



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

FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE AZUFRE EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DEL SECTOR CENTRAL DEL GOLFO DE CARIACO,
ESTADO SUCRE, VENEZUELA
(Modalidad: Tesis de grado)

IRMINA MOLINET LOBATÓN

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

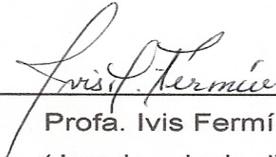
CUMANÁ, 2013

FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO DE AZUFRE EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DEL SECTOR CENTRAL DEL GOLFO DE CARIACO,
ESTADO SUCRE, VENEZUELA

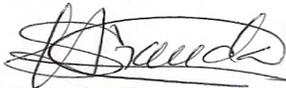
APROBADO POR:



Prof. Gregorio Martínez Campos
(Asesor)



Profa. Ivis Fermín
(Jurado principal)



Profa. Sheyla Aranda
(Jurado principal)

INDICE

| | |
|--|-----|
| DEDICATORIA..... | i |
| AGRADECIMIENTO | ii |
| LISTA DE TABLAS | iii |
| LISTA DE FIGURAS | iv |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | v |
| RESUMEN | vi |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| METODOLOGÍA | 8 |
| Área de estudio..... | 8 |
| Recolección y almacenamiento de los sedimentos..... | 10 |
| Determinación de azufre total | 11 |
| Fracción 1. Azufre soluble en agua | 12 |
| Fracción 2. Azufre soluble en ácido débil | 12 |
| Fracción 3. Azufre presente en la fase reducible | 12 |
| Fracción 4. Azufre unido a la materia orgánica | 13 |
| Fracción 5. Azufre asociado a las sustancias húmicas | 13 |
| Fracción 6. Azufre en la fracción residual..... | 13 |
| Procesamiento y análisis de los resultados | 14 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 15 |
| Azufre Total | 17 |
| Fraccionamiento Geoquímico de Azufre | 19 |
| Azufre soluble en agua | 19 |
| Azufre presente en la fase reducible..... | 23 |
| Azufre unido a la materia orgánica | 25 |
| Azufre asociado a las sustancias húmicas..... | 27 |
| Azufre en la fracción residual..... | 30 |
| Disponibilidad de azufre..... | 32 |
| Análisis de correlación de Pearson..... | 33 |
| CONCLUSIONES | 36 |
| BIBLIOGRAFÍA | 37 |
| APÉNDICE..... | 42 |
| HOJA DE METADATOS | 50 |

DEDICATORIA

A DIOS y la Virgen del Valle, por guiarme siempre por el buen camino y darme el valor y la sabiduría para culminar con éxito mi carrera.

A mi madre, que con su esfuerzo, apoyo, confianza y sobre todo mucho AMOR me enseñó que a pesar de los obstáculos, lo importante es seguir de pie para alcanzar mis metas. Gracias mami por estar siempre a mi lado este triunfo también es tuyo. Te amo.

A mi padre (Q.E.P.D), a pesar que no estás conmigo físicamente se que en donde estés, estas igual de contento que yo por esta meta alcanzada. Este trabajo también te lo dedico a ti papá. Te quiero, bendíceme siempre.

A todos mis hermanos por estar siempre a mi lado dándome apoyo y ánimo a lo largo de esta carrera. Los quiero.

A mis sobrinos Raúl, Efrán, Mariangeles, Luís, Rafael “boni” y Manuel por brindarme siempre una sonrisa y con sus travesuras olvidar los momentos difíciles. Que este triunfo los motive a cumplir sus metas. Los adoro mis pequeños traviesos.

A mi novio Ralfmer por su amor, comprensión, paciencia, cariño y apoyo incondicional. Gracias por ser parte importante en mi vida y compartir a lo largo de esta carrera los buenos y malos momentos. Te amo mi negro bello.

AGRADECIMIENTO

A DIOS por darme la sabiduría y valentía para lograr mis sueños. A mis padres, hermanos y familia por apoyarme en todo momento.

A la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, al Departamento de Química y a todos aquellos profesores por haber contribuido en mi formación académica.

A mi asesor, M.Sc. Gregorio Martínez Campos, por su gran apoyo, amistad, disposición y asesoramiento en el desarrollo de este trabajo de grado.

A los técnicos del Departamento de Oceanografía del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Edymir Parra y Deudedit Hernández por brindarme su colaboración en la realización de los análisis necesarios para llevar a cabo esta investigación.

Al T.S.U José Prin y Henry Astudillo del IIBCA-UDO, por su colaboración en la realización de las medidas en el ICP- AES.

A mis amigas María J. Salas y Berenice Aguado por toda la ayuda y apoyo brindado en muchísimos momentos de esta tesis, fuera y dentro de la universidad. Gracias por su amistad y por permitirme formar parte de su día a día.

Por último, quiero agradecer a mis compañeros y amigos que sin esperar nada a cambio compartieron conmigo pláticas, conocimientos y diversión en mi carrera universitaria: Asyuri, Anyelis, Rosanny, Yolimar, Ana Karina, Mónica, Julinet, Marynes, Larenys, Mariajosé, Jesús Gómez, Alexis, Jesús Vallería y a todos aquellos que durante el tiempo que duro este sueño lograron convertirlo en realidad.

