

ELEMENTOS MAYORITARIOS, MINORITARIOS Y TRAZA EN MUESTRAS DE SEDIMENTOS DEL MEDIO Y BAJO RÍO ORINOCO, VENEZUELA

Abrahan MORA^{1*}, Juan A. ALFONSO¹, Juan Carlos BAQUERO², Helga HANDT¹ y Yaneth VÁSQUEZ¹

¹ Centro de Oceanología y Estudios Antárticos. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela

² Universidad Politécnica de Madrid, España

* Autor responsable: amora@ivic.gob.ve

(Recibido junio 2012, aceptado junio 2013)

Palabras clave: geoquímica, sedimentos, contaminación, Orinoco

RESUMEN

Se determinaron las concentraciones de elementos mayoritarios (Fe y Al), minoritarios (Na, K, Ca, Mg, Mn y Zn) y traza (Cr, Cu, Pb y Cd) en muestras de sedimentos de fondo de los ríos Caura, Apure y Orinoco con la finalidad de verificar la existencia de abundancias geogénicas y antrópicas de ciertos elementos en estas muestras de sedimentos. Las muestras fueron sometidas a digestión ácida con agua regia para luego ser analizadas por espectrofotometría de absorción atómica. Los sedimentos del río Caura presentaron los valores más bajos de elementos minoritarios y traza posiblemente debido a la presencia de arcillas e hidróxidos que poseen una baja capacidad de intercambio catiónico (caolinita y gibbsita) y a los bajos valores de pH del río Caura. Las muestras de sedimentos de los ríos Apure y Orinoco presentaron valores altos de elementos mayoritarios, minoritarios y traza probablemente debido a la presencia de minerales como oxihidróxidos de Fe y arcillas que son producto de un estado de meteorización intermedia, las cuales tienen la capacidad de ocluir y adsorber elementos minoritarios y traza. Las altas concentraciones de los elementos estudiados en las muestras de sedimentos, aguas abajo del río Orinoco, pueden indicar un incremento en la tasa de sedimentación del material fino aportado por el río Apure, a medida que se incrementa la distancia de la confluencia Apure-Orinoco. Los sedimentos del río Orinoco mostraron una abundancia atípica de Fe, Zn, Cr y Pb hacia las adyacencias de la zona industrial Matanzas, probablemente debido a las descargas procedentes de industrias siderúrgicas y a la sedimentación de partículas de mineral de hierro derivadas de las industrias mineras.

Key words: geochemistry, sediments, pollution, Orinoco

ABSTRACT

The concentrations of major (Fe and Al), minor (Na, K, Ca, Mg, Mn and Zn) and trace (Cr, Cu, Pb and Cd) elements were determined in samples of bottom sediments of the Caura, Apure and Orinoco rivers in order to verify the existence of geogenic or anthropogenic abundance of several elements in these sediments. The samples were subjected to acid digestion with aqua regia and then analyzed by atomic absorption spectrometry. The sediment samples of the Caura River showed the lowest values of minor and trace elements probably due to the presence of clays and hydroxides that

have a low cation exchange capacity (kaolinite and gibbsite) and the low pH values showed by the Caura River. The sediment samples of the Apure and Orinoco rivers showed high concentrations of major, minor and trace elements probably due to the presence of minerals such as Fe-oxyhydroxides and clays produced by an intermediate weathering stage, which have the capacity to occlude and adsorb minor and trace elements. The enhancement of the element content in the sediment samples downstream the Orinoco River can indicate an increase in the sedimentation rate of fine-grained material supplied by the Apure River as the distance from the Apure-Orinoco confluence increases. The Orinoco River sediments showed an atypical abundance of Fe, Zn, Cr and Pb to the vicinity of the Matanzas industrial zone. This fact can be due to the wastewater coming from steel industries and the sedimentation of particles derived from iron ore mining industries.

INTRODUCCIÓN

El río Orinoco ocupa el tercer lugar en términos de descarga de agua hacia los océanos (1.1×10^{12} m³/año), siendo solamente superado por los ríos Amazonas (6.3×10^{12} m³/año) y Zaire (1.3×10^{12} m³/año) (Milliman y Meade 1983). La cuenca del Orinoco abarca una superficie de 990 000 km² y puede ser dividida en tres regiones geológicas: Los Andes, Los Llanos y el Escudo de Guayana. En el Escudo de Guayana, el proceso de meteorización química excede la tasa en la cual los procesos de transporte remueven el material meteorizado (Edmond *et al.* 1995, Mora *et al.* 2010a), promoviendo así la formación de sedimentos, compuestos principalmente por cuarzo, caolinita, gibbsite y arkosa, y suelos pobres en elementos como Na, K, Ca y Mg (Lewellen 1990, Johnsson *et al.* 1991). En los Andes, la geomorfología de la región conlleva a que las tasas de meteorización física sean superiores a las tasas de meteorización química (Dupré *et al.* 2003). Por este motivo, los ríos provenientes de los Andes transportan sedimentos jóvenes, conformados principalmente por cloritas e illitas (Guyot *et al.* 2007). Sin embargo, gran parte de estos sedimentos son acumulados en los Llanos, en donde son sometidos a una constante meteorización química producida por las lluvias y por los sucesivos cambios en el canal principal de los ríos (Mora *et al.* 2010b). Por consiguiente, la madurez química de los sedimentos se incrementa a través de su paso por los Llanos (Johnsson *et al.* 1991, Stallard *et al.* 1991, Guyot *et al.* 2007), resultando en arcillas que son producto de una meteorización intensa (caolinita y gibbsite) e intermedia (esmectitas). Dadas estas condiciones, los sedimentos del río Orinoco se encuentran compuestos por cuarzoarenitas y diferentes tipos de arcillas, cuya composición química y mineralógica es dependiente de la intensidad de meteorización a la cual fue expuesto este sedimento.

Aunque la composición química y mineralógica de las partículas suspendidas y sedimentos de fondo del Orinoco y sus tributarios ha sido estudiada por diversos autores (Lewellen 1990, Johnsson *et al.* 1991, Stallard *et al.* 1991), pocos trabajos hacen referencia a los elementos traza en los sedimentos de estos ríos (Yanes 1997, Salazar 2007). Debido a que las partículas suspendidas de ríos y zonas costeras contienen arcillas y oxihidróxidos de Fe y Mn, estos sedimentos tienden a acumular elementos traza. Por supuesto, esta acumulación puede ser de carácter geogénico (elementos traza contenidos en la roca que se meteoriza) o antrópico (Márquez *et al.* 2000, Martínez y Senior 2001). Antes de la desembocadura del río Orinoco en el Océano Atlántico se encuentra la ciudad de Puerto Ordaz, en la cual están establecidas las principales industrias siderúrgicas y mineras de Venezuela, específicamente en la zona industrial Matanzas. Estas industrias, productoras de acero y mineral de hierro, pueden causar alteraciones en la composición química de los sedimentos del río Orinoco, ya que la mayoría de los efluentes industriales son vertidos directa o indirectamente en dicho río. Por este motivo, el objetivo de este trabajo es estudiar la geoquímica de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en los sedimentos de fondo del río Orinoco, verificando en estos sedimentos los enriquecimientos geogénicos producidos por el aporte de dos de sus grandes tributarios (ríos Caura y Apure) y los aportes antrópicos producidos por las actividades industriales que se desarrollan en la zona industrial Matanzas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Colecta de muestras

