



Interciencia

ISSN: 0378-1844

interciencia@ivic.ve

Asociación Interciencia

Venezuela

Martínez, Gregorio; Senior, William

Especiación de metales pesados (CD, ZN, CU y CR) en el material en suspensión de la pluma del Río
Manzanares, Venezuela

Interciencia, vol. 26, núm. 2, febrero, 2001, pp. 53-61

Asociación Interciencia
Caracas, Venezuela

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33905302>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

ESPECIACIÓN DE METALES PESADOS (Cd, Zn, Cu y Cr) EN EL MATERIAL EN SUSPENSIÓN DE LA PLUMA DEL RÍO MANZANARES, VENEZUELA

GREGORIO MARTÍNEZ y WILLIAM SENIOR

Los ríos son el principal vehículo de transporte de constituyentes químicos hacia el medio marino, especialmente de metales pesados. Numerosos estudios sobre el comportamiento de estos elementos químicos en estuarios, muestran que los procesos físicos, químicos, biológicos e hidrodinámicos que allí tienen lugar cumplen un papel fundamental y variable en relación con el flujo de metales desde tierra hacia el mar (Zhang *et al.*, 1992; Yeats, 1993). Igualmente se ha reconocido que las descargas de los ríos influyen en la variabilidad espacial y temporal de los metales pesados (Gibbs, 1977; Palanques, 1994). Por otra parte, los ríos contribuyen con significantes aportes de materia orgánica e inorgánica. Los metales trazas que están asociados a la materia orgánica son liberados durante el proceso de degradación de la misma (Magnusson y Rasmussen, 1982; Valette-Silver, 1993).

En las últimas dos décadas se ha producido un gran cambio en nuestra comprensión de la biogeoquímica de los metales pesados en los sistemas marinos. La especiación de los metales gobierna las interacciones con la materia particulada en suspensión y los sedimentos, determina la biodisponibilidad y/o toxicidad de los metales para los organismo

mos acuáticos, además de tener influencia en el ciclo de los metales a través de los estuarios al igual que en la interfase agua-sedimentos en ambientes con diferentes condiciones redox (Lewis y Landing, 1992).

El río Manzanares constituye un cuerpo de agua de vital importancia para la región suroccidental del Estado Sucre y en especial para los centros poblados ubicados en sus márgenes las cuales realizan diferentes actividades agropecuarias, industriales, de esparcimiento y de igual manera aprovechan sus aguas para las labores domésticas. En los últimos años estas actividades se han visto incrementadas considerablemente. Su cauce recibe las aguas residuales de todas esas actividades sin ningún tratamiento y con poco control por las autoridades respectivas. Se ha puesto atención en el comportamiento de los metales pesados en dicho río, donde se han reportado concentraciones totales de Cd y Pb moderadamente altas, de origen antropogénico, que pueden afectar a los organismos de este ecosistema, y se ha establecido una relación directa entre la concentración de los metales pesados, el volumen de agua descargado por el río y su material en suspensión (León *et al.*, 1997). Márquez *et al.* (2000) estudiaron la distribución de algunos metales pesados en

el material en suspensión de las aguas de este río, concluyendo que los metales en su mayoría se encuentran contenidos en las partículas suspendidas, las que se asocian al gasto del río y al material en suspensión. Para aumentar nuestro conocimiento acerca de este sistema estuarino, se estudió la distribución, especiación y comportamiento de los metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de las aguas superficiales de la cuenca baja y pluma del río Manzanares.

Área de Estudio

La cuenca baja del río Manzanares está ubicada en el Estado Sucre, Venezuela. Sus fuentes están situadas a 2.300 metros sobre el nivel del mar, en el macizo del Turimiqure, y desemboca en la entrada del Golfo de Cariaco. El río Manzanares recibe las descargas de más de diez afluentes, donde el río Guasdua aporta el mayor número de contaminantes domésticos e industriales provenientes de los desechos de la central azucarera de Cumanacoa y los efluentes domésticos de los centros poblados de la región (Aguilera y Rojas, 1976; Senior, 1994). Las descargas del río Manzanares dan origen a una pluma laminar cuyos límites forman un sistema semejante a un frente. La pluma se dirige, generalmente, hacia el

PALABRAS CLAVES / Especiación de Metales Pesados / Río Manzanares / Material en Suspensión /

Recibido 13/11/2000. Modificado: 02/02/2001 Aceptado: 07/02/2001

Gregorio Martínez. M. Sc. en Ciencias Marinas. Profesor-Investigador Agregado, Universidad de Oriente (UDO). Coordinador del Laboratorio de Metales Trazas, Instituto Oceanográfico de Venezuela (UDO). Dirección: Departamento de Oceanografía, I.O.V, UDO, Núcleo Sucre. Av. Universidad, Cerro Colorado, A.P.245,6001, Cumaná, Venezuela. e-mail: gmartine@sucre.udo.edu.ve

William Senior. Doctor en Química. Profesor-Investigador Asociado, UDO. Jefe del Departamento de Oceanografía y Coordinador de los Laboratorios de Elementos Nutritivos e Hidrocarburos, Instituto Oceanográfico de Venezuela, UDO. e-mail: wsenior@sucre.udo.edu.ve

Sur-Oeste como consecuencia de la predominancia de los vientos alisios. Ocasionalmente, cuando la descarga del río es mayor y los vientos alisios se intensifican, se deja sentir la influencia de la pluma en la región de Puerto Escondido en la costa al este de la bahía de Mochima (Senior y Godoy, 1989).

El presente estudio se llevó a cabo en el último tramo de la cuenca baja y en la pluma del río Manzanares (ver Figura 1 de Marquez *et al.*, 2000), las cuales se encuentran fuertemente influenciadas por diferentes actividades industriales, urbanas y agrícolas. La misma región ha sido estudiada por Senior y Godoy (1990) quienes estudiaron las variaciones estacionales de los parámetros fisiocoquímicos, León *et al.* (1997) quienes determinaron las concentraciones totales de algunos metales pesados durante los meses de sequía y lluvia en el año 1994. Recientemente Márquez *et al.* (2000) evaluaron las concentraciones y el comportamiento de algunos metales pesados en el material en suspensión de las aguas superficiales de esta zona con condiciones estuarinas.

Materiales y Métodos

Se recolectaron muestras de aguas superficiales, de manera bimensual, entre los meses de julio de 1996 y junio de 1997 en 22 estaciones, siguiendo el gradiente desde salinidad 0 aproximadamente en el puente Raúl Leoni, sector Las Palomas, hasta alcanzar salinidades superiores a 36 unidades en su pluma en dirección Sur-Norte. Las salinidades *in situ* fueron estimadas utilizando un salinómetro portátil YSI modelo 33 y luego fue corregida en el laboratorio utilizando un salinómetro de inducción marca Kahlsico, modelo 118WC200, con una precisión de 0,001. El pH se determinó en el campo con un potenciómetro Bantex LCG-5, con una precisión de 0,01 unidades de pH.

Las muestras se filtraron a través de membranas Millipore HAWP0047 de 0,45 µm previamente pesadas. Las membranas se secaron y repesaron, y fueron sometidas a un procedimiento de extracción secuencial de tres pasos para la determinación de los metales pesados (Landing y Lewis, 1991; Lewis y Landing 1992). El método consiste en la extracción de una primera fracción (F1) con ácido acético al 25% por 4 horas a temperatura ambiente (esta fracción contiene los metales adsorbidos en la superficie de las partículas, asociados con los carbonatos y los oxihidróxidos de Mn reactivos), seguido por la extracción de una segunda fracción (F2) con una mezcla de "aguja regia" diluida (HCl 2 M y HNO₃ 1

TABLA I
PRECISIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE LOS METALES PESADOS EN EL MATERIAL EN SUSPENSIÓN (MES) DE LAS AGUAS SUPERFICIALES DEL RÍO MANZANARES Y SU PLUMA.

