

DISTRIBUCIÓN Y COMPORTAMIENTO DE LOS METALES TRAZA CD, CU, NI Y ZN EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SECTOR ORIENTAL DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA.

GREGORIO MARTÍNEZ, WILLIAM SENIOR, ARÍSTIDE MÁRQUEZ, LUISA RODRÍGUEZ * & ÁNGEL GONZÁLEZ **

*Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
gmartine@sucre.udo.edu.ve*

** Instituto Universitario de Tecnología-Cumaná, Departamento de Química.*

*** Instituto Limnológico, Universidad de Oriente, Caicara de Orinoco, Venezuela.*

RESUMEN: Se analizó la distribución espacial y fraccionamiento geoquímico de los metales pesados Cd, Cu, Ni y Zn, en el mes de octubre del 2002, para establecer los niveles de línea base y determinar su movilidad y biodisponibilidad en los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco, afectado por el desarrollo industrial y urbano. La extracción de los metales totales demostró que los metales presentaron concentraciones superiores a los valores límites estipulados para sedimentos no contaminados. Las concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de los metales en cada una de las fracción fueron: fracción Intercambiable (F1): Cd: 0,73; Cu: no detectado; Ni: 0,12; y Zn: 0,46; fracción asociada a los carbonatos (F2): Cd: 0,46; Cu: 0,03, Ni: 0,60; y Zn: 8,08; fracción reducible (F3): Cd: 0,47, Cu: 0,28, Ni: 5,94; y Zn: 28,27; fracción oxidable (F4): Cd: 0,02; Cu: 4,99; Ni: 7,18; y Zn: 8,61 y fracción residual (F5): Cd: 0,08; Cu: 3,59; Ni: 0,84; y Zn: 8,53. El fraccionamiento geoquímico indicó que la acumulación de metales en las diferentes fracciones del sedimento siguió el orden: materia orgánica > oxihidróxidos de Fe y Mn > residual > carbonatos > intercambiables. El Cd se presentó asociado a la fracción intercambiable, sugiriendo orígenes antrópicos. Los valores promedio de arenas, limos, arcillas y materia orgánica total fueron: 54,21; 39,14; 6,65; 11,22 y 19,33% respectivamente. Estos valores describen a los sedimentos como areno-limosos y más abundantes en materia orgánica como consecuencia de la productividad biológica en las aguas superficiales. Todos los parámetros muestran una tendencia a acumularse hacia el centro del sector oriental del golfo de Cariaco.

Palabras Claves: Fraccionamiento geoquímico, metales traza, golfo de Cariaco

Abstract: In October 2002 we assessed the mobility and bioavailability baseline levels of four heavy metals – Cd, Cu, Ni, and Zn – by analyzing their spatial distribution and geochemical fractioning in surface sediments of the eastern region of the Gulf of Cariaco, heavily affected by industrial and urban development. Metal recovery yielded mg/g-concentrations greater than those permitted for non-contaminated sediments, the Cd, Cu, Ni, and Zn content in exchangeable fraction (F1) being 0.73, beyond detection levels, 0.12, and 0.46, respectively; in carbonate-bound fraction (F2): 0.46, 0.03, 0.60, and 8.08, respectively; in reducible fraction (F3): 0.47, 0.28, 5.94, and 28.27, respectively; in oxidizable fraction (F4): 0.02, 4.99, 7.18, and 8.61, respectively; and in residual fraction (F5): 0.08, 3.59, 0.84, and 8.53, respectively. Geochemical speciation yielded a metal accumulation following the sequence: organic matter > Fe and Mn oxihydroxides > residual > carbonates > exchangeable. Sequential analysis revealed exchangeable fraction associated with Cd, suggestive of anthropogenic origin. Mean values of sands, silts, clays, and total organic matter were 54.21, 39.14, 6.65, 11.22, and 19.33 %, respectively, which render the sediments as sandy-silty, with a higher content of organic matter as a consequence of the biological productivity in surface waters. All parameters show a trend to accumulate towards the center of the eastern region of the Gulf of Cariaco.

Key words: Geochemical fractioning, trace metals, gulf of Cariaco

INTRODUCCIÓN

Un conocimiento detallado acerca del ciclo de los metales pesados en el medio ambiente requiere información sobre su “fraccionamiento geoquímico” en los sedimentos; es decir, las diferentes formas físico-químicas específicas

que constituyen la concentración total de un elemento, la cual es controlada, en gran parte, por el intercambio entre la fracción acuoso-sólida, las reacciones ácido-base y redox y por la serie de ligandos disponibles para la formación de complejos (MARTÍNEZ & SENIOR 2001). El análisis de las diferentes extracciones dará información acerca del grado

de contaminación y la biodisponibilidad de los metales presentes en los sedimentos, así como el estado ambiental del ecosistema y cuánto pueden afectar al hombre estos metales.

En el sector oriental del golfo de Cariaco se han realizado estudio sólo de la concentración total de metales. Por esta razón, además de determinar el contenido total de los elementos, es necesario realizar extracciones parciales para observar la distribución de los metales en los diferentes componentes del sedimento (TESSIER *et al.* 1979), con el fin de separar diferentes fracciones, correspondiendo a: F1 (metales intercambiable) y F2 (metales asociados a carbonatos). Estas dos fracciones representan los metales biodisponibles en los sedimentos. La F3 (metales asociados a oxihidróxidos de hierro y manganeso reactivos), como potencialmente biodisponible ya que en condiciones extremas de salinidad, pH y potencial redox, pueden liberar los metales asociados a esta fracción y moverse dentro del medio; la F4 (metales asociados a materia orgánica y sulfuros), los cuales pueden liberarse con la descomposición de la materia orgánica y cambios de las condiciones redox, y la F5 (metales asociados a los minerales refractarios) que corresponden a los metales de origen litogénico, presentes en la matriz mineralógica (VILLAESCUSA-CELAYA *et al.* 1997; ROUX *et al.* 1998; IZQUIERDO 1997), la cual contiene los metales química y biológicamente inertes (KLAVINS & VIRKAVS 2001).

La problemática del golfo de Cariaco se encuentra directamente relacionada con todas las actividades que se llevan a cabo en su cuenca. Este es uno de los cuerpos de agua más ricos del país y del mar Caribe, su riqueza es consecuencia del efecto de los vientos alisios sobre aguas superficiales que favorece la surgencia costera, aportando nutrientes desde el fondo, lo cual eleva la productividad primaria dando origen a la gran abundancia sardinera del golfo. En la actualidad, es necesario conocer el estado ambiental del golfo por la gran riqueza pesquera que representa, y por los proyectos que están planteados a mediano y largo plazo para el desarrollo industrial de la zona, como el puente entre Cumaná y Araya, parte del proyecto de conexión entre tierra firme y la isla de Margarita, un gasoducto, un puerto mineralero, granjas para la producción de peces, camarones, moluscos y diferentes proyectos turístico y recreacionales.

Se reconoce la necesidad de sintetizar los conocimientos biogeoquímicos de los ecosistemas que nos rodean. De

allí surge la iniciativa de estudiar el golfo de Cariaco en su conjunto para un mejor aprovechamiento y manejo sustentable de sus recursos. En este trabajo se evalúa el comportamiento, distribución y fraccionamiento geoquímico de algunos metales pesados en sedimento superficiales del sector oriental del golfo Cariaco, ubicado al Nororiente de Venezuela.