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Coordenadas de las estaciones del muestreo en el Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. | 9 |
| Tabla 2. Concentración de azufre y porcentaje de recuperación obtenido con la muestra de sedimento contaminada empleando el método de la Norma ASTM D-3177. | 17 |
| Tabla 3. Análisis de correlación de Pearson que expresa la asociación entre el fraccionamiento del azufre y los diferentes parámetros en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 35 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Distribución de las estaciones de muestreo para los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 8 |
| Figura 2. Draga tipo Pertesen para el muestreo de sedimentos superficiales. . | 10 |
| Figura 3. Distribución espacial de azufre total ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 19 |
| Figura 4. Distribución espacial del azufre soluble en agua ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 20 |
| Figura 5. Distribución espacial del azufre soluble en ácido débil ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 23 |
| Figura 6. Distribución espacial del azufre en fase reducible ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 25 |
| Figura 7. Distribución espacial del azufre unido a la materia orgánica ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco..... | 27 |
| Figura 8. Distribución espacial del azufre asociado a las sustancias húmicas ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco..... | 29 |
| Figura 9. Distribución espacial del azufre en la fracción residual ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 31 |
| Figura 10. Distribución espacial de la disponibilidad de azufre (%) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco. | 33 |

LISTA DE ABREVIATURAS

S-F1= Azufre en la fracción 1

S-F2= Azufre en la fracción 2

S-F3= Azufre en la fracción 3

S-F4= Azufre en la fracción 4

S-F5= Azufre en la fracción 5

S-F6= Azufre en la fracción 6

S_T= Azufre total

MV= Material volátil

RESUMEN

Se evaluó la distribución espacial y el fraccionamiento geoquímico de azufre en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Para tal fin, fueron recolectadas muestras de sedimentos superficiales en 23 estaciones establecidas por toda el área de estudio. El contenido de azufre total se determinó mediante el método de la Norma ASTM D-3177 y la determinación de azufre en las distintas fracciones se llevó a cabo aplicando el procedimiento de extracción secuencial propuesto por Campanella *et al.* (1995), con una modificación en su primer paso aplicando el método sugerido por Olajire *et al.* (2003). La cuantificación del azufre extraído en cada una de las fracciones y el azufre total se llevó a cabo con la técnica de espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Las mayores concentraciones de azufre fueron determinadas en la fracción residual (3557,24 a 10855,97 mg·kg⁻¹) y en la fracción de azufre disuelto en agua (186,66 a 2653,68 mg·kg⁻¹). La que presentó menor contenido de azufre fue la fracción asociada a sustancias húmicas. Para el caso del azufre total las concentraciones obtenidas en los sedimentos oscilaron entre 5420,24 y 14100,52 mg·kg⁻¹. Es importante resaltar, que los altos valores de azufre hallados en estos sedimentos y su moderada disponibilidad (10,3 - 47,7%) se deben a procesos naturales que ocurren durante el período de surgencia, así como a los aportes fluviales y otras escorrentías límnicas continentales. También se observaron correlaciones significativas entre las concentraciones de azufre, la materia orgánica y el carbono orgánico.

INTRODUCCIÓN

Las áreas costeras son intensamente explotadas por el hombre, por su alta productividad biológica y por su gran importancia económica. Sin embargo, reciben cantidades de contaminantes de diversa naturaleza, tanto química como biológica, originados por las descargas industriales, vertidos urbanos, deposición atmosférica, descargas de ríos y escorrentías continentales. La gran mayoría de estos desechos son continuamente depositados y acumulados en el ambiente marino, principalmente, en los sedimentos. Siendo, este destino de extrema importancia debido a que pueden modificar los procesos biogeoquímicos naturales, el funcionamiento de ecosistemas muy productivos e impactar al ecosistema (Ponce *et al.*, 2000; Tuncer *et al.*, 2001).

Los sedimentos marinos se definen como un conjunto de materiales sólidos no consolidados de diferentes tamaños de partículas que se van depositando en el fondo de los mares y océanos por diferentes agentes de transporte (escorrentías límnicas, viento, corrientes marinas). Ellos contienen acumulaciones de minerales detríticos, minerales precipitados químicamente y sustancias de origen orgánico. Sus características geoquímicas y fisicoquímicas ayudan a comprender el sistema de corrientes; el estado de la condición óxido-reductora imperante en el fondo; la densidad de la población de la fauna bentónica; la actividad de los microorganismos y la naturaleza del depósito sedimentario. Además, son sumideros de contaminantes que pueden provocar daños potenciales a una gran variedad de organismos que habitan en ellos. (Che *et al.*, 2003; Valdés y Sifeddine, 2009). Los sedimentos son considerados fuentes secundarias de contaminación ambiental, debido, principalmente, a la acumulación tanto de materiales de origen orgánico como inorgánico, algunos de los cuales pueden retornar a la columna de agua o pasar a la biota (Fermín, 2002).

La composición elemental, junto con el estudio de las relaciones que existen entre los diferentes elementos y otros parámetros físico-químicos obtenidos, mediante el análisis global de los sedimentos, puede utilizarse como indicador fiable de las fuentes y origen de los sedimentos y de su evolución en el tiempo, proporcionando información sobre las condiciones ambientales reinantes durante el período de deposición. Generalmente, el análisis elemental de un sedimento incluye la determinación de los principales componentes biogeoquímicos (contenido total de carbono orgánico, carbono inorgánico, nitrógeno, fósforo y azufre), sus relaciones y distribuciones. Estos valores permiten diferenciar los distintos aportes de materia orgánica (MO) y deducir aspectos relacionados con el ambiente de deposición y los procesos diagenéticos experimentados por el sedimento.

