

## FRACCIONAMIENTO DE LOS METALES PESADOS Fe, Cd, Cr Y Pb EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA LAGUNA DE PÍRITU. ESTADO ANZOÁTEGUI, VENEZUELA

LÓPEZ FABIOLA<sup>1</sup>, WILLIAM SENIOR<sup>2</sup>, IVIS FERMÍN<sup>2</sup>, ARISTIDE MÁRQUEZ<sup>2</sup> & GREGORIO MARTÍNEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Escuela de Ciencias Aplicadas del Mar. Universidad de Oriente. Núcleo Nueva Esparta.  
fametal@yahoo.com*

<sup>2</sup>*Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.*

**RESUMEN:** Con la finalidad de determinar el fraccionamiento geoquímico de los metales Fe, Cd, Cr y Pb, se colectaron sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, Edo. Anzoátegui, Venezuela, seleccionándose 23 estaciones (7 cerca de la conexión con el mar; 9 en la parte media y 9 en el sector interno). Se aplicó la técnica de extracción química selectiva, en cuatro fracciones operacionalmente definidas. F1: iones intercambiables; F2: metales asociados a carbonatos; F3: asociados a óxidos de Fe y Mn y materia orgánica y F4: asociados a minerales residuales, usándose para la cuantificación espectroscopia de absorción atómica. Los resultados señalaron que al menos 50 % del Fe, Cr y Pb estuvo asociado a la fracción residual (promedio en la fracción residual de 63; 82 y 58 % respectivamente). Mientras que, el Cd estuvo relacionado principalmente a los iones intercambiables (en un 28 %) y carbonatos (24 %). Los metales contenidos en las fracciones con mayor potencial de biodisponibilidad (iones intercambiables+carbonatos) tendieron a acumularse hacia el sector interno de la laguna. Se sugiere que el Fe, Cr y Pb presente en estos sedimentos tienen origen principalmente litogénico, y el Cd antropogénico.

Palabras clave: Metales, lagunas costeras, sedimentos, Píritu

**ABSTRACT:** Surface sediments were collected from 23 stations in Laguna de Píritu, state of Anzoategui, Venezuela, to ascertain the geochemical fractioning of Fe, Cd, Cr, and Pb. Seven of the stations selected are close to the lagoon's confluence with the sea, nine lie to the center, and the rest towards its innermost end. Four operationally defined fractions -identified as F1 through F4- were assayed by the selective chemical extraction technique: exchangeable ions, carbonate-bound metals, metals bound to Fe and Mn oxides and to organic matter, and metals associated to residual minerals. Quantification by atomic absorption spectroscopy yielded the following results: Fe, Cr, and Pb were bound to the residual fraction, averaging 63, 82, and 58%, respectively. Cd was mainly associated to the exchangeable ions in 28% of the cases and to carbonates in 24% of the cases. Metals bound to exchangeable ions and to carbonates, the fractions with the highest available potential, tended to accumulate towards the innermost section of the lagoon. It is suggested that the Fe, Cr, and Pb found in these sediments are mostly lithogenic in origin, while the Cd is mainly anthropogenic.

Key words: metals, coastal lagoons, sediments, Piritu

### INTRODUCCIÓN

Los efectos negativos que los metales ejercen sobre la biota acuática pueden llegar a ser críticos, e indirectamente, incidir sobre la población humana, debido a su toxicidad y acumulación. Los metales se caracterizan por ser altamente persistentes, y su peligrosidad radica en que pueden ser tóxicos en pequeñas concentraciones, pudiendo causar graves daños a nivel celular. Dada su capacidad para desnaturalizar proteínas, pueden ser asimilados por el fitoplancton y organismos filtradores que los incorporan a la cadena alimenticia; dando paso a los procesos de biocumulación y biomagnificación que agravan su condición de toxicidad (VIARENGO, 1985; SADIQ, 1992).

La distribución de metales en los sedimentos marino-costeros, refleja los aportes de origen antrópico que reciben, aumentando su concentración en zonas próximas a vertidos de contaminantes (MARCET *et al.* 1997). Sin embargo, en la mayoría de los casos, no es suficiente conocer sólo las concentraciones totales de un metal, se hace necesario saber, qué tipo de asociaciones se encuentra formando; de ésto depende su biodisponibilidad.

Una de las metodologías más empleadas para conocer el potencial biodisponible de un metal, lo constituye la extracción química selectiva, debido a que ésta, permite extraer sólo los metales asociados a una fracción

operacionalmente seleccionada, utilizando compuestos con diferentes grados de reactividad (MARCET *et al.* 1997).

Estos métodos permiten comprender con mayor claridad los procesos que se desarrollan en ecosistemas en los cuales se tiene la certeza, o al menos se presume, la existencia de actividades antropogénicas que modifiquen las condiciones naturales del mismo (MCLAREN & CLUCAS, 2001).