ÁREA DE ESTUDIO

El golfo de Cariaco se encuentra situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la fosa de Cariaco entre los 10° 25' y 10° 35' de Lat. N. y los 63° 13' 40" y 63° 39' 50" de Long. W. El mismo tiene aproximadamente 62 km de longitud este-oeste y un máximo de 15 km en su parte más ancha. El golfo cubre un área de 642 km², su volumen se estima en 31,5 x 10⁹ m³, aproximadamente, y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m de profundidad. Su entrada se encuentra ubicada por el oeste, con un ancho aproximado de 5,5 km y su característica topográfica principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada en la parte sur de la región central conocida como la depresión de Guaracayal, con una profundidad cercana a los 93 m (CARABALLO 1982a; AUDERMARD *et al.* 2007; MARTÍNEZ *et al.* 2011). El área de estudio se ubica en el sector oriental del golfo (Figura 1), también conocido como saco del golfo de Cariaco. En su extremo oriental desemboca el río Carinicua y en el sur las quebradas Oricoto y López, conformando el drenaje continental y probablemente la fuente proveedora de gran parte de los sedimentos depositados en ella, así como por los efluentes domésticos de Cariaco y otros centros poblados establecidos en sus márgenes.

METODOLOGÍA

Las muestras de sedimentos superficiales se recolectaron durante el mes octubre de 2002 en 17 estaciones establecidas en toda el área de estudio, con una draga Dietz Lafond de 0,02 m² de área y se guardaron en bolsas de polietileno y conservadas a -20°C hasta su procesamiento y análisis. El secado se realizó en una estufa a 60°C, luego se pulverizaron y homogeneizaron en mortero, almacenándose en tubos de ensayo.

Para el análisis granulométrico de las diferentes fracciones, el sedimento fue pasado a través del tamiz de 0,063 mm, para separar las fracciones más grandes (arenas),

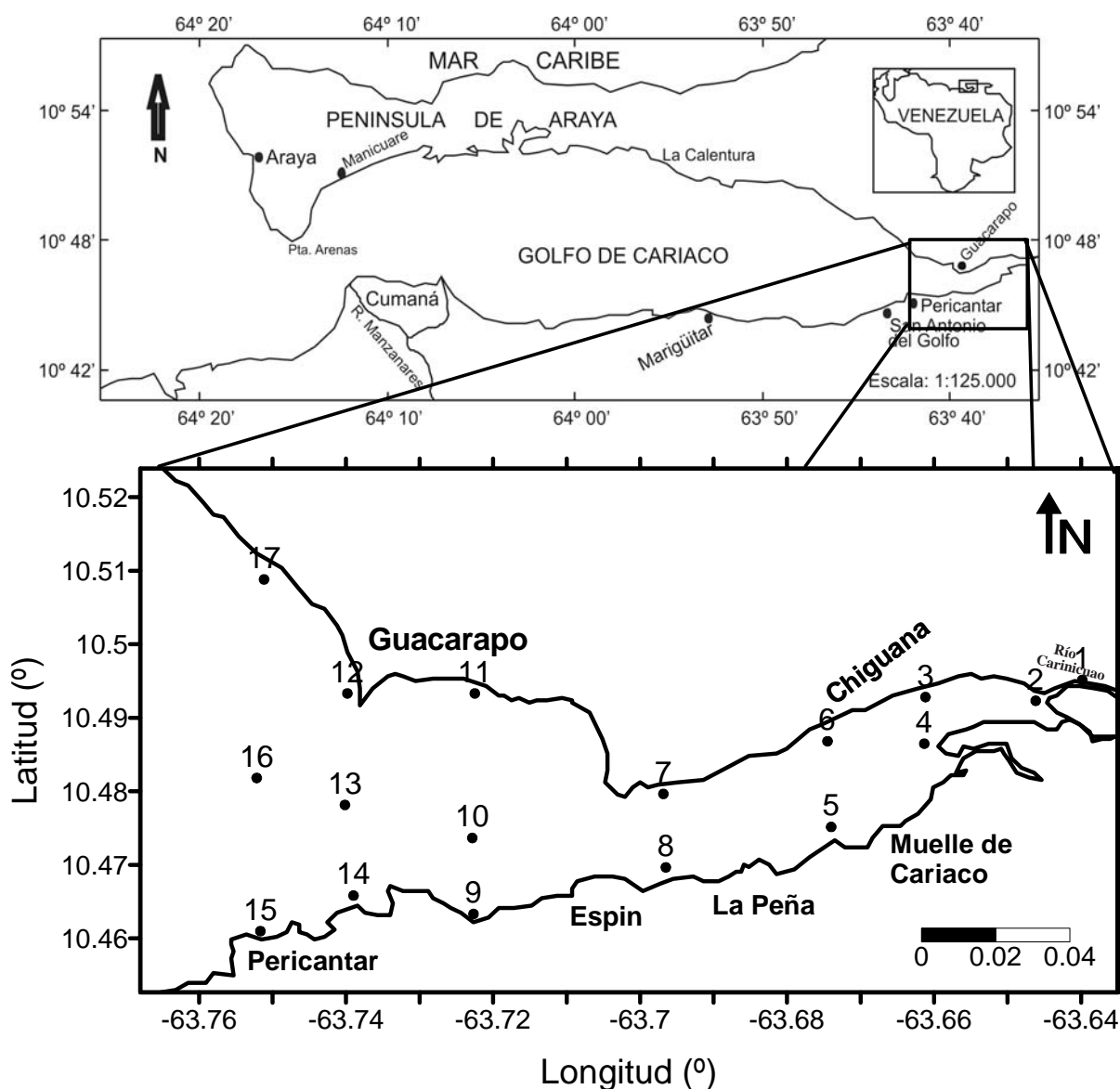


Fig. 1. Sector oriental del golfo de Cariaco mostrando la distribución de las estaciones para el presente estudio.

de las que corresponden a los limos y arcillas, una vez aislada dicha fracción se utilizó el método de la pipeta basado en la Ley de Stokes, descrito por ROA & BERTHOIS (1975).

Para la determinación de carbonatos se pesaron 0,25 g de sedimento seco, sin tamizar, de cada muestra en un erlenmeyer de 125 ml y se agregó 25 ml de HCl 0,1 mol/l. Esta muestra fue calentada a punto de ebullición para

eliminar el dióxido de carbono. Después, el excedente de HCl que no reaccionó con los carbonatos de la muestra se tituló con NaOH 0,5 mol/l. A partir del volumen de NaOH gastado en la titulación fueron determinados los equivalentes de carbonato de calcio.