F1 (Extracto con Ácido Acético 25%)

Muestra N°	Cd	Cu	Cr	Zn
1	51,76	98,33	66,61	77,19
2	51,83	98,31	66,74	77,72
3	51,92	99,68	66,96	78,75
4	51,83	98,99	65,66	78,79
5	51,70	98,77	66,32	77,12
Promedio	51,81	98,82	66,46	77,91
d.s.	0,0804	0,5632	0,5042	0,8131

F2 (Extracto con HCl:HNO₃, 2M:1M)

Muestra N°	Cd	Cu	Cr	Zn
1	1,62	17,18	16,06	6,23
2	1,62	17,09	15,97	5,49
3	1,49	17,73	16,62	6,08
4	1,73	17,72	16,11	5,82
5	1,74	17,51	15,65	5,59
Promedio	1,64	17,45	16,08	5,84
d.s.	0,1031	0,2982	0,3494	0,3126

F3 (Extracto con HNO₃:HCl:HClO₄ - 3:2:1)

Muestra N°	Cd	Cu	Cr	Zn
1	0,00	0,00	1,84	3,77
2	0,00	0,00	1,72	3,89
3	0,00	0,00	2,63	2,25
4	0,00	0,00	3,37	2,49
5	0,00	0,00	2,34	4,40
Promedio	0,00	0,00	2,38	3,36
d.s.	0,0000	0,0000	0,6666	0,9385

Concentración en mg/Kg. d.s.: desviación estándar.

M) por 4 horas a temperatura ambiente (fracción que contiene los oxihidróxidos de Fe más resistentes y sulfuros metálicos). El material refractario que quedó en el filtro después de las extracciones fue sometido a digestión total a 100°C con una mezcla de HNO₃, HCl y HClO₄ (3:2:1) y constituye la tercera fracción (F3), que contiene los metales asociados, los minerales residuales refractarios y materia orgánica.

La precisión del método fue evaluada utilizando una muestra estándar certificada de sedimento de Environmental Resource Associates (Cat. N° 1-800-372-0122). Los valores de la desviación estándar y los coeficientes de variación son muy bajos y comparables entre las diferentes determinaciones, como se muestra en la Tabla I.

El material en suspensión (MES) se determinó según la metodología utilizada por Senior (1987).

Resultados y Discusión

Las representaciones gráficas de la relación entre los metales pesados y la salinidad muestran, para cada

punto en la escala de salinidad, las concentraciones de los diferentes metales en cada una de las tres fracciones que fueron extraídas del material en suspensión (MES) y la concentración total (suma de las áreas), dada por el contorno superior. Los cuatro primeros puntos corresponden a las estaciones ubicadas dentro del río Manzanares, el penúltimo al frente del río (interfase agua de río-mar) y el último al extremo marino (fuera del frente). Los puntos entre el extremo fluvial y el frente corresponden a la zona de mezcla.

Cadmio

La Figura 1 muestra la relación entre el contenido de Cd en el material en suspensión con la salinidad. Las mayores concentraciones se presentan en el extremo fluvial y zona de mezcla durante el período de lluvia y los mínimos en el extremo marino durante todo el período de muestreo. Las variaciones en las concentraciones para cada fracción son: no detectado (n.d.) para las tres fracciones en marzo y mayo, hasta 0,049 µmol/l para F1; 0,042 µmol/l para F2 y

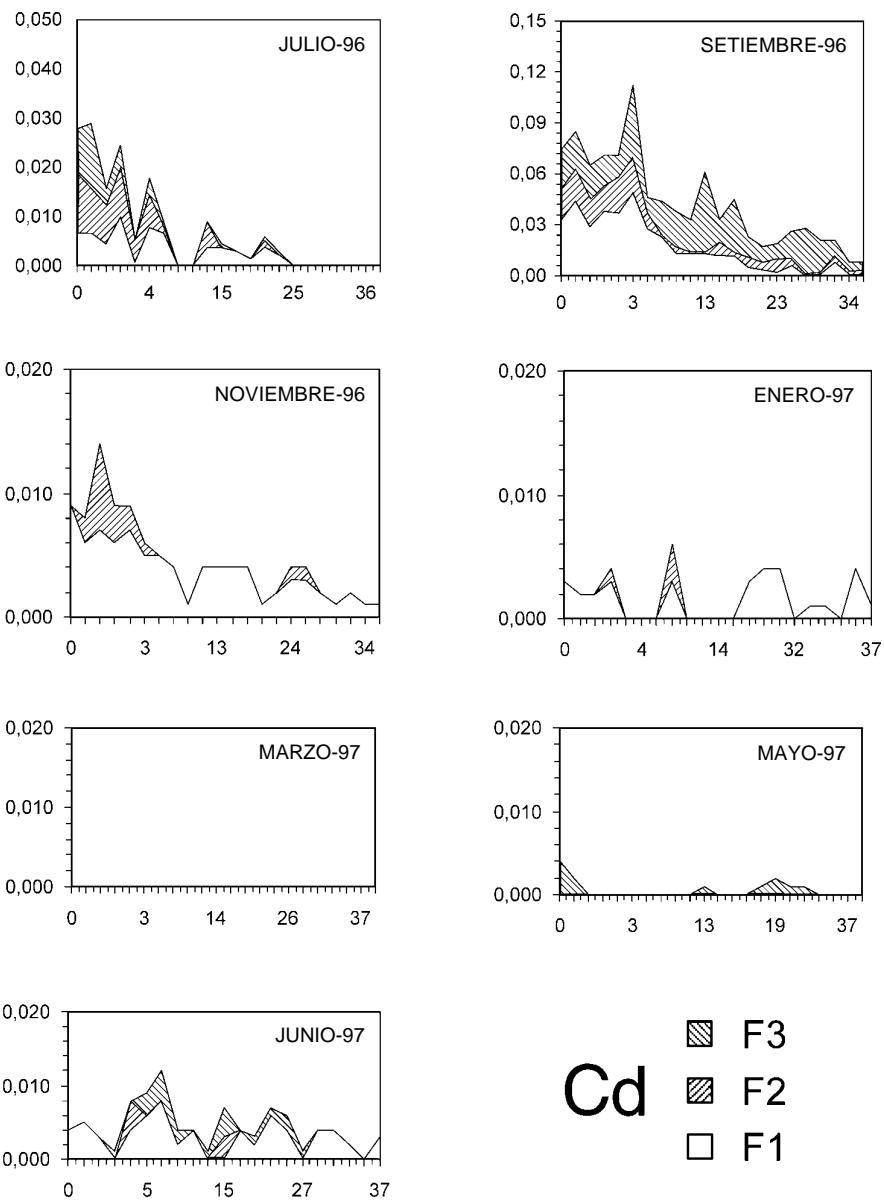


Figura 1. Relación entre la concentración ($\mu\text{mol/l}$) de Cadmio en las tres fracciones extraídas del MES (abscisa) y la salinidad (ordenada) en las aguas superficiales del río Manzanares y su pluma durante el presente programa de muestreo. Las escalas de concentración cambian para septiembre.

