



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE AZUFRE EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DEL GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA
(Modalidad: Investigación)

LARENYS YAKHIMA ROMERO PÉREZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE AZUFRE EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DEL GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA

APROBADO POR:

Dra. Luisa Rojas de Astudillo
(Asesora)

MSc. Damarys Aguilera
(Jurado principal)

MSc. María Valentina Fuentes
(Jurado principal)

DEDICATORIA

A Dios, por darme la fuerza y valentía para continuar con esta aventura, a pesar de los obstáculos.

A mis padres María Rosa de Romero y Luis Romero, quienes con todo su esfuerzo y dedicación son parte de este logro. Por su apoyo, por su incondicionalidad y, principalmente, por su amor que no espera nada a cambio, todo mi trabajo va dedicado a ustedes.

A mis hermanos Luis, Dadrenys, Luirianys y Darianny, para que también continúen superándose y dando todo de sí. Espero que este logro los motive a seguir siempre adelante y cumplir sus metas.

A mis sobrinos que son el regalo más hermoso que he recibido y el rayito de alegría y felicidad de todas mis mañanas. Que con sus sonrisas emanan tanta fuerza y entusiasmo para seguir adelante.

A mis Tíos Gladis Pérez, Gerardo Pérez y demás familiares, por su ayuda en mis momentos más necesitados.

A mi única y gran amiga Celys Rivero, aunque la distancia, el orgullo y situaciones de la vida nos haya separado mucho quiero sepas que si me haces mucha falta, eres muy especial para mí y que como tú no hay ninguna.

Y a ti Argenis Zerpa, por tu amor, cariño y apoyo durante todo este proceso. Por compartir las alegrías, las penas y por siempre tener palabras que son fuente de motivación. Por que junto a ti, la alegría aumenta su proporción y la tristeza disminuye significativamente, te amo.

AGRADECIMIENTO

A mis padres, hermanos y familiares por toda su ayuda, amor y felicidad, los quiero mucho.

A la familia Zerpa por quererme tanto, brindarme todo su cariño y amistad.

A la Dra. Luisa Rojas de Astudillo por su comprensión, paciencia y asesoramiento en este trabajo de investigación.

A la MSc. María V. Fuentes, por su apoyo incondicional y por facilitar parte de los equipos utilizados en este trabajo.

A los profesores Ernesto Bastardo, Marcos Loroño y Daniel Loroño por sus enseñanzas. También a todos aquellos profesores que me enseñaron más que el saber científico, a quienes me enseñaron a mostrar lo que no se aprende en clase y a compartir el conocimiento con los demás.

Al Lic. José Bucarito por ayudarme y aconsejarme en los momentos más necesitados.

A los T.S.U Henry Astudillo y José Prin del IIBCA-UDO, por su colaboración en las medidas en el ICP-OES.

A mis amigos y compañeros de laboratorio de suelo Surima Dakdouk y Octavio Sanguinetti, por toda su colaboración, compañía y apoyo durante la elaboración de mi tesis, por seguir soportándome y siendo parte de mi vida.

A mis amigas Marines Muñoz, Irmina Molinet, Berenice Aguado, Rosanny López y Yolimar Marcano, con quienes compartí horas de estudio y grandes momentos en mi carrera universitaria.

A mis amigos y amigas Zenaida Barroyeta, Celiana Turbay, Pablo Ramírez, Rossismar Morey y Pablo Guzmán por haberme dado toda esa alegría, confianza y cariño en mis últimos días universitarios.

Y a todos aquellos que han quedado en los espacios más escondidos de mi memoria, pero que fueron parte de esta meta, GRACIAS.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMEN	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
METODOLOGÍA.....	8
ÁREA DE MUESTREO.....	8
RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS	8
TEXTURA.....	10
CARBONO ORGÁNICO Y MATERIA ORGÁNICA.....	11
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE TOTAL	11
DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN CADA FRACCIÓN DEL SEDIMENTO	13
DETERMINACIÓN DE LA DISPONIBILIDAD DE AZUFRE	15
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
TEXTURA.....	16
MATERIA ORGÁNICA	18
CARBONO ORGÁNICO.....	19
OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN EL ICP-OES	21
AZUFRE TOTAL.....	24
RELACIÓN C_{org}/S	29
AZUFRE OBTENIDO DE LA EXTRACCIÓN SECUENCIAL	30
Azufre soluble en agua	30
Azufre soluble en ácido débil	32
Azufre en fase reductiva	34
Azufre unido a la materia orgánica.....	36
Azufre unido a la sustancias húmicas	39
Azufre en la fracción residual.....	41
Azufre total obtenido durante la extracción secuencial.....	43
COMPORTAMIENTO QUÍMICO DEL AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS.....	44
DISPONIBILIDAD DE AZUFRE	45
CONCLUSIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA	49
APÉNDICES	

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ubicación longitudinal y latitudinal de las estaciones.	10
Tabla 2. Composición granulométrica de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	17
Tabla 3. Parámetros optimizados en el ICP-OES.	23
Tabla 4. Repetibilidad, reproducibilidad, desviación estándar y coeficiente de variación del método utilizado mediante el estudio del contenido de azufre recuperado en una muestra de sedimento.	24

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Localización de las 12 estaciones de sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	9
Figura 2. Porcentaje de materia orgánica en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	19
Figura 3. Porcentaje de carbono orgánico en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	21
Figura 5. Espectro de azufre obtenido en el ICP-OES.	24
Figura 6. Concentración de azufre total obtenida a través de la Norma ASTM D-3177 por la técnica ICP-OES.	25
Figura 8. Relación C_{org}/S en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	30
Figura 9. Concentración de azufre soluble en agua en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	32
Figura 10. Concentración de azufre soluble en ácido débil en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	33
Figura 11. Concentración de azufre en fase reductiva en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	35
Figura 12. Concentración de azufre unido a la materia orgánica en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	38
Figura 13. Concentración de azufre unido a las sustancias húmicas en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	40
Figura 14. Concentración de azufre residual en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	42
Figura 15. Porcentaje de azufre extraído durante extracción secuencial en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	43
Figura 16. Disponibilidad de azufre en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	46

RESUMEN

Se determinaron diferentes especies de azufre en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Para esto, se usó el método propuesto por Campanella *et al.* (1995) con una modificación, en su primer paso, aplicando el método sugerido por Olajire *et al.* (2003). El contenido total de azufre obtenido del proceso de extracción secuencial se comparó con el determinado a través del método de la Norma ASTM D-3177, pero usando la técnica ICP-OES. Los resultados de la especiación muestran que el mayor contenido de azufre se halló en la fracción residual, seguida de la soluble en agua y los de menor contenido los unidos a la materia orgánica. Las concentraciones totales de azufre determinadas en los sedimentos estuvieron entre 12,91 y 52,36 mg/g y la técnica de ICP-OES resultó ser más adecuada que el método gravimétrico para la determinación total de azufre. El porcentaje de azufre extraído, usando el método de extracción secuencial, se encontró entre 81,6 y 99,3%, lo cual indica su capacidad para extraer el azufre asociado a las diferentes fracciones geoquímicas, y que es útil para entender su comportamiento geoquímico en el sedimento. La disponibilidad de azufre hallada fue moderada (17,0-49,1%), lo que demuestra que el azufre se encuentra en mayor proporción en la fracción residual. La relación entre C_{org}/S resultó entre 0,10-1,04%, señalando que la zona se caracteriza por tener condiciones euxínicas y reductoras.

INTRODUCCIÓN

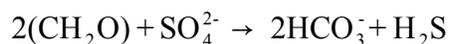
El azufre es uno de los componentes de rocas y sedimentos y se estima que constituye un promedio de 260 gramos por tonelada métrica de la corteza terrestre, colocándolo en el lugar número 16 en abundancia entre los elementos de la tabla periódica (Hedrick, 1995). El azufre puede exhibir varios estados de oxidación, entre 2^- (como sulfuro y azufre orgánico reducido) hasta 6^+ (como sulfato). En condiciones acuáticas naturales, su comportamiento geoquímico es variado y, a menudo, complicado (Sievert *et al.*, 2007).

Las reservas más grandes de azufre que se conocen se encuentran en depósitos sedimentarios (Chang y College, 1992); pero las fuentes más grandes y naturales de emisiones de azufre son los volcanes. La mayoría de emisiones volcánicas de los compuestos de azufre ocurren durante los períodos eruptivos de actividad volcánica. Sin embargo, la presencia del azufre en otras partes del ambiente se ha incrementado progresivamente, producto del ascenso de las actividades antropogénicas (Whelpdale, 1992), como la quema de combustibles fósiles, efluentes industriales, de plantas textiles, de industrias de acero y metal y el uso de detergentes, fungicida y algicida, entre otras (USEPA, 2003).

Las especies de azufre más frecuentemente encontradas en sedimentos marinos son sulfuro de hidrógeno (H_2S), tioles orgánicos (RSR), polisulfuros (S_2^{2-}), tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$), azufre elemental (S_8^0), sulfitos (SO_3^{2-}) y sulfatos (SO_4^{2-}) (Gagnon *et al.*, 1996). Las especies de azufre solubles que son termodinámicamente estables en ambientes acuáticos son H_2S , S_8^0 y SO_4^{2-} . Estas especies están sujetas a la oxidación o reducción, dependiendo de la disponibilidad de los reactantes, incluyendo disolventes, partículas de materia orgánica, oxígeno y metales. Los compuestos de azufre pueden ser usados como aceptores o donadores de electrones dependiendo de los procesos que ocurren son de reducción de sulfato/azufre y la oxidación de azufre (Sievert *et al.*,

2007).

Las especies reducidas de azufre son formadas, principalmente, durante la deposición de materia orgánica de color oscuro, principalmente fango marino (Czerewko *et al.*, 2003). Estas especies reducidas de azufre pueden ser oxidadas por el oxígeno, el hierro (III) y los compuestos de manganeso (III y IV), con la ayuda o no de la acción bacteriana (Brian *et al.*, 2002). Además, la descomposición de la materia orgánica depositada en el sedimento es promovida por la exposición al oxígeno atmosférico y sirve para reciclar el azufre (Boulogne *et al.*, 1982). En un ambiente anóxico, las bacterias que efectúan la sulfato reducción disimilativa utilizan el SO_4^{2-} del agua de mar como el aceptor terminal de electrones en la oxidación anaerobia de materia orgánica. Estas bacterias tienen la capacidad de tomar el sulfato y reducirlo a sulfuro de hidrógeno (Torres, 2000), como puede observarse en la siguiente reacción.

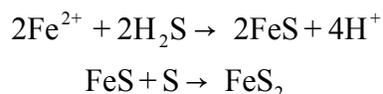


El sulfuro de hidrógeno formado reacciona de varias formas, dependiendo de las condiciones del ambiente, pero hay tres vías principales: (a) La oxidación, (b) la formación de pirita y (c) la formación de azufre orgánico (Vairavamurthy *et al.*, 1995).

La oxidación por la vía biológica o química es predominante en la interfase óxica/anóxica, donde los sulfuros se encuentra con oxidantes, como el oxígeno y óxidos de metales (Vairavamurthy *et al.*, 1995). Esta oxidación convierte no sólo el sulfuro de hidrogeno en sulfato, sino que también forma varios productos parciales de oxidación, como azufre elemental, sulfitos, tiosulfatos, politionatos y polisulfuros (Billon *et al.*, 2001 y Lückge *et al.*, 2002). Además, estos intermediarios, particularmente tiosulfato, polisulfuros y sulfitos, forman una parte importante del depósito sedimentario de especies de azufre reactivas, aparte del sulfuro de hidrógeno (Vairavamurthy *et al.*, 1995).

En la formación de pirita, el sulfuro de hidrógeno reacciona con el Fe^{2+} (el cual es

liberado durante la reducción bacteriana de los sesquióxidos de los minerales arcillosos) formando sulfuros de hierro meta-estables, los cuales durante la diagénesis son transformados en pirita, mineral autigénico en esos sedimentos (Czerewko *et al.*, 2003). Estos procesos pueden observarse en las siguientes reacciones.



El sulfuro de hidrógeno, producido durante la reducción de sulfato, también puede reaccionar con otros metales para formar sulfuros insolubles. Éstos son acumulados en el sedimento; por consiguiente, limitan la liberación de sulfuro en el agua. Los sulfuros metálicos también pueden ser precipitados por vías metabólicas de microorganismos, como una reacción de desintoxicación en respuesta al aumento de S^{2-} disuelto y los niveles altos de metales pesados en las aguas (Zaggia *et al.*, 2007). También las especies intermediarias de azufre pueden reaccionar con el hierro para formar sulfuro de hierro estable (greigita y mackinawite) y eventualmente pirita (Vairavamurthy *et al.*, 1995)

Similarmente, los compuestos de azufre orgánico son formados cuando el sulfuro de hidrógeno interactúa, favorablemente, con la materia orgánica para generar compuestos organo-sulfurados, como bisulfuro, dimetilsulfuro, carbonilsulfuro, dimetil disulfuro, entre otros. Estos últimos compuestos juegan un papel importante en el ciclo global de azufre en el medio sedimentario, ya que su transformación biológica está estrechamente relacionada con la formación de biomasa viva y la subsiguiente remineralización/degradación de esta biomasa (Billon *et al.*, 2001).

El azufre en ácidos húmicos y fúlvicos estuarinos está presente, predominantemente, en formas oxidadas como sulfato y sulfóxidos en lugar de formas reducidas. Los laboratorios experimentales han mostrado, sin embargo, que los polisulfuros son el agente de sulfurización principal en ambientes con pH casi neutro (Lojen *et al.*, 2005). Además, cantidades apreciables de disulfuro y especies intermedias de azufre producidas en el sedimento están disponibles para la reacción de sulfurización

de la materia orgánica sedimentaria (Ferdelman *et al.*, 1991). La incorporación de azufre a la materia orgánica es particularmente significativa porque el azufre unido afecta la susceptibilidad de las moléculas orgánicas a la degradación bacteriana, y puede favorecer a la preservación de la materia orgánica en el sedimento (Vairavamurthy *et al.*, 1995).

La inmovilización de azufre en forma de sulfuro en el sedimento tiene consecuencias para el ciclo de muchos elementos. Los procesos de transportes y tasas de movilidad del azufre significativamente disminuyen por la formación de fases sólidas de sulfuros de hierro. Además, la formación de sulfuros de hierro y la subsiguiente deposición en el sedimento han sido reconocidas como la vía más dominante para la extracción permanente de hierro y azufre en las aguas. Como el sulfuro de hidrógeno disuelto en el agua de poro puede ser tóxico para muchas especies marinas, la fijación de H_2S a través de formación de sulfuros de metales es también un mecanismo importante de desintoxicación (Wijsman *et al.*, 2001).

La formación de sulfuros autógenos en medios sedimentario está controlada directamente por la actividad de bacterias reductoras, el volumen de estos depende de las cantidades de sulfato disponible, materia orgánica susceptible a ser reducida y de los metales presentes en el medio. La ausencia o la baja disponibilidad bioquímica de cualquiera de estos elementos es un factor limitante para la formación de sulfuros autógenos en los sedimentos. Además las condiciones oxidantes que sufre el agua, la interfase agua/sedimento y los primeros centímetros del sedimento influyen directamente sobre la formación de sulfuros; así, en condiciones aeróbicas, la materia orgánica se oxida rápidamente y limita los procesos de reducción, mientras que en condiciones anaeróbicas se favorece la reducción de sulfato y, por lo tanto, la formación de sulfuro (Borrego *et al.*, 2000).

Por consiguiente, la reducción de sulfato, es la vía principal de mineralización de azufre en sedimentos marinos, dando un rango de degradación la materia orgánica total

entre un 10-90% (Kostka *et al.*, 1999 y Wijsman *et al.*, 2001). De esta manera, la degradación bacteriana de la materia orgánica en la interfase agua/sedimento, ejerce una influencia importante en el ciclo biogeoquímico de muchos elementos. La oxidación de la materia orgánica por la reducción de sulfato es un proceso ubicuo e importante en los sedimentos marinos anóxicos (Lückge *et al.*, 2002).