El contenido de carbono orgánico se determinó por el método de combustión húmeda (WALKEY & BLACK 1934) con adaptaciones para sedimentos marinos (OKUDA 1964)

Para la determinación de la especiación de los metales pesados, se aplicó un proceso de extracción secuencial, según TESSIER *et al.* (1979). Cada fracción se analizó de la siguiente forma: Fracción intercambiable (F1): Se pesaron por triplicado 1,00 g de cada una de las muestras de sedimento seco en un erlenmeyer de 125 ml y se hizo reaccionar con 15 ml de acetato de amonio 1 mol/l ajustado a un pH de 7 con agitación continua a 25°C por 2 horas. Fracción extraíble con ácido (F2): El residuo del paso 1 se colocó en un erlenmeyer de 125 ml y se trató con 15 ml de una solución buffer de acetato de sodio y ácido acético 1 mol/l ajustada a pH 5 con agitación continua, a 25°C por 5 horas; una vez transcurrido el tiempo los extractos se filtraron en balones de 25 ml. Fracción reducible (F3): El residuo del paso 2 se extrajo con 15 ml de hidrocloreuro de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) 0,04 mol/l en ácido acético al 25% (V/V) con agitación ocasional a 96°C durante 6 horas. Fracción oxidable (F4): El residuo del paso 3 se extrajo con 3 ml de HNO₃ 0,02 mol/l y 5 ml de H₂O₂ 30% ajustado a pH 2 con HNO₃. La mezcla se calentó a 85°C por 2 horas con agitación ocasional. Se adicionaron 3 ml de H₂O₂ al 30% (pH 2) y se mantuvo a 85°C por 3 horas con agitación ocasional. Se procedió a enfriar la solución y se añadieron 5 ml de acetato de amonio 3,2 mol/l en HNO₃ al 20% (V/V), la muestra se diluyó con agua destilada y se agitó continuamente por 30 min. Fracción residual (F5): El residuo del paso 4 se sometió a una digestión ácida con 5 ml de HNO₃-HClO₄ concentrado en un horno microondas Microdigest 401 de Prolabo, a 110°C, por espacio de 30 minutos.

Todos los extractos fueron filtrados a través de filtro Whatman N° 42 y enrasados en balones aforados de 25 ml y las determinaciones de metales trazas en cada de los extractos se llevó a cabo por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un equipo Perkin Elmer, modelo 3110, con una llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio, a las longitudes de onda y slit específicas para cada metal.

Todos los materiales utilizados fueron lavados con ácido nítrico al 10% y enjuagados con agua desionizada suprapur y los reactivos de calidad analítica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La exactitud de los métodos utilizados fue verificada mediante el análisis de un patrón de sedimento certificado por Environmental Resource Associates (cat. # 540, lot # 243). Los valores de la desviación estándar y los coeficientes de variación obtenidos se compararon con los señalados por la casa fabricante. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Los resultados muestran que el método empleado es reproducible y sus resultados tienen una confiabilidad muy significativa.

Textura, carbonatos y Materia Orgánica

La figura 2 muestra la distribución espacial de las fracciones texturales, carbonatos y carbono orgánico en los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco. La distribución del porcentaje de arenas tuvo un comportamiento con las mayores

TABLA 1. Precisión y confiabilidad del método utilizado mediante un estudio comparativo del contenido de cada metal extraído y determinado en una muestra de sedimento certificado por la Environmental Resource Associates, cat. # 540, lot # 243.

Muestra	Concentración (µg/g)								
	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr	Pb	Zn	Co
Réplica 1	158,76	55,43	5424,54	196,31	53,59	86,45	81,90	108,47	49,49
Réplica 2	171,95	54,60	5393,55	187,20	53,10	91,70	84,50	90,10	52,10
Réplica 3	173,60	56,79	5307,93	178,34	52,75	90,97	84,33	98,40	52,56
Réplica 4	161,76	53,64	5187,33	178,29	52,14	87,25	80,90	84,50	49,34
Réplica 5	164,40	60,07	5533,14	184,37	52,96	89,78	83,96	106,42	49,83
Promedio	166,09	56,10	5369,30	184,90	52,91	89,23	83,12	97,58	50,67
D.S	6,44	2,50	129,77	7,46	0,53	2,30	1,62	10,30	1,55
Variancia	41,54	6,24	16840,76	55,65	0,28	5,28	2,62	106,12	2,40
Rango acep.	116-185	49,5-77,0	5050-14700	176-260	48,5-70	76,6-122	74,5-121	94,7-150	45,5-68,0

proporciones hacia la desembocadura del río Carinicuao con valores máximos de 99,74; 99,65 y 5,35% en las estaciones 11, 12 y 4, respectivamente, debido al material aportado por el río, el cual durante las épocas de lluvia adquiere un considerable caudal, mientras que las fracciones pequeñas (limos y arcillas) son transportadas más lejos. Esto se evidencia por el color turbio rojizo de las aguas superficiales en una gran extensión de este cuerpo acuático. El valor promedio del porcentaje de arenas fue de 54,21%. CARABALLO (1982b) estudió la distribución de los sedimentos del golfo de Cariaco y concluyó que las arenas son las clases texturales más resaltantes, al presentarse en casi la totalidad de la zona occidental del golfo, mientras que en la región oriental predomina la fracción limosa. La distribución espacial de limos indican que los mayores valores están ubicados en la parte central del área, aunque se extiende un poco hacia la parte suroeste, con un máximo de 79,36% en la estación 10 y un promedio de 39,14%. La distribución del porcentaje de limos está directamente asociada con la presencia de manglares en la región y con las descargas de sedimento desde el río Carinicuao.

En el caso de las arcillas, los máximos se ubican en el área central con desplazamiento hacia la zona noroeste, con un valor máximo de 14,18% se localizó en la estación 16, y el promedio del porcentaje de arcillas fue del orden de 6,65%. Las cantidades de arcillas encontradas en el área pueden deberse a los procesos físicos de transporte tales como flujo de los ríos y quebradas que vierten sus aguas en la región, las corrientes inducidas por los vientos y cambios en la densidad, las cuales pueden transportar las partículas más finas hasta la región central y occidental del área estudiada.

La distribución del porcentaje de carbonatos estuvieron comprendidos entre 3,73 y 51,68%, con un valor promedio de 19,33%. Los mínimos se localizaron hacia el centro del sector oriental del golfo, mientras que las mayores concentraciones hacia las zonas costeras, y parecen estar íntimamente relacionadas con la existencia de conchas de organismos y de calizas que son una buena fuente de carbonatos. CARABALLO (1982b) reportó en sedimentos del golfo de Cariaco altos porcentajes de carbonatos comprendidos entre 26 y 50%. Estos elevados contenidos de carbonato tienen su explicación en la abundancia de material calcáreo esquelético que se encuentra en los sedimentos.

Los valores de carbono orgánico variaron desde un mínimo de 0,18 hasta un máximo de 6,95%, en las estaciones 12 y 2, respectivamente, con un valor promedio de 3,11%. Las más elevadas concentraciones se ubicaron hacia el sector central y costa norte del saco del golfo, coincidiendo con los sedimentos limosos. Estas concentraciones de materia orgánica están relacionadas con la productividad del ecosistema y las descargas del río Carinicuao. Los valores mínimos se detectaron hacia