TABLA II
MATRIZ DE CORRELACIÓN DE PEARSON QUE MUESTRA LAS CORRELACIONES ($n=21$) ENTRE EL MATERIAL EN SUSPENSIÓN (MES) Y LOS METALES PESADOS PRESENTES EN LAS AGUAS SUPERFICIALES DE LA CUENCA BAJA Y PLUMA DEL RÍO MANZANARES DURANTE EL MES DE SEPTIEMBRE DE 1996,

MES	MES	Cd	Zn	Cu	Cr	Fe	Mn
	1,000						
Cd	0,813	1,000					
Zn	0,983	0,808	1,000				
Cu	0,990	0,831	0,988	1,000			
Cr	0,886	0,897	0,878	0,878	1,000		
Fe	0,975	0,831	0,957	0,966	0,897	1,000	
Mn	0,817	0,788	0,863	0,868	0,779	0,815	1,000

0,042 $\mu\text{mol/l}$ para F3, siempre en septiembre. Se observa un comportamiento no conservativo con una gran fluctuación de los valores durante todos los muestrajes. En el periodo de mayor gasto las concentraciones de Cd alcanzaron los mayores valores, observándose una concentración total máxima de 0,112 $\mu\text{mol/l}$, como consecuencia del aumento en los sólidos en suspensión, lo cual es corroborado por la correlación existente con el material en suspensión durante el periodo de lluvia (Tabla II), mientras que en la época de sequía las concentraciones llegan hasta la no detección de dicho elemento.

Se observa remoción de Cd del MES en toda la zona de mezcla durante el periodo de mayor gasto del río, principalmente del Cd asociado a F2 y F3. En F1 la remoción de Cd es menor, como consecuencia de los aportes relacionados con las actividades industriales y urbanas desarrolladas en la cuenca baja y pluma del río Manzanares. Por otra parte, se evidencia un cambio en la composición del MES durante el periodo de estudio, observándose que en el mes de marzo no se detectó Cd en ninguna de las fracciones extraídas. En mayo se detectó Cd únicamente en el material refractario en el río y a salinidades cercanas a 13 y entre 17 y 24, lo cual hace suponer aportes debidos a las actividades que se desarrollan en esta zona. En noviembre y enero la composición del material en suspensión revela la presencia de Cd adsorbido en las partículas de sedimento, oxihidróxidos de manganeso y carbonato en una mayor proporción en toda la zona de mezcla y en los extremos, y una pequeña fracción de sulfuros metálicos y oxihidróxidos de hierro resistentes en pequeña proporción hacia el lado fluvial y en los primeros momentos de la mezcla agua de río y de mar. En junio se observan las tres fracciones con una distribución irregular, con predominio del Cd adsorbido en la superficie de las partículas que componen el material en suspensión, carbonatos y oxihidróxidos de Mn.

En julio hay aportes de Cd desde el río y la composición de las fracciones es de 29, 31 y 40% para F1, F2 y F3, respectivamente, en el extremo fluvial, con una rápida remoción del Cd en la zona de mezcla en todas las fracciones. En este caso, el comportamiento de Cd en F1 indica un aporte de Cd fácilmente extractable en las aguas residuales industriales y domésticas vertidas en ambas márgenes del río y cerca de su desembocadura. En septiembre hay igualmente remoción de Cd del MES: F2 está en menor proporción (22,35%) y dismi-

nuye rápidamente en los primeros estados de la mezcla, F1 representa el 5,76% del total y disminuye con mayor velocidad que F3 a salinidades intermedias y altas. Este comportamiento supone aportes de Cd que pueden asociarse a las actividades propias de los astilleros y varaderos ubicados a ambos lados de la desembocadura del Manzanares, que usan materiales abrasivos, asbestos, pinturas, barnices y otros productos que contienen Cd y que pueden llegar al medio marino y estuarino en los efluentes líquidos y desechos sólidos vertidos en la margen costera o en los aerosoles transportados por los vientos dominantes en la zona. Un comportamiento similar se ha observado en otros ríos: Song y Müller (1995) señalaron que grandes cantidades de Cd se encuentran adheridas a los óxidos de Fe y Mn en el río Neckar (Alemania) y L'Herroux *et al.* (1998) observaron un comportamiento no conservativo con remoción de Cd durante la mezcla de las aguas en el estuario del río Aber-Wrac'b (Francia), con una desorción gradual que alcanzó su máximo a una salinidad de 7,5; parte principal del Cd removido estaba enlazado a la fracción de los carbonatos. De igual manera, Riedel y Sanders (1998) encontraron en el estuario del río Delaware (Estados Unidos) que la mayoría de los elementos trazas están presentes en la fracción más fácilmente extraíble con ácidos débiles y que pueden estar biodisponibles, proponiendo una escala de disponibilidad potencial con respecto a una extracción con HCl 1 M. Dicha escala es Cd > Zn > Pb > Cu > Ni > As > Cr > Se. Márquez *et al.* (2000) también observaron remoción de Cd en suspensión en un 11-58% en el período de sequía y entre 10-79% en el de lluvia, mientras que León (1995) reportó remociones de Cd total entre 50-75% para los períodos de lluvia y sequía en esta misma área de estudio. Las remociones de este metal durante este estudio son muy similares a las reportadas por Márquez *et al.* (2000).

Cinc

Las variaciones en las concentraciones de Zn en aguas de la cuenca baja y pluma del río Manzanares se presentan en la Figura 2, observándose aporte de dicho metal por el río y desde algunos puntos a lo largo de la pluma. De igual manera, se producen remociones de Zn en todas las fracciones separadas del MES, reflejando el mismo comportamiento no conservativo observado para el Cd y los demás metales pesados determinados en el presente estudio. Los aportes en la época de mayor gasto del río (pe-