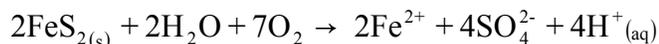
Entonces, ya sea para la formación de pirita o las reacciones de sulfurización de la materia orgánica, ciertas condiciones del ambiente sedimentario deben estar presentes. Entre ellas, un suministro adecuado de sulfuro inorgánico (H_2S), el cual indica condiciones anóxicas y la presencia de la reducción de sulfato. Si el sulfuro producto de la reducción bacteriana de sulfato es entonces consumido durante la formación de sulfuro de hierro o durante la sulfurización de la materia orgánica, entonces ambos dependen de la disponibilidad de las especies de hierro reactivas (óxidos y oxihidróxidos de hierro). Además, si el hierro está fácilmente disponible, se cree que la formación de pirita es un proceso cinéticamente favorecido comparado a la sulfurización de la materia orgánica (Werne *et al.*, 2001). El enriquecimiento de azufre en la materia orgánica, durante la diagénesis temprana, ha sido documentado en sedimentos marinos (Vairavamurthy *et al.*, 1995).

La pirita y otros minerales reactivos de sulfuro de hierro son también importantes para el comportamiento sedimentario de muchos elementos (Luther III, 1999). Estos minerales proveen una fuente de elementos potencialmente tóxicos que son introducidos en los sistemas estuarinos por fuentes naturales y antropogénicas. La biodisponibilidad y el potencial de movilidad de los elementos en los sedimentos sulfídicos es por consiguiente ampliamente determinado por el ciclo geoquímico de las fracciones de Fe y S (Burton *et al.*, 2005).

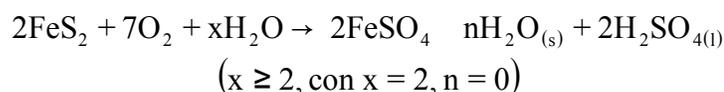
Estos compuestos también pueden experimentar la oxidación como resultado de su contacto con el aire, agua y los catalizadores bacteriológicos, entre ellas las bacterias *Tiobacillus*. De esta manera, se forman sulfatos y minerales secundarios. La pirita, en

particular, está sujeta a la oxidación química bajo condiciones húmedas y oxigenadas, como se observa en las reacciones siguientes (Czerewko *et al.*, 2003).

Condiciones oxigenadas:



Condiciones húmedas:



Los cambios en el estado de oxidación del azufre de sus compuestos minerales, debido al acceso del aire, dan como resultado la formación de ácido sulfúrico y la subsiguiente liberación de metales tóxicos en el agua. Sin embargo, la oxidación bacteriana de compuestos de azufre inorgánicos reducidos, ocurre espontáneamente en la naturaleza y también puede servir para movilizar metales en condiciones controladas; por ejemplo la biolixiviación de minerales, o la extracción de metales pesados en terrenos contaminados, sedimentos, y fangos de aguas residuales (Seidel *et al.*, 2006).

La caracterización de especies disueltas de azufre es importante para la comprensión del comportamiento diagenético de un número de metales en sedimentos marinos y el papel de estas especies en la conversión de FeS a FeS₂. Se ha reportado que la formación de complejos solubles con especies de azufre contribuye a la solubilización de metales en ambientes sulfídicos (Gagnon *et al.*, 1996).

Las reacciones de transferencia del electrón, catalizadas por bacterias reductoras de sulfato, determina la abundancia y especiación del carbón y el azufre en los sedimentos marinos (Lückge *et al.*, 2002). En general, la especiación de compuestos de azufre, disueltos y sólidos, muestra que la disponibilidad del elemento en el ecosistema, la tasa de sedimentación, y, probablemente, la naturaleza y el contenido de materia orgánica son los factores importantes que controlan los procesos de sulfurización y piritización involucrados en los diferentes sistemas sedimentarios (Billon *et al.*, 2001).

Los estudios de especiación de azufre representan un reto analítico, porque los productos intermedios de oxidación de sulfuro son encontrados en concentraciones bajas, frecuentemente debajo del límite de detección de métodos comunes (Gagnon *et al.*, 1996). Por eso, es recomendable realizar la determinación de azufre a través de la técnica de espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-OES), ya que ésta ha demostrado ser bastante precisa y tener una adecuada sensibilidad para las determinaciones donde las concentraciones de azufre extraído son bajas (Czerewko *et al.*, 2003).

En la actualidad, existe la necesidad de determinar las diferentes especies de azufre que pudiesen estar en el suelo, el sedimento y el agua, debido a los modos de ocurrencia de este elemento en sus diversas formas. Los estudios se han enfocado en determinar su disponibilidad, las fuentes que controlan su generación y sus efectos sobre los ecosistemas.

En este trabajo fueron determinadas las concentraciones de diferentes especies de azufre en muestras de sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela, mediante el método de especiación propuesto para metales por Campanella *et al.* (1995), el cual fue modificado en el primer paso para obtener las especies solubles en agua (Olajire *et al.* 2003). Esta técnica de especiación ha sido extensamente aplicada a estudios ambientales, y permite obtener información sobre el comportamiento y la disponibilidad del elemento en esta zona.

También, se determinó el contenido total de azufre, a través de la Norma D-3177, establecida por la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (ASTM, 2007), por método gravimétrico y por espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma y, además, se realizó un estudio del contenido de materia orgánica total, carbono orgánico y textura de granos en los sedimentos provenientes de esta región.

METODOLOGÍA

ÁREA DE MUESTREO

El Golfo de Cariaco se encuentra situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la fosa de Cariaco entre 10° 25' y 10° 35' latitud N y 63° 13' 40'' y 63° 39' 50'' de longitud W. El mismo tiene aproximadamente 62 km de longitud en sentido 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 3,15x10⁷ km³, aproximadamente. 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, con una profundidad cercana a los 93 m (Okuda *et al.*, 1978, Martínez, 2002).

El área de estudio se ubicó en el sector oriental del golfo, también conocido como saco del Golfo de Cariaco; éste es considerado como un refugio de fauna, con una gran importancia desde el punto de vista socio-económico y ecológico, el cual se encuentra afectado por las descargas del río Carinicua o Cariaco y por los efluentes domésticos de Cariaco y otros centros poblados establecidos en sus márgenes. En esta zona predomina la suspensión como mecanismo de transporte de las partículas de sedimento, porque allí las aguas son someras, las corrientes débiles y hay poco oleaje. Además, la topografía no permite un mayor desarrollo de estos elementos hidrodinámicos. Por otra parte, los bosques de manglares, que recubren buena parte de la ribera de la zona, absorben energía aportada por el río Carinicua (el principal de la zona) (Quintero *et al.*, 2006). El caudal de este río es pobre, ya que buena parte de sus afluentes es retenida en el embalse Clavellinos y otra es desviada a zonas agrícolas.

RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la realización de esta investigación se colectaron muestras de sedimentos

superficiales, en el mes de abril de 2008 (figura 1 y tabla 1). Dicho muestreo se efectuó con una draga Diez Laffont de 0,02 m² de área. Las muestras de sedimentos fueron colocadas en bolsas de polietileno y conservadas a 4°C.

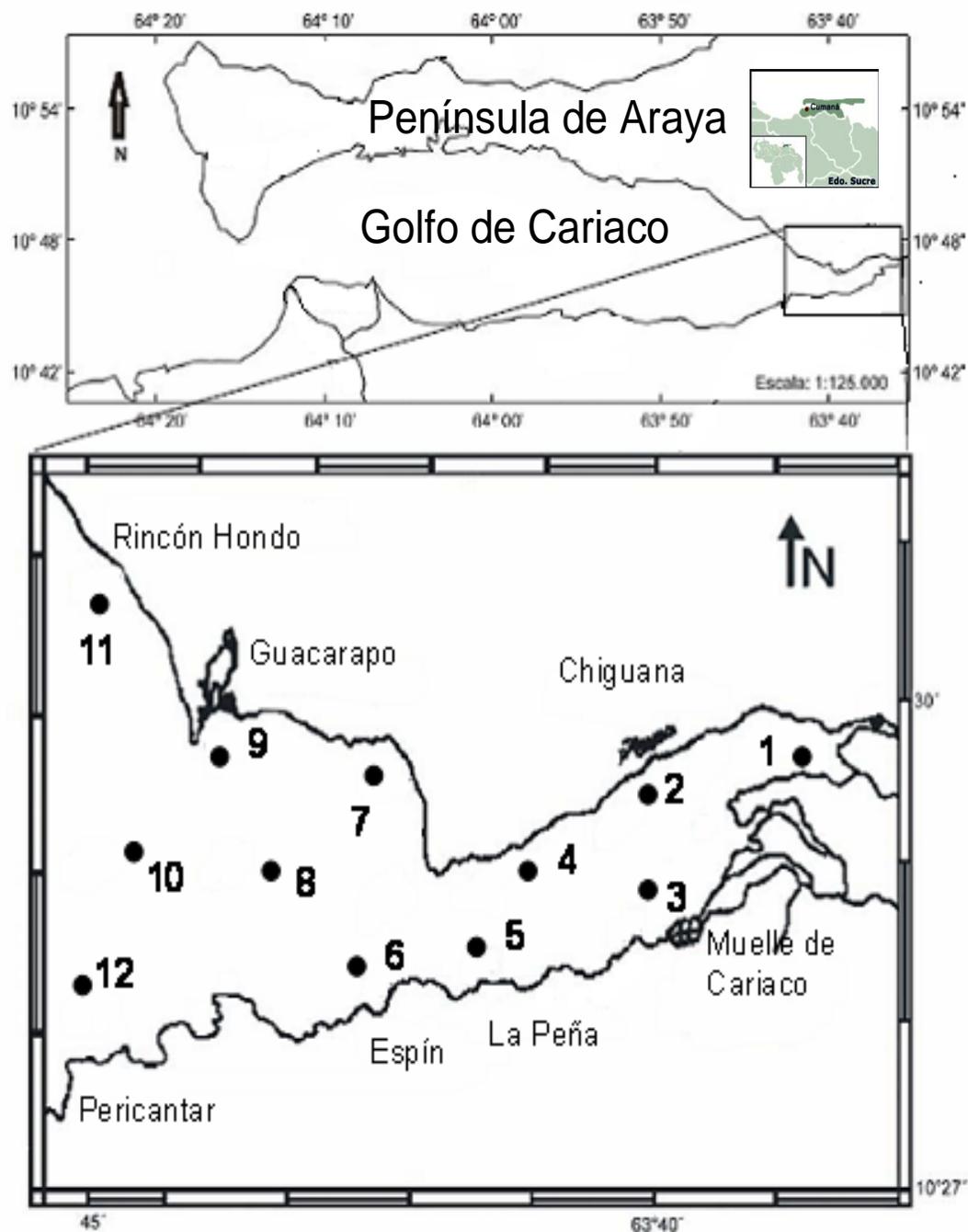


Figura 1. Localización de las 12 estaciones de sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Tabla 1. Ubicación longitudinal y latitudinal de las estaciones.

Estación	Área	Longitud Oeste	Latitud Norte
1	Desembocadura del río	63° 39, 140	10° 29, 313
2	Chiguana	63° 40, 331	10° 29, 860
3	Muelle de Cariaco	63° 39, 140	10° 28, 180
4	Saco	63° 41, 360	10° 28, 510
5	La peña	63° 41, 388	10° 28, 309
6	Espín	63° 43, 615	10° 27, 994
7	San Rafael	63° 43, 327	10° 29, 109
8	Saco	63° 42, 500	10° 28, 400
9	Guacarapo	63° 44, 670	10° 29, 432
10	Saco	63° 44, 558	10° 38, 241
11	Rincon Hondo	63° 44, 558	10° 30, 241
12	Pericantar	63° 46, 478	10° 27, 047

TEXTURA

Para el análisis granulométrico del sedimento se usó el método del densímetro (Primo y Carrasco, 1981).

Se pesaron 50 g del sedimento seco y previamente tamizado a 2 mm en un vaso metálico de un agitador para la dispersión, agregando luego 10 ml de una solución dispersante de hexametáfosfato sódico y agua destilada hasta llegar a 6 cm sobre el fondo del vaso metálico. Posteriormente se dispersó durante 5 min y vertió el contenido en un cilindro de 1 l de capacidad, la cual fue llenado con agua destilada.

El cilindro fue tapado y agitado durante un minuto, a fin de homogeneizar el contenido. Seguidamente fue colocado sobre una mesa y, al mismo tiempo, se activo un cronometro, para introducir un densímetro tipo Bouyoucos, cuidadosamente, en la dispersión y a los cuarenta segundos se anotó la medida del densímetro y la temperatura (D_1 y T_1). Al cabo de 2 horas, fue introducido nuevamente el densímetro, cuidadosamente en la dispersión y se anotó la medida del densímetro y la temperatura (D_2 y T_2). Los valores se introdujeron en las siguientes ecuaciones para obtener el

porcentaje de arcilla y limo:

$$\% \text{ Limo + arcilla} = \frac{D_1 + (T_1 - 20) \times 0,36}{50} \times 100$$

$$\% \text{ Arcilla} = \frac{D_2 + (T_2 - 20) \times 0,36}{50} \times 100$$

El porcentaje de arena se determinó por la diferencia entre el porcentaje total del sedimento y el porcentaje del conjunto de arcilla y limo. La textura de los sedimentos se determinó según el triángulo de Sheppard (1954).

CARBONO ORGÁNICO Y MATERIA ORGÁNICA

El contenido de carbono orgánico fue determinado por el método volumétrico de Gaudette y Flight (1974). Fueron analizadas por triplicado las muestras de sedimentos. Una masa de 0,5 g de sedimento seco, fue tratada con 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 mol/l en 20 ml de H_2SO_4 concentrado y 10 ml de Ag_2SO_4 al 0,25%, para realizar la oxidación del carbono en el sedimento. Luego, se agregó 100 ml de agua destilada, 10 ml de H_3PO_4 concentrado, 0,2 g de NaF(s) y 10 gotas de difenilamina, para titular el exceso de $K_2Cr_2O_7$ con una disolución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0,2 mol/l. La titulación de los blancos fue llevada en paralelo y triplicado, usando las mismas cantidades de disoluciones y reactivos.

El contenido de materia orgánica fue determinado mediante la multiplicación del porcentaje de carbono orgánico por el factor convencional de Van Bemmelen: 1,724, el uso de este factor se ha generalizado con la consideración de que la materia orgánica del suelo contiene en promedio 58% de carbón.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE TOTAL

Para la determinación de azufre total se realizó el procedimiento alternativo:

método Eschka de acuerdo a la Norma ASTM D-3177. La preparación de la mezcla Eschka, fue realizada mezclando aproximadamente en una proporción de 2:1 (m/m) óxido de magnesio (MgO) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). El análisis de cada muestra del sedimento se realizó por triplicado. Se mezcló aproximadamente 1 g de sedimento con 3 g de la mezcla Eschka, la cual fue transferida a un crisol de porcelana, cubriéndose posteriormente con aproximadamente 1 g de la mezcla Eschka.

El crisol fue colocado sobre un mechero a una llama baja, aumentándose la temperatura gradualmente durante 30 minutos para realizar la ignición de la muestra. El crisol fue retirado y el contenido se trasvasó a un beaker de 250 ml, para realizar una digestión con 100 ml de agua caliente durante 45 minutos, agitándose ocasionalmente.

Posteriormente, la solución fue decantada a través de un papel de filtro, reteniendo el material insoluble en el beaker. Luego, el material insoluble fue lavado en el beaker con agua caliente. Después de varios lavados, se transfirió la materia insoluble al papel de filtro y se lavó con cinco porciones de agua caliente. El filtrado fue llevado a un volumen aproximado de 250 ml. Luego, se extrajo 25 ml de la solución anterior para la determinar el contenido de azufre mediante espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma.

A la solución restante, se le adicionó unas gotas de HCl concentrado hasta llevarlo a un pH aproximado de 1-2. Se hirvió y añadió lentamente con una pipeta y agitación constante, 10 ml de solución BaCl_2 100 g/l. La solución permaneció hirviendo por 15 minutos más, dejándose asentar el precipitado durante toda la noche, a una temperatura moderada. El precipitado fue filtrado con un papel de filtro Whatman N° 42 y lavado con agua caliente hasta que el filtrado no produjera un color blanco, cuando se agregaba 1 gota de una solución de AgNO_3 .

Finalmente, el papel de filtro que contenía el precipitado de sulfato de bario fue colocado en un crisol de porcelana previamente pesado. Se quemó el papel de filtro

gradualmente en una mufla, evitándose que se quemara con llama. Después de que el papel estaba casi consumido, se subió la temperatura a aproximadamente $800\pm 50^{\circ}\text{C}$. El crisol que contenía al precipitado de sulfato de bario se llevó a masa constante.

A los resultados de azufre total obtenidos por las diferentes técnicas se le realizó un análisis de varianzas a través del programa Statgraphics Centurion XV.

DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN CADA FRACCIÓN DEL SEDIMENTO

Para la extracción secuencial de azufre en el sedimento, se aplicó el procedimiento propuesto por Campanella *et al.* (1995), con una modificación en su primer paso aplicando el método sugerido por Olajire *et al.* (2003), para extraer el azufre soluble en agua.