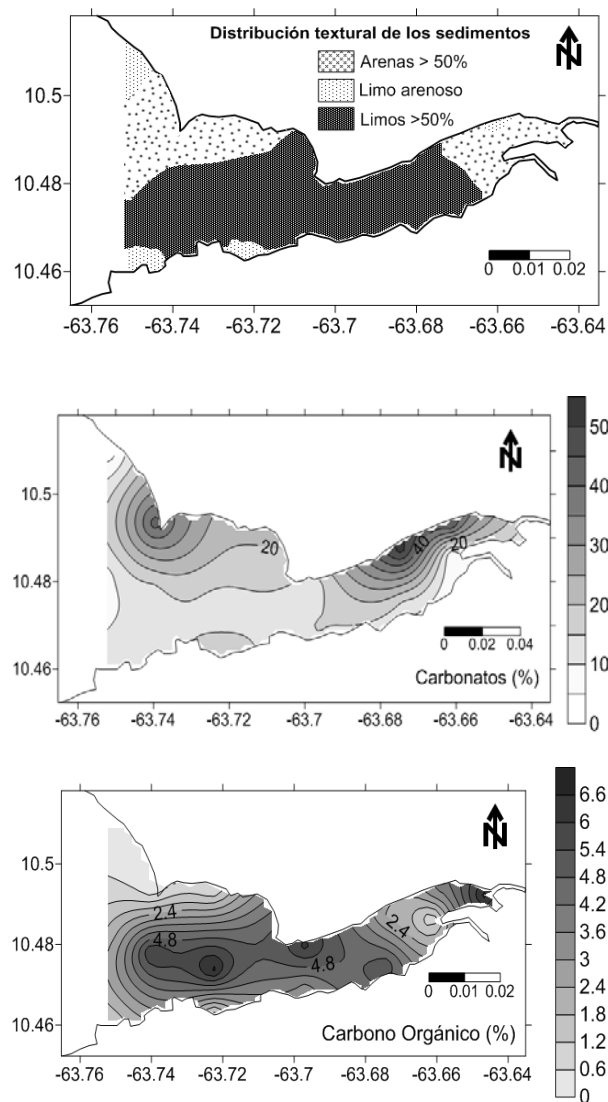


Fig. 2. Distribución espacial de las fracciones texturales, carbonatos y carbono orgánico en los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco.

la desembocadura de los ríos, donde predominaron los sedimentos arenosos.

Los niveles de carbono orgánico aquí encontrados son inferiores a los reportados por BONILLA & LIN (1979) en los sedimentos del golfo de Cariaco (4,18%); BONILLA (1982) para la cuenca de Cariaco (5,56%); BONILLA *et al.* (1995) para el Criogénico de Jose (1,86%). No obstante, estos valores son superiores a los obtenidos por LÓPEZ & OKUDA (1968) en la Ensenada Grande del Obispo (1,96%); y por BONILLA & LIN (1979) en los sedimentos del golfo de Paria (1,18%). En líneas generales, los contenidos de carbono orgánico están relacionados con el tipo de grano sedimentario que se encuentra prevaleciendo en los sedimentos y a la hidrodinámica que tipifica el ecosistema, que ejerce sobre el lecho marino costero un efecto de lavado y arrastre de la materia orgánica fresca, lo que incide en una baja tasa de sedimentación, favoreciendo la transformación rápida de la materia orgánica en la superficie del sedimento (ASTON & HEWITT 1997; DE LA LANZA 1986).

Metales Traza

La figura 3 muestra la distribución del contenido total de los metales en el área de estudio. Las concentraciones de Cd variaron entre 0,57 µg/g para la estación 9 y 4,82 µg/g

g en la estación 10, con un valor promedio de 1,76 µg/g. Las mayores concentraciones se detectaron hacia el centro y costa norte del saco del golfo, posiblemente debido a la hidrodinámica y características topográfica del fondo que lleva las aguas cercanas a la línea de costa hacia el centro del saco afectando el transporte y distribución de las partículas finas tipo limo y arcilla.

Un resultado similar fue descrito por MARTÍNEZ (2002) en un análisis de los sedimentos superficiales en la misma área; aunque cabe destacar que los valores encontrados por él, en la región sur del golfo igual a 1,20 µg/g y en la región central del golfo igual a 3,30 µg/g, son menores a los encontrados en el presente estudio. Estos altos valores pueden ser consecuencia de las actividades humanas desarrolladas en la zona, ya que en dicha región existe una gran actividad agrícola (cultivo de maíz, caña de azúcar, hortalizas, frutas, entre otras), lo que supone la utilización de una gran cantidad de pesticidas, herbicidas y fertilizantes. ACOSTA *et al.* (2002) reportaron niveles de Cd en sedimentos superficiales de playa Güiría, estado Sucre, por debajo del límite de 1,00 µg/g; en río Chico, estado Miranda, cercanos al límite (1,28 µg/g) y en boca de Paparo (estado Miranda) muy superiores (23,70 µg/g), lo que indica un posible origen doméstico e industrial.

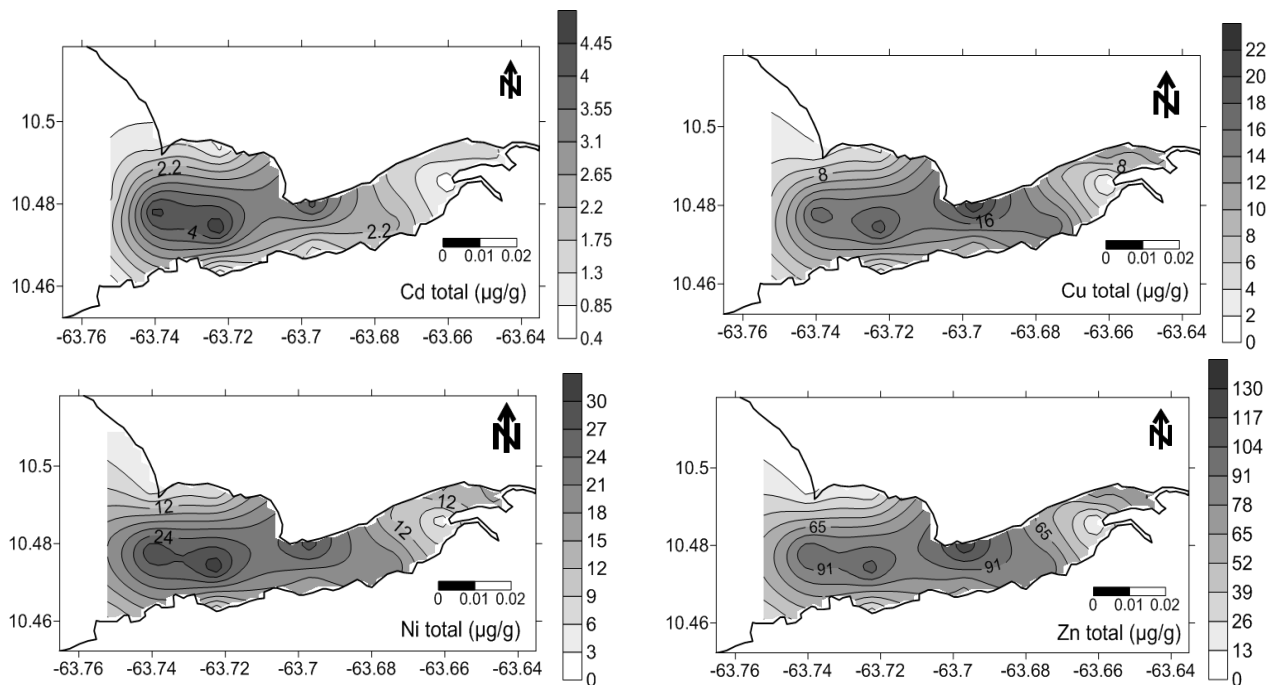


Fig. 3. Distribución espacial de las concentraciones totales de los metales traza Cd (A), Cu (B), Ni (C) y Zn (D) en los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco.

SENIOR & CASTAÑEDA (1997) afirmaron que en la bahía de Bergantín, existe una clara contaminación por Cd, y señalaron valores que variaron entre 0,49 y 3,00 $\mu\text{g/g}$ en los sedimentos superficiales de misma.