Se tomaron muestras de sedimento de fondo en nueve sitios distribuidos en seis sectores localizados entre los ríos Apure (proveniente de los Andes

y Llanos venezolanos), Caura (proveniente del Escudo de Guayana) y Orinoco durante el mes de febrero de 2008, período en el cual el río Orinoco y sus tributarios presentan los menores valores de caudal y profundidad (Mora *et al.* 2009). Durante este período se hace ideal la toma de sedimentos de fondo debido a que la disminución de la velocidad de las aguas de los ríos promueve la sedimentación del material suspendido, el cual tiende a depositarse en los sedimentos de fondo de dichos ríos. Los sectores 1 y 2 correspondieron a los ríos Apure y Caura, respectivamente. En ambos ríos se tomaron muestras de sedimento en un solo sitio, los cuales fueron escogidos a aproximadamente 10 km aguas arriba de la confluencia con el río Orinoco, evitando así la influencia que pudo tener el Orinoco durante los períodos de inundación. Igualmente, se tomaron muestras de sedimento en el río Orinoco en cuatro sectores. El sector 3 correspondió al río Orinoco antes de la confluencia con el río Apure, el sector 4 correspondió al río Orinoco después de la confluencia con el río Apure y antes de la confluencia con el río Caura, el sector 5 correspondió al Orinoco después de la confluencia con el río Caura y antes de la zona industrial Matanzas y el sector 6 correspondió al río Orinoco después de su paso por la zona industrial Matanzas. Esta metodología de muestreo basada en transectos permite caracterizar químicamente los sedimentos de estos ríos, verificar los aportes geogénicos de los ríos Apure y Caura al río Orinoco y comprobar la

influencia de la zona industrial Matanzas sobre los sedimentos de dicho río. Debido a la heterogeneidad química existente a lo ancho del río Orinoco durante gran parte de su recorrido (Lewis y Saunders 1984), se establecieron dos sitios de muestreo a lo ancho de cada sector del Orinoco para poder así evaluar posibles diferencias entre ambas márgenes (margen izquierda y margen derecha). La **figura 1** muestra la ubicación de cada uno de los sectores escogidos para la toma de muestras. Igualmente, el **cuadro I** indica la codificación y las coordenadas geográficas de los nueve sitios de muestreo seleccionados. En el sector 5 se tomaron muestras de sedimentos solamente en el centro del río debido a que la gran profundidad de ambas márgenes impidió la toma de sedimentos en los dos sitios correspondientes.

En cada uno de los sitios seleccionados se recolectaron tres muestras de sedimentos utilizando una draga Van-Veen con capacidad de 2 litros, siguiendo los criterios descritos en las directrices para la colecta de sedimentos de la Agencia de Protección Ambiental de Ohio (Ohio-EPA 2001). Una vez colectadas las muestras, estas fueron transferidas a bolsas plásticas prelavadas con agua destilada, las cuales se colocaron en cajas con hielo para su posterior traslado al laboratorio.

Tratamiento y análisis de muestras

En el laboratorio, las muestras de sedimentos fueron secadas a 40 °C en platos de polietileno.

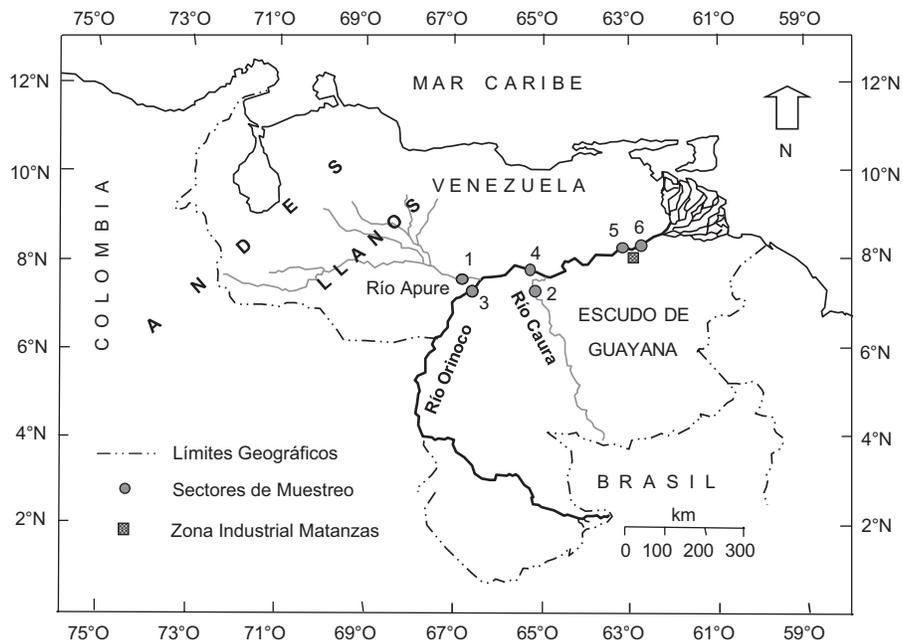


Fig. 1. Ubicación de los sectores de muestreo de sedimentos de fondo en los ríos Apure, Caura y Orinoco

CUADRO I. UBICACIÓN, CODIFICACIÓN Y COORDENADAS GEOGRÁFICAS DE LOS SITIOS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS DE FONDO EN LOS RÍOS APURE, CAURA Y ORINOCO

Sectores	Río	Margen	Sitio	Latitud	Longitud
Sector 1	Apure	Centro	APU	7°39'20''N	66°27'49''O
Sector 2	Caura	Centro	CAU	7°34'47''N	64°57'07''O
Sector 3	Orinoco	Derecha	OR1	7°35'52''N	66°25'16''O
Sector 3	Orinoco	Izquierda	OR2	7°34'53''N	66°25'16''O
Sector 4	Orinoco	Derecha	OR3	7°38'47''N	64°55'03''O
Sector 4	Orinoco	Izquierda	OR4	7°40'13''N	64°54'29''O
Sector 5	Orinoco	Centro	OR(S5)	8°16'35''N	62°54'21''O
Sector 6	Orinoco	Derecha	MAT1	8°20'54''N	62°43'31''O
Sector 6	Orinoco	Izquierda	MAT2	8°22'52''N	62°43'57''O

Seguidamente se disgregaron utilizando un mortero de porcelana y se tomó una muestra representativa por el método del cuarteo. Después, se realizó una extracción parcial utilizando agua regia con la finalidad de determinar la concentración de los elementos adsorbidos en las muestras de sedimentos de los ríos estudiados. Este procedimiento consistió en tomar 5 g de cada muestra, los cuales fueron sometidos a digestión con reflujo usando 9 mL de HCl y 3 mL de HNO₃. Estas mezclas se calentaron a 80 °C hasta obtener 2 mL de solución, evitando la ebullición y con esto la pérdida de ciertos elementos como Pb y Cd. Seguidamente se agregaron 2 mL de HNO₃ y se procedió al filtrado utilizando papel filtro Whatman 42. El filtrado se retuvo en balones aforados, los cuales fueron completados a 50 mL con agua desionizada. Los análisis de las muestras sometidas a extracción parcial con agua regia son más indicativos de contaminación ambiental, ya que este procedimiento extrae los elementos que se encuentran adsorbidos en las arcillas y disuelve los carbonatos y oxihidróxidos de Mn y Fe (Adánez *et al.* 2009, Martínez *et al.* 2002). Se determinaron los elementos Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb y Cd por espectrofotometría de absorción atómica (llama), utilizando un espectrofotómetro marca GBC Avanta modelo 908G con lámpara de deuterio para la corrección de la absorbancia no atómica. Para la determinación de los elementos Na, K, Ca, Mg y Al se agregó CsCl tanto a muestras como a patrones (2000 mg/L de Cs) con la finalidad de evitar la ionización del analito. Los elementos Ca, Mg y Al fueron determinados por la llama de óxido nitroso-acetileno, mientras que los elementos restantes fueron medidos usando la llama de aire-acetileno.