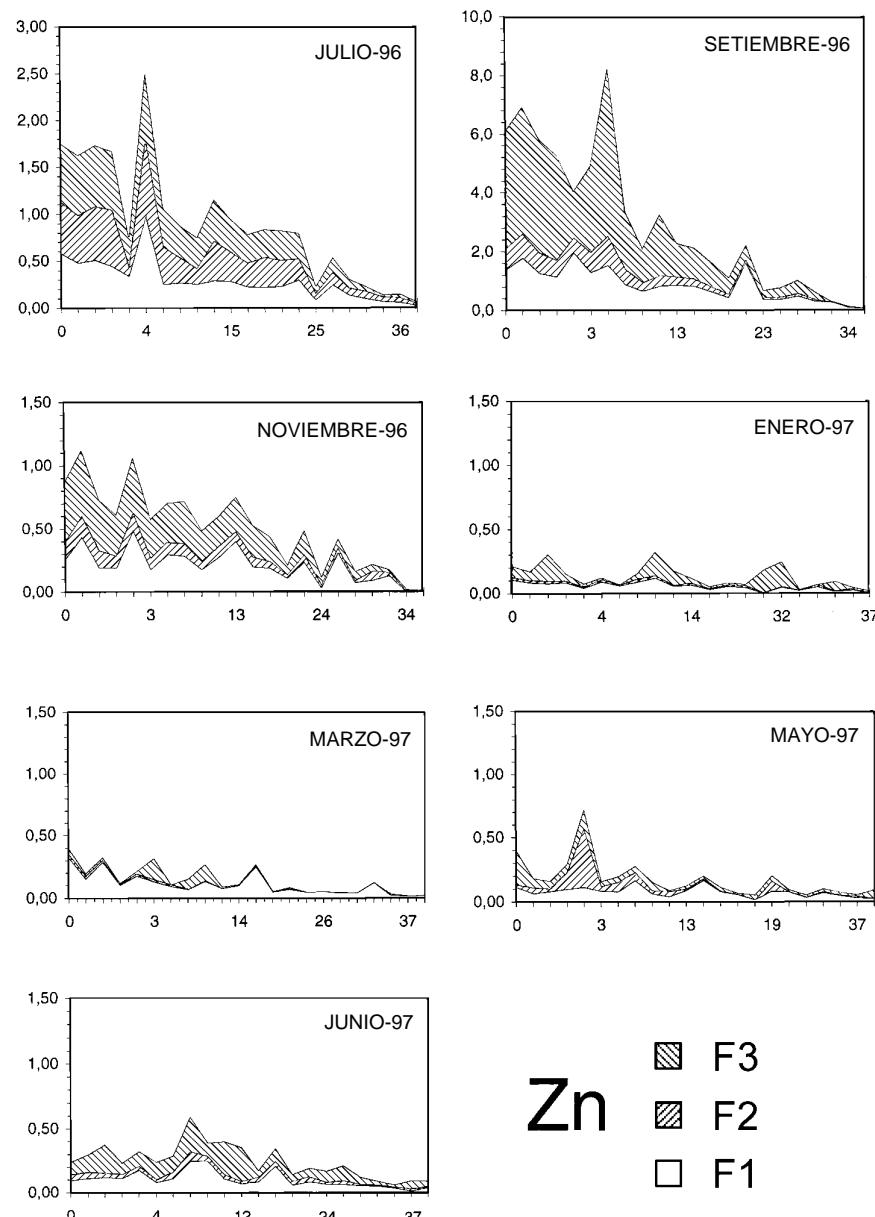


Figura 2. Relación entre la concentración ($\mu\text{mol/l}$) de Cinc en las tres fracciones extraídas del MES (abscisa) y la salinidad (ordenada) en las aguas superficiales del río Manzanares y su pluma durante el presente programa de muestreo. Las escalas de concentración cambian para septiembre.

■ F3
■ F2
□ F1

Zn

riodo de lluvia) estuvieron entre 0,191-1,771 $\mu\text{mol/l}$ para el Zn biodisponible (F1), 0,094-0,827 $\mu\text{mol/l}$ para el Zn asociado a los oxihidróxidos de hierro resistentes y sulfuros metálicos (F2) y entre 0,323-4,316 $\mu\text{mol/l}$ para el Zn asociado a la materia orgánica y material refractario (F3), alcanzando una concentración total máxima de 8,211 $\mu\text{mol/l}$. En la temporada de sequía las concentraciones oscilaron entre 0,062-0,323 $\mu\text{mol/l}$ en F1; 0,013-0,079 $\mu\text{mol/l}$ en F2 y 0,018-0,265 $\mu\text{mol/l}$ para la materia orgánica y los re-

fractarios (F3). En el extremo marino las concentraciones de Zn se encontraron en los siguientes rangos: n.d.-0,046 $\mu\text{mol/l}$ para el Zn biodisponible, n.d.-0,018 $\mu\text{mol/l}$ para los oxihidróxidos de hierro y sulfuros metálicos, n.d.-0,068 $\mu\text{mol/l}$ en F3. Estos resultados revelan la biodisponibilidad del Zn contenido en el material en suspensión transportado por el río Manzanares hacia la margen costera alejada a la ciudad de Cumaná, Golfo y la fosa de Cariaco, lo que puede estar afectando a la fauna marina en toda esta re-

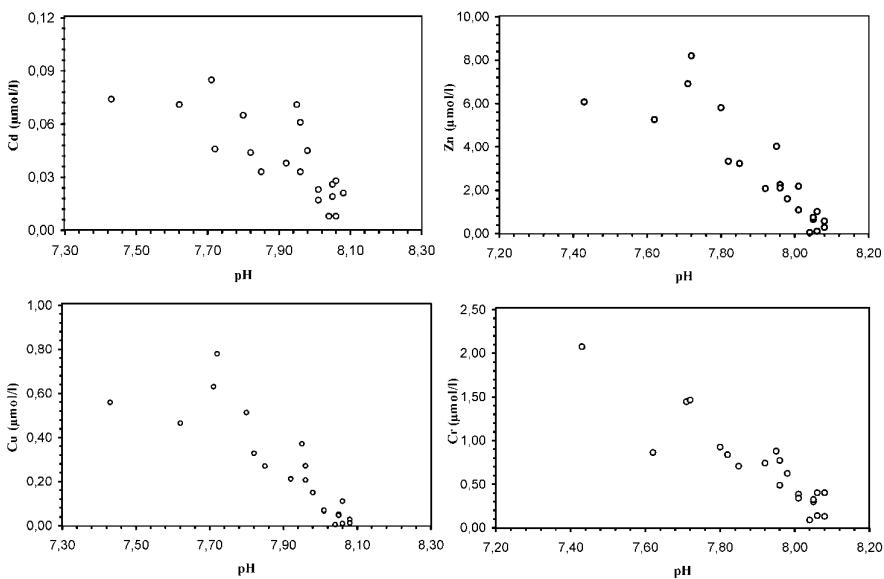


Figura 3. Relación entre las concentraciones ($\mu\text{mol/l}$) de los metales Cd, Zn, Cu y Cr contenidos en el MES (abscisa) y el pH en las aguas superficiales (ordenada) del río Manzanares y su pluma durante el mes de septiembre de 1996.

gión. De igual manera, se observa una fuerte remoción del Zn, principalmente en los primeros momentos de la mezcla de agua de río y de mar, entre 0 y 12 de salinidad, posiblemente debido a procesos de desorción del metal por cambios en la fuerza iónica del agua y por la asimilación por la biota presente en esta región. Por otra parte, a pesar de la fuerte remoción observada, se evidencia la presencia de aportes de Zn provenientes de las empresas procesadoras de pescados, mercado de ventas de pescados, astilleros y del tráfico de embarcaciones que se produce en el área, junto con los efluentes domésticos que se vierten en la zona.

En cuanto a la composición del material en suspensión, durante el período de lluvia se detectaron las tres especies o fracciones de Zn en el MES con una menor proporción del Zn asociado a los oxihidróxidos de hierro resistentes y sulfuros metálicos que tienden a diluirse más rápidamente, mientras que se observan aportes del Zn biodisponible y asociado a la materia orgánica y a los refractarios a lo largo de toda la zona de mezcla, principalmente en los primeros momentos de la mezcla, debido a la floculación de las sustancias disueltas como consecuencia del aumento de la fuerza iónica y el pH cuando comienzan a mezclarse las aguas del río con las marinas (Figura 3). Sin embargo, durante el período de sequía, la concentración del Zn en el MES varió en todos los meses de muestreo. En enero los valores de Zn en F2 son muy bajos y se observan aportes

de Zn biodisponible y asociado a la materia orgánica y refractarios como consecuencia del dragado que se estaba realizando durante los primeros meses del año. En marzo no se detecta Zn en F2 y en mayo se encuentra en F2 y F3 en una proporción muy pequeña con aportes a bajas salinidades, siendo todas las fracciones afectadas por las perturbaciones ocasionadas por el dragado de la zona. En el mes de junio, los aportes de Zn en todas las fracciones del MES se incrementan debido al inicio de la temporada de lluvia que recoge materia orgánica y desechos acumulados en lagunas, quebradas, arroyos y suelos, que son incorporados al medio estuarino. Por otra parte, se observa durante este mes un incremento entre 4 y 15 de salinidad, que indica aportes como producto de la floculación del Zn disuelto y formación de fase sólida en las aguas del río, que fue liberado al agua durante la oxidación de la materia orgánica acumulada en los ambientes antes señalados.