SOTO-JIMÉNEZ *et al.* (2003) señalaron que la extensiva aplicación de agroquímicos en el Valle de Culiacán, es el responsable del enriquecimiento de Cd y parcialmente de Cu y Zn en los sedimentos de la marisma de Chiricahuelo, donde las descargas de aguas de desechos urbanos controlan parcialmente los aportes de Cd, Cu y Zn, mientras que el Pb está dominado por las fuentes antrópicas.

Las concentraciones de cadmio en cada una de las diferentes fracciones de los sedimentos superficiales del sector oriental golfo de Cariaco se reflejan en la figura 4. Las mayores concentraciones fueron encontradas en la fracción intercambiable con valores que variaron entre 0,17 y 1,89 $\mu\text{g/g}$, con un promedio de 0,73 $\mu\text{g/g}$, lo que corresponde a 41,76% del cadmio total. El Cd asociado a los carbonatos presentó un importante porcentaje en el área con promedio de 0,46 $\mu\text{g/g}$, dando valores que van desde no detectado hasta 1,79 $\mu\text{g/g}$; siendo aproximadamente el 26,05% de todo el cadmio encontrado en los sedimentos superficiales del área. Al igual que en estas dos fracciones, el Cd mostró una fuerte unión con los oxihidróxidos de Fe y Mn; con concentraciones que variaron entre no detectado y 1,61 $\mu\text{g/g}$, con un promedio de 0,47 $\mu\text{g/g}$ que equivalen a un porcentaje de 26,74% del contenido total del elemento.

Por su parte, las fracciones F4 y F5 tuvieron concentraciones menores que corresponden a un 1,11% y 4,34%, respectivamente; en la fracción F4 se obtuvieron valores que variaron entre no detectado y 0,16 $\mu\text{g/g}$, con un promedio de 0,02 $\mu\text{g/g}$; y en la Fracción F5, la concentración varió entre no detectado y 0,57 $\mu\text{g/g}$, con promedio de 0,08 $\mu\text{g/g}$.

SADIQ (1992) informó que la presencia de este metal en la fracción intercambiable y la de carbonatos en los sedimentos superficiales proviene en su mayor parte por vía antropogénica. Cabe destacar que el cadmio presente en estas fracciones indica biodisponibilidad del metal. ROSENAL *et al.* (1986) encontraron una fuerte asociación entre la concentración de Cd y el contenido de materia orgánica.

La distribución espacial de las concentraciones de cobre total (Figura 3) mostró un mínimo de 1,72 $\mu\text{g/g}$ y un máximo

de 21,79 $\mu\text{g/g}$ con un promedio de 8,89 $\mu\text{g/g}$. La concentración total del elemento para este mes presentó sus mayores valores en la región central y occidental del saco del golfo, asociados a los sedimentos limo-arcillosos.

MARTÍNEZ (2002) reportó un valor promedio de cobre total para los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco de 10,39 $\mu\text{g/g}$ el cual es superior al promedio aquí reportado. GAMBOA *et al.* (1986) registraron un promedio de 16,46 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Guanta, 13,15 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Barcelona, 13,33 $\mu\text{g/g}$ en la Bahía de Bergantín, 8,37 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Pertigalete, y 9,25 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Pozuelos.

Los metales Cu y Zn en los sistemas marinos existen como un ion cargado positivamente y, por consiguiente, tiende a absorberse en las superficies cargadas negativamente que están presentes en los sedimentos. Dentro de estas superficies, las más importantes son las arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe y Mn. La materia orgánica, junto con los oxihidróxidos de Fe y Mn, constituye uno de los sustratos geoquímicos más importantes, capaces de controlar la concentración de metales en los sedimentos (SUNDARARAJAN & NATESAN, 2010; TAKAHASHI *et al.* 2007; MANCEAU *et al.* 2007; HOROWITZ 1991; SALOMONS & FÖRSTNER 1984). La fuerte asociación del Cu con la materia orgánica es explicable en términos de la alta estabilidad de los complejos de cobre-molécula orgánico predicho por la serie Irvin-Williams para los metales de transición (STUMM & MORGAN 1996).

En cuanto al fraccionamiento del cobre (Figura 4), el mayor porcentaje correspondió a la fracción asociada a la materia orgánica, con un valor medio de 4,99 $\mu\text{g/g}$, con una concentración máxima de 14,51 $\mu\text{g/g}$ y un mínimo de 0,59 $\mu\text{g/g}$, equivalente al 56,09% de todo el cobre presente en los sedimentos; seguido de la F5, con promedio de 3,59 $\mu\text{g/g}$, registrándose un valor máximo de 17,59 $\mu\text{g/g}$ y un mínimo de no detectado, lo que corresponde al 40,33%; le sigue la F3 con el máximo de 0,99 $\mu\text{g/g}$ y un valor no detectado (valor inferior al límite de detección de Cd por absorción atómica con llama) como mínimo, con un promedio de 0,28 $\mu\text{g/g}$, esta fracción constituye el 3,20%; seguidamente, la F2 con un máximo valor de 0,32 $\mu\text{g/g}$ y un mínimo de no detectado con una media de 0,03 $\mu\text{g/g}$, equivalente a un 0,38% del total y finalmente la F1, la cual no fue representativa. BELZUNCE-SEGARRA (2008) determinó concentraciones de Cu y Zn asociadas con la materia orgánica hasta más de 60% en sedimentos costeros de la

Ría de Vigo, posiblemente debido a las actividades antrópicas que se desarrollan en esta región.

En los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco, se determinaron concentraciones de níquel total comprendidas entre 4,22 µg/g, y 32,56 µg/g, con un promedio de 14,68 µg/g. Las mayores concentraciones se localizaron hacia el sector centro occidental del ecosistema y están asociadas a los sedimentos limo-arcillosos. La distribución de este elemento es bastante similar a la del cadmio total, lo que puede sugerir un mismo origen. Estas altas concentraciones pueden ser indicativas de un gran aporte exógeno de este metal al medio marino, por la hidrodinámica del ecosistema en estudio.

MARTÍNEZ (2002) reportó valores de Ni total de 22,80 µg/g para la costa norte del golfo, 10,29 µg/g para la costa sur del golfo y 34,17 µg/g para la zona central del golfo de Cariaco, concentraciones mayores a las encontradas en el

presente estudio, exceptuando la costa sur donde dicho promedio fue menor.

La especiación (Figura 4) mostró concentraciones de Ni comprendidas entre no detectado y 1,45 µg/g en la F1, con un promedio de 0,12 µg/g, que representa un 0,81% del níquel total. En la F2 las concentraciones variaron entre no detectado y 3,59 µg/g, con un promedio de 0,60 µg/g que equivale a un 4,11% del total. En la F3 se encontró una mínima concentración de 1,11 µg/g y una máxima de 14,12 µg/g con un promedio de 5,94 µg/g que significa el 40,43% del total. Las cantidades en la F4 variaron entre 0,77 y 15,60 µg/g con un promedio de 7,18 µg/g equivalente a un 48,90% del total y en la F5, estuvieron entre no detectado y 2,83 µg/g con un promedio de 0,84 µg/g, lo que correspondió a un 5,75% del metal total.