Paso 1. Azufre soluble en agua

El análisis de cada muestra se realizó por triplicado. Se pesaron 2,5 g del sedimento seco, homogeneizado y pasado por un tamiz de $63\ \mu\text{m}$ en un tubo de polipropileno de 50 ml de capacidad, previamente lavado con ácido nítrico diluido y enjuagado con agua desionizada. A la muestra de sedimento se le adicionó 20 ml de agua desionizada, se agitó por 2 horas y centrifugó para separar el residuo del sobrenadante. El sobrenadante fue diluido hasta 25 ml. Esta solución se denominó solución 1.

Paso 2. Azufre soluble en ácido débil

Se le agregó 45 ml de acetato de amonio (1 mol/l, ajustado a pH 5 con ácido acético) al residuo del paso anterior, se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm, luego se centrifugó durante 20 minutos. La solución fue decantada y los residuos lavados con 5 ml de agua desionizada. Los lavados se incluyeron a la solución y se diluyó a 50 ml. Esta solución se denominó solución 2.

Paso 3. Azufre presente en fase reductiva

Se tomaron 45 ml de una solución (V/V) 1:1 de 1 mol/l de clorhidrato de hidroxilamina y ácido acético al 25% y se le adicionaron a los residuos del paso 2. La mezcla anterior se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm, luego fue centrifugado durante 20 minutos. La solución se decantó y los residuos lavados con 5 ml de agua desionizada. La solución fue diluida a 50 ml y se denominó solución 3.

Paso 4. Azufre unido a la materia orgánica

Se añadió 12,5 ml de HCl 0,1 mol/l a los residuos del paso 3. Fue agitada durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm, luego se centrifugó durante 20 minutos. La solución fue decantada y los residuos lavados con 5 ml de agua desionizada. La solución fue diluida a 25 ml. Esta solución se denominó solución 4.

Paso 5. Azufre asociado a las sustancias húmicas

Al residuo sólido del paso anterior se le añadió 12,5 ml de NaOH 0,5 mol/l y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente con un agitador mecánico a una velocidad de 130 rpm, luego se centrifugó durante 20 minutos. La solución fue decantada y los residuos lavados con 5 ml de agua desionizada. La solución y los lavados se redujeron a un pequeño volumen (1-2 ml). Después se realizó una digestión con 8 ml de HNO₃ concentrado durante 30 minutos con calentamiento moderado. La solución ácida que se obtuvo fue diluida a 25 ml con agua desionizada y se denominó solución 5.

Paso 6. Azufre en la fracción residual

Finalmente, al residuo de este paso, se le adicionó 12,5 ml de HNO₃ concentrado y se realizó una digestión en un baño de agua caliente durante 3 horas a 80°C. Posteriormente, fue filtrada la solución y enrasada hasta 25 ml con agua desionizada. Esta solución se denominó solución 6.

Las concentraciones de azufre fueron determinadas mediante espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma, previamente optimizado los parámetros en las soluciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente, en orden de aparición.

DETERMINACIÓN DE LA DISPONIBILIDAD DE AZUFRE

La movilidad del azufre en las muestras de sedimento fue determinada con el contenido de azufre enlazado en las diferentes fracciones obtenidas durante la especiación. El índice de movilidad del azufre se determinó como un “factor de movilidad” (MF) según Olajire *et al.* (2003); mediante la siguiente ecuación:

$$MF = \frac{(F1+F2+F3)}{(F1+F2+F3+F4+F5+F6)} \times 100$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TEXTURA

La textura es un parámetro principal, que ha sido ampliamente utilizado en estudios sedimentológicos. Este parámetro depende muchos factores, ya que sus componentes son de origen muy variado y, por ende, de tamaños muy diferentes; algunos de estos sedimentos fueron transportados, por lo que su tamaño dependerá de los efectos del transporte (Soledispa, 2007).

En el análisis de la composición granulométrica en las diferentes estaciones de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco (tabla 2), se observa que están conformados por altas proporciones de arena y limo y menores proporciones de arcilla. La textura predominante fue la arena limosa, la cual ya ha sido descrita anteriormente en los trabajos realizados por Martínez (2002), Velásquez (2005) y Quintero *et al.* (2006). También, se encontró textura arenosa y limo arenosa en los sedimentos de esta zona.

La textura arena limosa son mezclas de sedimentos en las que prevalece la arena del grano muy fino, con limo grueso en menor porcentaje, además de pequeñas cantidades de arcilla (Soledispa, 2007), esta clase de textura se encontraron en las estaciones 1, 3, 6, 7, 8 y 10. La textura limo arenosa son también mezclas en las que predomina el limo de grano grueso con arena muy fina (Soledispa, 2007), la cual sólo se localizó en las estaciones 4 y 5, mientras que las restantes estaciones presentaron textura arenosa.

El porcentaje de arena presente en el sedimento se encuentra entre 44,2 y 90,2%, siendo las estaciones 2, 9, 11 y 12, las que mostraron mayores contenidos (tabla 2). Esto es una característica de ambientes con alta energía cinética, en los cuales los granos muy pequeños se mantienen suspendidos en el agua del mar (Gómez *et al.*, 2006). La mayoría de las muestras arenosas pueden tener entre sus componentes: cuarzo, fragmentos de

roca, caparazones de foraminíferos planctónicos, espículas y fragmentos calcáreos. El mecanismo de transporte de la arena en una zona costera puede producirse de dos maneras: (a) transporte de arena hacia y desde la costa y (b) transporte de arena paralelo a la costa o puede provenir de la socavación originada por las olas en la zona duna, especialmente cuando se presentan agujajes (Soledispa, 2007).

El porcentaje de limo se encontró entre 6,0 y 50,0% (tabla 2), con un valor máximo de 50,0% en la estación 4. Los valores de arcilla obtenidos fueron de una máximo de 8,5% en la estación 1, seguidas de las estaciones 7 y 8 con un porcentaje de 7,0% (tabla 2). Las altas proporciones de limo y arcilla se encontraron ubicadas en la parte central del área en estudio. Esto puede deberse a que dichas muestras se encuentran en zonas más protegidas, como depresiones batimétricas o micro cuencas (Astorga y Silva, 2003).

Tabla 2. Composición granulométrica de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Estaciones	Fracciones			Textura
	% Arena	% Limo	% Arcilla	
1	68,2	23,3	8,5	Areno limosa
2	85,5	8,7	5,8	Arena
3	50,2	46,0	3,8	Areno limosa
4	44,2	50,0	5,8	Limo arenosa
5	46,2	48,0	5,8	Limo arenosa
6	74,2	20,0	5,8	Areno limosa
7	49,0	44,0	7,0	Areno limosa
8	49,0	44,0	7,0	Areno limosa
9	90,2	6,0	3,8	Arena
10	56,2	39,3	4,5	Areno limosa
11	88,2	7,3	4,5	Arena
12	90,2	6,0	3,8	Arena

Sin embargo, las estaciones que contienen mayores proporciones de partículas de limo y arcilla se sugiere que son hidrodinámicamente más estables, por el contrario en las estaciones con mayores proporciones de arena se sugiere una circulación de agua de

mayor intensidad (Valdés y Sifeddine *et al.*, 2009).

MATERIA ORGÁNICA

La cantidad de materia orgánica encontrada en los sedimentos del área de estudio varió entre 0,23 y 8,16% (figura 2), determinándose los valores más elevados en las estaciones de la parte central del área de estudio, específicamente en las estaciones 3, 4, 7 y 8, con valores superiores a 7,05%. Los valores más bajos fueron encontrados en las estaciones 9, 10, 11 y 12, con un valor máximo de 1,69%. El resto de la zona bajo estudio obtuvo valores superiores a 2,05%.

El contenido orgánico en los sedimentos está estrechamente relacionado con la composición granulométrica, siendo los sedimentos de mayor proporción de arcilla y limo los que retienen mayor cantidad de residuos orgánicos. Esto pudo observarse en los valores elevados en las estaciones 3, 4, 7 y 8 que poseen altas proporciones de limos y arcilla (tabla 2), a excepción de la estación 5 que posee un alto contenido de limo y arcilla, pero presentó un menor contenido de materia orgánica.

Los altos valores de materia orgánica obtenidos pueden ser debido a que en esta zona no posee un aporte antrópico directo, por lo tanto, la entrada de material orgánico a los sedimentos es debido principalmente a procesos naturales que ocurren durante el período de surgencia (Hernández *et al.*, 2006). Sin embargo, los bajos valores de materia orgánica se encontraron en los sedimentos con mayor proporción de arena (tabla 2). Esto puede deberse a que las corrientes de marea en esta zona, evitarían que el sedimento fino, generalmente más rico en materia orgánica, se logre depositar en el fondo marino (Astorga y Silva, 2003).

Utilizando la tabla A4, en apéndice, y de acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación, se puede interpretar a los sedimentos de las estaciones 3, 4, 7 y 8, como sedimentos con contenido de materia orgánica moderado, las estaciones 1, 2, 5 y 6, como sedimentos de bajos contenido de materia orgánica y las estaciones 9, 10, 11 y 12,

como sedimentos de muy bajo contenidos de materia orgánica; que es característica de sedimentos arenosos, de ambientes hidrodinámicos y abiertos (Gómez *et al.*, 2006). Los niveles de materia orgánica detectados en esta investigación son comparables en algunas de sus estaciones a los reportados Márquez *et al.* (2005), en los sedimentos superficiales del sector nororiental del Golfo de Cariaco (1,53-14,70%), los cuales reflejan un grado de actividad biogeoquímica indicando la productividad primaria de la zona. También, son similares a los reportados por Hernández *et al.* (2008) en los sedimentos superficiales de la Bahía de Concepción (0,76-6,79%), en la cual no se observa un aporte antrópico directo.

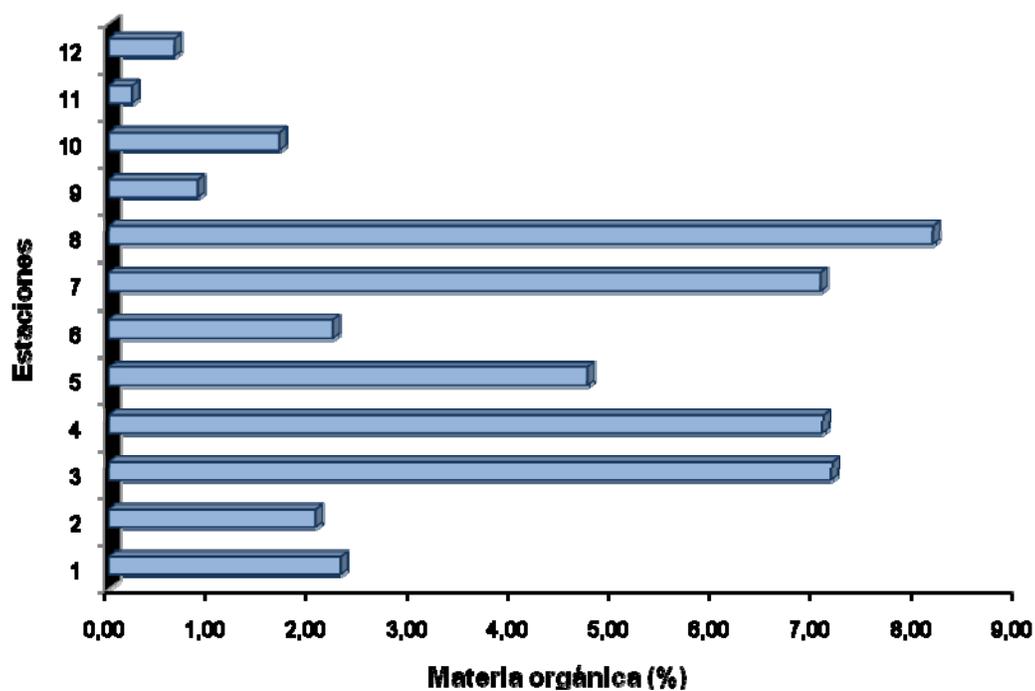


Figura 2. Porcentaje de materia orgánica en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

CARBONO ORGÁNICO

Los valores de carbono orgánico encontrados en este trabajo estuvieron entre 0,13 y 4,73% (figura 3), los máximos valores se obtuvieron en las estaciones 3, 4, 7 y 8, que, como se dijo anteriormente, poseen mayor proporción de limos y arcillas, lo que

favorece la retención de residuos orgánicos. Los valores mínimos se encontraron en las estaciones 9, 10, 11 y 12.

La presencia de altos contenidos de carbono orgánico en las fracciones limos y arcilla se debe a que estas partículas se cubren rápidamente con una capa de materia orgánica, debido a que éstas tienen tendencia a poseer cargas negativas asociadas a su estructura. Como eventualmente se hundan en el fondo marino, remueven una cantidad significativa de materia orgánica del agua de mar. En cambio las arenas, que son básicamente cuarzo, no tienen cargas, por lo que no tienen mayor atracción por la materia orgánica y, por lo tanto, están asociadas a menores cantidades de ella (Rojas y Silva, 2003). Lo anterior se cumple en la mayoría de las observaciones de estos sedimentos, ya que las mayores concentraciones de carbono orgánico están asociadas a altos contenidos de limos y arcillas y las bajas concentraciones de carbono orgánico a altos contenidos de arenas.

También la mayor o menor concentración de compuestos orgánicos en estas distintas zonas, es el resultado individual o combinado de la presencia o ausencia de: ríos, cuencas batimétricas profundas (que actúan como trampas de sedimentos), producción planctónica (que genera material orgánico marino autóctono) e intensidad de las corrientes (que arrastra los sedimentos más finos). Los bajos contenidos son atribuidos a una baja producción marina de materia orgánica y por lo tanto bajas concentraciones de compuestos orgánicos en el sedimento (Rojas y Silva, 2003).

Al igual que el contenido de materia orgánica y utilizando la tabla A4 (en apéndice), se puede interpretar a los sedimentos de las estaciones 3, 4, 7 y 8 como sedimentos con contenido de carbono orgánico moderado, las estaciones 1, 2, 5 y 6, como sedimentos de bajos contenidos de carbono orgánico y las estaciones 9, 10, 11 y 12 como sedimentos de muy bajos contenidos de carbono orgánico.

Los valores de carbono orgánico encontrados en esta investigación son mayores a los reportados por Márquez *et al.* (2005), los cuales estuvieron entre 0,06 y 2,30%, pero menores a los obtenidos por Velásquez (2005), cuyo valor mínimo fue de 0,21% y el valor máximo de 6,46%, cuyos porcentajes fueron mayores en los sedimentos con textura limo-arcillosa, ambos sedimentos del sector del Golfo de Cariaco. Estos resultados también son similares a los reportados por Hernández *et al.* (2008) en los sedimentos superficiales de la Bahía de Concepción (0,44-3,94%), donde no se observa un aporte antrópico directo y a los obtenidos por Borrego *et al.* (2000) en los sedimentos superficiales de la marisma salada del Río Odiel (S.O. España) (1,97-3,92%), la cual se encuentran completamente inundados por mareas vivas.

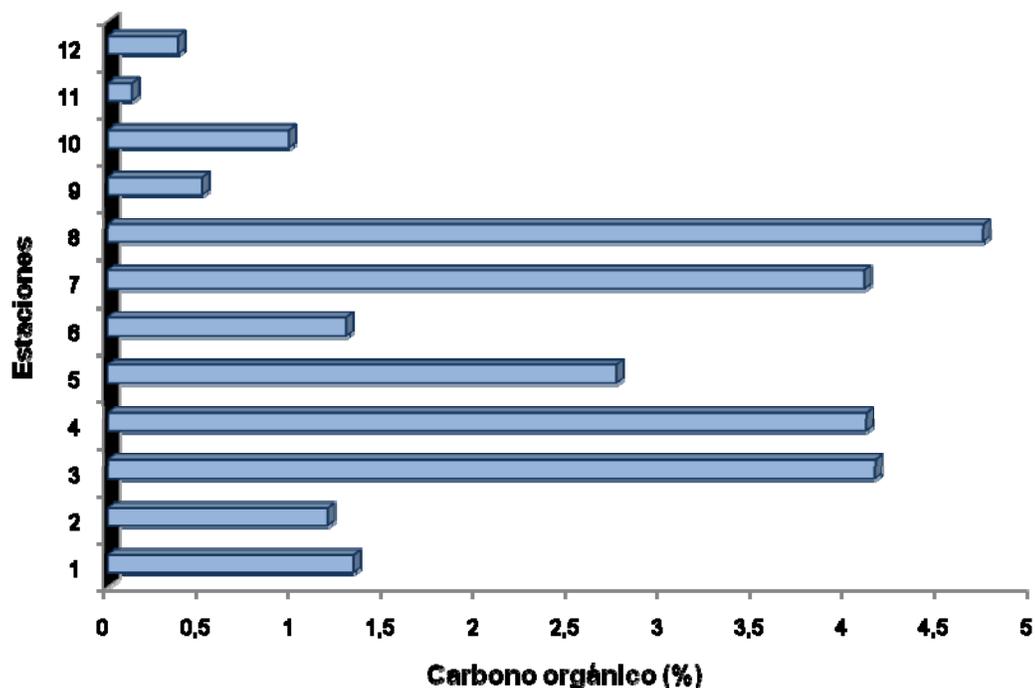


Figura 3. Porcentaje de carbono orgánico en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN EL ICP-OES

Después de la preparación de las muestras las concentraciones de azufre se determinaron mediante espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un

plasma, utilizando un equipo marca Perkin Elmer, modelo Optima 5300DV, los parámetros optimizados para analizar adecuadamente las concentraciones de azufre presente en el sedimento se encuentran en la tabla 3.