León (1995) reportó remociones de Zn total (en el material suspendido más el disuelto) en esta misma área de estudio, entre 42 y 66% en la época de sequía, y entre 49 y 71% en la de lluvia. Este comportamiento está fuertemente influenciado por el pH, alcanzando sus mínimos valores a pH superior a 8, sin desaparecer por completo de la solución. Según Moore y Ramamirthy (1984) esto es debido a que el cinc se hidroliza a valores de pH comprendidos entre 7 y 7,5 formando $\text{Zn}(\text{OH})_2$ coloidal

de gran estabilidad a pH superiores a 8. Hahne y Kroontje (1973) reportaron que cantidades superiores a $2,45 \times 10^3 \mu\text{mol/l}$ de Zn^{2+} como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pueden existir en solución en los estuarios. La influencia de los óxidos coloidales de Fe, Al y Mn podrían influir de igual forma, dada la correlación positiva significativa con el material en suspensión (Tabla II) y con el Fe ($r = 0,957$, en septiembre) y el Mn ($r = 0,863$) contenido en el MES. Además, el río transporta en el material en suspensión gran cantidad de arcillas, principalmente caolinita (Márquez *et al.*, 2000), en la cual el Zn puede estar adsorbido, puesto que este metal está presente en aguas naturales como resultado del desgaste de las rocas. Igualmente, Márquez *et al.* (2000) encontraron remociones de Zn a bajas salinidades que oscilaron entre 8 y 64% en el período de sequía y entre 28 y 65% en el de lluvia, con una concentración máxima de $2,14 \mu\text{mol/l}$ durante la época de mayor caudal del río Manzanares. Las remociones en el presente estudio estuvieron por debajo del 30%.

Grandes cantidades de Zn presente en el MES han sido reportadas por Morse *et al.* (1993) indicando gran asociación con los granos finos del material transportado por el río. Igualmente Landing *et al.* (1995) indicaron que grandes cantidades de Zn están enlazadas en los óxidos de Fe y Mn. Comportamiento no conservativo fue reportado por Hurtado (1986) y León (1995) en el río Manzanares y por Zhang (1995) en el estuario Jiulongjiang (China). Song y Müller (1995) señalaron por su parte que cantidades considerables de Zn son aportadas a la columna en el río Neckar por la degradación de la biomasa y los máximos de este elemento, junto con otros como el Cu, son productos de la descomposición del fitoplancton. Igualas observaciones han sido señaladas por Sigg (1986). Por otra parte, Herut y Kress (1997) observaron un comportamiento no conservativo de este metal en el estuario del río Kishon (Israel) debido presumiblemente a la mezcla entre el material proveniente del drenaje de la cuenca, partículas contaminadas transportadas por el río y el material en suspensión de origen costero, cambios en el coeficiente de distribución de los metales entre el MES y la fase disuelta, y a los procesos de sedimentación y de corrientes.

Cobre

Los resultados de las determinaciones de Cu en el MES en la cuenca baja y pluma del río Manzanares se muestran en la Figura 4. La relación entre el Cu asociado al MES y la salini-

dad muestra un comportamiento no conservativo con las mayores concentraciones en el extremo fluvial y remoción a lo largo de la zona de mezcla, y algunos aportes provenientes de las actividades humanas que se desarrollan en las márgenes del río y en la costa. Las mayores concentraciones se registraron durante el período de lluvia con los máximos valores en el mes de septiembre para el extremo fluvial: 0,088 $\mu\text{mol/l}$ para F1; 0,302 $\mu\text{mol/l}$ para F2, y 0,241 $\mu\text{mol/l}$ para F3, alcanzando una concentración total máxima de 0,780 $\mu\text{mol/l}$, mientras que en el extremo marino las concentraciones estaban cercanas a cero. En el período de sequía se detectaron los menores niveles de Cu, con aportes en la zona de mezcla como consecuencia de las operaciones de dragado que se efectuaron durante el primer semestre de 1997, con una mayor proporción de Cu biodisponible a lo largo de la pluma del río y algunos picos de Cu asociado a los refractarios (principalmente en marzo) que componen el material en suspensión. En junio se presenta una concavidad y picos que indican aportes de Cu en todas las fracciones en la zona de mezcla, que se corresponden con la llegada de la temporada de lluvia, y con máximos a 8 unidades de salinidad para el Cu biodisponible (0,39 $\mu\text{mol/l}$) y los oxihidróxidos de Mn reactivos y sulfuros metálicos (0,033 $\mu\text{mol/l}$), mientras que para los refractarios el máximo aporte se determinó en 12 unidades de salinidad (0,045 $\mu\text{mol/l}$). A diferencia del Cd y el Zn, el Cu fue detectado en todos los meses de muestreo y en las tres fracciones que se obtuvieron del material en suspensión.

Aunque puede ocurrir la desorción desde el material en suspensión, la poca variabilidad temporal de las concentraciones de Cu en las diferentes fracciones suponen la coprecipitación del metal en las partículas coloidales de los oxihidróxidos de Fe y Mn que se forma durante la mezcla de las aguas del río y marinas en la pluma.

Márquez *et al.* (2000) reportaron un comportamiento no conservativo para el Cu presente en el MES en este mismo río, con remociones a bajas salinidades entre 28 y 75% en el período de sequía y entre 40 y 56% en la temporada de lluvia, y aportes en la zona de mezcla entre 5 y 15 de salinidad para algunos meses del año, atribuyéndolo a las actividades antropogénicas que se desarrollan en la zona de mezcla y a los desechos industriales y urbanos. Las remociones para este período de muestreo no fueron superiores al 25%. Igual comportamiento ha sido reportado por Hart y Davis (1981) en el estuario del río

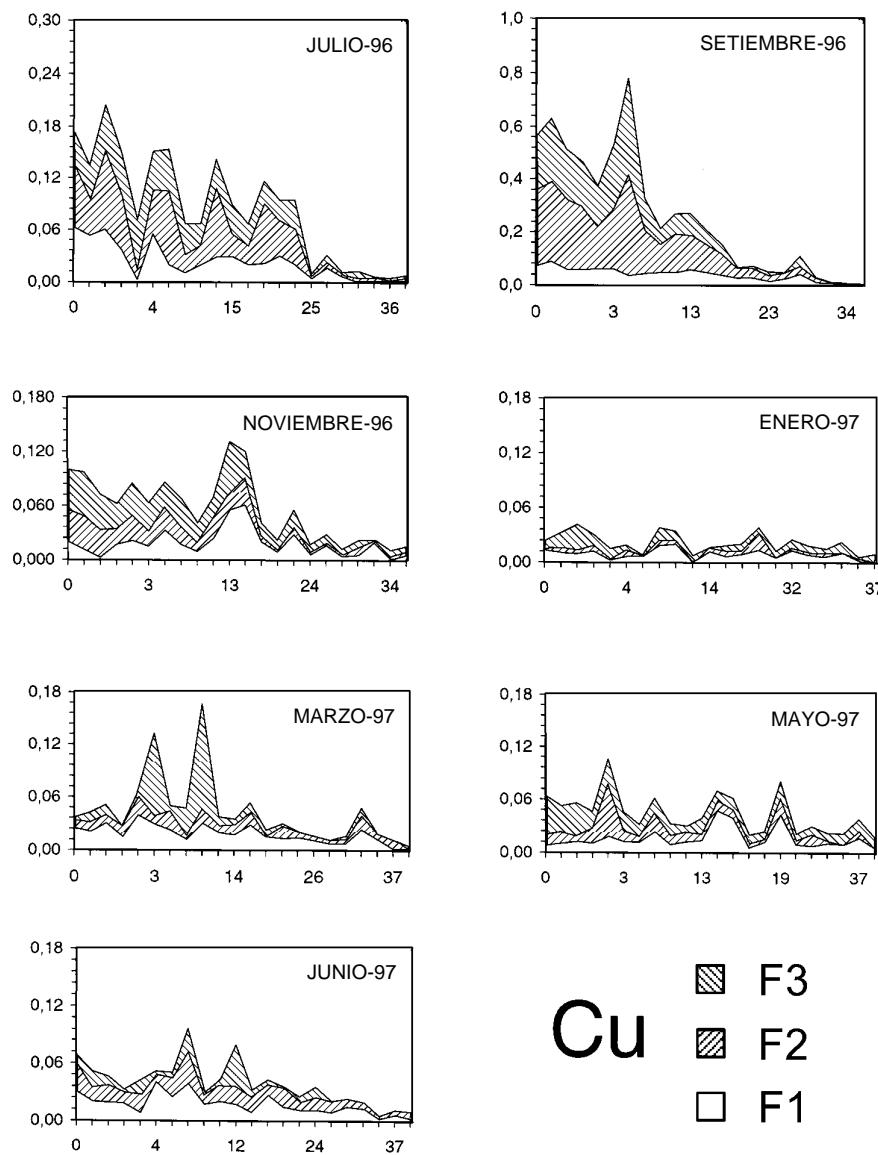


Figura 4. Relación entre la concentración ($\mu\text{mol/l}$) de Cobre en las tres fracciones extraídas del MES (abscisa) y la salinidad (ordenada) en las aguas superficiales del río Manzanares y su pluma durante el presente programa de muestreo. Las escalas de concentración cambian para septiembre.