Análisis estadísticos

Con el objeto de comparar los valores de concentración media de elementos en las muestras de

sedimentos, se utilizó la *t* de student. Se utilizó el programa Statistica 5.0 para obtener coeficientes de correlaciones de Spearman entre los elementos estudiados y para generar los diagramas de dispersión utilizados en el cálculo de los factores de enriquecimiento normalizados. Las correlaciones fueron consideradas significativas para un valor de $p < 0.05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza

El **cuadro II** presenta las concentraciones promedio y las desviaciones estándar de elementos determinados en los sedimentos de fondo de los ríos Caura, Apure y Orinoco. En los ríos Apure y Orinoco, las concentraciones de estos elementos decrecieron en el orden: Fe>Al>Mg>Ca>K>Mn>Zn>Na>Cr≥Pb≥Cu>Cd, mientras que las muestras de sedimentos del río Caura mostraron tres variantes importantes con respecto al patrón anterior: i) No se evidenciaron diferencias significativas entre las concentraciones de Fe y Al. Este hecho podría deberse a una abundancia natural de gibbsita -Al(OH)₃- en los sedimentos del río Caura (Lewellen 1990), la cual es producida por un proceso completo de meteorización química de silicatos en el Escudo de Guayana. ii) No existieron diferencias significativas entre las concentraciones de Mg, K y Ca. Esto podría deberse a que la cuenca del Caura está compuesta principalmente por feldespatos potásicos y plagioclasas pobres en Ca (albita y oligoclasa), mientras que en los Andes (cuenca de los ríos Apure y Orinoco) se pueden observar diferentes tipos de carbonatos ricos en Ca y Mg, como las calcitas y las dolomitas (González de Juana *et al.* 1980). iii) La concentración de Pb fue significativamente superior a la concentración de Cr en las muestras de sedimentos del río Caura.

CUADRO II. VALORES DE CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE LOS ELEMENTOS DETERMINADOS EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LOS RÍOS CAU-RA, APURE Y ORINOCO

Elemento	CAU	APU	ORI	OR2	OR3	OR4	OR(S5)	MAT1	MAT2
Na (mg/kg)	31.3 ± 3.1	46.3 ± 2.5	31.0 ± 1.3	40.0 ± 0.9	43.3 ± 3.9	48.2 ± 2.9	53.2 ± 0.6	43.3 ± 0.6	53.9 ± 3.9
K (mg/kg)	339 ± 72	539 ± 47	245 ± 45	476 ± 41	490 ± 94	656 ± 74	708 ± 27	607 ± 93	796 ± 69
Ca (mg/kg)	300 ± 115	1056 ± 21	437 ± 70	877 ± 51	799 ± 211	1063 ± 45	1318 ± 38	844 ± 130	1328 ± 129
Mg (mg/kg)	519 ± 90	1802 ± 44	954 ± 208	1731 ± 63	1680 ± 302	2208 ± 52	2136 ± 57	1927 ± 226	2488 ± 175
Al (%)	0.69 ± 0.15	0.53 ± 0.01	0.39 ± 0.08	0.70 ± 0.05	0.66 ± 0.14	0.81 ± 0.04	0.95 ± 0.04	0.75 ± 0.13	1.18 ± 0.10
Fe (%)	0.71 ± 0.14	1.42 ± 0.02	1.40 ± 0.16	2.10 ± 0.06	1.82 ± 0.27	2.29 ± 0.17	2.54 ± 0.02	2.50 ± 0.40	3.06 ± 0.13
Mn (mg/kg)	123 ± 32	178 ± 4	192 ± 30	277 ± 12	323 ± 53	344 ± 31	321 ± 9	239 ± 36	492 ± 31
Zn (mg/kg)	48.8 ± 8.0	85.0 ± 2.2	72.1 ± 11.6	112 ± 3.5	110 ± 18	125 ± 4.3	133 ± 10	135 ± 17	157 ± 14
Cr (mg/kg)	4.5 ± 0.7	8.5 ± 1.0	6.2 ± 1.3	8.7 ± 1.0	7.6 ± 1.1	10.9 ± 0.9	13.0 ± 0.1	11.9 ± 1.3	14.0 ± 1.3
Cu (mg/kg)	1.15 ± 0.44	6.60 ± 0.16	3.37 ± 0.92	7.17 ± 0.29	7.12 ± 1.48	8.73 ± 0.74	9.44 ± 0.03	7.45 ± 0.88	12.3 ± 0.9
Pb (mg/kg)	6.22 ± 0.55	6.20 ± 0.34	4.90 ± 0.66	8.60 ± 0.82	7.70 ± 0.92	8.81 ± 0.39	10.4 ± 0.5	9.71 ± 1.60	12.8 ± 0.7
Cd (mg/kg)	0.05 ± 0.01	0.18 ± 0.03	0.08 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.14 ± 0.02	0.29 ± 0.03	0.14 ± 0.03	0.20 ± 0.02

Estos resultados también indican que las concentraciones de elementos minoritarios y traza en los sedimentos del río Orinoco y sus tributarios son inferiores a las encontradas en los sedimentos de ríos urbanos latinoamericanos y europeos y en sedimentos de zonas marino costeras impactadas por industrias mineras y fundiciones (Shumilin *et al.* 2011, Shumilin *et al.* 2013). Por ejemplo, los sedimentos tomados a lo largo del río Almendares en La Habana (Cuba), presentan valores de Cd (entre <1 y 4.8 mg/kg), Cu (entre 32.9 y 420.8 mg/kg) y Pb (entre 38.7 y 217.5 mg/kg) muy superiores a los encontrados en los sedimentos del Orinoco y sus tributarios, mientras que las concentraciones de Zn (entre 69.9 y 527.2 mg/kg) solamente fueron superiores en algunas estaciones cercanas a los focos de contaminación (Lima-Cazorla *et al.* 2005). Los sedimentos del río Manzanares (España), presentaron concentraciones de Cu (entre 11 y 347 mg/kg), Pb (entre 42 y 371 mg/kg) y Cr (entre 18 y 126 mg/kg) superiores a las encontradas en los sedimentos del Orinoco, mientras que las concentraciones de Zn en los sedimentos del Manzanares fueron superiores solamente en las estaciones ubicadas después de la ciudad de Madrid (591 mg/kg), en donde vertidos ilegales y aguas no tratadas son incorporadas al canal principal de este río (De Miguel *et al.* 2005). Comparando estos resultados con la norma para la protección y el manejo de sedimentos acuáticos del Ministerio del Ambiente de Ontario (Persaud *et al.* 2003), se observa que los valores reportados para los elementos Cr, Cu, Pb y Cd en los sedimentos del Orinoco y sus tributarios son inferiores a los valores correspondientes al nivel de bajo efecto (NBE), el cual se define como la concentración a partir de la cual comienzan a observarse efectos adversos en los organismos bentónicos. Sin embargo, los sedimentos del Orinoco después de la zona industrial Matanzas presentan concentraciones de Mn, Zn y Fe ligeramente superiores a este nivel, indicando la posible existencia de algún foco de contaminación que puede estar afectando esta zona, el cual debe ser identificado y controlado según las recomendaciones de la norma anteriormente señalada.

La **figura 2** muestra las concentraciones promedio y las desviaciones estándar (barras de error) de los elementos Mg, Ca, K y Na en los sedimentos de los ríos estudiados. Comúnmente las arcillas tienden a fijar cationes como el Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Na^+ , y el contenido de estos elementos depende de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas (Manahan 2007). La **figura 2** muestra que el Mg y el Ca fueron los elementos minoritarios más abundantes