El conocimiento de las propiedades y composición de los sedimentos permite evaluar la condición de los ambientes marinos y reconocer eventuales perturbaciones derivadas de la acumulación de sustancias antropogénicas y naturales que puedan constituir riesgos para la salud del ecosistema. Este conocimiento permite, además, aplicar medidas apropiadas y realistas que no pongan en riesgo la salud de estos ambientes ni el desarrollo socio-económico de las comunidades costeras (Valdés y Sifeddine, 2009).

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 a través de 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 aumento de las actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles, de efluentes industriales, de plantas textiles, de industrias

de acero y metal, en el uso de detergentes, fungicidas y algicidas, entre otras (USEPA, 2003; Whelpdale. 1992).

Los aportes antropogénicos de azufre hacia la atmósfera comenzaron a aumentar significativamente a partir del siglo XX. A pesar de que existen normas ambientales para controlar las emisiones de azufre, los esfuerzos para disminuirlas, todavía no han demostrado una reducción significativa. Lo más grave es que las consecuencias ambientales son difíciles de evaluar cualitativamente, debido a la naturaleza complicada de las interacciones de este elemento y los sistemas biológicos (Whelpdale, 1992).

Las especies de azufre más frecuentemente encontradas en sedimentos marinos son sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfuros orgánicos (RSR), polisulfuros (S_2^{2-}), tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), 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 y metales. Los compuestos de azufre pueden ser usados como aceptadores o donadores de electrones dependiendo si los procesos son de reducción de sulfato/azufre y la oxidación de azufre (Siefert *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). 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 la preservación de la materia orgánica en el

sedimento (Vairavamurthy *et al.*, 1995).

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 sulfúricos (Gagnon *et al.*, 1996).

En general, la especiación de compuestos de azufre, disueltos y sólidos, muestra que la disponibilidad del elemento en un cuerpo de agua, su tasa de sedimentación y, probablemente, la naturaleza y el contenido de materia orgánica son 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 constituyen un desafío analítico, debido a que 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 esta razón, es recomendable realizar la determinación de azufre a través de espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), ya que ésta ha demostrado ser bastante precisa y tener una adecuada sensibilidad para las determinaciones donde las concentraciones de azufre extraída son bajas (Czerewko *et al.*, 2003).

Entre los estudios realizados, se puede mencionar el reportado por Bonilla *et al.* (2003) en donde el contenido de azufre encontrado en los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo es considerado relativamente alto (0,35%) en comparación con los valores reportados por Bonilla (1977) en

los sedimentos del Golfo de Paria, los cuales oscilaron entre 0,02% y 0,26%, a pesar de que estos sedimentos son lodos de color gris-negro-verdosos a gris-marrón; lo cual confirma que la concentración de azufre en los sedimentos del Golfo de Paria es de origen biogénico, relacionada directamente con el tipo de grano fino (lodo) prevaleciente; sin embargo las altas concentraciones encontradas en la Ensenada Grande del Obispo, se deben principalmente a la actividad biológica que se desarrolla en este cuerpo de agua.

El contenido de azufre evidencia el grado de intensidad abiótica mediante la descomposición de la materia orgánica por acción de bacterias sulfato reductoras, produciéndose sulfuro de hidrógeno por utilización de la energía potencial del oxígeno combinado. La formación de azufre es esencialmente biogénica, controlada por las bacterias sulfato reductoras y por la calidad y cantidad de materia orgánica que se deposita en los ambientes anóxicos del agua y de los sedimentos. Por lo tanto, de acuerdo al contenido de azufre, los sedimentos pueden considerarse como moderadamente reductores, siendo sus valores más bajos al valor promedio de 0,44% reportados por Fuentes (1998) para los sedimentos de la Laguna de Chacopata, caracterizados como de relativa acción reductora; igualmente al valor de 0,59% en los sedimentos de la Bahía de Bergantín y de 0,63% en los sedimentos de la Bahía de Barcelona reportado por Bonilla *et al.* (1986) y considerados como sedimentos de moderado poder reductor.

Recientemente, Romero (2009) evaluó el contenido de azufre en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, en donde los resultados de la especiación mostraron 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, por lo que 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. En dicha investigación, también fueron determinadas las concentraciones de azufre total a través del método de la Norma ASTM D-3177, hallándose un mínimo de 12910 y un máximo de 52360 mg.kg⁻¹ en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

En Venezuela, el Golfo de Cariaco constituye una zona prodigiosa de riquezas incomparables, la cual está ubicada en la región nororiental del país que representa más del 70% de las pesquerías de Venezuela. Recientemente, ha sido el foco de atención de muchos sectores del país, debido a su productividad primaria elevada (producción anual estimada de 231,0 g C/m²; Ferraz-Reyes, 1987; Ferraz-Reyes *et al.*, 1987), originada por los vientos alisios sobre las aguas superficiales, que favorecen el afloramiento (surgencia) del agua subsuperficial, aportando nutrientes que generan abundancia de especies marinas de valor comercial, constituyendo un factor importante en la economía del estado Sucre.

Los estudios realizados en El Golfo de Cariaco desde 1960 hasta el presente que han sido publicados principalmente en el Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, han permitido conocer sus sedimentos superficiales los cuales están constituidos por gravas, arenas, limos y arcillas, siendo el gradiente de arena a arcilla desde el oeste hacia el este. Estos sedimentos contienen concentraciones de carbono orgánico mayores a 1%, indicando un posible enriquecimiento de materia orgánica. También, contienen elevadas concentraciones de carbonatos.