En este orden de ideas se seleccionó la técnica de extracción química selectiva, con el objetivo de determinar el fraccionamiento geoquímico de los metales Fe, Cd, Cr y Pb y su distribución espacial en sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu; uno de los ecosistemas costeros más importantes de Venezuela. Esta laguna posee gran influencia antropogénica, desarrollándose en sus cercanías actividades agrícolas, urbanas e industriales. Se han realizado estudios previos sobre las características orgánicas de la laguna (BONILLA & CEDEÑO, 1989) y sedimentología (BONILLA & GONZÁLEZ, 1992). Con respecto al contenido de metales existen las determinaciones realizadas por SENIOR & APARICIO (1992); SENIOR (1994) y SENIOR *et al.* (1999). Sin embargo, en ninguna se ha efectuado el fraccionamiento de los mismos. Por lo anterior, se consideró necesario llevar a cabo esta investigación, en la que se seleccionaron el Cd, Cr y Pb, metales reconocidos como biotóxicos (VIARENGO, 1985; SADIQ, 1992; SOKOLOVA, 2004) y el Fe, uno de los más abundantes en la corteza terrestre.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La Laguna de Píritu se encuentra situada en la región nororiental del Estado Anzoátegui, al Este de la desembocadura del Río Unare, entre los 10° 02' 36" y 10° 05' 55" Lat. N; 65° 02' 43" y 65° 11' 31" Long. W (Fig. 1). Su longitud máxima es 16,5 km y su anchura de 5 km, con una superficie aproximada de 37 km<sup>2</sup>. La barra litoral arenosa que la separa del Mar Caribe posee una anchura que varía entre 100 y 300 m, en cuyo margen interno existen comunidades de manglares que sirven de refugio a especies marinas, aves y aportan materia orgánica al sistema (GARMENDIA, 1992; SENIOR & APARICIO, 1992). La laguna recibe contribuciones de sedimentos de origen marino, a través de la boca ubicada en el extremo oriental de la barra, en la población de Puerto Píritu; así como de origen continental proveniente del Río Unare, en el extremo occidental (SUÁREZ & DÍAZ, 1990), aún cuando este aporte

se ha visto limitado debido a la construcción de piscinas para el cultivo de camarón y de un canal de transporte de agua de mar. El reducido intercambio de las aguas de la laguna con el mar y el escaso aporte fluvial, hacen que el agua permanezca por largo tiempo sin reposición. Lo anterior, aunado al incremento poblacional en los alrededores; la introducción de nuevos compuestos químicos más persistentes y contaminantes; actividades agrícolas y al aporte de aguas servidas, hace que la calidad ambiental del ecosistema se vea alterada.

Para realizar esta investigación, se establecieron 23 estaciones en la Laguna de Píritu, desde la boca de comunicación con el mar, en el Este, hasta la parte más interna, en el Oeste, cubriendo todo el espejo de agua. Se distinguieron tres zonas diferentes (Fig. 1): boca de la laguna (estaciones 1-7); parte media (estaciones 8-16) y sector interno (estaciones 17-23), basado en la distribución de la textura de los sedimentos, contenido de materia orgánica y carbonatos propuesto por LÓPEZ (2002).

Usando una draga tipo Ekman (0,02 m<sup>2</sup> de área), el 12 de julio de 2000, se colectaron muestras de sedimentos superficiales en 23 estaciones, cubriendo toda la extensión de la Laguna de Píritu (Fig. 1). Las mismas, fueron conservadas en envases plásticos no-reactivos, previamente lavados con abundante agua desionizada y HCl (0,1 N). Se transportaron al Departamento de Oceanografía del Instituto Oceanográfico de Venezuela y se refrigeraron a -20 °C para su preservación. Al momento de procesarlas, las muestras se secaron en una estufa a 60 °C y se pulverizaron con un mortero de porcelana para posteriormente realizar los análisis de metales (AHUMADA, 1992).

Los metales Fe, Cd, Cr y Pb se determinaron en 4 fracciones diferentes (operacionalmente definidas), a través de espectroscopía de absorción atómica. Para extraer la fracción de metales que se encontraba como iones intercambiables (F1); unidos a carbonatos (F2); y residual (F4), se empleó la metodología descrita por IZQUIERDO *et al.* (1997). Mientras que, para la fracción de los metales, unidos a óxidos de Fe y Mn y fuertemente a la materia orgánica (F3), se utilizó la modificación del procedimiento de TESSIER *et al.* (1979), empleada por ROUX *et al.* (1998). Ambos métodos se aplicaron usando alícuotas individuales para cada fracción y no extracciones secuenciales según lo recomendado por BENDELL & HARVEY (1992). Las fracciones 1 y 2 constituyen las de mayor potencialidad para ser asimiladas por los

Fraccionamiento de los metales pesados Fe, Cd, Cr y Pb.

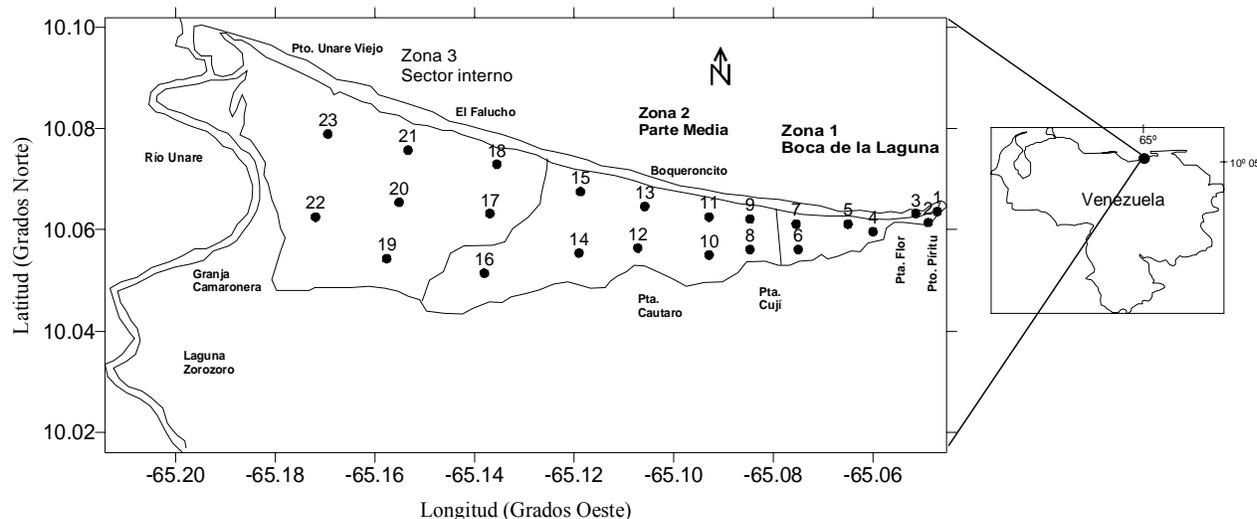


Fig. 1. Área de estudio. Laguna de Píritu. Estado Anzoátegui, Venezuela

organismos, por eso han sido consideradas para efectos de este estudio como las de mayor biodisponibilidad.