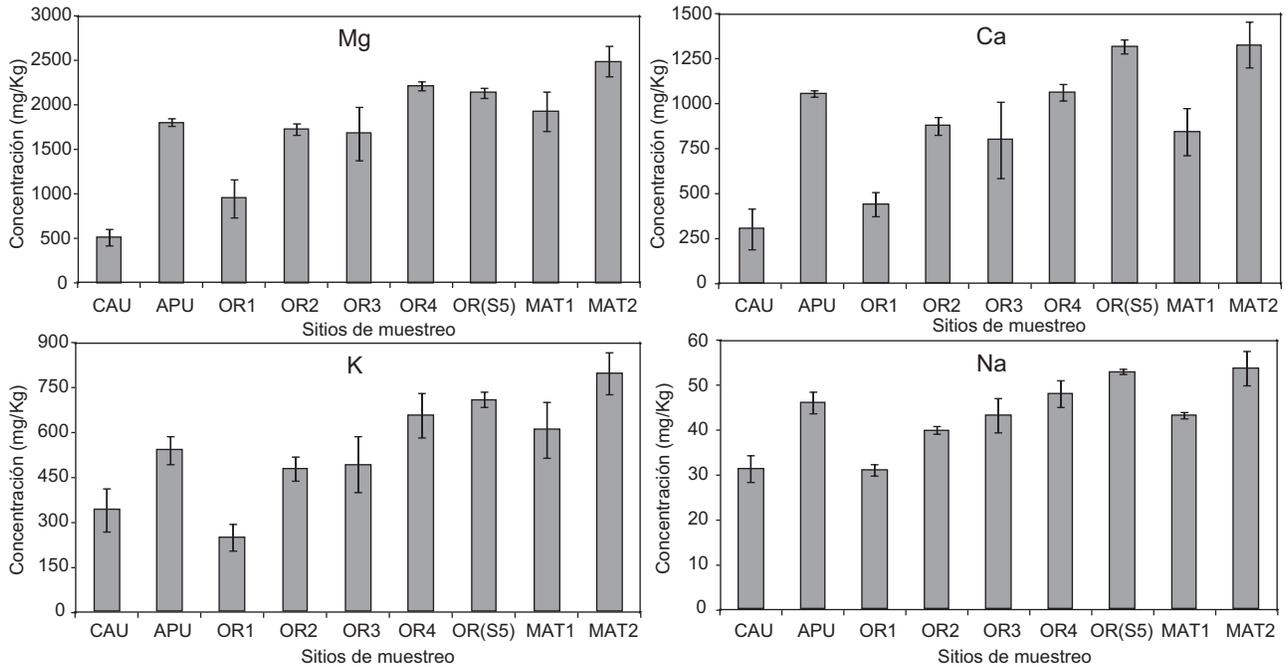


Fig. 2. Valores de concentración promedio de los elementos Mg, Ca, K y Na en los sedimentos de fondo de los ríos Apure, Caura y Orinoco

en todas las muestras de sedimentos estudiadas (a excepción de las muestras del río Caura). Este hecho puede deberse a que las arcillas tienden a enlazar a los cationes divalentes con mayor energía que los monovalentes. El Na presentó los menores valores de concentración debido a que por su alta movilidad tiene menor capacidad de ser adsorbido por las arcillas (Viers *et al.* 2009). Los sedimentos del río Caura presentaron las menores concentraciones de estos elementos, lo cual es atribuible a que las arcillas presentes en sus sedimentos (caolinita y gibbsita) tienen baja capacidad de intercambio catiónico (Casanova 2005), una menor energía de enlace con estos elementos (Daqing *et al.* 1998) y a que el río Caura posee las aguas más ácidas (valores de pH entre 5.23 y 6.36) de los tres ríos estudiados (Lewis *et al.* 1987, Mora *et al.* 2010a, Mora 2011), reduciendo aún más la capacidad que poseen las arcillas para adsorber cationes. La **figura 2** también muestra que existe un incremento de las concentraciones de Na, K, Ca y Mg en los sedimentos colectados en los sitios del río Orinoco ubicados hacia la margen izquierda (OR2, OR4 y MAT2), hecho atribuible a una mayor sedimentación del material fino hacia esta margen del río, debido a que los tributarios provenientes de las zonas andinas, que poseen arcillas 2:1 contenidas en los sólidos suspendidos (SS) (Lewellen 1990), desembocan en el Orinoco hacia la margen izquierda, mientras que los tributarios del Orinoco

procedentes del Escudo de Guayana, pobres en SS, desembocan hacia la margen derecha (Meade *et al.* 1990). Igualmente, el aumento de la concentración de estos cuatro elementos aguas abajo del río Orinoco podría indicar que existe un aumento en las tasas de sedimentación de los SS aportados por el río Apure a medida que se incrementa la distancia de la zona de confluencia Apure-Orinoco. Es importante resaltar que estudios mineralógicos realizados en los sedimentos de los ríos Apure, Caura y Orinoco no detectaron la presencia de carbonatos. Esto puede ser debido a que el índice de saturación de calcita de estos ríos es menor a 0 ($ISC < 0$) debido a los bajos valores de pH y a las bajas concentraciones de Ca y HCO_3^- presentadas por los tres ríos, lo cual indica que no existe tendencia hacia la precipitación de calcita en ninguno de estos sistemas (Mora 2011).

La **figura 3** muestra los promedios de las concentraciones de los elementos Fe, Al, Mn y Zn en las muestras de sedimentos de los ríos estudiados. Investigaciones realizadas en diversos ríos muestran que cantidades considerables de Fe y Mn pueden estar contenidas en los SS y en los sedimentos riverinos en forma de óxidos y oxihidróxidos metálicos (Viers *et al.* 2009), y que el contenido de ambos elementos en la fase disuelta y particulada puede variar de acuerdo al pH y a las condiciones redox del sistema (Brick y Moore 1996, Shiller 1997). Al igual que el incremento observado en los elementos Na, K, Ca y Mg, en la

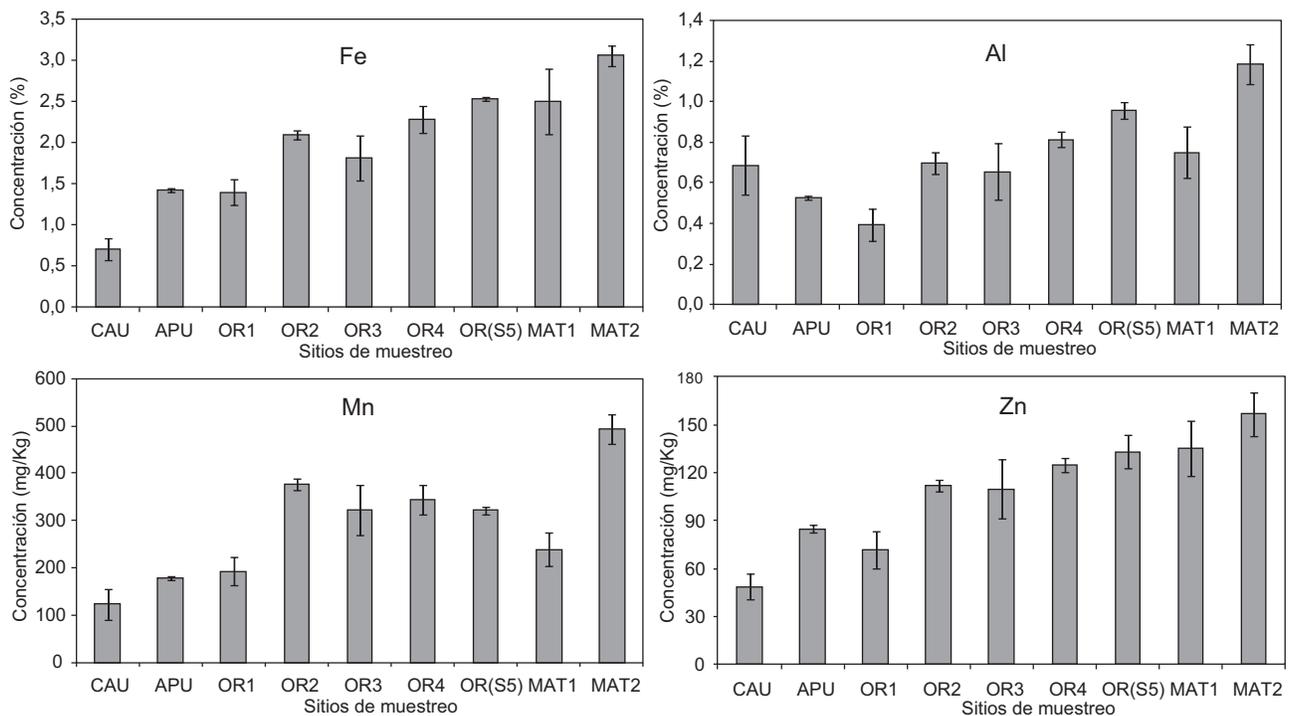


Fig. 3. Valores de concentración promedio de los elementos Fe, Al, Mn y Zn en los sedimentos de fondo de los ríos Apure, Caura y Orinoco

figura 3 se nota un incremento en las concentraciones de Al, Fe y Zn en los sedimentos tomados después de la confluencia Apure-Orinoco, el cual pudiera deberse a un aumento en la tasa de sedimentación. No obstante, los sitios que mostraron los valores promedio más altos de Mn fueron los ubicados hacia la margen izquierda del río Orinoco (OR2, OR4 y MAT2), fenómeno que puede estar relacionado con la formación y precipitación de oxihidróxidos de Mn hacia esta margen del Orinoco como consecuencia del aporte de aguas alcalinas por parte del río Apure y otros tributarios del Orinoco procedentes de los Andes, los cuales incrementan los valores de pH en el Orinoco y promueven la formación y precipitación de oxihidróxidos de Mn hacia la margen izquierda de este río (Mora *et al.* 2010c).