BELZUNCE-SEGARRA *et al.* (1997), en sedimentos de la Ría de Vigo (España), reportaron níquel distribuido entre

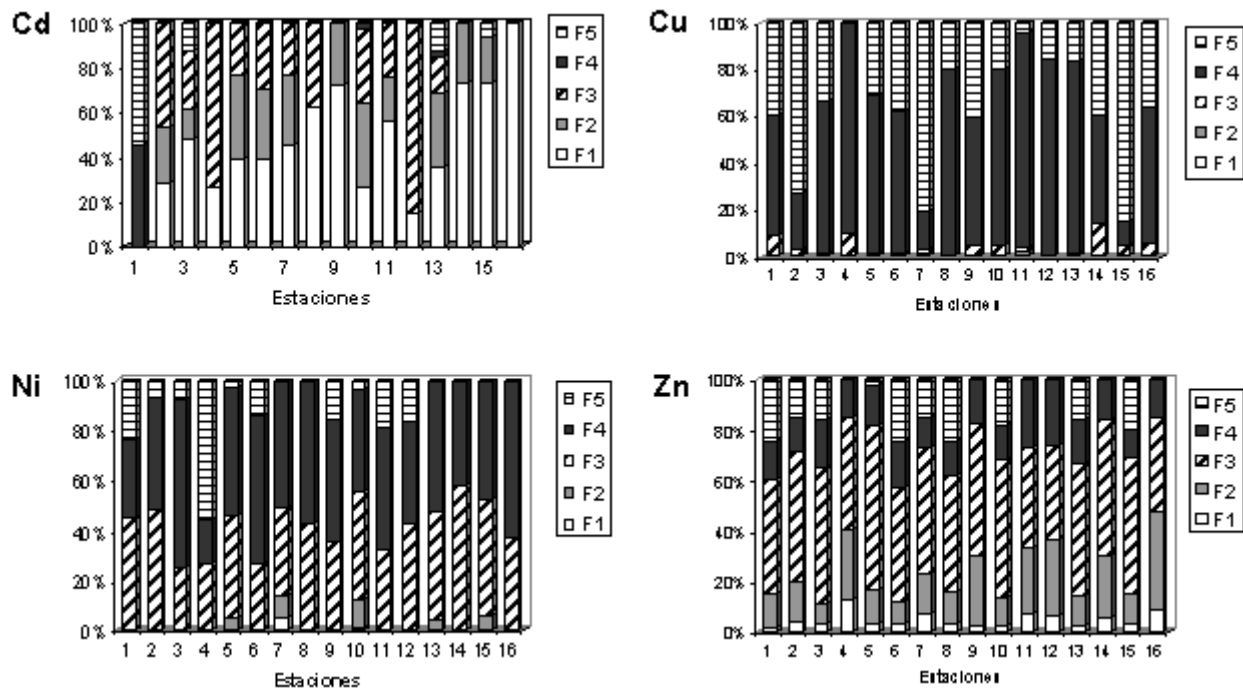


Fig. 4. Distribución y comportamiento de las diferentes fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco, Venezuela, donde la fracción F1: Metales Intercambiables (adsorbidos); F2: Metales asociados a carbonatos; F3: Metales asociados a óxihidróxidos de Fe y Mn (fracción reducible); F4: Metales asociados a materia orgánica y sulfuros (fracción oxidable); F5: Metales asociados a minerales residuales refractarios.

las fracciones residual, oxidable y la reducible, con porcentajes de 65, 15 y 17%, respectivamente. IZQUIERDO *et al.* (1997) en la bahía Cádiz (España), obtuvieron 70,5 % del metal asociado a la fracción residual y sugirieron que este comportamiento es muy similar al señalado por otros autores para sedimentos no contaminados. VILLAESCUSA-CELAYA *et al.* (1997) hallaron en sedimentos de la región fronteriza de Baja California (México) y California (EUA) porcentajes de Ni entre 66 y 97% del total asociado a la fracción residual, y entre el 6 y 13% en los carbonatos e intercambiables, respectivamente. De igual manera, LI *et al.* (2000) encontraron hasta un 80% del níquel asociado a la fracción residual, y sugirieron que la mayoría del metal en sedimentos fue de origen natural en el estuario de la bahía de Pearl, China.

Las concentraciones de Zn total (Fig. 3) variaron entre 9,08 y 127,17 $\mu\text{g/g}$ con valor medio de 56,67 $\mu\text{g/g}$. Las máximas cantidades fueron detectadas en la zona central del saco del golfo, asociadas con los sedimentos arenarcillosos. MARTÍNEZ (2002) encontró para los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco un valor promedio del metal de 57,66 $\mu\text{g/g}$; este valor es muy similar a los promedios encontrados en el presente estudio para los dos meses analizados y pueden estar asociadas tanto a las características granulométricas del sedimento como al contenido de materia orgánica que prevalece en dichos sedimentos. MOGOLLÓN *et al.* (1989) registraron un promedio de 155,00 $\mu\text{g/g}$ para la bahía de Puerto la Cruz-Pertigalete, 138,00 $\mu\text{g/g}$ en la costa del estado Anzoátegui y 212,00 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Barcelona. GAMBOA & BONILLA (1983) señalaron un valor promedio de Zn, para los sedimentos de la Cuenca Tuy-Cariaco de 57,18 $\mu\text{g/g}$; GAMBOA *et al.* (1986) registraron un promedio de 120,29 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Guanta, 108,21 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Barcelona y 90,05 $\mu\text{g/g}$ en la bahía de Pozuelos.

La especiación mostró en la F1 (Figura 4) un valor mínimo de 0,46 $\mu\text{g/g}$ y un máximo de 9,52 $\mu\text{g/g}$, con un promedio de 2,24 $\mu\text{g/g}$ equivalentes a un 3,95% del zinc total; la F2 presentó un valor menor de 3,08 $\mu\text{g/g}$ y un máximo de 20,06 $\mu\text{g/g}$, con una media de 8,02 $\mu\text{g/g}$, lo que representa un 14,16% del total; para la F3 se obtuvo un valor mínimo de 3,39 $\mu\text{g/g}$ y un máximo de 62,96 $\mu\text{g/g}$, con un promedio de 29,27 $\mu\text{g/g}$ equivalentes a un 51,64% de todo el zinc presente; la F4 mostró un mínimo de 1,37 $\mu\text{g/g}$ y un máximo de 17,87 $\mu\text{g/g}$ con una media de 8,61 $\mu\text{g/g}$ correspondiente a un 15,19%; para la F5 las concentraciones variaron entre no detectada y 20,64 $\mu\text{g/g}$,

con un promedio de 8,53 $\mu\text{g/g}$ lo que equivale a un 15,06% de todo el zinc presente en los sedimentos.

La máxima proporción de Zn está asociada a los oxihidróxidos de Fe y Mn, y a pesar de ser porcentajes pequeños los que presentan las demás fracciones, se considera que este metal tiene un origen litogénico; la unión de este metal con las fracciones biodisponible podría indicar la existencia de alguna fuente antrópica de este metal en el saco del golfo.

Estas distribuciones pueden ser una consecuencia de las actividades humanas desarrolladas en la zona, ya que en dicha región como se dijo anteriormente existe una gran actividad agrícola.