La calibración del equipo fue realizada midiendo la intensidad de estándares de 1 a 80 mg/l obtenidos a partir de una solución estándar certificada de azufre de 100 mg/l de marca Perkin Elmer. La linealidad de la curva de calibración fue comprobada hasta una concentración de 80 mg/l. Durante la optimización se trabajó con las longitudes de ondas de 181,975 nm y 180,669 nm, ya que eran las más estables durante la calibración del equipo (figura 4).

Usando la longitud de onda de 181,975 nm, durante la medición de azufre total se obtuvieron concentraciones de azufre con valores menores a los obtenidos por el método gravimétrico (tabla A2, en apéndice), que como se discutirá más adelante es un método analítico aceptable para la determinación de este elemento en las muestras de sedimento. Sin embargo, al medir en la longitud de onda de 180,669 nm, se obtuvieron resultados mayores a los obtenidos por el método gravimétrico, pero aceptables según un análisis de varianzas entre ambas (tabla A5, en apéndice), por lo cual, se decidió hacer las determinaciones de azufre total y las obtenidas a través de la extracción secuencial con esta última longitud de onda.

En la figura 5, se representa el espectro obtenido en la longitud de onda seleccionada para el análisis respectivo de azufre (180,669 nm), obteniendo un límite de detección de 0,62 mg/l y un porcentaje de error entre las replicas entre 0,37 y 1,93 % RSD.

Las mediciones también se monitorearon con soluciones preparadas de sulfato de potasio de grado analítico, a las mismas concentraciones de 1-80 mg/l, para garantizar una mejor exactitud en la medición de este elemento en las muestras.

En algunos casos se debía volver a calibrar o limpiar el equipo con una solución de ácido nítrico (5% V/V), ya que realizaba las medidas de los patrones y soluciones en concentraciones mayores a las que realmente se encontraban o cuantificaba anteriormente. Por eso, el uso de soluciones estándar certificadas para monitorear el equipo es importante para garantizar la adecuada medición de las muestras. También cualquier muestra que excediera el intervalo de calibración se diluía como correspondía y era nuevamente analizada.

Tabla 3. Parámetros optimizados en el ICP-OES.

Parámetros	
Flujo de gas exterior de argón	15 l/min
Flujo de gas intermedio de argón	0,2 l/min
Flujo de gas interno de argón	0,5 l/min
Flujo de nitrógeno	200 p.s.i
Poder de radio frecuencia	1300 watt
Inyector	1,8 mm de diámetro
Caudal de flujo de la bomba peristáltica	1,5 ml/min
Temperatura	28°C
Longitud de onda	180,669 nm

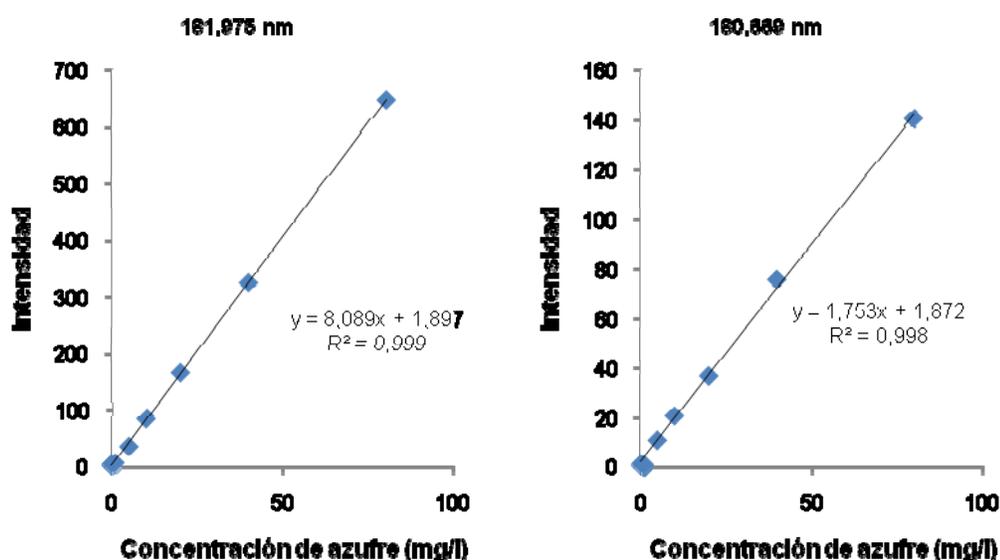


Figura 4. Curvas de calibración obtenidas en el ICP-OES a longitudes de onda de 181,975 nm y 180,669 nm.

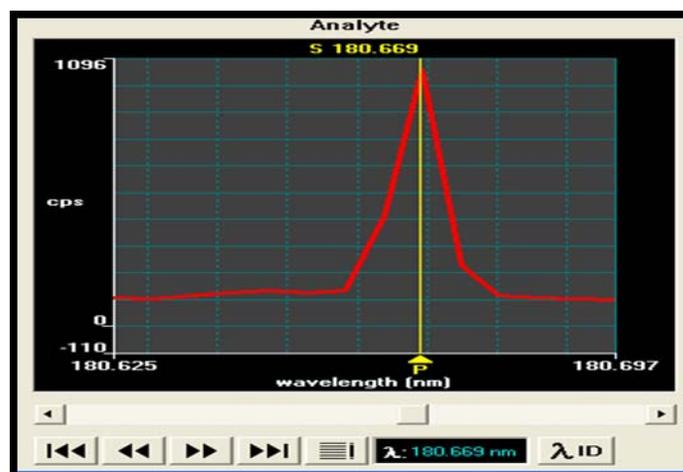


Figura 5. Espectro de azufre obtenido en el ICP-OES.

AZUFRE TOTAL

La exactitud del método Eschka de la Norma ASTM D-3177, utilizada para la determinación de azufre total en las muestras de sedimentos del área de estudio fue verificada mediante el estudio de la repetibilidad y reproducibilidad en una muestra de sedimento sola y contaminada con azufre. El porcentaje de azufre recuperado fue determinado por diferencia entre ambas muestras, los valores de la desviación estándar, varianza y coeficiente de variación se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 4. Repetibilidad, reproducibilidad, desviación estándar y coeficiente de variación del método utilizado mediante el estudio del contenido de azufre recuperado en una muestra de sedimento.

	ASTM D-3177 % S Recuperado	
	Método gravimétrico	ICP-OES
Ensayo	97,3	98,8
Repetibilidad	100,0	102,2
Reproducibilidad	94,5	97,8
Promedio	97,3	99,6
D.S.	2,77	2,33
C.V.	2,84	2,34
Varianza	7,65	5,42

Es notable, de acuerdo a los resultados, que el método proporciona exactitud para la extracción de azufre de un 97,3% por método gravimétrico y un 99,6% por espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma, lo que significa que el método analítico es aceptable y, además, que los resultados son reproducibles.

Los contenidos de azufre total obtenidos a través de la Norma ASTM D-3177 usando la técnica de espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-OES) puede observarse en la figura 6. Las concentraciones obtenidas a través de esta técnica presentaron valores entre 12,91 y 52,36 mg/g, hallándose las altas concentraciones en las estaciones cercanas al río Carinicuao, (estaciones 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 8, excepto la estación 6). El alto contenido se halló en la estación 7 con 52,36 mg/g, este sedimento presentaba un color marrón oscuro y un fuerte olor a huevo podrido al igual que las estaciones 3 y 8. La estación 6 y las estaciones lejanas al saco (estaciones 9, 10, 11 y 12), presentaron bajos valores de azufre donde la menor concentración se encontró en la estación de 11 con 12,91 mg/g (figura 6).

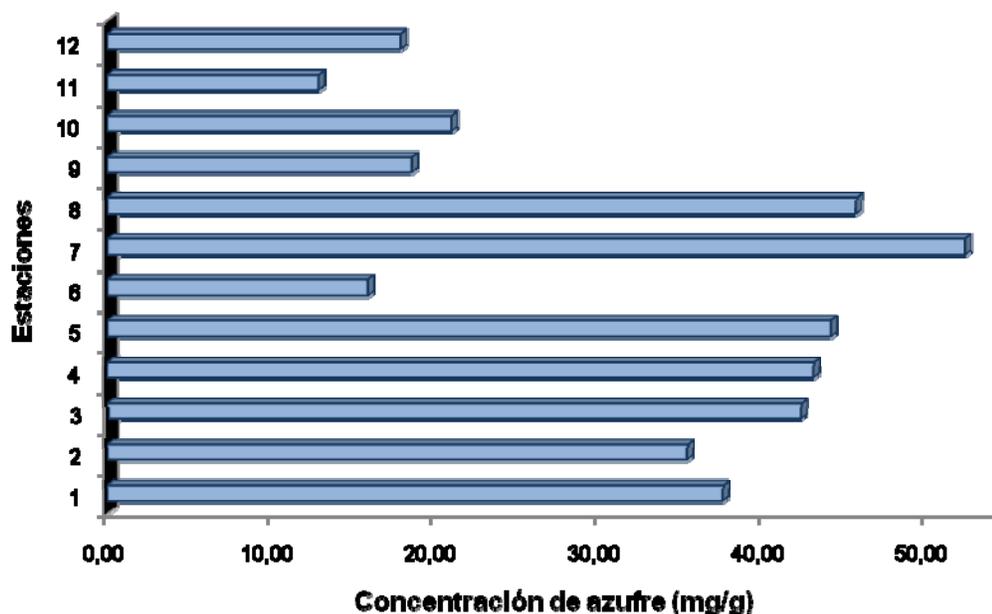


Figura 6. Concentración de azufre total obtenida a través de la Norma ASTM D-3177 por la técnica ICP-OES.

Las estaciones con altos contenidos de azufre se caracterizaron por presentar bajos y moderados contenidos de materia orgánica y carbono orgánico, con textura areno limosa y limo arenosa, a excepción de la estación 2 que presentó textura arenosa. Los altos contenidos de azufre en estos sedimentos pueden ser debido a que se encuentren permanentemente inundados y afectados por los ciclos de marea lo que permite un gran aporte de azufre y un menor grado de oxigenación (Borrego *et al.*, 2000), por lo que en estos sedimentos el proceso de reducción de sulfato puede estar presente y la formación de minerales autógenos puede ocurrir.

Sin embargo, los bajos valores de azufre se hallaron en las estaciones con muy bajos contenidos de materia y carbono orgánico, con textura arenosa, a excepción de las estaciones 6 y 10 que presentaron textura areno limosa. Esto puede deberse a dichos sedimentos se encuentren completamente inundados por la marea viva y por lo tanto sufren periodos de exposición prolongados, siendo el aporte de sulfato menor y mayor el grado de oxigenación (Borrego *et al.*, 2000).

Los resultados de azufre total obtenidos a través de la Norma ASTM D-3177, usando el método gravimétrico, también tiene la misma tendencia. Las estaciones cercanas al río Carinicuaó (excepto la estación 6) presentaron altos contenidos de azufre, mientras que las estaciones más lejanas al saco y la estación 6 presentaron bajos contenidos de azufre, como puede observarse en la figura 7.

Pero, los resultados usando la técnica de ICP-OES resultaron mayores a los obtenidos por el método gravimétrico en algunos casos (tabla A2, en apéndice). Esto puede deberse a que en la técnica del ICP-OES ioniza todas las especies de azufre presente en la muestra, mientras que el método gravimétrico para la determinación de azufre a través de la precipitación de sulfato de bario depende del azufre que puede ser oxidado y transformado a iones sulfatos para luego ser precipitado. Estos resultados demuestran que no todo el azufre presente en la muestra pudo ser completamente oxidado para la precipitación y que el azufre pudo quedar en otras formas, lo que

ocasionó resultados más bajos en el método gravimétrico. Sin embargo, un análisis de varianza aplicado a ambas técnicas usadas demostró que no hay diferencia significativa entre los resultados obtenidos con un intervalo de confianza de 95% (tabla A5, en apéndice).

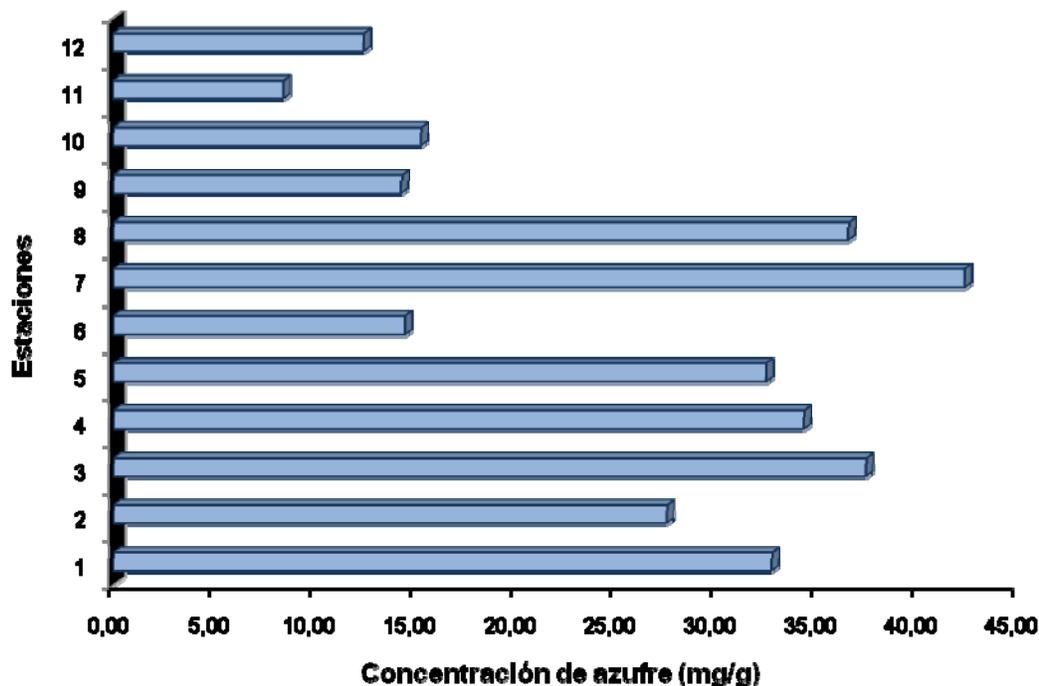


Figura 7. Concentración de azufre total obtenida a través de la Norma ASTM D-3177 por método gravimétrico.

La técnica gravimétrica realizada es muy laboriosa y consumidora del tiempo, por lo que el reemplazo de esta técnica por medio de la determinación directa de azufre a través de la técnica ICP-OES demostró ser simple para determinar azufre y menos consumidora del tiempo. Con las mejoras tecnológicas en la instrumentación del ICP-OES, la técnica es más sensible a la determinación directa de azufre. Esta técnica instrumental es actualmente rutinaria en la mayoría de laboratorios químicos de experimentación y, por consiguiente, puede ser utilizada para la cuantificación de extracciones directas. Debido a su sensibilidad, la técnica es especialmente adecuada cuando las concentraciones de azufre extraído son bajas (Czerewko *et al.*, 2003).