Los aspectos geoquímicos y geológicos de los sedimentos del Golfo de Cariaco, han sido evaluados por varios investigadores. El primer estudio topográfico y geológico de Golfo de Cariaco (Roa y Ottman, 1961) indica que este sistema marino presenta una zona de relieve continental y otra hundida,

completamente recubierta por sedimentos recientes, cuya características más sobresaliente es la presencia de fangos de globigerinas y pterópodos debido al fenómeno de surgencia. Estos fangos son pocos abundantes, pues el material calcáreo de sus conchas es soluble. Según los mismos autores, la morfología del fondo permite reconstruir la circulación de las aguas y explica la repartición de las fangos de globigerinas en medio de los otros sedimentos detríticos y litorales (Gade, 1961). El Golfo de Cariaco representa una de las áreas con una alta productividad primaria del nororiente de Venezuela; pero, con el incremento del tráfico marítimo y de las descargas de contaminantes al medio marino, se podría producir alteraciones en las condiciones naturales de los diferentes ecosistemas que lo conforman, que pueden ocasionar una disminución de sus recursos pesqueros. Debido a esto es necesario conocer el estado ambiental del Golfo por la gran riqueza que representa, y por los proyectos que están planteados a mediano y largo plazo para el desarrollo de la zona. Por lo tanto, este trabajo de investigación tuvo como objetivo evaluar la distribución espacial y fraccionamiento geoquímico del azufre en los sedimentos del sector central del Golfo. Además, se determinó por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) el contenido total de azufre, extraído por el método de la Norma ASTM D-3177, presente en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco para, así, estimar la disponibilidad del elemento en esta zona.

METODOLOGÍA

Área de estudio

El Golfo de Cariaco está situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre 10° 25' - 10° 35' latitud N y 63° 13' 40" - 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. Cubre un área de 642 km², su volumen se estima en 31,5 km³ aproximadamente y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m de profundidad. Su entrada se encuentra ubicada por el oeste, con un ancho aproximado de 5,5 km y su característica topográfica principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada en la parte sur de la región central, con una profundidad cercana a los 92 m (Okuda *et al.*, 1978; Martínez, 2002).

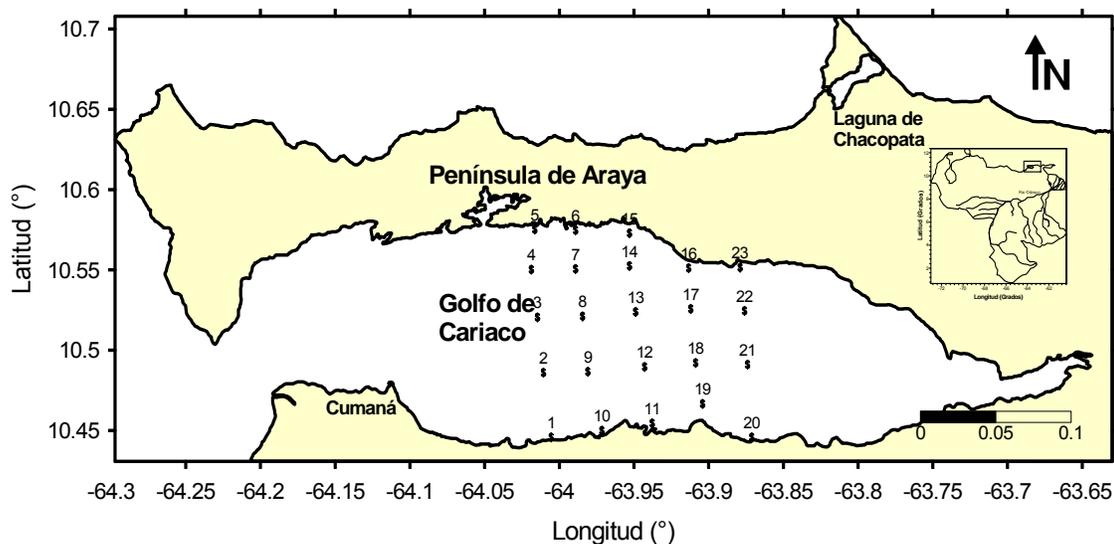


Figura 1. Distribución de las estaciones de muestreo para los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

El área de estudio se ubica en el sector central del golfo (Figura 1), el cual se encuentra afectado por las descargas de los ríos Manzanares, así como las demás escorrentías límnicas continentales y por los efluentes domésticos de las poblaciones de Cumaná, Manicuare, Marigüitar, San Antonio y otros centros poblados establecidos en sus márgenes.

Tabla 1. Coordenadas de las estaciones del muestreo en el Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela.