Las concentraciones de Cr, Cu, Pb y Cd poseen el mismo patrón espacial mostrado por los demás elementos determinados (**Fig. 4**), con mayores valores de concentración en las muestras colectadas hacia los sitios más alejados de la confluencia Apure-Orinoco, hecho producido por la sedimentación de material fino. Como se ha expuesto a lo largo del texto, estos elementos traza (Cr, Cu, Pb y Cd) se pueden encontrar adsorbidos en la superficie de las arcillas, formar oxihidróxidos metálicos o estar ocluidos en la red cristalina de oxihidróxidos de Fe

y Mn. A pesar de que se observó un incremento de Cd en los sedimentos aguas abajo de la confluencia Apure-Orinoco, producto de un aumento en la sedimentación de partículas de grano fino, el contenido de Cd en las muestras de sedimentos del sector 5 es superior al mostrado en los demás sitios muestreados. Este hecho podría ser explicado tomando en cuenta los estudios realizados por Laxen (1985), los cuales indican que el Cd posee cierta afinidad para formar complejos con los compuestos húmicos adsorbidos sobre oxihidróxidos de Fe. En la confluencia Caura-Orinoco (antes del sector 5), gran cantidad de sustancias húmicas aportadas por el río Caura (río de aguas negras) pueden ser adsorbidas por los oxihidróxidos de Fe contenidos en los SS transportados por el río Orinoco, propiciando que el Cd disuelto forme complejos con estos compuestos húmicos adsorbidos sobre los SS, los cuales a su vez tienden a sedimentar después de la confluencia Caura-Orinoco (sector 5).

Un hecho interesante es que los sedimentos del río Caura presentaron las concentraciones más bajas de los elementos traza determinados. Debido a que no existen grandes diferencias de concentraciones de elementos traza en la fase disuelta entre los ríos Caura y Apure (Mora *et al.* 2010a, Mora *et al.* 2010b), es evidente que una menor cantidad de elementos traza en las muestras de sedimentos del Caura indica una

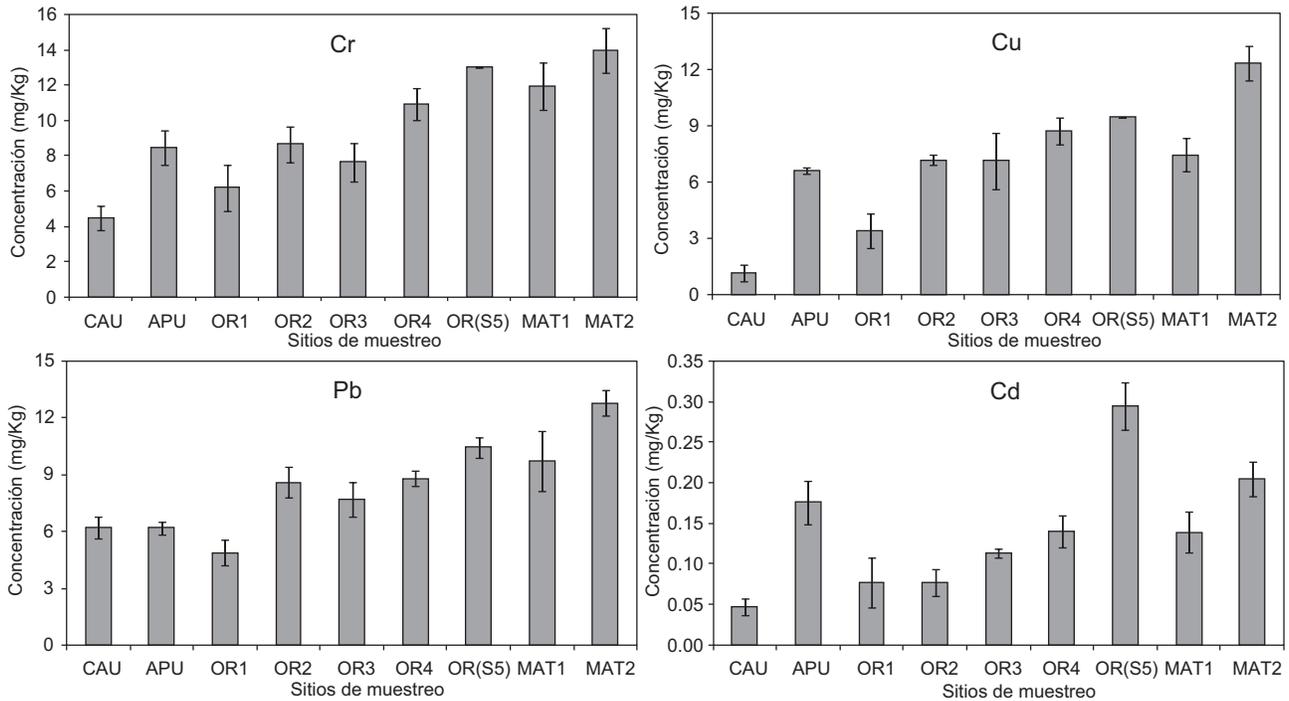


Fig. 4. Valores de concentración promedio de los elementos Cr, Cu, Pb y Cd en los sedimentos de fondo de los ríos Apure, Caura y Orinoco

mayor lixiviación de estos elementos, producto de la intensa meteorización química de rocas y suelos en el Escudo de Guayana, y probablemente una menor cantidad de estos elementos en las rocas que constituyen las unidades litológicas de esta cuenca en comparación con la zona Andina. En efecto, el contenido de elementos traza en las rocas de una zona de edad precámbrica muy meteorizada, conformada mayormente por granitos (Escudo de Guayana) debe ser menor que en las rocas de una zona tectónicamente activa (zona andina) que posee intrusiones ígneas en secuencias carbonáticas, las cuales están asociadas con la acumulación de minerales metálicos (Vásquez *et al.* 2009).

Relaciones entre elementos mayoritarios, minoritarios y traza

El cuadro III muestra los coeficientes de correlación de Spearman entre los distintos elementos determinados en los sedimentos de los ríos Orinoco, Caura y Apure. Debido a que los sedimentos colectados en los sitios MAT1 y MAT2 pudieran presentar un enriquecimiento de algunos elementos producto de las descargas de efluentes de la zona industrial Matanzas, los resultados de ambos sitios no fueron incluidos en los análisis estadísticos. Los valores más altos de correlaciones positivas muy significativas se observaron entre los elementos minoritarios Na,

K, Ca y Mg. Igualmente, los elementos Cu, Cr y Cd presentaron sus valores de correlación más altos con el Na, K, Ca y Mg, lo cual puede indicar que estos elementos traza se encuentran principalmente adsorbidos en la superficie de las arcillas junto con los elementos minoritarios. La pobre relación encontrada entre el Al y los elementos minoritarios y traza puede ser atribuida a que gran parte del Al extraído de las muestras de sedimentos se encuentra en forma de gibbsita $Al(OH)_3$, mineral que presenta una baja capacidad de adsorción catiónica sobre su superficie (Daqing *et al.* 1998).