De cada muestra, se tomaron 4 alícuotas de 2 g de sedimento seco (una para cada fracción) y fueron tratadas según lo presentado en la TABLA 1. Posteriormente se realizó un filtrado de todas las muestras con filtros de retención fina, sin ceniza, tipo Whatman N° 542. En cada caso se determinó la concentración de metales con un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 3110 de doble haz, con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio) a las longitudes de onda específicas para cada metal (Fe = 248,3; Cd = 28,8; Cr = 357,9 y Pb = 283,3). Con un límite de detección analítico de: Fe= 0,003; Cd = 0,0005; Cr = 0,002 y Pb = 0,01  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Los resultados fueron procesados estadísticamente aplicándose análisis de varianza simple y prueba a posteriori SNK ambas a un  $\mu = 0,05$ ; para determinar posibles diferencias en la distribución espacial de las fracciones de cada metal. Se ejecutaron pruebas para verificar la precisión de los análisis y la reproducibilidad de los datos: se calculó el coeficiente de variación (CV) en 3 muestras seleccionadas al azar analizándose 3 réplicas de cada una, obteniéndose bajos promedios de CV (Fe = 2,18; Cd = 1,71; Cr = 0,36 y Pb = 1,06). Se realizaron blancos de reactivos y se procesó un patrón certificado elaborado por Environmental Resource Associates ®: Certified QC Standard. Priority Pollutn Tã/CLP. Soil. Cat # 540, Lot # 243

(TABLA 2) siguiendo la metodología usada para la fracción residual (F4), constatándose la adecuada aplicabilidad de la misma.

En la implementación de todos los métodos se emplearon reactivos de grado analítico y agua desionizada calidad "Suprapure" (Barnstead, Ultrapure Water System).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de Fe, Cd, Cr y Pb determinadas en cada fracción se detallan en la Tabla 3.

### Hierro:

No se detectó Fe en las F1 y F2 (TABLA 3), mientras que en las F3 y F4 el promedio fue 0,98 y 1,67 % respectivamente. Exceptuando las estaciones 1-3, el Fe incorporado en los minerales (residual) llegó a superar el 50 % del total. Este tipo de asociaciones, sugiere un origen litogénico de este metal, con aportes antrópicos pequeños. IZQUIERDO *et al.* (1997) reportaron proporciones similares en pantanos salados de España, atribuyéndolo a que éste, es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre y por ende es frecuente obtener elevados valores en la porción residual. Por su parte, analizando material en suspensión del estuario Aber-Wrac'h (Francia) y sedimentos de Baja California, ROUX *et al.* (1997) y VILLAESCUSA (1997) respectivamente, observaron más del 90 % asociado a esta fracción, debido a la constitución de la matriz sedimentaria.

TABLA 1. Promedios y rangos de: a) concentración de referencia facilitada por el fabricante; b) Concentración de metales (Fe, Cd, Cr y Pb) en el certificado de la Environmental Resource Associates ®: (Certified QC Standard. Priority Pollutn T ä/CLP. Soil. Cat # 540 for Inorganics Trace Metals Lot # 243), obtenida en el laboratorio.

Elemento	a) Estándar ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) *	b) Este Estudio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) * (n=6)	% de Extracción (basado en el promedio del patrón)
Fe	9230 (5180-13300)	9127,50 (9005-9375)	98,89
Cd	161 (124-199)	147,08 (125,00-167,50)	91,36
Cr	115 (92-138)	100,82 (96,30-105,50)	87,67
Pb	103 (79-128)	95,75 (85,00-104,50)	92,96

Certified QC Standard. Priority Pollutn T ä/CLP. Soil. Cat # 540 for Inorganics Trace Metals Lot # 243

\* Promedios y rangos. Los rangos se encuentran entre paréntesis

En ambas fracciones aumentaron las concentraciones desde la boca hacia el interior de la laguna (Fig. 2), corroborándose en los análisis estadísticos significativos ( $F = 16,30$  y  $37,93$  para las F3 y F4, respectivamente). Esta distribución parece guardar relación con el tipo de sedimento; arenas hacia la boca y limos y arcillas en la parte interna (BONILLA & GONZÁLEZ, 1992), notándose la preferencia de los metales por unirse a fracciones finas (LACERDA *et al.* 1999).

#### Cadmio:

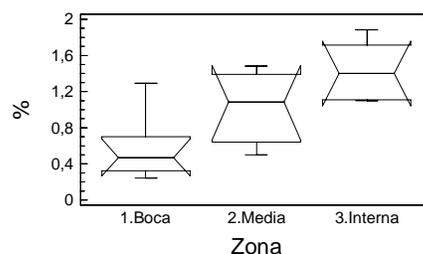
El promedio de Cd intercambiable fue  $0,56 \mu\text{g/g}$  disminuyendo las concentraciones desde la boca hacia la parte interna (Fig. 3a) donde fueron significativamente

TABLA 2. Condiciones experimentales usadas para la extracción química de fracciones de metales en los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu.