| Estación (N°) | Latitud (°) | Longitud (°) | Este (UTM) | Norte (UTM) |
|----------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 10,446 | -64,005 | 389960,87 | 1154877,40 |
| 2 | 10,486 | -64,011 | 389405,93 | 1159324,70 |
| 3 | 10,521 | -64,015 | 388980,46 | 1163141,20 |
| 4 | 10,550 | -64,019 | 388542,47 | 1166427,00 |
| 5 | 10,575 | -64,016 | 388803,13 | 1169190,80 |
| 6 | 10,575 | -63,989 | 391789,93 | 1169125,90 |
| 7 | 10,551 | -63,989 | 391781,50 | 1166460,80 |
| 8 | 10,521 | -63,984 | 392285,53 | 1163197,00 |
| 9 | 10,487 | -63,981 | 392656,63 | 1159380,70 |
| 10 | 10,450 | -63,972 | 393672,89 | 1155319,20 |
| 11 | 10,455 | -63,938 | 397363,06 | 1155816,70 |
| 12 | 10,490 | -63,943 | 396816,46 | 1159699,80 |
| 13 | 10,524 | -63,949 | 396171,26 | 1163494,70 |
| 14 | 10,553 | -63,953 | 395732,22 | 1166658,70 |
| 15 | 10,573 | -63,953 | 395739,10 | 1168914,60 |
| 16 | 10,551 | -63,913 | 400064,76 | 1166490,90 |
| 17 | 10,526 | -63,912 | 400209,77 | 1163681,80 |
| 18 | 10,492 | -63,909 | 400560,13 | 1159965,20 |
| 19 | 10,467 | -63,904 | 401055,46 | 1157144,00 |
| 20 | 10,446 | -63,871 | 404649,95 | 1154833,80 |
| 21 | 10,491 | -63,874 | 404357,35 | 1159838,20 |
| 22 | 10,525 | -63,876 | 404148,78 | 1163537,80 |
| 23 | 10,551 | -63,879 | 403832,16 | 1166522,20 |

Recolección y almacenamiento de los sedimentos

Se recolectaron muestras de sedimentos superficiales en 23 estaciones ubicadas en el sector central del Golfo de Cariaco (Figura 1), usando una draga Pertesen (Figura 2) a bordo del buque oceanográfico Guaiquerí II. Este tipo de draga puede tomar muestras de los primeros veinte centímetros de profundidad del fondo marino. El sedimento extraído fue colocado en un envase plástico de 50 litros y se mezcló para su homogenización, tomando una porción de aproximadamente 2 kg en una bolsa de polietileno previamente rotuladas y se refrigeró a -20°C hasta el momento de su procesamiento y análisis en los laboratorios del Departamento de Oceanografía del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente. Una vez en el laboratorio, cada una de las muestras de sedimentos se descongelaron y se separaron en dos porciones, de las cuales, una se secó en la estufa a 60°C y se pulverizó finamente en un mortero de porcelana y se conservó en envases limpios hasta que se llevaron a cabo las respectivas determinaciones analíticas.



Figura 2. Dragas tipo Pertesen para el muestreo de sedimentos superficiales.

Determinación de azufre total

Para la determinación de azufre total se utilizó el método Eschka de acuerdo a la Norma ASTM D-3177.

La preparación de la mezcla Eschka se realizó 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 hizo por triplicado. Se mezcló aproximadamente 1 g de sedimento con 3 g de la mezcla Eschka, luego se transfirió a un crisol de porcelana y se cubrió con aproximadamente 1 g de la mezcla Eschka.

El crisol fue colocado sobre un mechero a una llama baja y se aumentó la temperatura gradualmente durante 30 minutos para realizar la ignición de la muestra. Luego se retiró el crisol y se trasvasó el contenido a un beaker de 250 ml y se llevó a cabo 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. Seguidamente, el material insoluble fue lavado 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. Finalmente, el filtrado se llevó a un volumen aproximado de 250 ml. Luego, se extrajo 25 ml de la solución anterior para determinar el contenido de azufre mediante espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Fraccionamiento de azufre

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 disuelto en agua.

Fracción 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 2 mm 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 se diluyó hasta 25 ml. Esta solución se denominó solución 1.

Fracción 2. Azufre soluble en ácido débil

Al residuo del paso anterior se le agregó 45 ml de acetato de amonio (1 mol.l^{-1} , ajustado a pH 5 con ácido acético) 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 se lavaron con 5 ml de agua desionizada. Los lavados se añadieron a la solución y fue diluida a 50 ml. Esta solución se denominó solución 2.

Fracción 3. Azufre presente en la fase reducible

Se tomaron 45 ml de una solución 1:1 (V/V) de clorhidrato de hidroxilamina de 1 mol.l^{-1} y ácido acético al 25% y se adicionaron a los residuos del paso 2. La mezcla 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 se lavaron con 5 ml de agua desionizada. La solución se diluyó a 50 ml y se denominó solución 3.

Fracción 4. Azufre unido a la materia orgánica

Se añadió 12,5 ml de HCl 0,1 mol.l⁻¹ 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 se lavaron con 5 ml de agua desionizada. La solución se diluyó a 25 ml. Esta solución se denominó solución 4.

Fracción 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⁻¹ 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 se decantó y los residuos se lavaron 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.

Fracción 6. Azufre en la fracción residual

La concentración de esta fracción se calculó restando las cinco primeras fracciones de la lectura de la extracción de azufre total.

Las concentraciones de azufre en las soluciones 1, 2, 3, 4 y 5 se determinaron mediante espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

DETERMINACIÓN DE LA DISPONIBILIDAD DE AZUFRE

La movilidad del azufre en las muestras de sedimento se determinó con el contenido de azufre enlazado en las diferentes fracciones obtenidas durante la especiación. El índice de movilidad del azufre fue determinado como un “factor

de movilidad” (MF) según Olajire *et al.* (2003); mediante la siguiente ecuación:

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

Procesamiento y análisis de los resultados

El programa Microsoft Office Excel 2007 se utilizó para los cálculos de las concentraciones, diseño de tablas y gráficas, y el programa Surfer 10, para la representación de las distribuciones espaciales de los parámetros geoquímicos evaluados en el sector central del Golfo de Cariaco. Adicionalmente, se realizaron análisis estadístico multivariante a través de los paquetes estadísticos Statgraphics Plus 5.1, para las relaciones existente entre el azufre, la textura, materia volátil a 450°C, el carbono orgánico, y equivalentes de carbonato de calcio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aguado (2012) realizó un estudio en la misma zona en estudio que el presente trabajo, donde evaluó la distribución y comportamiento de los metales Fe, Cu, Co, Cr, Ni, Cd, Zn, Al, Mn y Pb, en sedimentos superficiales del sector Central del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela, por lo que los parámetros como la textura, material volátil a 450°C, carbono orgánico y los equivalentes de carbonatos no fueron estudiados en esta investigación sino que se tomaron los reportados por Aguado (2012).