Otros elementos como el Pb y el Zn presentaron correlaciones positivas altamente significativas con el Fe y el Mn, elementos que exhiben una alta sensibilidad a los cambios redox. Estudios realizados en grandes ríos han demostrado que los óxidos de Mn tienden a ocluir Zn durante el cambio de condiciones redox en el sistema hídrico (Brick y Moore 1996, Shiller 1997). De igual manera, estudios realizados en ambientes marinos revelan que los oxihidróxidos de Fe-Mn pueden incorporar Pb durante los procesos de precipitación (Frank 2002). Estos fenómenos y las relaciones positivas altamente significativas encontradas entre dichos elementos, sugieren que el Pb y el Zn pudieran encontrarse mayoritariamente ocluidos en los oxihidróxidos de Fe-Mn contenidos en los sedimentos de fondo, debido a que los procesos

CUADRO III. COEFICIENTES DE CORRELACIONES DE SPEARMAN ENTRE LOS ELEMENTOS DETERMINADOS EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LOS RÍOS CAURA, APURE Y ORINOCO

Elemento	Mn	Cu	Cd	Pb	Fe	Zn	Cr	Al	Na	K	Ca
Mn	1										
Cu	0.79	1									
Cd	0.22	0.64	1								
Pb	0.75	0.85	0.35	1							
Fe	0.89	0.90	0.47	0.83	1						
Zn	0.84	0.93	0.55	0.83	0.93	1					
Cr	0.64	0.90	0.74	0.71	0.82	0.84	1				
Al	0.51	0.66	0.25	0.80	0.67	0.67	0.61	1			
Na	0.48	0.87	0.81	0.68	0.69	0.77	0.85	0.56	1		
K	0.53	0.90	0.76	0.75	0.71	0.81	0.88	0.70	0.93	1	
Ca	0.52	0.88	0.82	0.64	0.68	0.74	0.88	0.52	0.92	0.92	1
Mg	0.64	0.93	0.72	0.74	0.78	0.85	0.91	0.58	0.93	0.94	0.92

$$1 \leq |r| \geq 0.64; p < 0.001 \quad 0.63 \leq |r| \geq 0.52; p < 0.01$$

de oclusión de Zn por oxihidróxidos de Mn durante los cambios de condiciones redox también han sido reportados para los ríos Apure y Orinoco (Mora et al. 2010b, Mora 2011).

Factores de enriquecimiento normalizados (FEN)

Con el objeto de calcular los factores de enriquecimiento normalizados (FEN) para los elementos minoritarios y traza en los sedimentos de los ríos Apure y Orinoco, se calcularon los niveles base (NB) utilizando Al como referencia. Los FEN fueron calculados siguiendo la metodología utilizada por Marmolejo-Rodríguez *et al.* (2007), usando la siguiente expresión:

$$FEN = [Me]_S / [Me]_{NB}$$

donde $[Me]_S$ representa la concentración del elemento en una muestra dada y $[Me]_{NB}$ representa la concentración del elemento que debería tener esa misma muestra de acuerdo a su concentración de Al. Los valores de $[Me]_{NB}$ fueron calculados a través de las ecuaciones:

$$[Me]_{NB} = a[Al] + b$$

las cuales fueron obtenidas realizando diagramas de dispersión utilizando las concentraciones de Mn, Ca, Cd, Zn, Cr, Cu, Pb, y Fe versus las concentraciones de Al en cada una de las muestras de sedimentos analizadas (**Fig. 5**). En estos diagramas las líneas discontinuas representan un intervalo de confianza del 95% para todos los datos. Cuando los valores de concentración de las tres réplicas se encuentran por arriba de estas líneas, podría existir un enri-

quecimiento del elemento en ese sitio en particular (Alfonso *et al.* 2006), ya sea por causas naturales o antrópicas. Cabe resaltar que no se calcularon los FEN para las muestras de sedimentos del río Caura ni se incluyeron estas muestras en los diagramas de dispersión, ya que estos sedimentos presentan una abundancia natural de Al (**Fig. 3**) como consecuencia de la presencia de una considerable cantidad de gibbsita en los sedimentos del Caura. Esta abundancia natural de Al distorsiona el comportamiento de la curva de dispersión y no permite verificar el enriquecimiento de otros elementos en los sedimentos de los ríos Apure y Orinoco.

El **cuadro IV** indica que no existe un enriquecimiento significativo para ninguno de los elementos estudiados en los sedimentos de los ríos Apure y Orinoco debido a que los FEN son menores que 2 para todos los casos. Estos bajos valores de FEN en los sedimentos podrían ser consecuencia del dragado constante de sedimentos en el río Orinoco, el cual es necesario para poder mantener el canal de navegación que garantiza el flujo continuo de embarcaciones cargadas con bauxita y mineral de hierro. Dada esta circunstancia, es difícil verificar un enriquecimiento en los sedimentos producido por causas geogénicas o antrópicas, ya que los sedimentos de fondo más superficiales, en los cuales se van acumulando los elementos traza a través del tiempo, son tomados del lecho del río constantemente. Sin embargo, debido a que el proceso de dragado de sedimentos en el Orinoco se realiza entre largos períodos de tiempo, valores de FEN superiores a 1 podrían indicar una tendencia hacia el enriquecimiento o una abundancia atípica de ciertos elementos en algunos sitios. La **figura 5a** y el **cuadro IV** indican que existe una abundancia de