Fracción	Compuesto	Tiempo de digestión
Iones intercambiables (F1)	10 ml acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 1 M (pH 7)	2 h
Carbonatos (F2)	10 ml ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 10 %	5 h
Oxidróxidos de Fe, Mn y Mat.O (F3)	8 ml peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 % (pH2)+ 3 ml ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0,02 M	2 h
Residual (F4)	9 ml ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y 3 ml ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ )	30 min (110 °C) *

\* Se usaron cilindros de reflujo y digestores por microondas  
Mat. O = materia orgánica

a) Fe unido a óxidos de Fe, Mn y materia orgánica (F3)



b) Fe residual (F4)

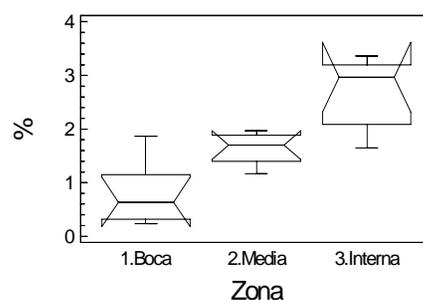


Fig. 2. Distribución espacial del contenido de hierro en fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. Fracción a) oxihidróxidos de Fe-Mn y Materia orgánica; b) residual

inferiores ( $F = 6,18$ ). Mientras que, para las fracciones F2, F3 y F4 la distribución fue diferente, con máximos significativamente más elevados ( $F = 11,23$ ;  $25,10$  y  $19,90$  para F2, F3 y F4 respectivamente) en el sector interno (Figs. 3b, c y d) y promedio de  $0,49 \mu\text{g g}^{-1}$  en cada una de estas 3 fracciones.

En términos generales, la distribución por fracción de este metal fue bastante irregular. Se obtuvo un 34 % como iones intercambiables y 22 % en cada una de las otras fracciones. Hacia la boca y parte media, la mayor porción la constituyeron los asociados a los iones intercambiables y en el sector interno a los carbonatos y oxihidróxidos de Fe-Mn y materia orgánica (TABLA 3). Lo anterior, sugiere que el Cd de la Laguna de Píritu es de deposición reciente y origen antrópico. En las adyacencias de la boca de la laguna, existe una acelerada expansión urbanística (ciudad de Puerto Píritu), que produce un aumento en la descarga de aguas servidas al cuerpo de agua, pudiendo ser esta una fuente de Cd al medio, que luego por la circulación interna, se redistribuiría hacia el interior de la laguna. En este sentido, MOORE & RAMAMMORTHY (1984) consideran

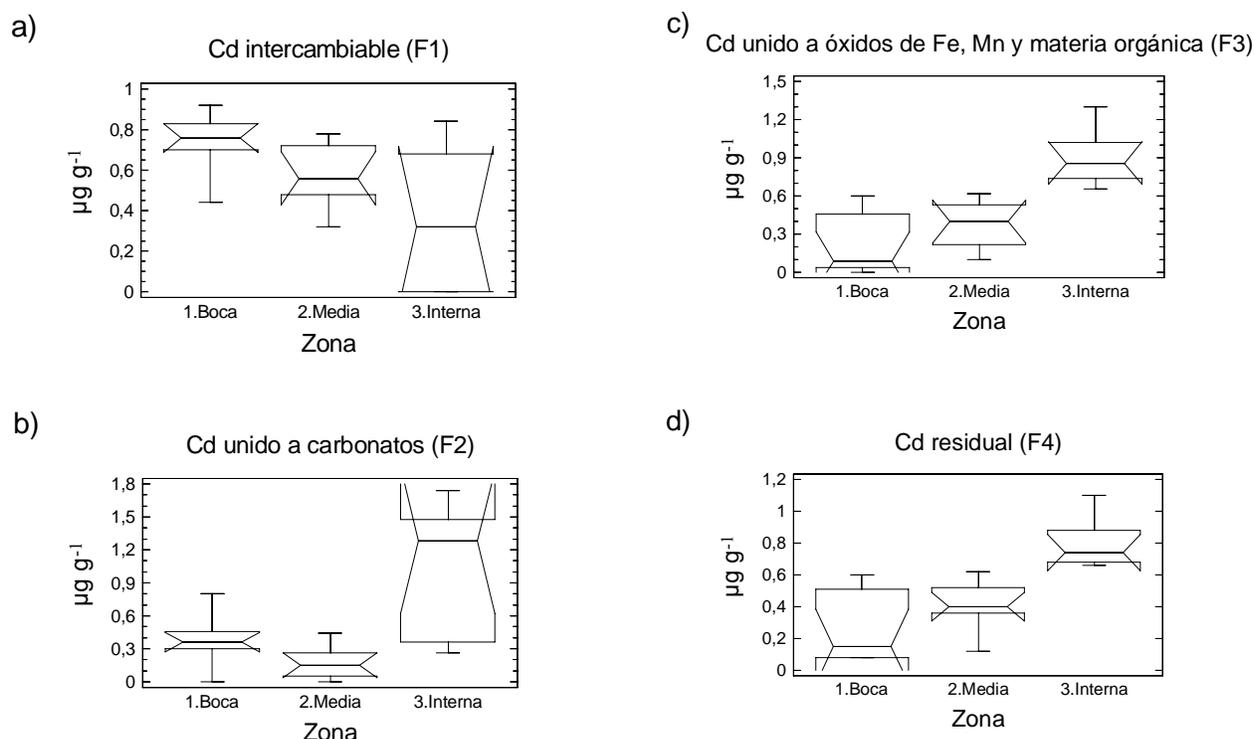


Fig. 3. Distribución espacial del contenido de cadmio en fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. Fracción: a) iones intercambiables; b) carbonatos c) oxihidróxidos de Fe-Mn y Materia orgánica; d) residual

que las actividades humanas son la principal fuente de ingreso de Cd al medio marino. Adicionalmente, es posible que esté ocurriendo removilización del metal hacia la columna de agua, ya que el Cd se deposita rápidamente en los fondos marinos y si las condiciones físicas o químicas cambian, éste pasa a la capa de agua adyacente (SENIOR & CASTAÑEDA, 1997).

La variabilidad en la distribución por fracción del Cd ha sido reseñada por VILLAESCUSA *et al.* (1997) quienes observaron valores de Cd en cada fracción entre 0-60 %; e IZQUIERDO *et al.* (1997) que además obtuvieron 32,3 % asociado a los carbonatos, de manera similar a esta investigación. Al respecto, SADIQ (1992) explicó que los carbonatos cumplen un importante rol en la adsorción del Cd y señaló la afinidad de este metal con las fracciones de carbonatos y reducibles.