Los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco están conformados por altas proporciones de limo y arena, con menores proporciones de arcilla. La textura predominante es la limo-arenosa. También, se encontraron texturas como areno-limosa y arenosas en los sedimentos cercanos a la margen costera. De acuerdo al Triangulo de Sheppard (1954), los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco son del tipo limo arenoso, areno-limoso y arenosa (Figura B1).

La Figura B2, muestra la distribución textural de los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco. La textura limo-arenosa se encontró en la mayoría de las estaciones (Tabla A4), localizándose en la costa norte y centro del área de estudio. La segunda textura predominante fue la areno-limosa la cual se localizó mayormente en la costa sur del sector central, mientras que las restantes estaciones presentaron textura arenosa.

En la Figura B3, se presenta la distribución espacial del porcentaje de materia volátil a 450°C en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, los cuales oscilaron entre 1,51% en la estación 1 y 27,41% en la estación 5 (Tabla A5), determinándose el mayor porcentaje en la zona noroeste y central del área en estudio. Cabe destacar que los mayores porcentajes de

materia volátil a 450°C coinciden en las zonas donde se encontraron altas proporciones de limo. Los altos valores de materia orgánica obtenidos pueden ser debido principalmente a procesos naturales que ocurren durante el período de surgencia ya que en esta zona no existe un aporte antrópico importante (Hernández *et al.*, 2008). Por otro lado, en los sedimentos con mayor porcentaje de arena presentaron menores concentraciones de materia volátil a 450°C. Esto puede deberse a que las fuertes corrientes marinas en esta zona evitarían la deposición de materia orgánica, y la que logre depositarse sea oxidada rápidamente en este fondo marino (Astorga y Silva, 2003).

Los contenidos de carbono orgánico obtenidos en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, se presentan en la Figura B4 y en la Tabla A5. Los valores variaron desde un mínimo de 1,15 hasta un máximo de 15,58%, en las estaciones 1 y 13 respectivamente, con un valor promedio de 9,94%. Las concentraciones más elevadas se detectaron hacia el sector central, centro-oriental y costa norte de la zona en estudio. Todo esto concuerda con el contenido de materia volátil a 450°C (materia orgánica) y la granulometría de los sedimentos, puesto que en las estaciones de textura arenosa se encontró bajos porcentajes de materia volátil y carbono orgánico; por el contrario en las estaciones con altos porcentajes de limo se encontró mayores porcentajes de materia orgánica y carbono orgánico.

El mayor porcentaje de carbonato (Tabla A5), fue de 100,00% (estación 23), seguida de la estación 5 con 37,30%, luego la estación 3 con 23,13% y la estación 10 con 20,92%, la estación con menor porcentaje de carbonato fue la 19, con 7,46%. En la Figura B5 se observa que la mayor concentración de carbonatos se ubica en la costa noreste del sector central del Golfo de Cariaco, mientras que en el resto del área de estudio se observa una distribución del carbonato homogénea. El alto contenido de equivalentes de carbonatos en la estación 23 (textura arenosa) indica que son arenas carbonáticas. Sin embargo,

en las estaciones 1 y 8 que poseen un alto porcentaje de arena el porcentaje de equivalentes de carbonatos es bajo en comparación con la estación 23, lo que indica que estas arenas tienen un alto contenido de sílices.

Azufre Total

La exactitud del método de la Norma ASTM D-3177, utilizada en la determinación de la concentración de azufre total en los sedimentos superficiales de la zona central del Golfo de Cariaco, fue verificada mediante un estudio de recuperación de azufre, utilizando una muestra (estación 11) de sedimento, la cual se contaminó con sulfato de sodio (Na_2SO_4) de grado analítico. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Estos resultados indican el grado de exactitud que presenta el método utilizado en este estudio, lo que significa que el método analítico es aceptable y produce resultados reproducibles.

Tabla 2. Concentración de azufre y porcentaje de recuperación obtenido con la muestra de sedimento contaminada empleando el método de la Norma ASTM D-3177.

| Muestra (Est.11) | Conc. (mg.kg^{-1}) | % S Recuperado |
|-------------------------|---|-----------------------|
| Réplica 1 | 37977,02 | 83,82 |
| Réplica 2 | 32294,16 | 71,25 |
| Réplica 3 | 35356,36 | 77,78 |
| Promedio | 35209,18 | 77,62 |
| DS | 2844,28 | 6,28 |

DS: Desviación estándar

Es importante recalcar que las medidas realizadas en el ICP-AES para la verificación de este método se hicieron a una longitud de 181,97 nm, ya que a otras longitudes de onda el equipo no mostraba resultados, por lo cual se

decidió hacer las determinaciones de azufre total y de las extracciones secuenciales con esta longitud de onda.