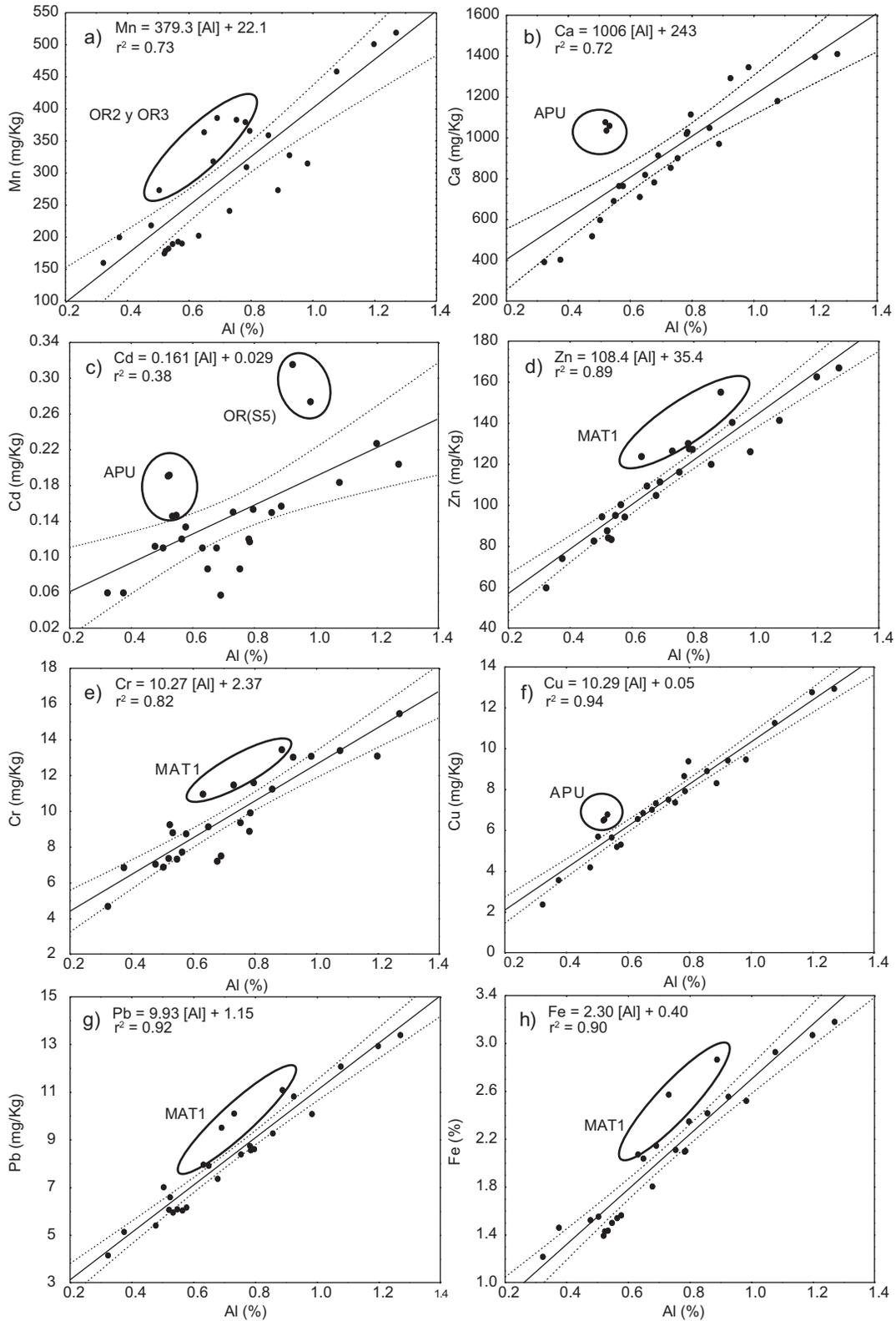


Fig. 5. Diagramas de dispersión de las concentraciones de Mn (a), Ca (b), Cd (c), Zn (d), Cr (e), Cu (f), Pb (g) y Fe (h) versus las concentraciones de Al en las muestras de sedimentos de los ríos Apure y Orinoco

CUADRO IV. FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO NORMALIZADOS PARA LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS EN LOS SEDIMENTOS DE LOS RÍOS APURE Y ORINOCO

	Fe	Pb	Zn	Cr	Cu	Cd	Ca	Mn
APU	0.88	0.97	0.92	1.09	1.21	1.54	1.44	0.80
OR1	1.07	0.97	0.92	0.96	0.82	0.82	0.73	1.13
OR2	1.04	1.07	1.01	0.91	0.99	0.54	0.97	1.32
OR3	0.95	1.02	1.03	0.84	1.05	0.85	0.92	1.20
OR4	1.00	0.95	1.01	1.02	1.04	0.87	1.04	1.04
OR(S5)	0.93	0.93	0.98	1.01	0.94	1.31	1.03	0.82
MAT1	1.17	1.13	1.16	1.19	0.96	0.92	0.88	0.78
MAT2	0.98	0.99	0.96	0.96	1.01	0.93	0.95	1.05

Mn en los sedimentos de los sitios OR2 y OR3, la cual pudiera estar relacionada con los procesos de formación de oxihidróxidos de Mn hacia la margen izquierda del río Orinoco. Las muestras de sedimentos del río Apure presentaron FEN superiores a 1 para los elementos Ca, Cd y Cu, lo cual podría indicar una mayor riqueza de dichos elementos en las unidades litológicas que componen la región Andina. Por ejemplo, el Cu generalmente se asocia a intrusiones silíceas dentro de rocas carbonáticas (Escalante *et al.* 2010), el Cd se encuentra asociado a la mineralización de piritas en los Andes (Elbaz-Poulichet *et al.* 1999), mientras que la abundancia de Ca probablemente se debe a una saturación de este elemento en las arcillas presentes en los sedimentos, como resultado de los elevados valores de pH y las altas concentraciones de Ca disuelto en las aguas del río Apure (Mora *et al.* 2010b). Las muestras tomadas en el sitio OR(S5) mostraron valores de FEN superiores a 1 para el Cd, fenómeno que podría estar asociado a la adsorción de Cd sobre los compuestos húmicos adsorbidos, como fue ampliamente discutido en la sección anterior.

Un hecho interesante es que las muestras tomadas en el sitio MAT1, el cual corresponde a las adyacencias de la zona industrial Matanzas, presentaron valores de FEN superiores a 1 para los elementos Fe, Zn, Cr y Pb (**cuadro IV** y **Figs. 5d, 5e, 5g y 5h**). Además de las industrias siderúrgicas productoras de acero que se encuentran en la zona industrial, las cuales pueden introducir al río partículas tecnogénicas de Fe tales como oxihidróxidos y ferroaleaciones, a unas escasas centenas de metros de distancia del sitio MAT1 se encuentra la principal industria minera exportadora de mineral de hierro de Venezuela (Ferrominera Orinoco). Esta industria explota el mineral de hierro al sur del Estado Bolívar y lo traslada en trenes, para el posterior llenado de buques de carga que cruzan el río Orinoco rumbo al Océano Atlántico. Durante los procesos de descarga de trenes y carga de

buques con mineral de hierro, se desprende una gran cantidad de partículas de este mineral, las cuales podrían depositarse en los sedimentos del sitio MAT1. Este hecho, sumado a las descargas procedentes de las siderúrgicas localizadas en la zona industrial, podría explicar la abundancia atípica de Fe, Zn, Cr y Pb en los sedimentos del sitio MAT1.

Estudios recientes llevados a cabo en ríos que se encuentran cercanos a siderúrgicas productoras de hierro, acero y ferroaleaciones han reportado altas concentraciones de Cr en los sedimentos de estos ríos (Milovanovic 2007, Gosar y Miler 2011). Igualmente, estudios realizados tanto en ríos como en zonas marinas costeras adyacentes a importantes complejos industriales han detectado un enriquecimiento de Zn, Pb y Cr en los sedimentos superficiales de estos sistemas acuáticos (Rendina *et al.* 2001, Martínez *et al.* 2002). Dado que ciertas partículas geogénicas y tecnogénicas de hierro tales como óxidos de hierro y ferroaleaciones tienden a adsorber y a ocluir Zn, Pb y Cr (Gosar y Miler 2011), las partículas ferrosas emitidas por las siderúrgicas localizadas en la zona industrial Matanzas y por la empresa Ferrominera Orinoco pudieran adsorber u ocluir Zn, Pb y Cr, los cuales también pueden ser generados por otras empresas que se encuentran localizadas en este complejo industrial, incrementando así las concentraciones de estos elementos en los sedimentos de este sector del río Orinoco adyacente a la zona industrial.

CONCLUSIONES

Los sedimentos del río Caura presentaron concentraciones bajas de Na, K, Ca y Mg debido a la intensa meteorización química en la cuenca, a los bajos valores de pH que poseen las aguas del río y a la baja capacidad de intercambio catiónico que presentan los hidróxidos y las arcillas contenidas en estos sedimentos (gibbsita y caolinita). Los se-

dimentos de los ríos Apure y Orinoco presentaron mayores concentraciones de Na, K, Ca y Mg debido a la presencia de arcillas que poseen una alta capacidad de adsorción de elementos sobre su superficie (esmetitas y vermiculitas).

Las concentraciones de elementos traza fueron superiores en los sedimentos de los ríos Apure y Orinoco, probablemente debido a que dichos sedimentos provienen de una zona tectónicamente activa que posee intrusiones ígneas en rocas derivadas de un ambiente de sedimentación marina.

Aunque no se observó un enriquecimiento significativo para ninguno de los elementos traza en los sedimentos estudiados, posiblemente debido al dragado de sedimentos en el río Orinoco, los sedimentos colectados hacia las adyacencias de la zona industrial Matanzas mostraron una tendencia hacia el enriquecimiento en los elementos Fe, Zn, Cr y Pb. Esta tendencia indica que es necesario llevar a cabo planes de manejo para los residuos procedentes de la zona industrial, ya que los elementos tóxicos emitidos por las industrias suelen acumularse en los SS y sedimentos de lagunas de inundación y zonas adyacentes a asentamientos indígenas. Al no ser dragadas estas lagunas con frecuencia, los elementos tóxicos pueden causar daños en la biota y en las comunidades que utilizan exclusivamente los recursos ofrecidos por el Orinoco para su sustento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Daniel Pisapia y Jorge Medina por su colaboración durante las actividades de recolección de muestras.