La mayor cantidad de Cd biodisponible (F1+F2) se localizó en el sector interno (Fig. 4a) cerca de la zona donde

está ubicada la granja camaronera. También se apreció un pequeño aumento en la boca, pero comparativamente menor. De llegar a incrementarse estas concentraciones podrían ocasionar problemas ambientales y de salud pública. Por ejemplo, BOADA (1984) indicó que la dosis letal media (96 h) para la lisa (*Mugil curema*) en condiciones experimentales, es de  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  a temperatura ambiente, explicando que a niveles sub-letales se modifican las células branquiales afectando las funciones respiratorias. Puede observarse que, aún cuando en promedio la cantidad de Cd biodisponible en la Laguna de Píritu es alrededor de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ , valor inferior a la concentración letal para una de las principales especies que habita en el ecosistema (*Mugil curema*), un aumento moderado podrían ocasionar efectos dañinos. Estas cantidades de Cd también pueden bioacumularse y biomagnificarse. Por lo que, se hace necesario vigilar los niveles de este metal en la zona.

TABLA 3. Concentración de Fe, Cd, Cr y Pb en cuatro fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Piritu.

Zona de la laguna	Estación	Hierro (%)				Cadmio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				Cromo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				Plomo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Boca	1	0,00	0,00	0,47	0,24	0,76	0,28	0,08	0,08	0,32	0,92	2,76	4,68	0,00	0,92	2,20	6,40
Boca	2	0,00	0,00	0,41	0,27	0,76	0,42	0,00	0,08	0,14	1,62	4,78	6,84	0,00	2,60	0,00	7,60
Boca	3	0,00	0,00	0,47	0,36	0,84	0,38	0,08	0,08	0,12	2,00	6,42	9,30	0,00	2,60	2,00	8,60
Boca	4	0,00	0,00	0,24	0,61	0,92	0,32	0,10	0,10	0,08	2,20	7,74	4,28	0,20	4,40	0,00	9,60
Boca	5	0,00	0,00	0,24	0,99	0,82	0,34	0,00	0,20	0,32	2,24	10,64	32,88	0,60	2,20	3,80	8,00
Boca	6	0,00	0,00	0,54	0,67	0,74	0,50	0,52	0,42	0,00	1,84	5,96	36,12	0,00	0,80	3,80	10,60
Boca	7	0,00	0,00	0,86	1,32	0,44	0,80	0,40	0,60	0,00	2,48	9,88	40,08	0,20	2,80	4,60	8,60
Media	8	0,00	0,00	1,29	1,87	0,66	0,00	0,60	0,60	0,00	2,50	12,92	56,94	1,20	1,80	4,60	10,80
Media	9	0,00	0,00	0,61	1,20	0,78	0,00	0,50	0,48	0,00	1,54	9,24	62,28	0,00	2,80	4,40	12,40
Media	10	0,00	0,00	0,67	1,65	0,70	0,10	0,30	0,36	0,00	1,56	10,26	84,98	0,80	3,60	5,00	8,20
Media	11	0,00	0,00	0,93	1,87	0,44	0,22	0,24	0,12	0,00	2,24	11,36	81,46	1,80	1,40	4,80	9,60
Media	12	0,00	0,00	1,48	1,76	0,74	0,00	0,50	0,36	0,00	1,52	8,58	102,22	2,20	0,20	4,80	8,60
Media	13	0,00	0,00	1,30	1,60	0,60	0,20	0,20	0,42	0,00	2,76	9,72	100,46	2,20	0,40	5,00	9,40
Media	14	0,00	0,00	0,50	1,16	0,52	0,30	0,10	0,38	0,00	2,78	6,86	99,88	1,60	3,00	3,80	6,00
Media	15	0,00	0,00	1,23	1,97	0,52	0,10	0,62	0,62	0,00	2,64	12,28	96,84	2,20	0,40	4,40	9,80
Media	16	0,00	0,00	1,48	1,89	0,32	0,44	0,56	0,56	0,00	3,84	12,66	80,94	2,00	1,00	4,80	8,80
Interna	17	0,00	0,00	1,21	3,20	0,68	0,36	0,86	0,86	0,12	5,52	22,06	93,74	1,60	3,80	3,80	11,20
Interna	18	0,00	0,00	1,88	2,97	0,84	0,26	1,00	0,68	0,36	5,50	20,80	80,46	2,40	1,80	3,80	12,20
Interna	19	0,00	0,00	1,40	1,65	0,46	0,52	0,74	0,74	0,38	3,66	8,26	79,94	3,40	2,00	2,20	6,40
Interna	20	0,00	0,00	1,10	3,36	0,00	1,48	1,02	0,88	1,12	6,14	21,30	62,40	2,60	3,00	1,60	12,20
Interna	21	0,00	0,00	1,72	2,75	0,00	1,30	0,66	0,66	1,02	4,86	19,02	77,30	3,20	0,80	0,40	11,20
Interna	22	0,00	0,00	1,47	2,09	0,32	1,74	1,30	1,10	0,94	4,76	9,08	78,82	1,80	7,00	1,20	10,80
Interna	23	0,00	0,00	1,11	3,05	0,00	1,28	0,84	0,68	1,02	5,46	13,02	77,36	2,20	6,60	2,20	11,40

## Cromo:

El promedio de Cr intercambiable fue  $0,26 \mu\text{g g}^{-1}$ . Es importante señalar que en el sector medio de la laguna no se detectó Cr en esta fracción. Por su parte, en las fracciones F2 y F3 el promedio fue  $3,07 \mu\text{g g}^{-1}$  y  $11,11 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. En estas tres primeras fracciones se observó un aumento significativo ( $F = 19,24; 43,42; 10,64$ , respectivamente) de la concentración de Cr en la parte interna de la laguna (Figs. 5a, b y c). Esta distribución posiblemente se deba a efectos hidrodinámicos que acumularían la mayor cantidad del metal hacia la parte

interna. A diferencia de las fracciones anteriores, en la Fig. 5d se nota un aumento del Cr residual no solo en el sector interno, sino desde la parte media de la laguna ( $F=45,21$ ), con un promedio  $63,05 \mu\text{g g}^{-1}$ .