Además, la técnica gravimétrica mediante la precipitación de sulfato de bario con la adición de cloruro de bario es útil para ser usada en muestras que contienen cantidades apreciables de azufre, como en este caso, de otra manera los errores experimentales pueden ser grandes. La precipitación de azufre como una sal de bario está también sujeta a errores, por lo que las condiciones experimentales, incluso la temperatura, deben estar rigurosamente estabilizada. Se debe tener cuidado con la adición de cloruro de bario a la solución para producir sulfato de bario, ya que un exceso de cloruro de bario podría precipitarse. La precipitación de sulfato de bario se hace en condiciones ácidas, por lo tanto, debe ser hecha bajo esas condiciones (un pH 1-2, es óptimo, aunque hasta pH 4 es satisfactorio) para que impida la co-precipitación de carbonato de bario o el fosfato. El sulfato de bario, también tiende a ser co-precipitado con otros iones dando resultados erróneos (Czerewko *et al.*, 2003).

En vista de las dificultades asociadas con el método del gravimétrico, es recomendable evaluar las cantidades de azufre en una muestra a través de la técnica de ICP-OES, como un sustituto de la técnica gravimétrica para la Norma ASTM D-3177.

Según el valor límite de los elementos potencialmente tóxicos, establecido por Assmuth (1997), el azufre debería encontrarse en $2 \times 10^{-5}\%$ en suelos y sedimentos. Los valores de azufre obtenidos en estos sedimentos sobrepasan ese valor límite. Peltola y Åström (2002) interpretaron que las concentraciones altas de azufre son normales en sedimentos donde predominan condiciones reductoras, dando como resultado la formación de sulfuro a partir de sulfatos, provenientes del agua de mar y de los sedimentos de granos finos y ricos en azufre.

Por otro lado, los niveles de azufre encontrados en esta investigación son menores a los reportados por Lückge *et al.* (2002) en los sedimentos del margen continental de Pakistán (0,75-13,10%), ricos en materia orgánica y con alta productividad en la zona. Pero son mayores a los obtenidos por Burton *et al.* (2006) en sedimentos sulfúricos del sureste de Queensland Australia (0,87-3,08%) y por Borrego *et al.* (2000) en los

sedimentos superficiales del estuario del Rio Odiel de S.O. de España (0,66-0,95%). Estos altos valores de azufre pueden relacionarse con la tasa de evaporación en esta zona de estudio que es bastante alta durante todo el año (superior a los 2000 mm al año) (Quintero *et al.*, 2006); en la cual el sulfato disuelto en las aguas precipita, produciendo un aumento significativo del contenido de azufre en los sedimentos, transformándose posteriormente, en monosulfuro o bisulfuros de hierro (López *et al.*, 2006).

RELACIÓN C_{org}/S

La relación que existe entre carbono orgánico y azufre (C_{org}/S) ha sido ampliamente estudiada, con el fin de determinar las condiciones de diferentes ambientes deposicionales. Un ambiente marino normal (condiciones óxicas) se identifica por una correlación positiva entre el carbono orgánico y el azufre. Por el contrario, los ambientes euxínicos (condiciones anóxicas-sulfídicas) están relacionados con altas concentraciones de azufre y bajos valores de carbono orgánico (López *et al.*, 2006).

La relación entre el carbono orgánico y azufre en los sedimentos superficiales del saco se encontró en un intervalo de 0,10-1,04% (figura 8). Los máximos valores se encontraron en las estaciones de la parte central del área de estudio, donde las estaciones 3, 4 y 8 mostraron la mayor relación C_{org}/S de 0,98, 0,95 y 1,04%, respectivamente. Este es debido a que estas estaciones presentan altos valores de materia orgánica que contribuye a aumentar significativamente su relación C_{org}/S (Billon *et al.*, 2001).

De acuerdo con resultados obtenidos y los límites de la relación entre el carbono orgánico y el azufre (0,5-1,5%), establecidos por Raiswell y Berner (1985), se trataría de un ambiente marino con condiciones euxínicas. Dichos resultados coinciden con los moderados y bajos valores de carbono orgánico y las altas concentraciones de azufre encontrados en estos sedimentos marinos. La relación entre el carbono y azufre también se utiliza para inferir sobre el potencial oxidoreducción del ambiente. Los valores que se encuentran por debajo de 3 indican un ambiente reductor y por encima de 3 un

ambiente oxidante (Stein, 1991; Borrego *et al.*, 1998). Los resultados de la relación C_{org}/S estuvieron por debajo de 3, lo que indica que estos sedimentos se encuentra en un ambiente reductor.

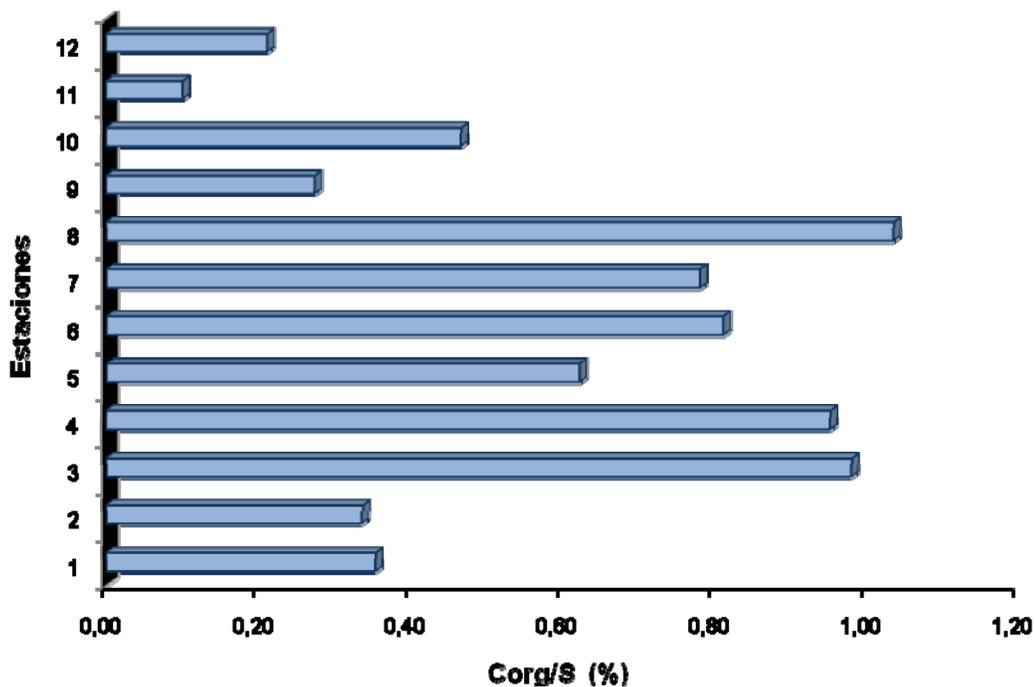


Figura 8. Relación C_{org}/S en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

AZUFRE OBTENIDO DE LA EXTRACCIÓN SECUENCIAL

Azufre soluble en agua

El contenido de azufre hallado en esta fracción puede observarse en la figura 9, los valores se encontraron entre 2,27 y 10,12 mg/g. Las máximas concentraciones de azufre se hallaron en las estaciones 7 y 8; con valores de 10,12 mg/g y 9,00 mg/g, respectivamente. Estas estaciones mostraron altos valores de azufre total, moderado contenido de materia orgánica y carbono orgánico y textura areno limosa. Mientras que las mínimas concentraciones se observaron en las estaciones 6, 10 y 12, con valores inferiores a 3,19 mg/g, las cuales presentan bajos contenidos de azufre total, materia

orgánica y carbono orgánico, y de textura arenosa y arenosa limosa.

La fuente de azufre en esta fracción puede provenir de minerales solubles de sulfatos o, más comúnmente, sulfatos generados por la oxidación de la pirita (Czerewko *et al.*, 2003). El azufre también puede provenir del sulfato disuelto en el agua del mar que como se dijo anteriormente precipita debido al aumento de la tasa de evaporación.

El sulfato resulta de la oxidación de azufre elemental, minerales de sulfuro y azufre orgánico. El azufre sedimentario está presente, en su mayor parte, en forma de sulfato evaporita, tales como yeso, anhidrita, sulfato de magnesio y sulfato sódico. En general, las sales de sulfato resultantes de metales alcalinos de baja masa molar, como el sodio, el potasio y el magnesio, son sumamente solubles, mientras las sales de metales de altas masas moleculares, como el bario, hierro y plomo, tienen una solubilidad baja (USEPA, 2003).

El sulfato, generalmente, no se adsorbe fuertemente en el sedimento, en cambio puede ser transportado de forma inalterada y directa al sedimento por las aguas. El sulfato es muy estable y espontáneamente no se reduce bajo condiciones ambientales normales, aunque en condiciones anaeróbicas ocurre la reducción de sulfato por bacterias reductoras que es de suma importancia para el ciclo global del azufre.

En ambientes que presentan mínimos valores de pH las concentraciones de sulfato son altas (USEPA, 2003). Wijsman *et al.* (2001) y Werne *et al.* (2003) encontraron que como resultado de la alta tasa de reducción de sulfato, la concentración de sulfato decrece con la profundidad en el sedimento.

Por lo tanto, el azufre hallado en esta fracción puede favorecer a la formación de sulfuro de hidrógeno que posteriormente puede ser utilizado en la sulfurización de materia orgánica, formación de sulfuro de metales o en la generación de especies intermedias de azufre.

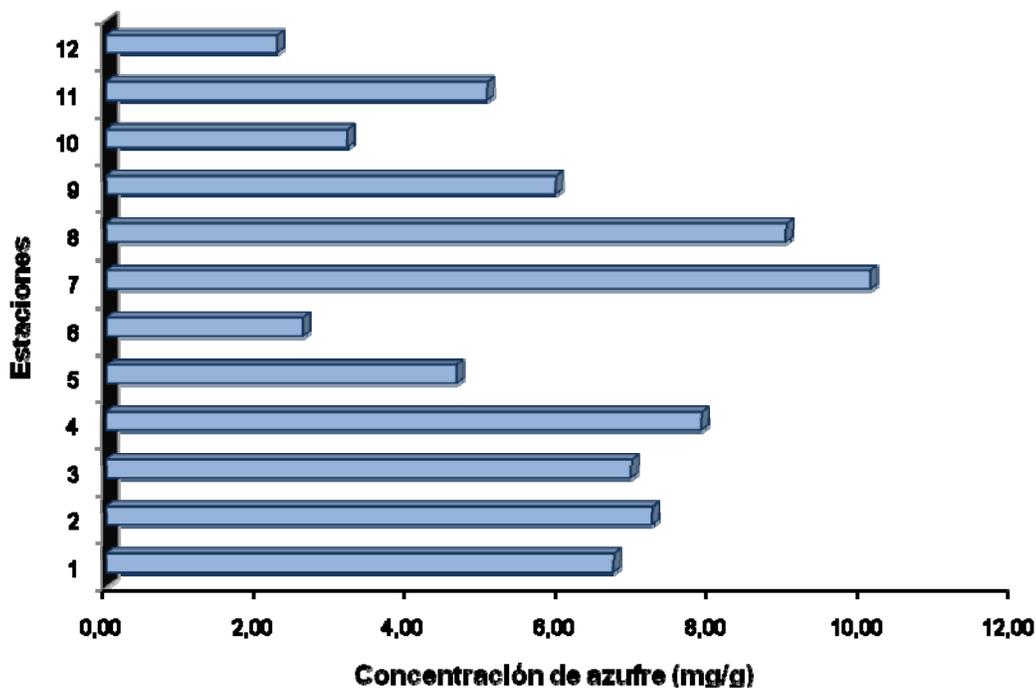


Figura 9. Concentración de azufre soluble en agua en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Azufre soluble en ácido débil

En esta fracción los valores de azufre se hallaron entre 0,50 y 7,31 mg/g y puede observarse en la figura 10. Las estaciones 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 8, mostraron los valores más altos, encontrándose la máxima concentración de azufre en la estación 7 con 7,31 mg/g. Mientras que las mínimas concentraciones se observaron en las estaciones 6, 9, 10, 11 y 12, con valores inferiores a 0,86 mg/g.

Las estaciones con altos valores de azufre soluble en ácido también presentaron altos contenidos de azufre total, bajos y moderados contenidos de materia orgánica y carbono orgánico, y están cercanas al río Carinicuaio, a excepción de la estación 6 que, al igual que las restantes estaciones, presentó bajos valores de azufre en esta fracción y tienen menor contenido de azufre total, materia orgánica y carbono orgánico.

Al igual que la fracción anterior, la fuente de azufre puede provenir del sulfato

originado de minerales solubles, generados de la oxidación de pirita o del sulfato disuelto en el agua que precipita debido al aumento de la tasa de evaporación. En condiciones ácidas muchos monosulfuros son rápidamente oxidados bajo y tienen el potencial de producir condiciones agresivas en el ambiente (Czerewko *et al.*, 2003).

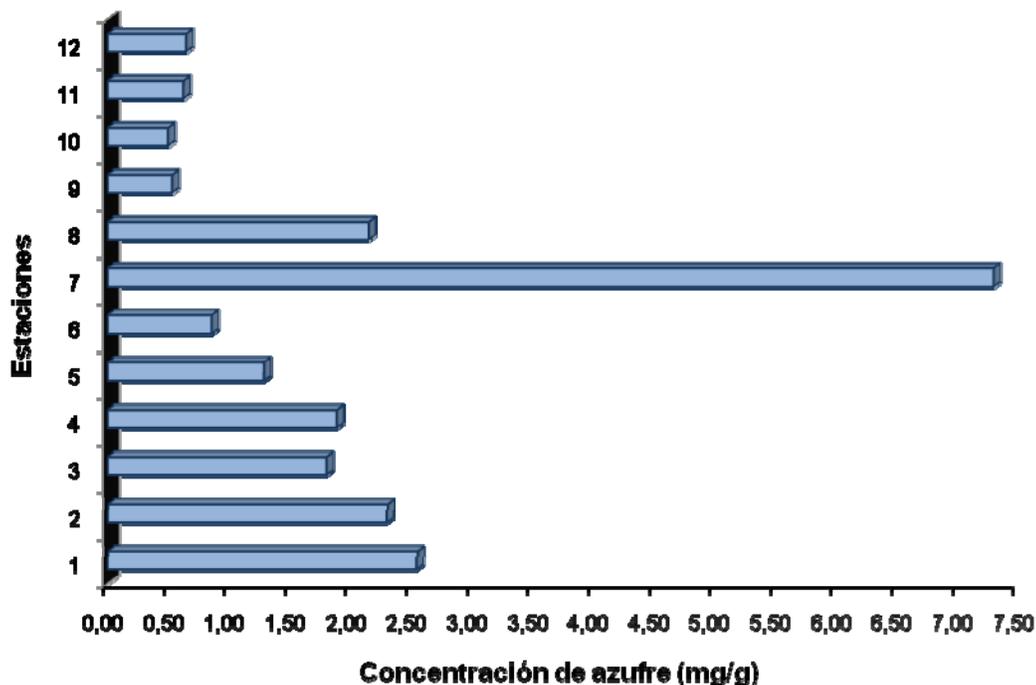
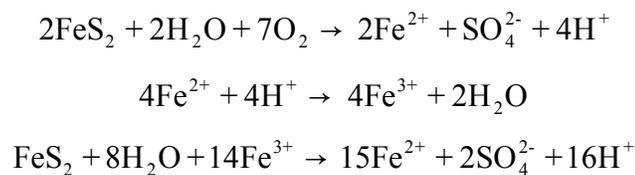


Figura 10. Concentración de azufre soluble en ácido débil en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Las condiciones ácidas son generadas cuando algunos microorganismos realizan sus procesos de oxidación o reducción. Las bacterias autotróficas, por ejemplo, prosperan bajo las condiciones ácidas, aeróbicas y derivan su energía de la oxidación de iones de metales presentes en los compuestos de azufre reducido. Estos microorganismos son capaces de oxidar eficazmente el Fe^{2+} producido en la etapa inicial de la oxidación de pirita a Fe^{3+} , que es un agente reductor fuerte que conduce a la oxidación de más pirita. Esta reacción genera más Fe^{2+} y libera iones de hidrógeno, los cuales suben la acidez del sistema. La reacción de oxidación es exotérmica y las condiciones se convierten en más ácidas, como puede observarse en las siguientes reacciones (Czerewko *et al.*, 2003).



Entonces, en condiciones ácidas cantidades de azufre pueden pasar el sistema acuoso y favorecer a la formación de sulfuro de hidrógeno o permitir la oxidación de otros compuestos de azufre.

Azufre en fase reductiva

En la figura 11, puede observarse las concentraciones de azufre en fase reductiva. En esta fracción mostró la misma tendencia que la fracción anterior, las altas concentraciones de azufre en estos sedimentos se encontró en las estaciones 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 8, y el menor contenido en las estaciones 6, 9, 10, 11 y 12. Las estaciones con mayor y menor contenido fueron las estaciones 7 y 10 con 1,54 mg/g y 0,06 mg/g, respectivamente. Las restantes estaciones mostraron concentraciones inferiores a 0,56 mg/g. Una vez más, las estaciones con bajo contenido de materia orgánica y carbono orgánico presentaron un bajo contenido de azufre en fase reductiva.