Yarra (Australia), atribuido a la coagulación y precipitación de los complejos orgánicos del metal debido a los cambios de pH que ocurren en la zona. Landing *et al.* (1992) y Schneider y Davey (1995) señalaron que el cobre se encuentra en los sistemas estuarinos en forma de arseniatos, sulfuros, cloruros, carbonatos, óxidos de Fe y Mn y complejos húmicos, lo que puede estar indicando que bajo la influencia del pH, este elemento se haya removido desde el material en suspensión debido a la gran capacidad para formar complejos solubles (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996). De hecho, se puede apreciar que el Cu permanece en solución a pH

menores de 8 y es removido de la solución a pH mayores (Figura 2).

Bewer y Yeats (1983) señalaron que el comportamiento del Cu en salinidades entre 0,1 y 10 es marcadamente diferente en muchas regiones. Según dichos autores, este elemento exhibe un mínimo a salinidades de 1, antes de incrementarse a un máximo a salinidades de 10, donde el mínimo en la distribución se debe a adsorción o cambios en la especiación del elemento en una forma que es analíticamente no detectable, como es el caso de los complejos organometálicos. Sin embargo, L'Herroux *et al.* (1998) observaron un comportamiento

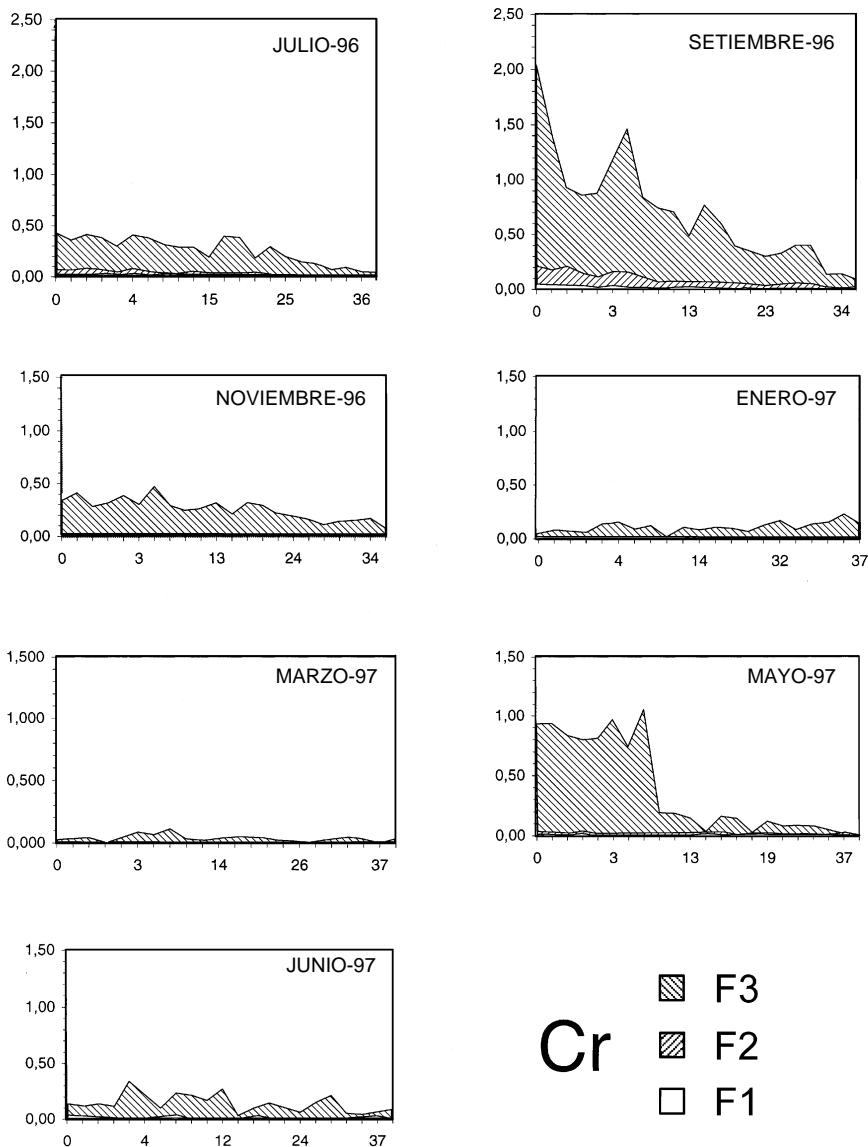


Figura 5. Relación entre la concentración ($\mu\text{mol/l}$) de Cromo en las tres fracciones extraídas del MES (abscisa) y la salinidad (ordenada) en las aguas superficiales del río Manzanares y su pluma durante el presente programa de muestreo.

conservativo del Cu durante la mezcla del agua de río y de mar en el estuario de Aber-Wrac'h, mostrando dicho metal preferencia por la materia orgánica en

suspensión y disuelta. La misma asociación entre la materia orgánica y el Cu fue observada por Skrabal *et al.* (2000) en la Bahía de Chesapeake. Por otra par-

TABLA III

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN EL MES ESTIMADOS
A PARTIR DE LAS CORRELACIONES METAL TOTAL VS. MES,
PARA EL MES DE SEPTIEMBRE.

METAL	CONCENTRACIÓN (mg/kg)
Cd	7,9
Zn	510,0
Cu	51,0
Cr	/2,8

te, Zhang (1995) señala que la especiación de los metales en el material en suspensión y los sedimentos del fondo de un estuario va a depender del tamaño del grano, observándose una buena correlación con las fracciones finas. En el presente estudio, se observa una correlación lineal altamente significativa entre el Cu contenido en el MES y este último (Tabla II).

Cromo

La Figura 5 presenta la relación del Cr en el MES con la salinidad en la cuenca baja y pluma del río Manzanares, mostrando aportes desde el río hacia la pluma con remociones en la zona de mezcla, revelando un comportamiento no conservativo para este metal. Las mayores concentraciones se detectaron durante la temporada de lluvia alcanzando, en el mes de septiembre en el río, valores de $0,049 \mu\text{mol/l}$ en el Cr contenido en F1; $0,179 \mu\text{mol/l}$ en F2; y $1,86 \mu\text{mol/l}$ en F3, con una concentración total máxima de $2,075 \mu\text{mol/l}$, mientras que en el lado marino las concentraciones fueron de $0,002$; $0,017$ y $0,038 \mu\text{mol/l}$ respectivamente, para las tres fracciones. De igual manera, la distribución de Cr en el material en suspensión revela una alta proporción de Cr asociado a los refractarios, con poco o ningún Cr adsorbido en las partículas en suspensión y óxihidróxido de Mn reactivo, óxihidróxido de Fe y sulfuros metálicos. Esto indica que el Cr presente en las aguas de este ecosistema son principalmente de origen litogénico.