En casi toda la laguna el Cr se encuentra asociado a la fracción residual (70 %), exceptuando las cuatro primeras estaciones, en las cuales aparece unido a los oxihidróxidos de Fe y Mn (30-50 %), y carbonatos (10 y 20 %). De esta manera el Cr en los sedimentos superficiales de la Laguna de Piritu tuvo un origen litogénico, dificultándose su

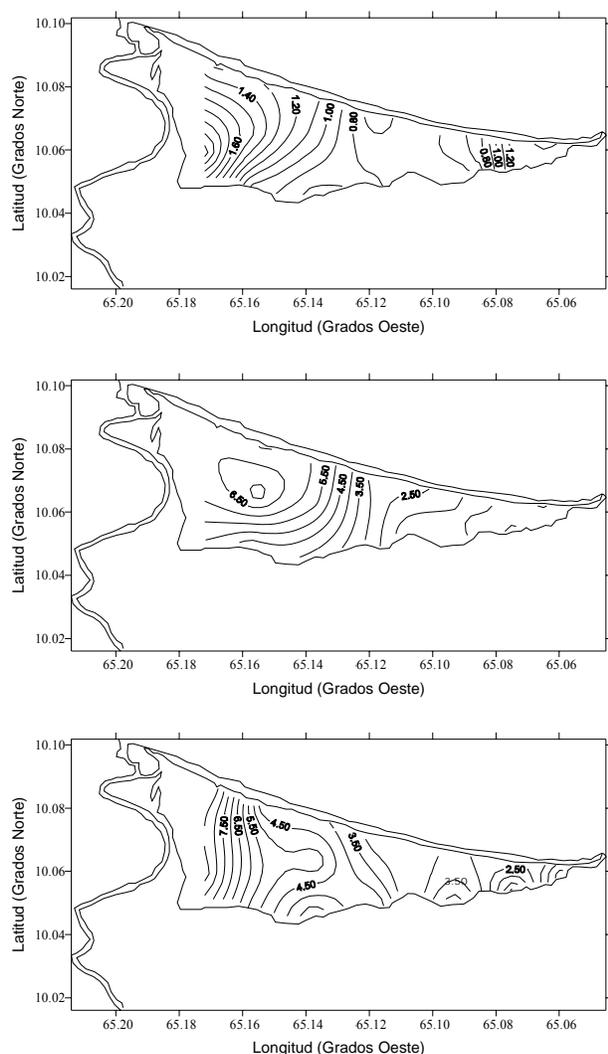


Fig. 4. Distribución espacial metales biodisponibles ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimentos superficiales de la Laguna de Piritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. A) cadmio, B) cromo, C) plomo.

biodisponibilidad. Situaciones similares han sido reseñadas por VILLAESCUSA *et al.* (1997) en Baja California (90 %) y ROUX *et al.* (1998) en el estuario de Aber-Wrac'h (Francia) (75-80 %), asumiendo el origen natural del metal.

La porción biodisponible de Cr (F1 + F2), también presentó sus máximas concentraciones hacia el sector interno (Fig. 4b); pero a diferencia del Cd, el aumento está más relacionado con la zona de mayor contacto con el Río Unare, presumiéndose que el mismo podría influir en estos valores.

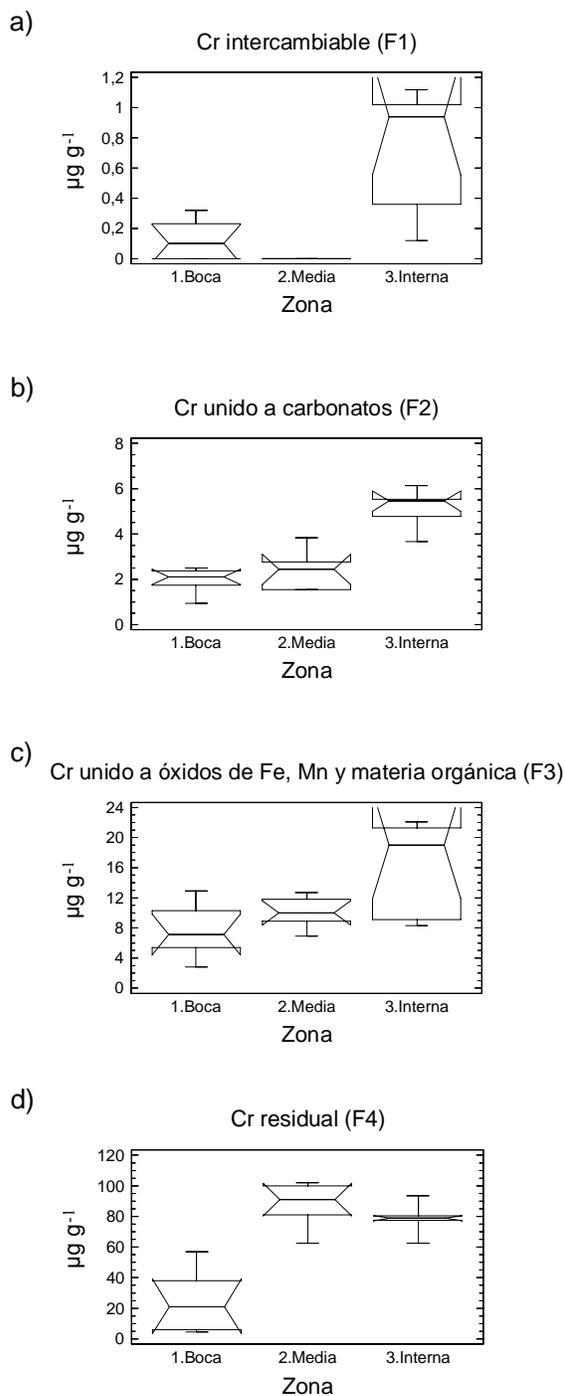


Fig. 5. Distribución espacial del contenido de cromo en fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Piritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. Fracción: a) iones intercambiables; b) carbonatos c) oxihidróxidos de Fe-Mn y Materia orgánica; d) residual

