,45	0,53	0,46	1,00			
Cr	0,11	0,005	-0,34	0,10	-0,08	0,48	0,16	1,00		
Cd	-0,16	-0,06	0,21	0,30	-0,05	0,13	-0,42	-0,01	1,00	
Pb	0,50	-0,52	0,76	0,27	0,74	0,18	0,51	-0,30	-0,33	1,00

las aguas del Apure no se observan estas evidencias. De acuerdo a los resultados obtenidos, significativamente tal como lo refleja las correlaciones insignificante entre este elemento con el material en suspensión ($r = 0,11$) y con el hierro ($r = -0,34$), no teniéndose una explicación para este fenómeno.

Los análisis de correlación de Pearson evidencian una asociación de tipo lineal positiva entre algunos metales, tal como ocurre para manganeso ($r = 0,61$), zinc ($r = 0,74$), níquel ($r = 0,52$) y plomo ($r = 0,76$) que muestran asociación con el hierro, así como entre el cobre y el manganeso ($r = 0,64$), lo que sugiere una probable adsorción de estos metales en la superficie de oxihidróxidos de hierro y manganeso.

RUBIO *et al.* (2000) señalan que la correlación de los metales con el hierro debe ser el comportamiento esperado en condiciones naturales, ya que el hierro es un elemento definitorio de las características de los sedimentos, razón por la cual la relación del hierro con cualquier otro metal formará una tendencia lineal, lo contrario podría ser significativo de una contaminación de tipo antrópico.

Otra situación importante observada durante el estudio fue que algunos metales se correlacionaron linealmente con el pH (MÁRQUEZ *et al.* 2009), tal fue el caso de hierro ($r = 0,76$), manganeso ($r = 0,59$) y plomo ($r = 0,54$). Estas últimas características en conjunto con las observaciones ya descritas para el comportamiento del material en suspensión con respecto al pH, sugiere que existen procesos de desorción de estos metales desde el material particulado transportado por las aguas del río Apure. Por otra parte las elevadas relaciones lineales negativas experimentada por metales como Fe ($r = -0,62$); Mn ($r = -0,76$); y Pb ($r = -0,59$) con el nivel del río, no descarta la posibilidad

de la existencia de mecanismos de dilución. Una situación similar ha sido señalada por ELBAZ-POULICHET *et al.* (1996) en el río Rhöne (Francia). Señalan los autores que, las concentraciones de algunos metales como, Cr, Ni y Pb estaban inversamente relacionado con la descarga del río, atribuyendo este fenómeno a los mecanismos de dilución.

En los sedimentos superficiales del lecho del río Apure se determinó que la mayoría de los metales están correlacionados a las partículas más finas del sedimento, tal es el caso de, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Zn y Pb los cuales están asociados a los lodos y las arenas finas del lecho del río. Esta observación se ve reflejada por los resultados aportados por el análisis de conglomerados (Fig. 5). Un comportamiento completamente diferente fue observado para el cadmio que está más correlacionado con las partículas arenosas de mayor tamaño. HUNG & CHEN (1995) indican que la adsorción de los metales en los sedimentos está influenciada por las características del sedimento y las propiedades físico-químicas del agua, y que pueden ser liberados a la columna del agua por cambios en el pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos.

Tomando en consideración los señalamientos de SADID (1992) para sedimentos no contaminados, se determinó que los sedimentos de la desembocadura del río Apure no presentan contaminación para el periodo en el cual se efectuó la investigación (Tabla 2).

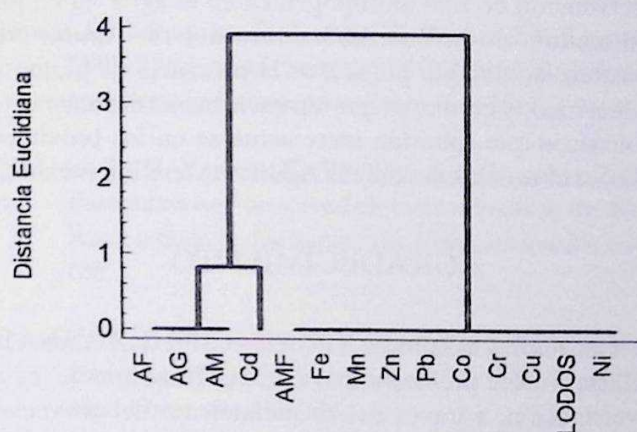


Fig. 5. Dendrograma de similitud obtenido con el análisis de conglomerado (método de Ward) mostrando la asociación entre las concentraciones de metales pesados y la composición textural de los sedimentos del río Apure, Venezuela.