Las concentraciones de azufre total, obtenidas a través del método de la Norma ASTM D-3177, oscilaron entre 5420,24 y 14100,52 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, con los más altos valores en las estaciones 13, 10 y 11, y los menores en las estaciones 1, 19, y 23 (Tabla A2). Las estaciones que presentaron altas concentraciones de azufre también mostraron altos y moderados contenidos de material orgánico (material volátil a 450°C y carbono orgánico) con textura areno-limosa, a excepción de la estación 13 que presentó textura limo-arenosa, mientras que las estaciones con bajas concentraciones de azufre se caracterizaron por poseer bajos porcentajes de materia orgánica y carbono orgánico con textura arenosa, como se muestran en los resultados reportados por Aguado (2012) (Tabla A4 y A5, en apéndice).

La Figura 3 muestra la distribución espacial del azufre total en los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco, donde las más altas concentraciones se ubican en la parte central y sur de la zona en estudio. Los altos contenidos de azufre en estos sedimentos pueden estar relacionados con los procesos biogeoquímicos, ya que en esta zona no existe un aporte antrópico importante.

Romero (2009) en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco reportó valores superiores a los determinados en esta investigación.

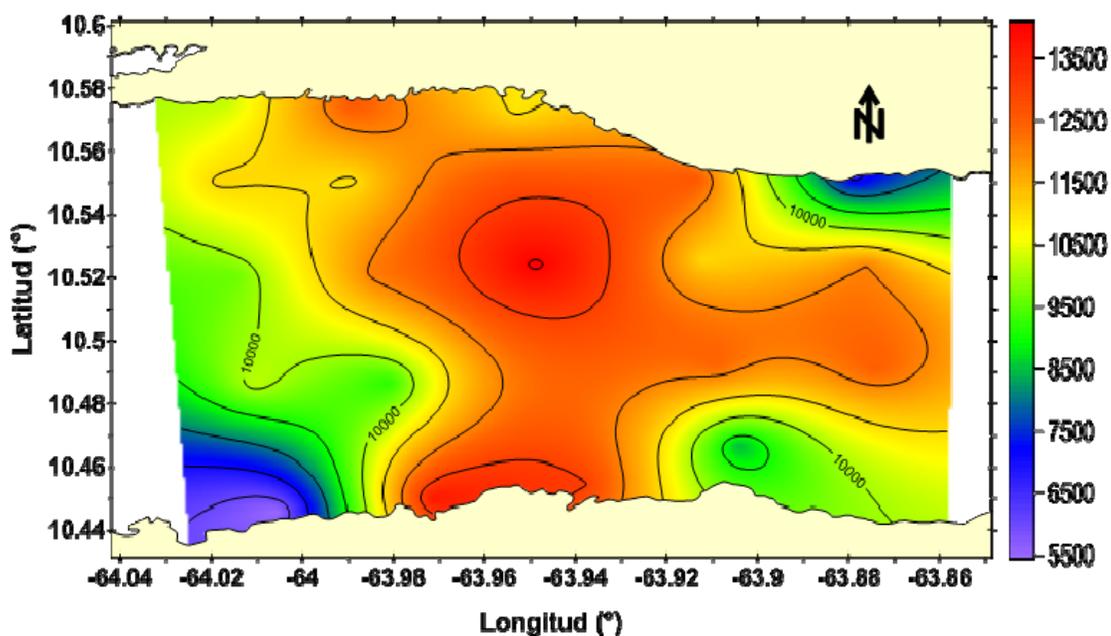


Figura 3. Distribución espacial de azufre total ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Fraccionamiento Geoquímico de Azufre

Azufre soluble en agua

El azufre es geoquímicamente abundante en la corteza terrestre, sus principales depósitos son los sedimentos y rocas en forma de minerales de sulfato (principalmente yeso, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), minerales de sulfuro (principalmente pirita, FeS_2) y azufre elemental (S^0); aunque el mar constituye el mayor reservorio de azufre en forma de sulfato soluble (Madigan *et al.*, 1999; Middelburg, 2000).

El sulfato soluble y la pirita son las formas más oxidadas y reducidas del azufre en los ambientes marinos. Por lo tanto, al azufre presente en esta fracción puede provenir de minerales de sulfatos o, más comúnmente, sulfatos generados por la oxidación de la pirita (Czerewko *et al.*, 2003).

De acuerdo con la Tabla A2, Las concentraciones de azufre en la fracción soluble oscilaron entre un mínimo de 186,66 y un máximo de 2653,68 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, con un promedio de 1758,39 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Las estaciones que mostraron mayor contenido de azufre fueron la estaciones 4, 5, 8, 9 y 14; encontrándose el máximo valor en la estación 5 con 2653,68. Las estaciones con altos valores de azufre soluble en agua presentaron el mayor contenido de materia orgánica y de carbono orgánico y textura areno-limosa y limo-arenosa, a excepción de la estación 8 que presentó textura areno-arcillo-arenosa como se puede observar en el apéndice (Tabla A4 y A5), reportados por Aguado (2012). Sin embargo, las menores concentraciones se presentaron en las estaciones 1,19 y 23, con valores inferiores a 589,04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Apéndice, Tabla A2), estas estaciones presentan una textura arenosa con bajos contenidos de materia orgánica y carbono orgánico, mientras que la estación 19 presentó una textura areno-limosa, como se muestran en los resultados reportados por Aguado (2012), apéndice (Tabla A4 y A5).