## Plomo:

La distribución espacial de las fracciones de Pb fue heterogénea. En la fracción 1 la concentración promedio fue  $1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ ; aumentando progresivamente los valores desde la boca hacia el sector interno (Fig. 6a). El análisis de varianza reveló diferencias estadísticas significativas entre las zonas ( $F = 21,61$ ), y la prueba a posteriori SNK, corroboró mayores cantidad de Pb como iones intercambiables en la parte interna. Esta distribución sugiere que hacia la parte media e interna esté ocurriendo una acumulación de Pb de origen antrópico, lo cual significa que estaría disponible para ser asimilado por los organismos. Se presume que el Pb en la laguna tiene un origen ligado al uso de combustibles con 2 posibles fuentes: atmosférica (circulación automotriz) y marítima (embarcaciones que realizan labores de pesca); recordando que si bien, actualmente en Venezuela se emplea gasolina sin plomo, las muestras fueron tomadas antes del cambio de las características del combustible. Algo similar señalan IZQUIERDO *et al.* (1997) y BELZUNCE *et al.* (1997) en España,

donde obtuvieron respectivamente 33 y 40 % disponible atribuyendo estas cantidades a aportes atmosféricos.

El Pb asociado a los oxihidróxidos de Fe-Mn y materia orgánica (F3) promedió  $3,2 \mu\text{g g}^{-1}$  con concentraciones más elevadas ( $F=7,35$ ) en la parte media de la laguna (Fig. 6c). Por su parte, en las fracciones de carbonatos y residual se obtuvieron concentraciones medias de 2,43 y  $9,50 \mu\text{g g}^{-1}$ . La distribución espacial de ambas fue homogénea a lo largo de la laguna (Figs. 6b y d), no detectándose diferencias estadísticas significativas entre las zonas ( $F= 2,63$  y  $F=2,70$  respectivamente). Datos reportados por VILLAESCUSA *et al.* (1997) indican gran variabilidad en la extracción entre estas 2 fracciones (34-88 %).

Aun cuando la fracción biodisponible de Pb (F1 + F2) mostró un gradiente similar al Cd y Cr, la distribución fue más irregular, aumentando hacia el Oeste probablemente debido a efectos hidrodinámicos que lo acumularían hacia esa zona (Fig. 4c).

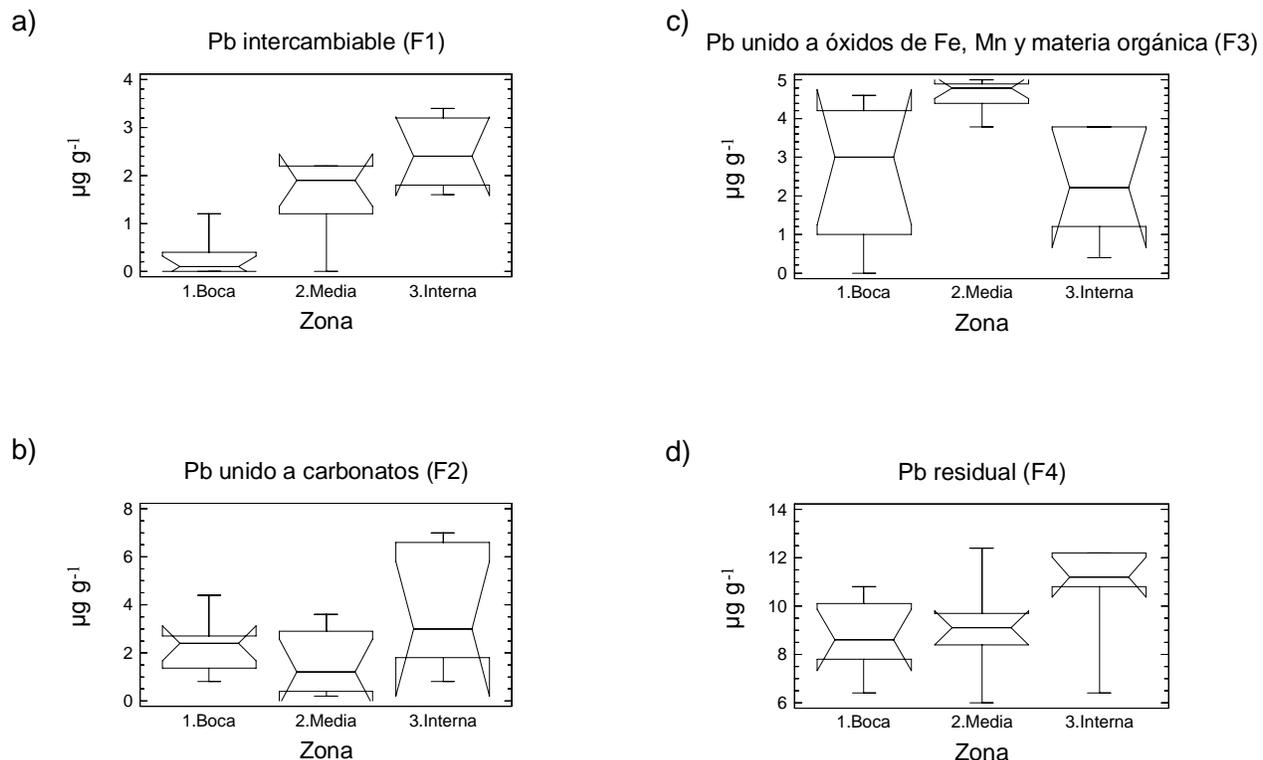


Fig. 6. Distribución espacial del contenido de plomo en fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. Fracción: a) iones intercambiables; b) carbonatos c) oxihidróxidos de Fe-Mn y Materia orgánica; d) residual