La fracción de azufre reducible es considerada la más lábil del sedimento y se encuentra en mayor proporción en sedimentos con alto contenido de materia orgánica (Mizuno *et al.*, 1990). La estación 7 se caracterizó por presentar mayor contenido de materia orgánica, lo que coincide con el alto contenido de azufre reducible hallado en esta fracción, la estación 10, al igual que las estaciones 6, 9, 11 y 12, poseen menor contenido de materia orgánica, lo que explicaría los bajos valores de azufre encontrados en esta fracción.

El azufre presente en esta fase podría pasar al sistema acuoso en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre bajo condiciones reductoras. En un ambiente reductor se produce el sulfuro de hidrogeno, el cual en exceso se puede oxidar o ser

desproporcionado para formar otras especies, como los polisulfuros, azufre elemental, sulfato y tiosulfato. Además, muchas de las especies inorgánicas reducidas de azufre como el H_2S o los polisulfuros pueden ser incorporadas en la materia orgánica durante las etapas de diagénesis temprana (Lückge *et al.*, 2003).

Algunos compuestos de azufre pueden ser reducido en estas condiciones, el tiosulfato, por ejemplo, puede ser fácilmente reducido a H_2S a partir de SO_4^{2-} y también posiblemente por bacterias reductoras de Mn-(Fe). Esto es conocido como una llave intermediaria del ciclo redox del azufre y es producto de la oxidación de la pirita y descomposición de polisulfuros (Gagnon *et al.*, 1996).

La difusión de las especies reducidas de azufre y sus productos de oxidación en el sedimento superficial puede indicar un incremento de la concentración de sulfato en el agua de poro del sedimento.

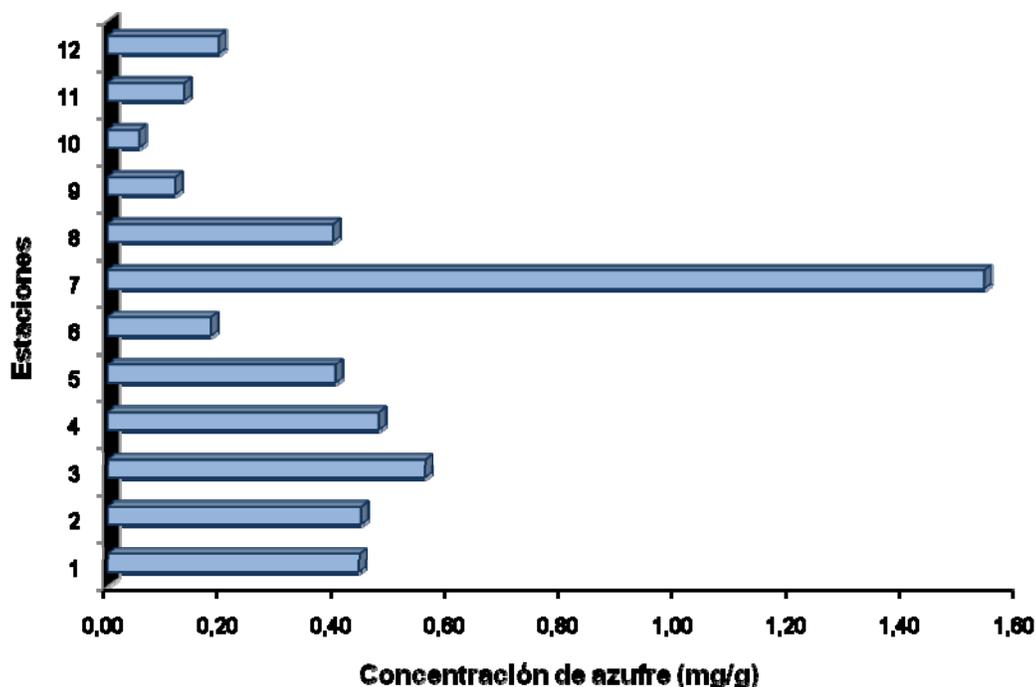


Figura 11. Concentración de azufre en fase reductiva en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Cuándo el fenómeno de sedimentación es lento en un sistema, la formación de especies intermedias reducidas de azufre, como el azufre elemental y los polisulfuros, pueden ocurrir más fácilmente, producto de un suministro difusivo posible de H_2S en el límite redox (o en la zona limite óxica/anóxica del sedimento). Inversamente, cuando la tasa sedimentación es alta y el suministro difuso de H_2S para el límite redox inhibe la generación de compuestos intermedios reducidos de azufre en el sedimentos (Billon *et al.*, 2001).

Al igual que las anteriores fracciones, el azufre en esta fracción del sedimento puede contribuir a la incorporación de azufre a la materia orgánica y a la generación del sulfuro de hidrógeno.

Azufre unido a la materia orgánica

En esta fracción se obtuvieron bajas concentraciones de azufre, en comparación a las restantes fracciones obtenidas de la extracción secuencial. Los valores se encontraron entre 0,05 y 0,96 mg/g. Las estaciones 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 8 mostraron contenidos superiores a las estaciones 6, 9, 10, 11 y 12. La estación que presentó el máximo valor de azufre unido a la materia orgánica fue la estación 7 con 0,96 mg/g, esto puede observarse en la figura 12.

Estos resultados concuerdan con las características orgánicas de estos sedimentos, ya que las estaciones 7 que presenta alto contenido de azufre en esta fracción posee el máximo valor de materia orgánica y carbono orgánico, además de un alto contenido de azufre total. Mientras que las estaciones con bajos valores poseen menor contenido de materia orgánica, carbono orgánico y azufre total.

Como se dijo anteriormente los compuestos de azufre orgánico juegan un papel importante en el ciclo global de azufre (Billon *et al.*, 2001). Algunas investigaciones han demostrado que la incorporación de azufre a la materia orgánica ocurre primordialmente

a pocos centímetros de la capa superior del sedimento marino. La cantidad de azufre que puede ser incorporado en la materia orgánica claramente depende de la calidad y cantidad de materia orgánica disponible para la sulfurización (Lückge *et al.*, 2003).

Se ha argumentado que la formación de azufre orgánico está limitada en ambientes donde la generación de sulfuro es mayor que el suministro de hierro reactivo. Algunos autores han demostrado que la sulfurización de la materia orgánica ocurre principalmente después de la precipitación de pirita y que una vez que el hierro es agotado en los sedimentos, el sulfuro presente para reaccionar con la materia orgánica está disponible. Por lo que, bajas concentraciones de hierro favorecen a la formación de azufre orgánico (Lückge *et al.*, 2003).

Si lo anterior conserva su validez y si la sulfurización de la materia orgánica impide la descomposición de la materia orgánica, esto quiere decir que en muestras caracterizadas por altos contenidos de hierro, la materia orgánica puede ser más extensamente degradada por la reducción de sulfato, que en muestras con bajas concentraciones de hierro. Además, las muestras que poseen bajas concentraciones de hierro, el sulfuro de hidrógeno es generado más rápidamente y la sulfurización de la materia orgánica es acelerada, conduciendo a la formación anticipada de productos orgánicos que tienen una susceptibilidad inferior a ser atacados por reductores de sulfato y así contribuye a la preservación de la materia orgánica en los sedimentos (Lückge *et al.*, 2003). También, como se describió inicialmente, cantidades apreciables de bisulfuro y especies intermedias redox de azufre, como polisulfuros, bisulfito y tiosulfato, se forman en el sedimento marino y, por lo tanto, pueden estar disponibles para la sulfurización de la materia orgánica sedimentaria.

La fracción de azufre orgánico, sin embargo, puede ser relativamente alta en zonas donde existe una abundancia de especies de azufre reactivas o una alta reactividad de la materia orgánica a la sulfurización (Böttcher *et al.*, 2006). Cuando el contenido de azufre orgánico aumenta con la profundidad del sedimento, sugiere que el azufre

orgánico fue depositado como materia orgánica primaria en el pasado o que la sulfurización de la materia orgánica ocurrió anteriormente. Lo cual puede indicar que existe adiciones de azufre diagénético a la materia orgánica sedimentaria en vez de un incremento en la tasa de deposición de azufre bio-primario (Werne *et al.*, 2003). Además en sedimentos con altas deficiencias de oxígeno, salinidad y tasa de deposición se puede encontrar grandes cantidades de compuestos de azufre (Khoroshko *et al.*, 2007).

La importancia de los compuestos de azufre orgánico es que su presencia puede ser señalizador de los procesos anaeróbicos estables, similarmente a condiciones anóxicas del agua de mar, debido a una alta concentración de iones sulfatos y un contenido relativamente alto de materia orgánica que está relacionado con la presencia de sulfuros y sulfuro de hidrógeno (Khoroshko *et al.*, 2007).

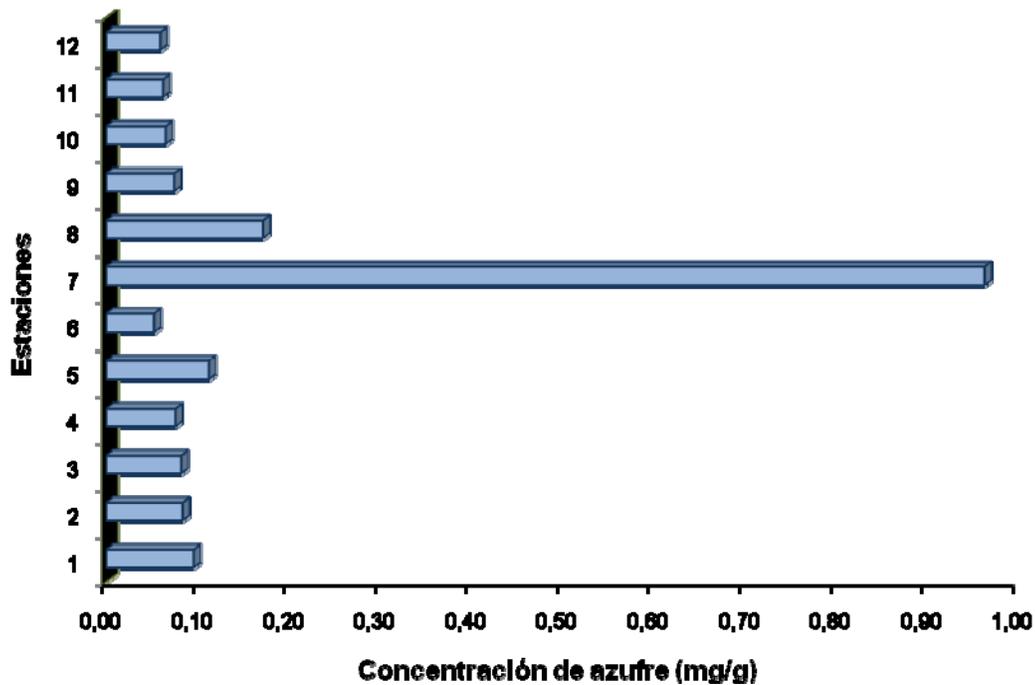


Figura 12. Concentración de azufre unido a la materia orgánica en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

En estos sedimentos, el contenido de azufre orgánico es bajo, esto puede ser debido a la presencia de altas concentraciones de hierro y que el sulfuro rápidamente

puede ser agotado en la formación de pirita y otros sulfuros de metales. También podría ser debido a la cantidad de materia orgánica lábil para la sulfurización no está muy disponible, lo cual concuerda con los bajos valores de materia orgánica obtenido en esta investigación.

Azufre unido a la sustancias húmicas

Las sustancias húmicas es una fracción de la materia orgánica que engloba a un grupo de sustancias difícilmente clasificable, de color oscuro, muy resistente al ataque microbiano, de alta masa molecular, de naturaleza coloidal y propiedades ácidas (Stevenson, 1994). Estas son constituyentes principales de aguas, suelos y sedimento, formadas por la degradación química y biológica de restos de plantas y animales y por la actividad sintética de microorganismos (Whitby y Schnitzer, 1978). Las sustancias húmicas poseen de 98 a 100% de sus elementos (libre de ceniza) que son C, H, N, O, P y S (Steenlink, 1985).

El contenido de azufre hallado en esta fracción se encontró entre 0,33 y 2,56 mg/g (figura 13), hallándose las máximas concentraciones en las estaciones cercanas al río Carinicuaio (a excepción de la estación 6). Las estaciones 1, 2, 3 y 4 fueron las que mostraron el mayor contenido de azufre, con valores superiores a 1,66 mg/g, seguidas de las estaciones 5, 7 y 8. Las estaciones 6, 9, 10, 11 y 12 mostraron el menor contenido de azufre con valores inferiores a 0,52 mg/g. Estos valores coinciden, una vez más, con el contenido de materia orgánica presente en estos sedimentos, ya que las estaciones que presentaron altos contenidos mostraron altas concentraciones de azufre. Mientras que las estaciones con bajas concentraciones de azufre se caracterizaron en poseer bajos contenidos de materia orgánica.

Los resultados demuestran que el azufre es un componente de las sustancias húmicas de los sedimentos analizados y, posiblemente, mayor en los ácidos fúlvicos, de acuerdo a Steenlink (1985), quien expresa que los ácidos fúlvicos poseen un contenido mayor de azufre que los ácidos húmicos, (0,1-3,6% y 0,1-1,5%, respectivamente).

El azufre unido a las sustancias húmicas puede constar de sulfoxidos o sulfonas y en un estado más reducido, en sulfuros y/o polisulfuros orgánicos. Por consiguiente, el enriquecimiento de azufre en sustancias húmicas es probablemente por la reacción de compuestos de azufre reducidos con la materia orgánica (Ferdelman *et al.*, 1991).

En los sedimentos donde hay limitación de hierro, por la precipitación rápida de pirita, las concentraciones altas de sulfuro y de carbono orgánico facilitarían la formación de sustancias húmicas con azufre (Ferdelman *et al.*, 1991). Sin embargo, la formación de azufre en ácidos húmicos y fúlvicos puede ser independiente de la disponibilidad de hierro reactivo y los reactantes predominantes para los órgano-sulfuros pueden ser prácticamente especies iónicas de azufre reducido como los polisulfuros, más que los sulfuros (Lojen *et al.*, 2005). Por lo tanto, la formación azufre húmico y su preservación está determinada por la disponibilidad limitada de hierro y la resistencia aparente de los compuestos de azufre orgánico a ser reoxidados a sulfatos (Ferdelman *et al.*, 1991).

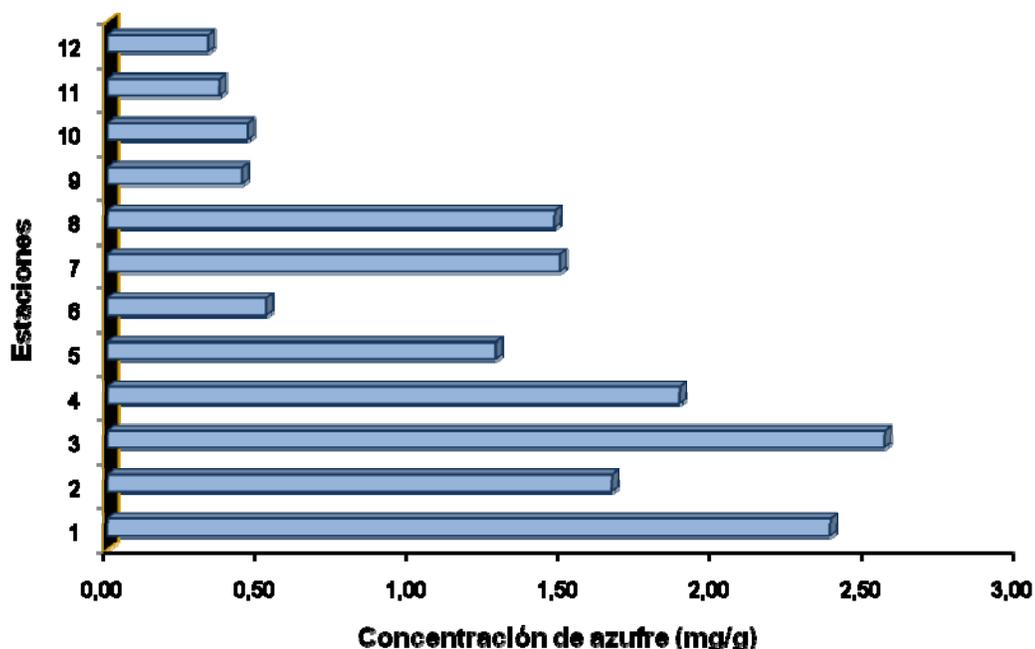


Figura 13. Concentración de azufre unido a las sustancias húmicas en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

En estos sedimentos superficiales el contenido de azufre hallado en esta fracción también es menor en comparación con las restantes fracciones, pero mayores a los obtenidos en azufre unido a la materia orgánica. Esto puede ser debido a los bajos contenidos de materia orgánica hallados en esta investigación que no facilita la formación de azufre en sustancias húmicas. También, puede ser debido a la existencia de una baja deposición de azufre bio-primario.