CONCLUSIONES

Las concentraciones ($\mu\text{mol/L}$) de metales en el agua del río Apure decrecen en el orden $\text{Fe} (113,13) > \text{Mn} (1,42) > \text{Zn} (0,55) > \text{Cr} (0,104) > \text{Ni} (0,067) \geq \text{Cu} (0,064) > \text{Pb} (0,019) > \text{Cd} (0,0061)$, no detectándose la presencia de cobalto. En el sedimento el orden determinado en ($\mu\text{g/g}$) fue: $\text{Fe} (12,969) > \text{Mn} (74,10) > \text{Cr} (16,60) > \text{Ni} (8,15) > \text{Zn} (6,02) > \text{Co} (3,21) > \text{Pb} (1,44) > \text{Cd} (0,30)$. Durante el estudio no se determinaron variaciones estadísticas en las concentraciones de los metales en el agua a escala anual pero sí a escala mensual. De manera general, no se observó una tendencia bien definida en el comportamiento de las concentraciones de los metales en el agua, sin embargo los niveles mínimos de la mayoría de estos elementos se ubicaron en el período de aguas altas. Esta observación en conjunto, la correlación lineal negativa exhibida por estos metales con el nivel del río, sugiere la existencia de mecanismos de dilución para metales como: hierro, manganeso y plomo. Algunos elementos como hierro, manganeso, zinc, níquel, cobre y plomo están asociados al material en suspensión del agua, mientras que en el sedimento todos los metales evaluados exceptuando cadmio, están asociados a las partículas de grano fino (lodos).

Las asociaciones lineales positivas entre la mayoría de los metales con el material en suspensión, en las aguas del río Apure, sugieren la existencia de mecanismos de desorción de estos metales desde el material particulado presente en el agua. Se apreció que las concentraciones de los diferentes metales parecieran ser de origen natural, esto debido a que no se evidencia impacto ambiental, ni intervención de tipo antropogénica en el agua ni en los sedimentos de la desembocadura del río Apure. No obstante, no deja de preocupar la presencia de plomo y cadmio, zinc y cromo, ya que representan metales altamente biotóxicos que podrían incrementarse en los próximos años, si el ecosistema del río Apure se viera intervenido.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a FUNDACITE GUAYANA la colaboración prestada para la realización de esta investigación, a través del financiamiento del proyecto: *Proyecto Orinoco: Evaluación de las concentraciones de metales pesados en aguas superficiales y sedimentos de fondo en un sector del Medio Orinoco, Venezuela* (Proyecto: 000606). Igualmente al FONACIT (Proyecto Pem-2001001628).

REFERENCIAS

- ASLABIE, J. & M. LOUITT. 1986. Accumulation of Cr (III) by bacteria isolated from polluted sediments. *Mar. Envir. Res.* 20: 221-232.
- APHA. 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th (Ed. APHA-AHWA. USA. 3060 pp.
- BARKIS, N. & M. CAGATAY. 2001. Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. *Envir. Int.* 27: 1-13.
- BRYAN, G. W. & W. J. LANGSTON. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Envir. Poll.* 76: 89-131.
- DEPETRIS, P. & J. PAOLINI. 1991. Biogeochemical Aspects of South American Rivers: The Parana and the Orinoco. In: *Biogeochemistry of Major World Rivers*. DEGENS ET. KEMPE S & RICHIE JE (Eds). SCOPE 42: John Wiley & Sons: 105-125.
- DEZEO N., R. HERRERA, G. ESCALANTE & N. XAXIM. 2001. Deposition of sediments during a flood event in a seasonally flooded forest of the lower Orinoco River and two of its black-water tributaries, Venezuela. *Biogeochem.* 49: 241-257.
- ELBAZ-POULICHET, F., J. GARNIER, M. GUAN, J. MARTIN & THOMAS. 1996. The conservative behavior of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and as in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhône River (France). *Estuar. Coast. and Shelf. Sci.* 42: 280-310.
- EMOYAN, O., F. OGBAN & E. AKARAH. 2006. Evaluation of heavy metals loading of River Ijana in Ekpan – Warri, Nigeria. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 10 (2): 121 – 127.
- FURHAN, I., R. NADEEM, A. MUHAMMAD & A. MUHAMMAD. 2006. Contamination of Kallar Kahar Lake by Inorganic Elements and Heavy Metals and their Temporal Variations. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 10 (2): 95 – 98.
- GONZÁLEZ, A., A. MÁRQUEZ & K. CHUNG. 2000. Hierro y