REFERENCIAS

- Adánez P., García A. y Locutura J. (2009). La geoquímica en los sedimentos de la llanura de inundación del Manzanares como medio para evaluar el impacto ambiental. *Bol. Geol. Min.* 120, 69-80.
- Alfonso J.A., Martínez M., Flores S. y Benzo Z. (2006). Distribution of trace elements in offshore sediments of the Orinoco delta. *J. Coast. Res.* 22, 502-510.
- Brick C.M. y Moore J.N. (1996). Diel variation of trace metals in the upper Clark Fork River, Montana. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1953-1960.
- Casanova E. (2005). *Introducción a la Ciencia del Suelo*. 2da ed. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Caracas, Venezuela. 482 pp.
- Daqing W., Guiyi D. y Jinlian P. (1998). Experimental study on the competitive adsorption of metal ions onto minerals. *Chin. J. Geochem.* 17, 213-220.
- De Miguel E., Charlesworth S., Ordóñez A. y Seijas E. (2005). Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.* 340, 137-148.
- Dupré B., Dessert C., Oliva P., Goddérés Y., Viers J., Francois L., Millot R. y Gaillardet J. (2003). Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *C. R. Geosci.* 335, 1141-1160.
- Edmond J.M., Palmer M.R., Measures C.I., Grant B. y Stallard R.F. (1995). The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3301-3325.
- Elbaz-Poulichet F., Seyler P., Maurice-Bourgoin L., Guyot J. y Dupuy C. (1999). Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chem. Geol.* 157, 319-334.
- Escalante A., Dipple G.M., Barker S.L.L. y Tosdal R. (2010). Defining trace-element alteration halos to skarn deposits hosted in heterogeneous carbonate rocks: Case study from the Cu-Zn Antamina skarn deposit, Perú. *J. Geochem. Explor.* 105, 117-136.
- Frank M. (2002). Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional inputs. *Rev. Geophys.* 40, 1001.
- González de Juana C., Iturralde J.M. y Picard X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Vol. 1. Ediciones Foninves. Caracas, Venezuela. 407 pp.
- Gosar M. y Miler M. (2011). Anthropogenic metal loads and their sources in stream sediments of the Meza River catchment area (NE Slovenia). *Appl. Geochem.* 26, 1855-1866.
- Guyot J.L., Jouanneau J.M., Soares L., Boaventura G.R., Maillet N. y Lagane C. (2007). Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena* 71, 340-356.
- Johnsson M.J., Stallard R.F. y Lundberg N. (1991). Controls on the composition of fluvial sands from a tropical weathering environment: Sands of the Orinoco River drainage basin, Venezuela and Colombia. *Geol. Soc. Am. Bull.* 103, 1622-1647.
- Laxen D.P.H. (1985). Trace metals adsorption/precipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions: The role of humic substances. *Water Res.* 19, 1229-1236.
- Lewellen S. (1990). Modeling of aqueous equilibria and sediment/water interactions, Orinoco River, Venezuela. En: *The Orinoco River as an ecosystem*. (F. Weibezahn, H. Alvarez y W.M. Lewis, Eds.), Impresos Rubel, Caracas, Venezuela, pp. 121-150.

- Lewis W.M. y Saunders J.F. (1984). Cross-sectional variation in the chemistry and suspended sediment load of the Orinoco River at Ciudad Bolívar. *Acta Cien. Venez.* 35, 382-385.
- Lewis W.M., Hamilton S.K., Jones S.L. y Runnels D.D. (1987). Major element chemistry, weathering and element yields for the Caura River drainage, Venezuela. *Biogeochemistry* 4, 159-181.
- Lima-Cazorla L., Olivares-Rieumont S., Columbie I., De la Rosa D. y Gil R. (2005). Niveles de plomo, Zinc, Cadmio y Cobre en el río Almendares, Ciudad Habana, Cuba. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 21, 115-124.
- Manahan S. (2007). *Introducción a la Química ambiental*. Coedición UNAM-Editorial Reverté. México D.F. y Barcelona, México y España. 725 pp.
- Marmolejo-Rodríguez A., Prego R., Meyer-Willerer A., Shumilin E. y Cobelo-García A. (2007). Total and labile metals in surface sediments of the tropical river-estuary system of Marabasco (Pacific coast of Mexico): Influence of an iron mine. *Mar. Pollut. Bull.* 55, 459-468.
- Márquez A., Senior W. y Martínez G. (2000). Concentraciones y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. *Interciencia* 25, 284-291.
- Martínez G. y Senior W. (2001). Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares, Venezuela. *Interciencia* 26, 53-61.
- Martínez G., Rodríguez L. y Senior W. (2002). Especiación de Cd, Zn, Pb y Cr en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergatín, Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Interciencia* 27, 173-179.
- Meade R., Weibezahn F., Lewis W. y Pérez D. (1990). Suspended-sediment budget for the Orinoco River. En: *The Orinoco River as an ecosystem*. (F. Weibezahn, H. Alvarez y W.M. Lewis, Eds.), Impresos Rubel, Caracas, Venezuela, pp. 55-79.
- Milliman J.D. y Meade R.H. (1983). World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.* 91, 1-21.
- Milovanovic M. (2007). Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe. *Desalination* 213, 159-173.
- Mora A., Alfonso J.A., Sánchez L., Calzadilla M., Silva S., LaBrecque J. y Azócar J. (2009). Temporal variability of selected dissolved elements in the lower Orinoco River, Venezuela. *Hydrol. Process.* 23, 476-485.
- Mora A., Alfonso J.A., Baquero J.C., Balza L. y Pisapia D. (2010a). Caura River basin: Weathering rates, CO₂ consumption and chemistry of major and trace elements in an Orinoco River tributary coming from the Precambrian Guayana Shield, Venezuela. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11, Q11005.
- Mora A., Baquero J.C., Alfonso J.A., Pisapia D. y Balza L. (2010b). The Apure River: Geochemistry of major and selected trace elements in an Orinoco River tributary coming from the Andes, Venezuela. *Hydrol. Process.* 24, 3798-3810.
- Mora A., Baquero J.C. y Alfonso J.A. (2010c). Behavior of dissolved Mn along the Orinoco River and its tributaries. *Memorias. Fifth International Conference on Environmental Science and Technology*. Houston, Texas, EUA, 12 al 16 de julio, 2010. CD-ROM.
- Mora A. (2011). Variación temporal y espacial de la concentración de cationes mayoritarios y elementos traza disueltos en el sistema río Orinoco, Venezuela. Tesis de Doctorado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España, 131 pp.
- Ohio-EPA (2001). Sediment sampling guide and methodologies. Ohio Environmental Protection Agency. Manual. Columbus. 36 pp.
- Persaud D., Jaagumagi R. y Hayton A. (1993). *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario*. Ontario Ministry of the Environment. Ottawa, Ontario. 23 pp.
- Rendina A., De Cabo L., Arreghini S., Bargiela M. y Fabrizio A. (2001). Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista River, Argentina. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 17, 187-192.
- Salazar E. (2007). Química de los sedimentos del plano de inundación de la cuenca baja del río Caura. Tesis de Maestría. Coordinación General de Investigación y Postgrado. Universidad Nacional Experimental de Guayana, Ciudad Guayana, Venezuela, 134 pp.
- Shiller A.M. (1997). Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4321-4330.
- Shumilin E., Gordeev V., Rodríguez G., Demina L. y Choumilina K. (2011). Assessment of geochemical mobility of metals in surface sediments of the Santa Rosalia mining region, western gulf of California. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 8-25.
- Shumilin E., Jiménez A.R. y López-López S. (2013). Anthropogenic contamination of metals in sediments of the Santa Rosalia Harbor, Baja California peninsula. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90, 333-337.
- Stallard R.F., Koehnken L. y Johnsson M.J. (1991). Weathering processes and the composition of inorganic material transported through the Orinoco River system, Venezuela and Colombia. *Geoderma* 51, 133-165.
- Vásquez M., Altenberger U. y Romer R.L. (2009). Neogene magmatism and its possible causal relationship with hydrocarbon generation in SW Colombia. *Int. J. Earth Sci.* 98, 1053-1062.

Viers J., Dupré B. y Gaillardet J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853-868.

Yanes C. (1997). Estudio geoquímico regional de los ríos del Escudo de Guayana. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 305 pp.