Esta región es zona de captura de diferentes especies de moluscos como bivalvos y gasterópodos (caracoles), que son consumidos por los pobladores y los turistas que viajan por la carretera entre San Antonio del Golfo y Cariaco. Los bivalvos son organismos que se alimentan filtrando y extrayendo la materia orgánica presente en los sedimentos del fondo, mientras que los gasterópodos presentes en esta región son depredadores que se alimentan de los bivalvos. Estos animales, debido a su forma de alimentarse, pueden acumular en su organismo grandes cantidades de metales que puede afectar su metabolismo, desarrollo y reproducción, así como representar un peligro potencial como recurso alimenticio de la población que vive en las riberas de este sector del golfo de Cariaco.

VILLAESCUSA-CELAYA *et al.* (1997) reportaron para la región fronteriza de Baja California (México) y California (EUA) alrededor de 80% de Zn total en la fracción residual y el resto del metal distribuido en las fracciones de los carbonatos (15-32%), oxihidróxidos de Fe y Mn (36-61%) y materia orgánica y sulfuros (23-40%) y no fue detectado en la fracción intercambiable. BELZUNCE-SEGARRA *et al.* (1997), en sedimentos superficiales de la Ría de Vigo (España), reportaron el mayor porcentaje de zinc (39%) unido a la fracción residual, y un 34% del zinc a la fracción de los oxihidróxidos de Fe y Mn. Los menores porcentajes fueron detectados en las fracciones móviles con valores de 0 y 10%. IZQUIERDO *et al.* (1997), en sedimentos superficiales de la bahía de Cádiz (España), reportaron que el zinc presentó 50% de asociación con la fracción residual. Por otra parte, el zinc unido a las fracciones intercambiables y carbonatos presentó porcentajes de 13,6% en la bahía de Cádiz y 40,9% en el Odiel.

El análisis de componentes principales para el sector oriental del golfo de Cariaco, revela que los dos primeros componentes principales explicaron el 85,04% de la variancia total de los datos (Figura 5A). La primera componente principal explica el 68,02% de la variancia explicada y se encuentra correlacionada positiva y significativamente con los limos, arcillas, carbono orgánico y todos los metales traza estudiados. Esta componente se encuentra asociada a las fuentes antrópicas (fertilizantes y pesticidas utilizados en agricultura así como desechos domésticos) y litogénicas producto de la meteorización de las rocas y la erosión de los suelos. Los altos factores de carga para el carbono orgánico (0,915) puede estar asociado a los desechos urbanos y aportes del río Carinicuaio y demás quebradas que descargan sus aguas en este cuerpo de agua. RUIZ-FERNÁNDEZ *et al.* (2001) identifica una componente principal F1 asociados a las descargas del río Culiacán en los sedimentos del estuario del mismo nombre. La componente principal F2 explica el 17,02% de la variancia total y se encuentra correlacionada positivamente con las arenas, representando una mezcla de la matriz litogénica y los aportes alóctonos y carbonatos. Esta asociación está fuertemente controlada por los carbonatos de origen biogénico y juega un papel importante como un material diluyente de los metales traza en los sedimentos (RUBIO *et al.* 2000).

La Figura 5B muestra el dendrograma de la clasificación de los parámetros estudiados para los sedimentos superficiales de la región oriental del golfo de Cariaco. Pueden identificarse tres grupos claramente diferenciados: el primero corresponde a las arenas, el segundo agrupa al metal Zn y la fracción limosa de los sedimentos y el tercer grupo al resto de los metales con las arcillas y el carbono orgánico. Estos resultados reflejan el mismo comportamiento observado con el análisis de componentes principales. Se observa una clara asociación de los metales traza con el carbono orgánico de origen alóctono y antrópico, así como con las fracciones texturales más finas de los sedimentos, y en menor grado con los carbonatos.

CONCLUSIONES

A excepción del porcentaje de arenas, todos los demás parámetros presentaron una distribución espacial tal que los mayores valores se encontraron en los sedimentos del centro y occidente del saco del golfo.

Las concentraciones de metales traza para las muestras estudiadas están asociadas directamente con la textura del grano sedimentario prevaleciente, encontrándose los mayores valores asociados a los sedimentos limo-arcillosos.

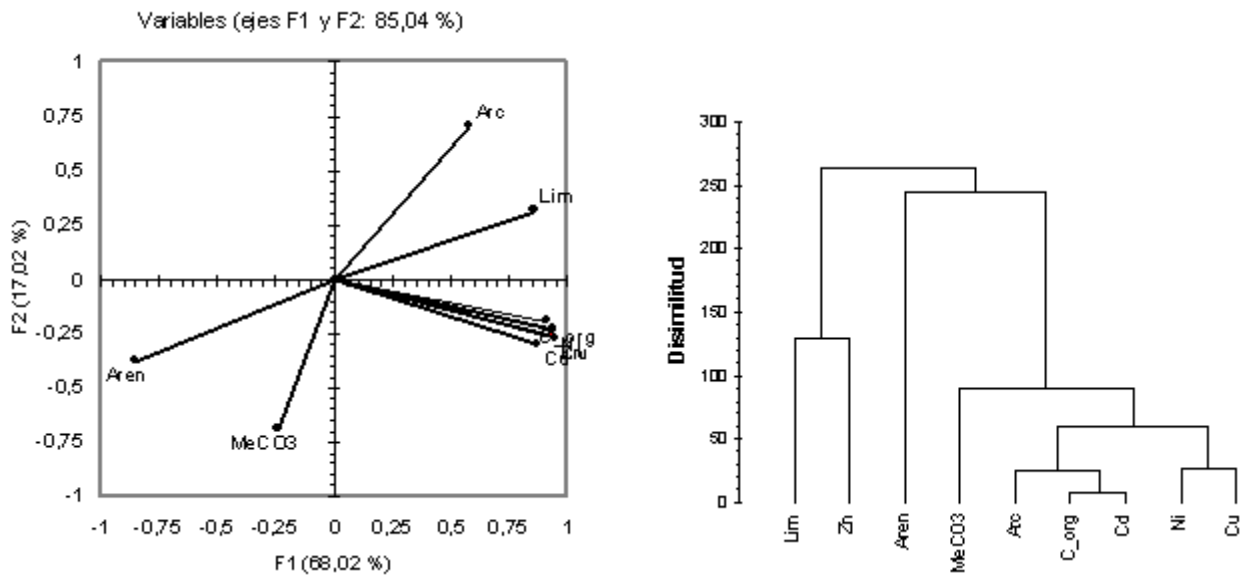


Fig. 5. Representación gráfica de las dos primeras componentes principales (A) y dendrograma (B) para los parámetros evaluados (textura, carbonatos, carbono orgánico y metales totales) en los sedimentos superficiales del sector oriental del golfo de Cariaco

La materia orgánica total y el carbono orgánico presentan un comportamiento similar, con sus mínimas concentraciones en la región occidental y aumentando las mismas hacia el sector oriental y costa norte del saco del golfo.

La especiación química de los metales mostró una tendencia de acumulación descendente: materia orgánica > los oxihidróxidos de Fe y Mn > la fracción residual > los carbonatos > los intercambiables, para los sedimentos de la zona.

La magnitud de asociación de los metales a las fracciones móviles permite ordenarlos en dos grupos, un primero donde estarían el Cd y el Zn; una segunda agrupación con metales que presentaron baja afinidad con las fracciones biodisponibles donde se agrupan el Ni y Cu. El orden de unión con estas fracciones sería el siguiente: Cd>Zn>Ni>Cu.