- cobre en *Plagioscion squamosissimus* (Pisces: Sciaenidae) del río Orinoco, Venezuela. *Rev. Biol. Trop.* 48 (1): 207-213.
- GONZÁLEZ, H. & M. RAMÍREZ. 1995. The effect of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in Levisa Bay, Cuba. *J. Geochem. Explor.* 52: 183-192.
- HUNG, T. & S. CHEN. 1995. Adsorption capacity of heavy metals in Taiwan sediments. *Acta. Oceanogr. Taiw.* 34 (1): 29-39.
- JUNK, W. & R. WELCOME. 1990. *Floodplains*. In: B. C. Patten (Eds.), *Wetlands and shallow continental water bodies*. SPB Academic Publishing by The Hague, Netherlands: 491-524.
- LANDING, W., G. CUTTER, J. DALZIER, A. FLEGAL, R. POWELL, D. SCHMIDT, A. SHILLER, S. WESTERLUND. & J. RESING. 1995. Analytical intercomparison results from the 1990 "Intergovernmental Oceanographic Commission" open-ocean baseline survey for trace metals: Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 49: 253-265.
- _____, W. LYONS & W. OREM. 1992. Nutrient cycling and the biochemistry of Mn, Fe, and Zn in jelly fish lake, Palao. *Limnol. Oceanogr.* 36: 515-525.
- LEWIS, W. & J. SAUNDERS. 1990. Chemistry and element transport by the Orinoco Main Stem and lower tributaries. En: *El río Orinoco como ecosistema*. Weibezahn, F; Álvarez, H & Lewis (Eds). Editorial Galac, S.A. Caracas: 211-239.
- LEWIS, B. & W. LANDING. 1992. The investigation of dissolved and suspended particulate trace metals fractionation in the Black Sea. *Mar. Chem.* 40: 105-141.
- LÓPEZ, F. 2002. *Determinación del contenido de metales en los sedimentos superficiales de la laguna de Piritu, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Trab. Grad. M.Sc, en Ciencias Marinas. Núcleo Sucre. Universidad de Oriente. 111 pp.
- MARÍN, R. 1995. Análisis de aguas y ensayos de tratamiento. PACMER, S.A. (Eds). Barcelona, España. 719 pp.
- MÁRQUEZ A., W. SENIOR, & G. MARTÍNEZ. 2000. Concentración y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. *Interciencia.* 25 (6): 284 - 291.
- _____, W. SENIOR, G. MARTÍNEZ, J. CASTAÑEDA. & A. GONZÁLEZ. 2008. Concentraciones de metales en sedimentos y tejidos musculares de algunos peces de la Laguna de Castillero, Venezuela. *Rev. Cien. FCV-LUZ.* 18 (2): 1 - 13.
- _____, G. MARTÍNEZ, W. SENIOR, J. CASTAÑEDA & A. GONZÁLEZ. 2009. Descripción de las características físicoquímicas de las aguas del río Apure en su confluencia con el río Orinoco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela.* 48 (1): 57-65.
- MEADE R., F. WEIBEZAHN, W. LEWIS. & D. PÉREZ-HERNÁNDEZ. 1990. Suspended sediment budget for the Orinoco River. In Weibezahn F, Alvarez H & Lewis W. Jr. (Eds). *The Orinoco River Ecosystem*. Edelca. USB. CAVN. F.E.A.C.V: 430 pp.
- MOORE, J. & S. RAMAMMORTHY. 1984. *Heavy Metal in Natural Waters*. Pergamon Press. Gran Bretaña. 268 pp.
- MORANTES, J., C. YÁNEZ, T. TOSIANI, A. RAMÍREZ & S. MARRERO. 2000. Valores de línea base de algunos elementos mayoritarios y trazas en las aguas del río Cuyuní, Estado Bolívar, Venezuela. Informe de Proyecto (03-303742/96). Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (C:D:C:H), Universidad Central de Venezuela. 40pp.
- MORSE J., B. PRESLEY, R. TAYLOR, G. BENOIT & P. SANTSCHI. 1993. Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediments and biota. *Mar. Envir. Res.* 36: 1-37.
- NAGANO, T., N. YANASE, K. TSUDUKI. & S. NAGANO. 2003. Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate. *Envir. Intern.* 28: 649-658.
- PETTINE, M., F. MILLERO. & R. PASSINO. 1994. Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Mar. Chem.* 46: 335-344.
- PRIJU, C. P. & A. NARAYANA. 2007. Heavy and Trace Metals in Vembanad Lake Sediments. *Int. J. Environ. Res.* 1(4): 280-289.