Azufre en la fracción residual

Esta fracción mostró mayor contenido de azufre, en comparación con las restantes fracciones. El azufre obtenido en este paso con la digestión realizada con ácido nítrico muestra concentraciones entre 5,70 y 30,88 mg/g. Una vez más, las estaciones cercanas al río Carinicuaó mostraron las altas concentraciones (excepto la estación 6). El alto contenido se halló en la estación 7 y 8 con 30,14 mg/g y 30,88 mg/g. La estación 6 y las estaciones lejanas al río presentaron bajos valores de azufre, encontrándose las menores concentraciones en las estaciones 9 y 11 con 9,23 mg/g y 5,70 mg/g, respectivamente (figura 14).

Como se explicó anteriormente, las estaciones con altos contenidos de azufre se caracterizaron por presentar altos valores de materia orgánica y quizás era debido a que dichos sedimentos se encuentran permanentemente inundados y afectados por los ciclos de marea. En cambio los bajos valores de azufre eran debido a que los sedimentos se encuentran completamente inundados por la marea viva y por lo tanto sufren periodos de exposición prolongados, siendo el aporte de azufre menor y mayor el grado de oxigenación.

Según Campanella *et al.* (1995), este paso corresponde a los sulfuros de metales, ya que son fácilmente solubilizados en ácido fuerte. Los sulfuros de metales se forman cuando el sulfuro de hidrógeno, posiblemente producto de la reducción bacteriana de sulfato, reacciona con los metales para formar sulfuros insolubles, la cual limita la liberación de sulfuro en el agua del mar (Zaggia *et al.*, 2007). La reducción de sulfato es

un proceso activo en sedimentos donde las concentraciones de sulfato disminuye con la profundidad (Werne *et al.*, 2003).

Es importante resaltar que los sulfuros de metales puede disminuir la toxicidad del ambiente. La presencia de sulfuro en el medio da como resultado la formación de complejos de sulfuro de metal en concentraciones altas que considerablemente reducen las concentraciones del metal libre. Sin embargo, el sulfuro puede aligerar la toxicidad del metal en algunos organismos, esto ocurre cuando los metales existen primordialmente como sulfuros de metal acuosos y continúan formando precipitados, una vez que exceden su límite de solubilidad (Boulogne *et al.*, 1982).

En esta situación, una abundancia relativa de sulfuros reactivos eficazmente atrapa grandes cantidades de metales reactivos; por consiguiente, haciendo más pequeña su biodisponibilidad (Burton *et al.*, 2006). Por lo tanto, la presencia de sulfuro puede jugar un papel importante en controlar la especiación y los riesgos ambientales de metales en sedimentos acuáticos (Edgcomb *et al.*, 2004).

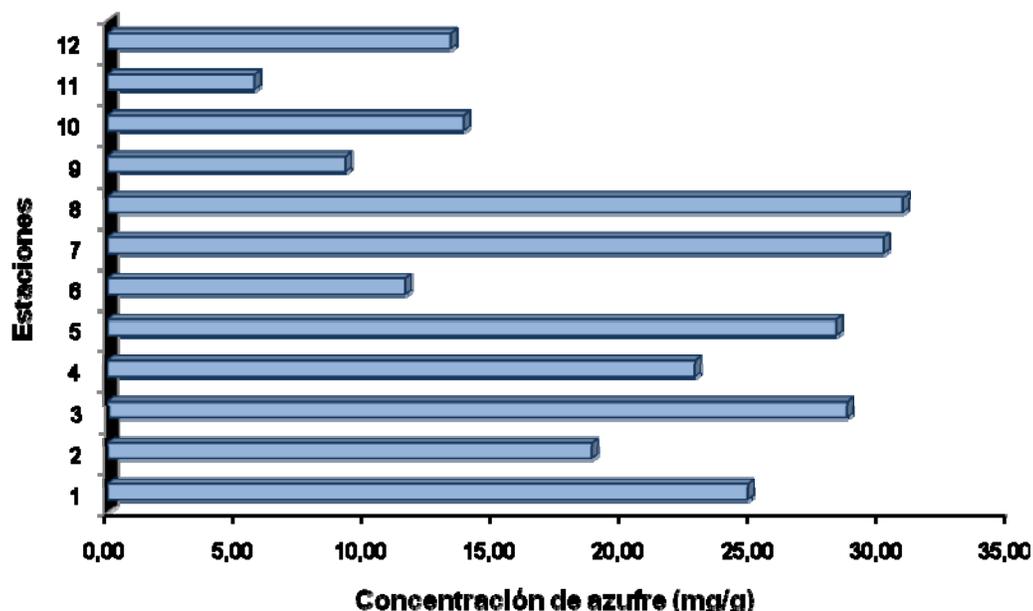


Figura 14. Concentración de azufre residual en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

La presencia de alto contenido de azufre en esta fracción indica que estos sedimentos poseen un gran aporte de sulfato del agua mar que luego es utilizado en la reducción de sulfato, debido a las condiciones euxínicas y reductoras que presentan estos sedimentos marinos. También, es posible que parte de sulfuro que se produce sea inmovilizado en el sedimento por metales, disminuyendo así su toxicidad.

Azufre total obtenido durante la extracción secuencial

El contenido de azufre total obtenido hallado en la suma de todas las fracciones de la extracción secuencial del sedimento, fue semejante y con la misma tendencia al obtenido por la norma ASTM D-3177 en la técnica de ICP-OES (tabla A2 y A3, en apéndice). El porcentaje de azufre extraído puede observarse en la figura 15, el cual varió entre 81,6 y 99,3%, indicando la capacidad del método de extracción secuencial extraer el azufre asociado a las diferentes fracciones geoquímicas del sedimento y que es útil para entender el comportamiento químico y la disponibilidad del elemento.

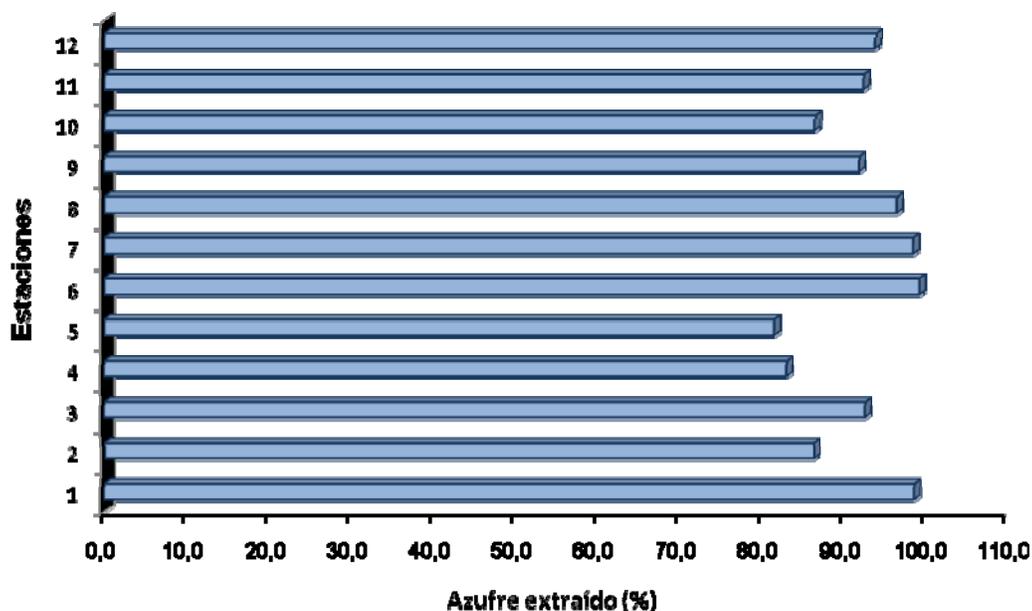


Figura 15. Porcentaje de azufre extraído durante extracción secuencial en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Por lo tanto, el método de extracción secuencial utilizado permitió evaluar las

formas de azufre unidas a las diferentes fracciones geoquímicas del sedimentos y nos suministró información de las fracciones móviles y más estables de azufre, así como también, como se mostrará más adelante, su disponibilidad, la afinidad del elemento a los componentes del sedimento y la fuerza con la cual están unidos a la matriz, la cual evalúa la movilidad real y potencial del azufre (Olajire *et al.*, 2003).

COMPORTAMIENTO QUÍMICO DEL AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS

Parte de los resultados obtenidos en esta investigación tiene importancia para predecir la fuente y el destino de las especies de azufre presente en estos sedimentos marinos. Primeramente, estos sedimentos se caracterizaron por poseer un alto contenido de azufre, una textura predominante arenosa limosa, un bajo contenido de materia orgánica, de condiciones euxínicas y reductoras, según su relación Corg/S. Esto sugiere que mecanismos biogeoquímicos complejos y diferentes están afectando la disponibilidad de azufre, la cantidad de materia orgánica y mayormente, la composición mineralógica de los sedimentos del saco del Golfo de Cariaco (Billon *et al.*, 2001).

En estos sedimentos, se observó que las estaciones con altos valores de materia orgánica presentaron también altos contenidos azufre. Por lo que en estos sedimentos la disponibilidad del elemento en el ecosistema y, probablemente, la naturaleza y el contenido de materia orgánica son los factores importantes que pueden controlar los procesos de sulfurización y piritización involucrados en los sistemas sedimentarios (Billon *et al.*, 2001).

Estos resultados revelan altos contenidos de azufre en la fracción solubles en agua y en la residual, sugiriendo que el proceso de reducción de sulfato y la posterior formación de sulfuros de metales son los procesos más dominantes en estos sedimentos.

Es posible que las bajas concentraciones de azufre asociada a la materia orgánica y a las sustancias húmicas, en comparación con las fracciones anteriores sea debido a que

la sulfurización de materia orgánica no es un proceso activo, quizás debido a la presencia de altos contenidos de hierro, baja deposición de azufre bio-primario y/o baja reactividad de la materia orgánica (Lückge *et al.*, 2003, Werne *et al.*, 2003 y Böttcher *et al.*, 2006).

También, debido a la generación de sulfuro de hidrógeno, muchos productos parciales de oxidación, como azufre elemental, sulfito, tiosulfatos, politionatos y polisulfuros pueden producirse en estos sedimentos, la cual también pueden estar involucrados en la sulfurización de la materia orgánica.

Los altos contenidos de azufre en las estaciones cercanas al río Carinicuaó podrían indicar que esta zona actúa como un reservorio para la acumulación y preservación de este elemento. Sin embargo, los menores contenidos de azufre hallados en las estaciones lejanas sean debido a que esta zona esté menos protegida y afectada por los ciclos de marea.

DISPONIBILIDAD DE AZUFRE

La movilidad del azufre en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco se determinó como el contenido de azufre enlazado a las diferentes fracciones obtenidas durante la especiación. El índice de movilidad del azufre fue calculado como un “factor de movilidad” (MF), según Olajire *et al.* (2003), los resultados pueden observarse en la figura 16.

El factor de movilidad de azufre presente en los sedimentos del saco del Golfo de Cariaco oscila entre 17,0 y 49,1%. La estación 11, la cual es una de las estaciones que posee el menor contenido de azufre total (12,91 mg/g), presenta el mayor FM de azufre en la zona (49,1%), demostrando que el azufre se encuentra con mayor labilidad en el sedimento, pudiendo pasar fácilmente al sistema acuoso.

La estación 7 presentó una concentración alta de azufre (52,36 mg/g); sin

embargo, posee una menor movilidad de azufre y parecida a estaciones con menor contenido de azufre, como las estaciones 2, 4, 6 y 9 (figura 16). Los que demuestra que no se puede estimar la movilidad del azufre a través del contenido de azufre total obtenido. Aunque los valores de FM hallados en esta investigación son de moderados a bajos puede ser interpretado como síntomas de relativa labilidad y moderada disponibilidad biológica de azufre en estos sedimentos. Es por eso que el estudio del azufre presente en cada fracción del sedimento por medio de la extracción secuencial permite evaluar adecuadamente la disponibilidad del elemento en la zona.

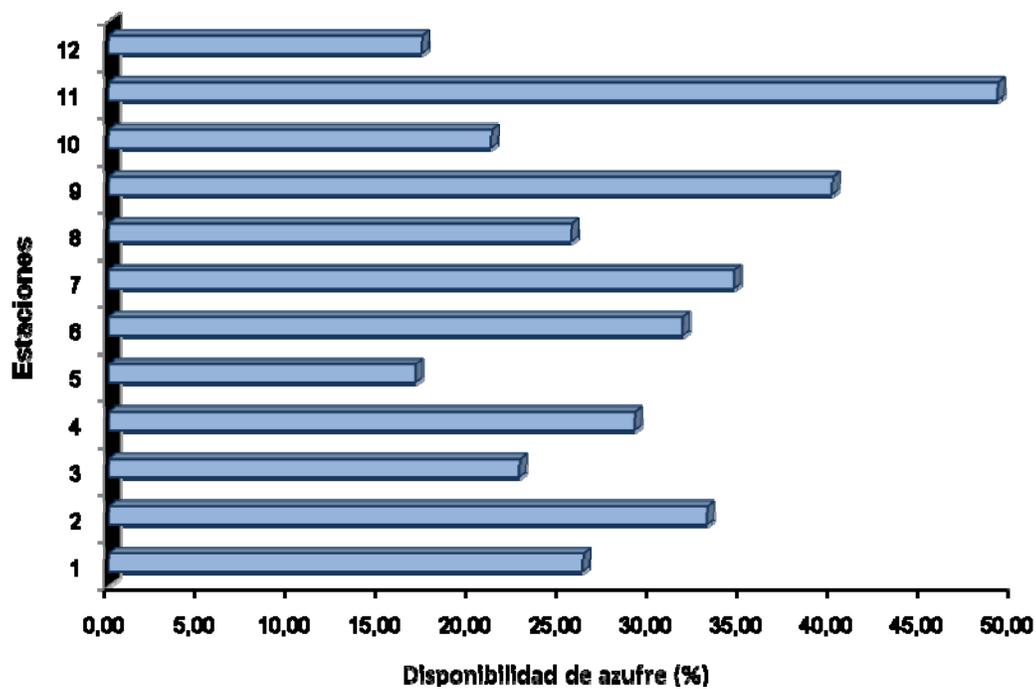


Figura 16. Disponibilidad de azufre en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

CONCLUSIONES

De los sedimentos estudiados, el mayor contenido de materia orgánica y carbono orgánico se encontró en la parte central del área en estudio, los cuales poseen una textura areno limosa.

La Norma ASTM D-3177 resultó útil y simple para la determinación de azufre total en las muestras de sedimentos, al sustituir el proceso de precipitación del sulfato de bario por la medición directa del azufre usando la espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma.

El análisis de varianza aplicado a los resultados obtenidos por la Norma ASTM D-3177 demuestra que, estadísticamente, no hay diferencia significativa entre las dos técnicas estudiadas, gravimétrica y espectroscópica, para la determinación cuantitativa de azufre, con un intervalo de confianza de 95%.

El contenido promedio del azufre total hallado en los sedimentos estuvo por encima del valor límite establecido para sedimentos.

La relación C_{org}/S , obtenida en el presente estudio, muestra que dichos sedimentos presentan condiciones reductoras y euxínicas.

En todas las estaciones, las fracciones con mayor contenido de azufre fueron la soluble en agua y el unido a la residual y la de menor contenido la unida a la materia orgánica. Lo cual puede indicar que el proceso de reducción de sulfato y la posterior formación de sulfuros de metales son los procesos más dominantes en estos sedimentos, más que la sulfurización de la materia orgánica.

El porcentaje de azufre extraído del método de especiación resultó entre 81,5 y 99,3%, lo cual indica que es útil para entender el comportamiento químico y la

disponibilidad del elemento en los sedimentos.

La disponibilidad de azufre encontrada en estos sedimentos fue 17,0-49,1%, indicando que el azufre es mayoritario en las últimas fracciones de la extracción secuencial.