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Tomando en consideración las concentraciones del fraccionamiento de los elementos metálicos estudiados y su biodisponibilidad, estos se pueden agrupar en dos categorías. En la primera estarían aquellos que se encontraron casi en su totalidad en las fracciones residuales y asociados a los oxihidróxidos de Fe, Mn y materia orgánica, que por lo tanto son de origen principalmente litogénico (Fe y Cr). La segunda contendrían a los que exhibieron altos niveles (al menos el 40 %) como iones intercambiables y asociados a los carbonatos, con origen antropogénico y que por su reconocida toxicidad necesitan vigilarse continuamente (Cd y Pb).

Existe además una tendencia a la acumulación de metales hacia el sector más interno de la laguna.

Se considera necesario establecer un monitoreo de los metales en la zona para poder determinar con claridad si el comportamiento observado se mantiene o si por el contrario existe un enriquecimiento continuo, al igual que incluir mediciones en organismos para determinar la tasa de bioacumulación de las especies que habitan el ecosistema.

## AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento a FUNDACITE-Anzoátegui por el financiamiento de esta investigación a través del Proyecto "EVALUACIÓN AMBIENTAL DE LA LAGUNA DE UNARE, ESTADO ANZOÁTEGUI". PI-030-99.

## REFERENCIAS

- AHUMADA, R. 1992. Patrones de distribución espacial de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb, en sedimentos superficiales de Bahía San Vicente, Chile. *Rev. Biol. Mar. Valparaíso* 27 (2): 265-282.
- BELZUNCE, M. J. BACON, J. PREGO & M. WILSON. 1997. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simon inlet, Ria de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Health, A*. 32 (5): 1271-1292.
- BENDELL, L. & H. HARVEY. 1992. Geochemistry of Mn and Fe in lake sediments in relation to lake acidity. *Limnol Oceanog.* 37 (3): 603-613.
- BOADA, M. 1984. Efectos de la temperatura sobre la acumulación y depuración de metales pesados (cobre, zinc y cadmio) en *Mugil curema* (V.) (Pisces: Mugilidae). Trab. Grad. M. Sc. Ciencias Marinas. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 91 pp.
- BONILLA, J. & G. CEDEÑO. 1989. Caracterización orgánica del biosistema lagunar Tacarigua-Unare-Píritu, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela* 28: 225-237.
- \_\_\_\_\_ & C. GONZÁLEZ. 1992. Algunos aspectos geoquímicos de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela* 31: 27-44.
- GARMENDIA, M. 1992. Distribución y evolución espacio-temporal de elementos nutritivos y materia orgánica presente en aguas de la Laguna de Píritu. Trab. Grad. M. Sc. Ciencias Marinas. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 153 pp.
- IZQUIERDO, C., J. USERO & I. GRACIA. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from Salt Marshes on the Souther Atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 34 (2): 123-128.
- LACERDA, L., J. ABRÃO., M. BERNAT & F. FERNET. 1999. *Biogedynamics of heavy metals in the lagoons of eastern Río de Janeiro State, Brazil*. In, *Enviromental geochemistry of coastal lagoon system, Río de Janeiro, Brazil*. Ed. Knoppers. B; Bidone E & Abrão J. *Serie Geoquímica Ambiental* 6: 179-195.
- LÓPEZ, F. 2002. Determinación del contenido de metales en los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. Trab. Grad. M. Sc. Ciencias Marinas. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 111 pp.
- MCLAREN, R & L. CLUCAS. 2001. Fractionation of copper, nickel, and zinc in metal-spiked sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 30:1968-1975.
- MARCET, P., M. ANDRADE & M. MONTERO. 1997. Contenido y enriquecimiento de metales en sedimentos de la Ría de Vigo (España). *Thalassas* 13: 87-97.
- MOORE, J. & S. RAMAMMORTHY. 1984. *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlag, New York, USA. 268 pp.

- 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.
- SADIQ, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, Inc, New York, USA. 390 pp.
- SENIOR, W. 1994. Estudio del biosistema lagunar Tacarigua-Unare-Píritu. Proyecto CONICIT PC 074. Cumaná, 395 pp. (Informe Técnico).
- \_\_\_\_\_. & R. APARICIO. 1992. Estudio ambiental de las costas del Estado Anzoátegui (Proyecto EACA). Sistema Lagunar Unare-Píritu. Informe Final. Cumaná, 132 pp (Informe Técnico).
- \_\_\_\_\_. J. CASTAÑEDA & G. MARTÍNEZ. 1999. Estudio oceanográfico y calidad de agua y sedimentos del nororiente de Venezuela: caso del sistema lagunar Unare-Píritu. Departamento de Oceanografía. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente. Cumaná, 70 pp (Informe Técnico).
- SOKOLOVA, I. 2004. Cadmium effects on mitochondrial function are enhanced by elevated temperatures in a marine poikilotherm, *Crassostrea virginica* Gmelin (Bivalvia: Ostreidae). *J. Exp. Biol.* 207: 2639-2648.
- SUÁREZ, C. & V. DÍAZ. 1990. Cambios en la boca de la Laguna de Píritu (Edo. Anzoátegui) por influencia de los espigones. *Acta. Cient. Venez.* 41 (supl 1): 57.
- TESSIER, A; P. CAMPBELL & M. BISSON. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- VIARENGO, A. 1985. Biochemical effects of trace metals. *Mar. Pollut. Bull.* 16 (4): 155-158.
- VILLAESCUSA, 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 2005

ACEPTADO: Febrero 2006