- RAINBOW, P. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Poll. Bull.* 31: 183-192.
- ROA, P. Y BERTHOIS, L. 1975. Manual de Sedimentología. Manual para el estudio de los sedimentos no consolidados. Caracas. 303 pp.
- RODRÍGUEZ, J., J. BETANCOURT. 1999. Caracterización físico-química de una laguna de inundación del tramo Orinoco Medio y su relación con la biomasa de la cobertura de Bora (*Eichhornia crassipes*). *Interciencia*. 24: 243-250.
- RUBIO, B., M. NOMBELA. & F. VILAS. 2000. Geochemistry of majors and trace elements in sediment of the Ría de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Poll. Bull.* 40 (11): 968-980.
- SADID, M. 1992. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Pergamon .Mercel. Dekker, Inc. New York, USA. 390 pp.
- SÁNCHEZ, M. 1990. La calidad de las aguas del río Orinoco. En: El río Orinoco como Ecosistema. Acta Cient. Venez. CCAVN. Universidad Simón Bolívar. 430 pp.
- SAUNDERS, J. & W. LEWIS. 1989. Transport of major solutes and the relationship between solute concentration and discharge in the Apure River, Venezuela. *Biogeochem.* 8: 101-189.
- SCHNEIDER, P. & S. DAVEY, 1995. Sediment contaminants of the coast of Sydney, Australia: A model for their distribution. *Mar. Poll. Bull.* 31 (4-12): 262-272.
- SENIOR, W. 1987. Manual de Métodos de Análisis de Agua de Mar. Inst. Oceanogr. Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 119 pp.
- SCHUHMACHER, M., J. DOMINGO, J. LLOBET. & J. CORBELLÀ. 1995. Variations of heavy metals in water, sediments and biota from the Delta of the Ebro River, Spain. *Jour. Envir. Sci. Health.* 30(6):1361-1372.
- SINGER, P. 1973. Trace Metals and Metal Organic Interaction in Natural Waters. Ann Arbor Science Publishers. USA. 379pp.
- SOKAL, R. & J. ROHLF. 1969. The principles and practice statistics in biological research. In: Biometry W. H. Freeman and Company. USA. 776 pp.
- SONG, Y. & G. MÜLLER. 1995. Biogeochemical cycling of nutrients and trace metals in anoxic freshwater sediments of the Neckar River. Germany. *Mar. Freshwater. Res.* 46: 237-43.
- THORP, J. & M. DELONG. 1994. The riverine productivity model: In heuristic view of carbon sources and organic processing in large river ecosystems. *Oikos* 70(2): 305-308.
- VÁSQUEZ, E. & W. WILBERT. 1992. The Orinoco: Physical Biological and Cultural Diversity of Major Tropical Alluvial River. In The Rivers Handbook. Vol. 1. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 510 pp.
- WOLLAST, R., G. BILLEN. & J. DUINKER. 1974. Behavior of manganese in the Rhine and Scheldt estuary. Physics and chemical behavior. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 8: 161-169.
- YEATS, P., S. WESTERLUNND. & A. FLEGAL. 1995. Cadmium, copper and nickel distributions at four stations in the eastern central and south Atlantic. *Mar. Chem.* 42: 283-293.
- ZHANG, J. 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese rivers/estuary systems. *Estuar. Coast. Sci.* 41: 631-658.

RECIBIDO: Febrero 2009

ACEPTADO: Enero 2010