El análisis de componentes principales y de conglomerados revela la fuerte asociación que existe entre los metales traza y la materia orgánica con las fracciones limosa y arcillosa de los sedimentos. Las arenas se comportan de manera independiente. De igual manera, las dos primeras componentes principales explican, en la mayoría de los casos, más del 80% de la variancia total de los datos, y están asociadas con los aportes antropogénicos, litogénicos y la materia orgánica de origen alóctono.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto "Estudio ambiental del sector oriental del golfo de Cariaco", bajo el código N° CI-5-1801-1083/02.

REFERENCIAS

- ACOSTA, V., C. LODEIROS, W. SENIOR & G. MARTÍNEZ. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia*, 27 (12): 686-690.
- ASTON, S. R. & C. HEWITT. 1997. Phosphorus and carbon distribution in a polluted coastal environment. *Estu. Coast. Mar. Sci.*, 5 (1 y 2): 243-254.
- AUDEMARD, F., C. BECK, J. MOERNAUT, K. DE RYCKER, M. DE BATIST, J. SÁNCHEZ, M. GONZÁLEZ, C. SÁNCHEZ, W. VERSTEEG, G. MALAVÉ, M. SCHMITZ, A. VAN WELDEN, E. CARRILLO & A. LEMUS. 2007. La depresión submarina de Guaracayal, estado Sucre, Venezuela: Una barrera para la propagación de la ruptura cosísmica a lo largo de la falla de El Pilar. *Interciencia*, 32 (11): 735-741.
- BELZUNCE-SEGARRA, M., R. PREGO, M. WILSON, J. BACON & J. SANTOS-ECHEANDÍA. 2008. Metal speciation in surface sediments of the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula). *Scientia Marina*, 72 (1):119-126.
- _____, J. BACON, R. PREGO & M. WILSON. 1997. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón inlet, Ría de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Health*, A32 (5): 1271-1292.
- BONILLA, J., J. FERMÍN, B. GAMBOA & M. CABRERA. 1995. Aspectos Geoquímicos de los Sedimentos Superficiales del ecosistema marino-costero de Jose, estado Anzoátegui, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 31 (1 y 2): 5 -23.
- _____. 1982. Algunas características geoquímicas de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 21 (1 y 2): 133-155.
- _____. & A. LIN. 1979. Materia orgánica en los sedimentos de los golfos de Paria y Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 18: 37-52.
- CARABALLO L. 1982a. El golfo de Cariaco. Parte 1: Morfología y batimetría submarina. Estructuras y tectonismo reciente. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 21 (1 y 2): 13-35.
- _____. 1982b. El golfo de Cariaco. Parte II. Los sedimentos superficiales y su distribución por el fondo. Fuente de sedimentos. Análisis mineralógico. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 21 (1 y 2): 37-65.
- DE LA LANZA, G. 1986. Materia orgánica de los sedimentos del sistema lagunar Huinzache y Caimanero: Importancia, comportamiento y significado en módulos de predicción. *An. Inst. Cienc. Mar y Limnol. Univ. Nac. México*, 13: 251-286.

- GAMBOA, B. & J. BONILLA. 1983. Distribución de metales (Fe, Mn, Cu, Zn) en sedimentos superficiales de la Cuenca Tuy-Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 22 (1 y 2): 103-110.
- _____, J. BONILLA & G. CEDEÑO. 1986. Concentración de algunos metales pesados en sedimentos superficiales de la bahía de Pozuelos y áreas adyacentes, estado Anzoátegui. Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 25 (1 y 2): 233-240.
- HOROWITZ, A. J. 1991. *A primer on sediment-trace element chemistry*, 2nd edition. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, U.S.A.
- IZQUIERDO, C., J. USERO & I. GRACIA. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the Southern Atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.*, 34(2): 123-128.
- KLAVINS, M. & M. VIRCAVS. 2001. Metals in sediments of inland waters of Latvia. *Boreal. Env. Res.*, 6: 297-306.
- LI, X., Z. SHENG, O. WAI & Y. LI. 2000. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediment of the Pearl River Estuary. *Chem. Spec. Bioavail.*, 12 (1): 17-25.
- LÓPEZ, L. & T. OKUDA. 1968. Algunas observaciones sobre características físico-químicas de los sedimentos y distribución de la fauna macro bentónica de la Laguna Grande del Obispo, estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, (1): 107-128.
- MANCEAU, A., LANSON, M. Y GEOFFROY, N. 2007. Natural speciation de Ni, Zn, Ba y As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 95-128.
- MARTÍNEZ, G. & W. SENIOR. 2001. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares, Venezuela. *Interciencia*, 26 (2): 53-61.
- _____. 2002. Metales Pesados en Sedimentos Superficiales del golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 41 (1 y 2): 83-96.
- _____, D. HERNÁNDEZ, A. QUINTERO, A. MÁRQUEZ, W. SENIOR & A. GONZÁLEZ. 2011. Estudio físico-químico de las aguas del sector oriental del golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 50 (2): en prensa.
- MOGOLLÓN, J., A. RAMÍREZ & C. BIFANO. 1989. Determinación de niveles de contaminación en sedimentos costeros del estado Anzoátegui. VII Congreso Geológico Venezolano, Barquisimeto, Edo. Lara, Venezuela: 1121-1230.
- OKUDA, T. 1964. Some problems for the determination of organic carbon in marine sediments. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 3 (1 y 2): 106-117.
- ROA, P. & L. BERTHOIS. 1975. Manual de sedimentología. Manual para el estudio de los sedimentos no consolidados. Caracas.
- ROSENAL, R., G. A. EAGLE & M. J. ORREN. 1986. trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estua. Coast. Shelf. Sci.*, 22: 303-324.
- ROUX, L., S. ROUX & P. APPRIOU. 1998. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Mar. Pollut. Bull.*, 36 (1): 56-64.
- RUIZ-FERNÁNDEZ, A., F. PÁEZ-OSUNA, C. HILLAIRE-MARCEL & M. SOTO-JIMÉNEZ. 2001. Principal component analysis applied to the assessment of metal pollution from urban wastes in the Culiacán river estuary. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 57: 741-748.
- SADIQ, M. 1992. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker Inc., New York. 390 pp.
- SALOMONS, W. & U. FÖRSTNER. 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, Heilderberg, New York, Tokyo, 349 pp.
- SENIOR, W. & J. CASTAÑEDA. 1997. Evaluación ambiental de las bahías de Bergantín, Pozuelos y Barcelona, ubicadas en las costas del Edo. Anzoátegui. Informe final, PDVSA.
- SOTO-JIMÉNEZ, M., F. PÁEZ-OSUNA. & RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.

2003. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environ. Pollut.*, 125:423–432.
- STUMM, W. & J. J. MORGAN. 1996. “Aquatic Chemistry”. Wiley-Interscience, New York.
- SUNDARARAYAN, M. & U. NATESAN. 2010. Geochemistry of elements in core sediments near Point Claimere, the Southeast coast of India. *Int. J. Environ. Res.*, 4 (3): 379-394.
- TAKAHASHI, Y., A. MANCEAU, N. GEOFFROY, M. MARCUS YA. USUI. 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 984–1008.
- TESSIER, A., P. CAMPBELL & M. BISSON. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 (17): 844-851.
- VILLAESCUSA-CELAYA, J., E. GUTIÉRREZ & G. FLORES. 1997. Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Ciencias Marinas*, 23 (1): 43-70.

RECIBIDO: Julio 2011

ACEPTADO: Febrero 2012