En los meses de enero y marzo se determinaron las menores concentraciones de Cr, las cuales se mantuvieron casi constantes a lo largo de toda la pluma, indicando aportes en la zona de mezcla como consecuencia del dragado que se estaba efectuando en la desembocadura del río. En mayo se observa un aporte desde el río cercano a $1,00 \mu\text{mol/l}$, el cual es removido rápidamente en los primeros momentos de la mezcla entre 0 y 7 de salinidad, lo que indica una rápida flocculación y precipitación del material en suspensión, depositándose en los sedimentos del fondo. Este aporte de Cr puede provenir también de la resuspensión de los sedimentos del fondo debido al dragado de la desembocadura y que penetra en el río a través de la cuña salina, ya que en este mes el gasto del río es mínimo y el mar penetra en el río. En junio las concentraciones se incrementan debido a los aportes de Cr como consecuencia de la llegada de las lluvias que arrastran hasta el río todos los contaminantes acumulados en los diferentes ambientes.

Márquez *et al.* (2000) observaron un comportamiento no conservativo del Cr en el MES con remociones a bajas salinidades en este río, sin aportes importantes en la zona de mezclas y sin variaciones estacionales, respecto a la pluviosidad y caudal del río, en las concentraciones de dicho metal. Las concentraciones de Cr encontradas por dichos autores son inferiores a 0,20 $\mu\text{mol/l}$ en todos sus muestras. Elbaz-Poulchet *et al.* (1996) encontraron que las concentraciones de algunos metales como el As, Cr, Ni y Pb presentan una tendencia a estar inversamente relacionadas con la descarga del río Rhône (Francia) y lo atribuyeron a los mecanismos de dilución y a los impactos antropogénicos, mientras que Morse *et al.* (1993) señalaron que el Cr exhibe una correlación significativa con la fracción fina y que la desorción ocurre por adsorción y disagregación de partículas coloidales. La asociación con el material en suspensión reseñada por estos autores, y otros como Shuman y Dempsey (1977) en el río Iowa (Estados Unidos), parecen confirmarse en este estudio puesto que el Cr presentó muy buena correlación con el material en suspensión (Tabla II). Otros estudios indican que este metal está asociado al carbono orgánico y a los óxidos de Fe, y que es liberado desde ellos debido a las condiciones redox de estos ambientes (Landing *et al.*, 1995; Schneider y Davey, 1995).

Las estimaciones del contenido de metales pesados en el MES, calculado a partir de las correlaciones entre metal total y MES, para el mes de septiembre, se presentan en la Tabla III. Grandes cantidades de Cd, Zn, Cr y Cu son transportadas desde el extremo superior de la cuenca baja hacia el mar y pueden afectar la biota marina de toda la región costera aledaña a la ciudad de Cumaná. Las aguas de la cuenca baja del río son utilizadas para fines domésticos, agropecuarios e industriales. La población marginal ubicada en sus riberas utiliza sus aguas para el aseo personal y la preparación de alimentos, incorporando estos metales en su dieta con el correspondiente peligro para su salud.

Por otra parte, la biodisponibilidad de estos metales en el material en suspensión en el río Manzanares se encuentra en una alta proporción, lo cual puede agravar esta situación. La Figura 6 muestra las proporciones de los metales estudiados, en las diferentes fracciones, en el extremo fluvial y en la zona de mezcla a 5 unidades de salinidad, observándose la alta biodisponibilidad de Cd y Cu en el material en suspensión.

El Cd y el Cu poseen alta toxicidad para los seres vivos. El

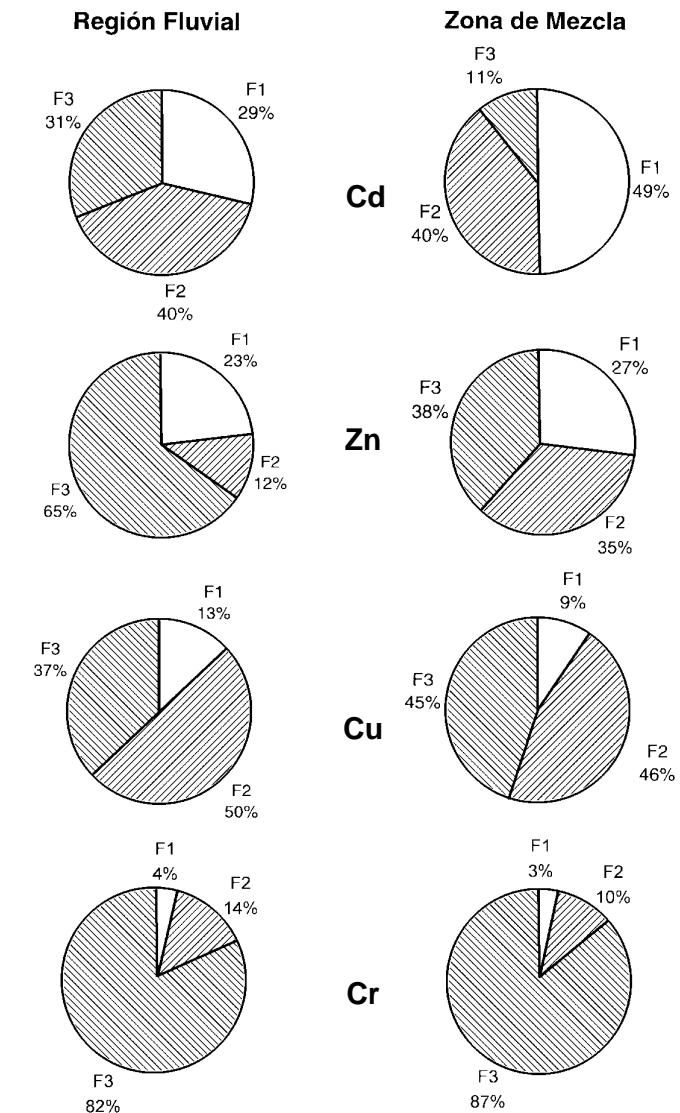


Fig. 6. Composición relativa del MES para los metales pesados Cd, Zn, Cu y Cr en la región fluvial y la zona de mezcla entre 5 a 10 de salinidad durante el período de lluvia para las aguas superficiales del río Manzanares y su pluma, para las tres fracciones consideradas en este estudio.

consumo de agua y alimentos con altos niveles de estos metales causa severas lesiones al sistema respiratorio, renal, óseo y, en algunos casos, tiene efectos teratogénicos y se asocia a cáncer prostático (Kjellstrom *et al.*, 1979; Yosomura *et al.*, 1980; Manahan, 1984). La población establecida en las riberas y adyacencias del río Manzanares corre todos estos riesgos.

Al comparar las concentraciones totales de los metales pesados determinados en el río Manzanares con los valores establecidos en el Decreto 883 (MARNR, 1996) para las aguas clasificadas como Tipo 4 (aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia), en

los subgrupos 4A (aguas para el contacto humano parcial) y 4B (aguas para el contacto humano parcial), los cuales indican que no deben detectarse metales pesados en estos cuerpos de aguas, se encuentra que dicho río supera abiertamente estos valores.

Conclusiones

Los flujos de metales pesados desde el río Manzanares hacia la región costera bajo su influencia se incrementan durante el período de lluvia, lo que indica que dichos elementos están principalmente asociados al material en suspensión y en consecuencia con el gasto del río.

El proceso de remoción que experimentan los metales pesados a bajas salinidades es debido a la floculación (principalmente formación de oxihidróxidos de Fe y Mn) y rápida precipitación como consecuencia de los cambios en el pH y de fuerza iónica que tiene lugar durante la mezcla de las aguas del río con las aguas marinas.