BIBLIOGRAFÍA

American Society for Testing and Materials (ASTM) 2007. Standard test methods for total sulfur in analysis sample of coal y coke, Annual book of ASTM standards: D 3177: vol. 02. ASTM Philadelphia.

Asgorta, I. y Silva, N. 2003. Textura, materia orgánica, carbono orgánico y nitrógeno total en sedimentos marinos superficiales de la X Región. Informe preliminar de crucero CIMAR 10 Fiordo. Pág: 203-216.

Assmuth T. 1997. Analysis and proposals of guideline values for concentrations of hazardous substances in soil. *Suomen Ympäristö Keskuksen Moniste*, 92: 41-56.

Billon, G. y Boughriet, A. 2001. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Marine Geology*, 123: 73-86.

Boulogne, J.; Lord, C. y Church, T. 1982. Sulfur speciation associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochimica et Cosmochimica*, 46: 453-464.

Borrego, J.; López, M.; Pendon, J. y Morales, J. 1998. C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel River-mouth. *Journal of Coastal Research*, 14(4): 1276-1283.

Borrego, J.; Monterde, J.; Morales, J. y López M. 2000. Controles ambientales en la formación de sulfuros de Fe en sedimentos superficiales del Estuario del Río Odiel (S.O. España). *Geogaceta*, 27: 27-30.

Böttcher, M.; Hetzel, A.; Brumsack, J. y Schipper, A. 2006. Sulfur-Iron-Carbon geochemistry in sediments of the Demerara Rise. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program*. Mosher, D.C., Erbacher, J. and Malone, M.J. (eds). *Scientific Results*, 207: 1-23.

Brian, G.; Graig, C.; Hohmann, L. y Lutter, G. 2002. *In situ* sulfur speciation using Au/Hg microelectrodes as an aid to microbial characterization of an intertidal salt marsh microbial mat. *American Chemical Society*, 15: 823-304.

Burton, E.; Bush, T. y Sullivan, L. 2006. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere*, 64: 1421-1428.

Campanella, L.; D'Orazio, D.; Petronio, B. y Pietrantonio, E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 309: 87-93.

Calva, L. y Torres, R. 2000. Distribución de carbohidratos, carbono y nitrógeno

orgánico en sedimentos de tres lagunas costera del Golfo de México. *Hidrobiología*, 10: 101-114.

Chang, R. y College, W. 1992. *Química*. Cuarta Edición. McGraw-Hill. México.

Czerewko, M.; Cripps, J.; Reid, J. y Duffell, C. 2003. Sulfur species in geological materials-sources and quantification. *Cement & Concrete Composites*, 25: 657-671.

Edgcomb, V.; Molyneaux, S.; Saito, M.; Lloyd, K.; Böer, S.; Wirsén, C.; Atkins, M. y Teskes A. 2004. Sulfide Ameliorates Metal Toxicity for Deep-Sea Hydrothermal Vent Archaea. *Applied and Environmental Microbiology*, 70: 2551-2555.

Ferdelman, T.; Church, T. y Luther III, G. 1991. Sulfur enrichment of humic substances in a Delaware salt marsh sediment core. *Geochimica et Cosmochimica*. 55: 979-988.

Gagnon, C.; Mucci, A. y Pelletier, E. 1996. Vertical distribution of dissolved sulphur species in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 52: 195-209.

Gómez, J.; Fuentes M.; Leone, O. y Vega, C. 2006. Características geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Bahía de Panamá. *Tecnociencia*, 8: 113-132.

Hedrick, J. 1995. The global rare-earth cycle. *Journal of Alloys and Compounds*, 225: 611-612.

Hernández, S.; Franco, C. y Herrera, C. 2008. Carbono orgánico y materia orgánica en sedimentos superficiales de la Bahía Concepción. *Ciencia... Ahora*, 21: 28-34.

Khoroshko, L.; Petrova, V.; Takhistov, V.; Viktorovskii, I.; Lahtiperä, M. y Paasivirta, J. 2007. Sulfur organic compounds in bottom sediments of the Eastern Gulf of Finland. *Environmental Science and Pollution Research International*, 14(6): 366-376.

Kostka, J.; Thamdrup, B.; Glud, R. y Canfield, D. 1999. Rates and pathways of carbon oxidation in permanently cold Arctic sediments. *Marine Ecology Progress Series*, 180: 7-21.

Lojen, S.; Gabelle, C.; Cermelj, B. y Wartel, M. 2005. Sulfuration of organic matter in recent estuarine sediments (Authie Bay, N France). *Materials and Geoenvironment*, 52: 91-94.

López, N.; Borrego, J.; Morales, J. y Carro, B. 2006. Variación estacional de los contenidos de carbono orgánico, inorgánico y azufre en sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España). *Geogaceta*, 40: 295-298.

Lückge, A.; Horsfield, B.; Littke, R. y Scheeder, G. 2002. Organic matter preservation and sulfur uptake in sediments from the continental margin off Pakistan. *Organic Geochemistry*, 33:477-488.

Márquez, A.; Bonilla, J.; Martínez, G.; Senior, W.; Aguilera, D. y González, A. 2005. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto de Oceanográfico, Venezuela, Universidad de Oriente*, 44: 89-103.

Martinez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto de Oceanográfico, Venezuela, Universidad de Oriente*, 41: 83-96.

Mizuno, I.; Lafaille, B. y López, G. 1990. Caracterización del azufre en algunos molisones de la provincia de Buenos Aires. *Ciencia del Suelo*, 8(2): 111-117.

Olajire, A.; Ayodele, E.; Oyedirdan, O. y Oluyemi, E. 2003. Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 85: 135-155.

Okuda, T.; Benitez, J.; Bonilla, J. y Cedeño, G. 1978. Características hidrográficas del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto de Oceanográfico, Venezuela, Universidad de Oriente*, 17: 68-88.

Peltola, P. y Åström, M. 2002. Concentrations and leachability of chemical elements in estuarine sulfur-rich sediments, W. Finland. *The Science of the Total Environment*, 284: 109-122.

Primo, E. y Carrasco, J. 1973. *Química Agrícola I Suelos y fertilizantes*. 1^{era} edición. Editorial Alhambra, S.A. España.

Quintero, A.; Caraballo, L.; Bonilla, J.; Terejova, G. y Rivadula, G. 2006. Sedimento marino costero del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto de Oceanográfico, Venezuela, Universidad de Oriente*, 45(2): 127-139.

Raiswell, R. y Berner, R.A. (1985). Pyrite formation in euxinic and emi- euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285: 710-724.

Rojas, N. y Silva N. 2003. Distribución espacial de textura, carbono y nitrógeno en sedimentos recientes en canales y fiordos chilenos, Golfo Corcovado (43° 50' S) a Golfo Elefantes (46° 30' S), Chile. *Ciencia y tecnología del mar*, 25: 15-31.

Seidel, H.; Wennrich, R.; Hoffmann, P. y Löser, C. 2006. Effect of different types

of elemental sulfur on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. *Chemosphere*, 62: 1444-1453.

Sheppard, F. 1954. Nomenclature based on the said-silk-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24(3): 151-158.

Sievert, M.; Kiene, R. y Schulz-Vogt, H. 2007. The sulfur cycle. *Oceanography*, 20: 117-12.

Soledispa, B. 2007. Características de la sedimentación marina litoral comprendida entre las puntilla de Santa Elena y Punta Alcón, Provincia de Santa Elena, Ecuador. *Acta oceanográfica Del Pacífico*, 14: 181-188.

Steelink, C. 1985. Implications of elemental characteristics of humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediments and water*; Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Wershaw, R. L. and MacCarthy, P. (eds). *Wiley-Interscience*: New York, 457-476.

Stein, R. 1991. Accumulation de organic carbon in sediment marine. Result from the Deep Sea Drilling Project/Ocean Drilling Program. In Bhattacharji, S.; Friedman, G.; Neugebauer, H. y Seilacher, A. (eds). *Lecture Notes in Earth Sciencies*, vol. Springer, Berlin. 271 pág.

Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. Second edition. John Wiley & Sons, New York.

Torres, R. 2000. Ácido sulfhídrico, el olor a huevo podrido y algo más. *Contactos*, 35: 44-53.

USEPA. 2003. Contaminant candidate list regulatory determination support document for sulfate. Office of Water Report. EPA 815-R-03-016. July 2003. 59 pág.

Vairavamurthy, M.; Wang, S.; Khandelwal, B.; Manowitz, B.; Ferdelman, T. y Fossing, H. 1995. Sulfur transformation in early diagenetic sediments from the Bay of Concepcion, off Chile. *ACS Symposium Series* 612, 38-58.

Valdés, J. y Sifeddine, A. 2009. Composición elemental y contenido de metales en sedimentos marinos de la bahía Mejillones del Sur, Chile: Evaluación ambiental de la zona costera. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 37(2): 131-141.

Velásquez, L. 2005. Distribución y comportamiento de los metales pesados Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Co, Cr y Pb en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Werne, J.; Lyons, T.; Hollander, D.; Formolo, M. y Sinninghe, J. 2001. Reduced

sulfur in euxenic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical geology*, 195: 159-179.

Whelpdale, D. 1992. *An overview of the atmospheric sulphur cycle*. Howarth, R.; Stewart, J. y Ivanov, M. (eds). Sulphur cycling on the continents-wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies: New York, John Wiley & Sons, 5-26.

Whitby, L.M. y Schnitzer, M. 1978. Humic and fulvic acids in sediments and soils of agricultural watersheds. *Canadian Journal Soil Science*, 58: 167-178.

Wijsman, J.; Middelburg, J.; Herman, P.; Böttcher, M. y Heip, C. 2001. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the Northwestern margin of the Black Sea. *Marine Chemistry*, 74: 261-278.

Zaggia, L.; Rosso, J. y Zonta, R. 2007. Sulphate reduction in the sediment of the Venice canals (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 55: 415-424.

APÉNDICES

Tabla A1. Características orgánicas y relación C_{org}/S en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Estaciones	% Carbono orgánico	% Materia orgánica	% C_{org}/S
1	1,33	2,30	0,35
2	1,19	2,05	0,34
3	4,15	7,16	0,98
4	4,10	7,07	0,95
5	2,75	4,74	0,62
6	1,29	2,22	0,81
7	4,09	7,05	0,78
8	4,73	8,16	1,04
9	0,51	0,88	0,27
10	0,98	1,69	0,47
11	0,13	0,23	0,10
12	0,38	0,65	0,21
Mínimo	0,13	0,23	0,10
Máximo	4,73	8,16	1,04

Tabla A2. Concentraciones de azufre total en mg/g obtenida a través de la Norma ASTM D-3177 por método gravimétrico y por espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

ASTM D-3177			
Estaciones	Método Gravimétrico	ICP-EOS (180,966 nm)	ICP-EOS (181,975 nm)
1	32,77	37,57	18,50
2	27,54	35,36	15,10
3	37,44	43,91	20,01
4	34,36	42,16	19,19
5	32,52	44,17	18,58
6	14,53	15,89	9,42
7	42,40	52,36	19,30
8	36,59	45,69	19,03
9	14,34	17,80	8,80
10	15,29	20,92	10,76
11	8,48	12,91	5,78
12	12,49	17,92	7,12
Mínimo	8,48	12,91	5,78
Máximo	42,40	52,36	19,30

Tabla A3. Concentraciones de azufre en mg/g obtenidas en cada fracción de la extracción secuencial de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Estaciones	Fracciones						Azufre total de la extracción
	Azufre soluble en agua	Azufre soluble en ácido débil	Azufre en fase reductiva	Azufre unido a la materia orgánica	Azufre unido a las sustancias húmicas	Azufre residual	
1	6,71	2,55	0,44	0,10	2,38	24,85	37,03
2	7,23	2,30	0,45	0,08	1,66	18,79	30,50
3	6,95	1,81	0,56	0,08	2,56	28,70	40,66
4	7,88	1,89	0,48	0,08	1,88	22,78	34,99
5	4,64	1,29	0,40	0,11	1,28	28,30	36,02
6	2,60	0,86	0,18	0,05	0,52	11,55	15,77
7	10,12	7,31	1,54	0,96	1,49	30,14	51,57
8	9,00	2,15	0,40	0,17	1,47	30,88	44,08
9	5,95	0,53	0,12	0,07	0,44	9,23	16,35
10	3,19	0,50	0,06	0,06	0,46	13,82	18,09
11	5,04	0,62	0,13	0,06	0,37	5,70	11,93
12	2,27	0,65	0,20	0,06	0,33	13,31	16,81
Mínimo	2,27	0,50	0,06	0,05	0,33	5,70	51,57
Máximo	10,12	7,31	1,54	0,96	2,56	30,88	11,93

Tabla A4. Interpretación del contenido de materia orgánica y carbono orgánico en muestra de áreas tropicales (Diaz , 1970).

Interpretación	Materia orgánica (%)	Carbono orgánico (%)
Muy bajos	< 2,0	< 1,2
Bajos	2,0 a 5,0	1,2 a 2,9
Medios	5,0 a 8,0	2,9 a 4,6
Altos	8,0 a 15,0	4,6 a 8,7
Muy altos	> 15,0	> 7,8

Tabla A5. Análisis de varianza entre las diferentes técnicas usadas para la determinación de azufre total a través de la Norma ASTM D-3177.

	Método gravimétrico	Técnica ICP-EOS
Desviación Estándar	11,845	13,957
Varianza	140,309	194,811
GI	11	11
Razón F	0,720	
P	0,595	

Tabla A6. Porcentaje de azufre extraído de la extracción secuencial en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Estaciones	Azufre extraído (%)
1	98,6
2	86,3
3	92,6
4	83,0
5	81,6
6	99,3
7	98,5
8	96,5
9	91,8
10	86,5
11	92,4
12	93,9
Mínimo	81,6
Máximo	99,3

Tabla A7. Disponibilidad de azufre en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Estaciones	Disponibilidad (%)
1	26,2
2	33,1
3	22,7
4	29,1
5	17,0
6	31,7
7	34,6
8	25,6
9	40,0
10	21,1
11	49,1
12	17,3
Mínimo	17,0
Máximo	49,1

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE AZUFRE EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Romero Pérez Larenys Yakhima	CVLAC	16997373
	e-mail	l_yakima@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Especiación, sedimentos, Azufre.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se determinaron diferentes especies de azufre en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Para esto, se usó el método propuesto por Campanella *et al.* (1995) con una modificación, en su primer paso, aplicando el método sugerido por Olajire *et al.* (2003). El contenido total de azufre obtenido del proceso de extracción secuencial se comparó con el determinado a través del método de la Norma ASTM D-3177, pero usando la técnica ICP-OES. Los resultados de la especiación muestran que el mayor contenido de azufre se halló en la fracción residual, seguida de la soluble en agua y los de menor contenido los unidos a la materia orgánica. Las concentraciones totales de azufre determinadas en los sedimentos estuvieron entre 12,91 y 52,36 mg/g y la técnica de ICP-OES resultó ser más adecuada que el método gravimétrico para la determinación total de azufre. El porcentaje de azufre extraído, usando el método de extracción secuencial, se encontró entre 81,6 y 99,3%, lo cual indica su capacidad para extraer el azufre asociado a las diferentes fracciones geoquímicas, y que es útil para entender su comportamiento geoquímico en el sedimento. La disponibilidad de azufre hallada fue moderada (17,0-49,1%), lo que demuestra que el azufre se encuentra en mayor proporción en la fracción residual. La relación entre C_{org}/S resultó entre 0,10-1,04%, señalando que la zona se caracteriza por tener condiciones euxínicas y reductoras.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dra. Luisa Rojas de Astudillo	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	lrojas40@yahoo.es
	e-mail	
MSc. María Valentina Fuentes	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	mvfuentesh@gmail.com
	e-mail	
MSc. Damarys Aguilera	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2009	12	11

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal _____ (Opcional)

Temporal: Intemporal _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química _____

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado _____

Área de Estudio:

Química _____

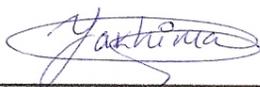
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

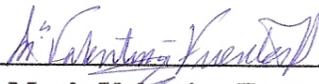
Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de este trabajo especial de grado. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.



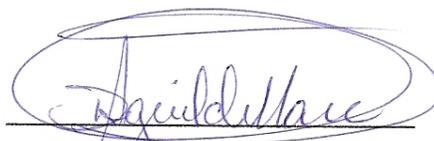
Larenys Yakhima Romero Pérez



Dra. Luisa Rojas de Astudillo
Asesora



MSc. María Valentina Fuentes
Jurado principal



MSc. Damarys Aguilera
Jurado principal



Sub Comisión de Tesis