Los aportes de metales pesados a la zona son continuos, pero son mejor detectados durante el período de sequía cuando el gasto del río es menor, dando lugar a un mayor tiempo de residencia de las aguas. Dichos aportes pueden provenir de los procesos geoquímicos (meteorización, diagénesis, desorción, intercambio iónico, entre otros) y antropogénicos. Estudios futuros deberán evaluar cada uno de estos aportes.

El material en suspensión presenta una alta proporción de metales que pueden estar adsorbidos como carbonatos y oxihidróxidos de Mn muy reactivos (Cd, Cu y Zn), los cuales pueden estar biodisponibles debido a que pueden ser liberados muy fácilmente de las partículas en suspensión por los organismos superiores y por las bacterias. El Cd y el Cu pueden ser muy tóxicos para los organismos vivos, y su presencia en el ecosistema es debida a las actividades humanas que se desarrollan en la región. Por otra parte, el Cr está mayormente asociado a los minerales de arcilla (aluminosilicatos), los cuales revelan un origen litogénico.

Existe una influencia directa entre la pluviosidad y el gasto del río en los aportes de metales al ecosistema. Esto puede constatarse con las relaciones lineales significativas entre los metales con el material en suspensión.

REFERENCIAS

- Aguilera L, Rojas J (1976) La ictiofauna del complejo hidrográfico del río Manzanares. *Laguna*. 37-38: 23-35.
- Bewer J, Yeats P (1978) Trace metals in the waters of a partially mixed estuary. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 7:147-162.
- Elbaz-Poulichet F, Garnier J, Guan DM, Martin JM, Thomas AJ (1996) The conservative behaviour 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: 289-310.
- Gibbs R (1977) Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol. Soc. of Amer. Bull.* 88: 829-843.
- Hahne H, Kroontje W (1973) Significance of pH and chloride concentration in behavior of heavy metals pollutants: mercury (II), cadmium (II), zinc (II) and lead (II). *Jour. Environ. Qual.* 2: 444-448.
- Hart B, Davis S (1981) Trace metals speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River (Victoria). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 12: 353-374.
- Herut B, N Kress N (1997) Particulate metals contamination in the Kishon River Estuary, Israel. *Mar. Poll. Bull.* 34:706-711.
- Hurtado C (1986) *Comportamiento de algunos metales en sistemas estuarinos*. Trabajo de grado (M. Sc.) en Ciencias Marinas. Inst. Oceanogr. de Venezuela, Univ. de Oriente, Cumaná, Venezuela. 300 pp.
- Kjellstrom T, Friber L, Rahnster B (1979) Mortality and cancer morbidity among cadmium exposed workers. *Environ. Health Perspectives*. 28: 199-204.
- Landing WM, Lewis BL (1991) Collection, processing and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals. En Hurd DC, Spencer DW (Eds.) *Marine Particles: Analysis and characterization*. American Geophysical Union. Washington D.C. pp. 263-272.
- Landing WM, Lyons W, Orem W (1992) Nutrient cycling and the biochemistry of Mn, Fe, and Zn in jelly fish lake, Palau. *Limnol. Oceanogr.* 36: 515-525.
- Landing WM, Cutler G, Dalzier J, Flegal A, Powell R, Schidt D, Shiller A, Westerlund S, Resing J (1995) Analytical intercomparison results from the 1990 "Intergovernmental Oceanographic Commission" open-ocean baseline survey for trace metals: Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 49: 253-265.
- L'Herroux L, Le Roux S, Appriou P (1998) Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Mar. Poll. Bull.* 36: 56-64.
- León I (1995) *Distribución y comportamiento de los metales pesados (Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Pb y Zn) en la cuenca baja y pluma del río Manzanares, Cumaná-Venezuela, durante el período comprendido entre Marzo y Noviembre de 1994*. Trabajo de Grado (M.Sc.) en Ciencias Marinas Inst. Oceanogr. de Venezuela. Univ. Oriente. 214 pp.
- León I, Senior W, Martínez G (1997) Comportamiento del hierro, cromo, cadmio y plomo total en las aguas superficiales del río Manzanares. Venezuela, durante los períodos de sequía y lluvia en el año 1994. *Carib. J. of Sci.* 33: 105-107.
- Lewis BL, Landing WM (1992) The investigation of dissolved and suspended-particulate trace metal fractionation in the Black Sea. *Mar. Chem.* 40: 105-141.
- Magnusson B, Rasmussen L (1982) Trace metal levels in coastal sea water. *Mar. Poll. Bull.* 13: 81-84.
- Manahan SE (1984) *Environmental Chemistry*. 4th Edition. PWS Publishers, Boston. 612 pp.
- M.A.R.N.R. (1996) *Rumbo a una nueva gestión ambiental*. Marco Legal: 169 pp.
- Márquez A, Señor W, Martínez G (2000) Concentración y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. *Interciencia* 25: 284-291.
- Moore J, Ramamurthy S (1984) *Heavy Metals in Natural Waters*. Pergamon Press. Gran Bretaña. 268 pp.
- Morse J, Presley B, Taylor R, Benoit G, Santschi P (1993) Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediments and biota. *Mar. Environ. Res.* 36: 1-37.
- Palanques A (1994) Distribution and heavy metal pollution of the suspended particulate matter on the Barcelona continental shelf (North-Western Mediterranean). *Environ. Poll.* 85: 205-215.
- Riedel G, Sanders J (1998) Trace element speciation and behavior in the tidal Delaware River. *Estuaries* 21: 78-90.
- Schneider P, Davey S (1995) Sediment contaminants of the coast of Sydney, Australia: A model for their distribution. *Mar. Poll. Bull.* 31: 262-272.
- Senior W (1987) *Manual de métodos de análisis de agua de mar*. Inst. Oceanogr. de Venezuela. Univ. Oriente. 119 pp. (Mimeo).
- Senior W (1994) *Diagnóstico ambiental del río Manzanares*. Depart. Oceanogr. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente. 33 pp.
- Senior W, Godoy G (1989) Estudio hidroquímico del estuario del río Manzanares: I Elementos Nutritivos. *III Congreso Latinoamericano sobre ciencias del Mar (COLACMAR)*. Cumaná-Venezuela. p. 52.
- Senior W, Godoy G (1990) Estudio físico-químico del río Manzanares, Cumaná-Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*, 29: 160-172.
- Shuman M, Dempsey J (1977) Column chromatography for field preconcentration of trace metals. *Journ. Wat. Poll. Control* 49: 2000-2006.
- Sigg L (1986) *Metal transfer mechanisms in lakes. The role of Settling particles in chemical processes in lakes*. W. Stumm Wiley. New York. 310 pp.
- Skrabal SJ, Burdige D (2000) Pore water distributions of dissolved Koper and Koper-complexing ligands in estuarine and coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 1843-1857.
- Song Y, Müller G (1995) Biogeochemical cycling of nutrients and trace metals in anoxic freshwater sediments of the Neckar River, Germany. *Mar. Freshwater Res.* 46: 237-243.
- Valette-Silver N (1993) The uses of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*. 16: 577-588.
- Yeats P (1993) Input of metals to the North Atlantic from two large Canadian estuaries. *Mar. Chem.* 43: 201-209.
- Yosomura S, Vartsky D, Ellis K, Cohn S (1980) Cadmium in human beings. En Nriagu J (Ed.) *Cadmium in the environment. Part I. Ecological Cycling*. Wiley, New York. pp. 12-34.
- Zhang J (1995) Geochemistry of trace metals from Chinese River/Estuary Systems: An Overview. *Estuar. Coast. and Shelf Sci.* 41: 631-658.
- Zhang J, Huang W, Lin S, Liu M, Yu Q, Wang H (1992) Transport of particulate heavy metal towards the China Sea: A Preliminary study and comparison. *Mar. Chem.* 40: 61-178.