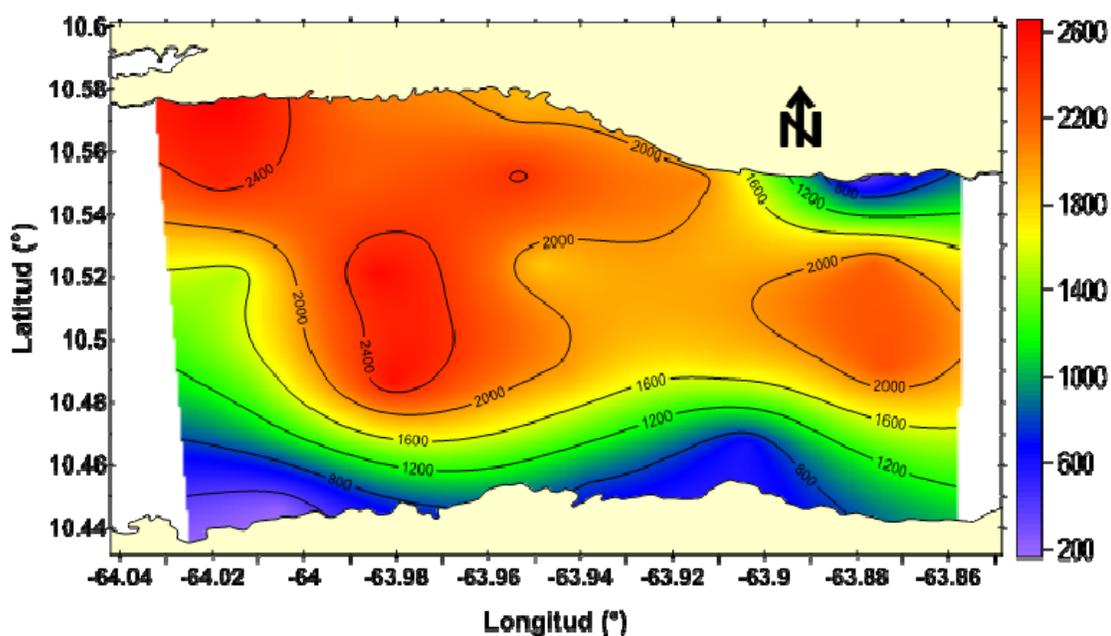


Figura 4. Distribución espacial del azufre soluble en agua ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

La figura 4, señala la distribución espacial del azufre disuelto en agua en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, localizándose las altas concentraciones hacia la región noroeste, central y este de la zona en estudio, mientras que las concentraciones más bajas se ubicaron hacia el litoral costero al Sur del ecosistema.

Romero (2009) en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, reportó para esta fracción (azufre disuelto en agua) valores comprendido entre 2270 y 10120 mg·kg⁻¹, muy superiores a los determinados en este estudio, los cuales presentaron bajos y moderados contenidos de materia orgánica y carbono orgánico.

Azufre soluble en ácido débil

Como se dijo en la fracción 1 (azufre soluble en agua), las formas minerales predominantes del azufre en los suelos son los sulfatos, siendo el sulfato soluble y la pirita las formas más oxidadas y reducidas en los ambientes marinos (Ortega y Villalba, 1986). La oxidación de la pirita involucra, en detalle, una serie de etapas que resultan de la generación de “protominerales” tales como la schwertmannita y ferrohídrita, cuya solubilidad es función de la producción de Fe³⁺ y Fe²⁺, del pH y de la actividad del SO₄⁻² (Boric *et al.*, 1990). De acuerdo a lo antes expuesto, el azufre encontrando en esta fracción puede derivar de sulfatos generados de la oxidación de la pirita, dado que es la principal fuente de soluciones ácidas o del sulfato disuelto en el agua del mar (Czerewko *et al.*, 2003).

En ambientes que presentan mínimos valores de pH las concentraciones de sulfato son altas (USEPA, 2003). Las condiciones ácidas son generada cuando algunos microorganismos realizan sus procesos de reducción (Czerewko *et al.*, 2003). Existen varios tipos de bacterias que son capaces de derivar energía de

la utilización de los minerales sulfurados. Estas bacterias obtienen energía mediante la oxidación de compuestos de azufre reducido y el ion ferroso. Ellas están presentes naturalmente casi siempre en cualquier lugar donde hay contacto entre aguas oxigenadas con depósitos minerales sulfurados, tales como minas, desmontes (desechos que se generan producto de los trabajos realizados para llegar a la zona donde se encuentra el mineral) y relaves (residuos resultantes del proceso de recuperación de los metales). Su acción biológica descompone los sulfuros, libera los metales y acidifica las aguas (Boric *et al.*, 1990)

El contenido de azufre en la fracción soluble en ácido débil en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, variaron entre 227,35 y 1351,84 mg·kg⁻¹, encontrándose las mayores concentraciones en las estaciones 4, 5,8 y 14, y las menores concentraciones en las estaciones 1, 11,19, y 23 (Tabla A2). Las mayores concentraciones de azufre soluble en ácido débil están relacionados con las elevadas proporciones de carbono orgánico y de material volátil a 450°C (materia orgánica) en estos sedimentos; mientras que las menores concentraciones de azufre halladas en las estaciones antes mencionadas, coincidieron con los mayores porcentajes de arena y los menores porcentajes de carbono orgánico y materia volátil a 450°C (tablas A4 y A5 (Apéndice) reportados por Aguado (2012).

La distribución espacial del azufre soluble en ácido débil (Figura 5) muestra las menores concentraciones hacia los extremos Noreste, Sureste y Suroeste del área de estudio. Las bajas concentraciones de azufre en esta fracción guardan una relación directa con los altos contenidos de arena en dichas estaciones. Sin embargo, las altas concentraciones se ubicaron hacia el extremo noroeste del sector central del Golfo de Cariaco.

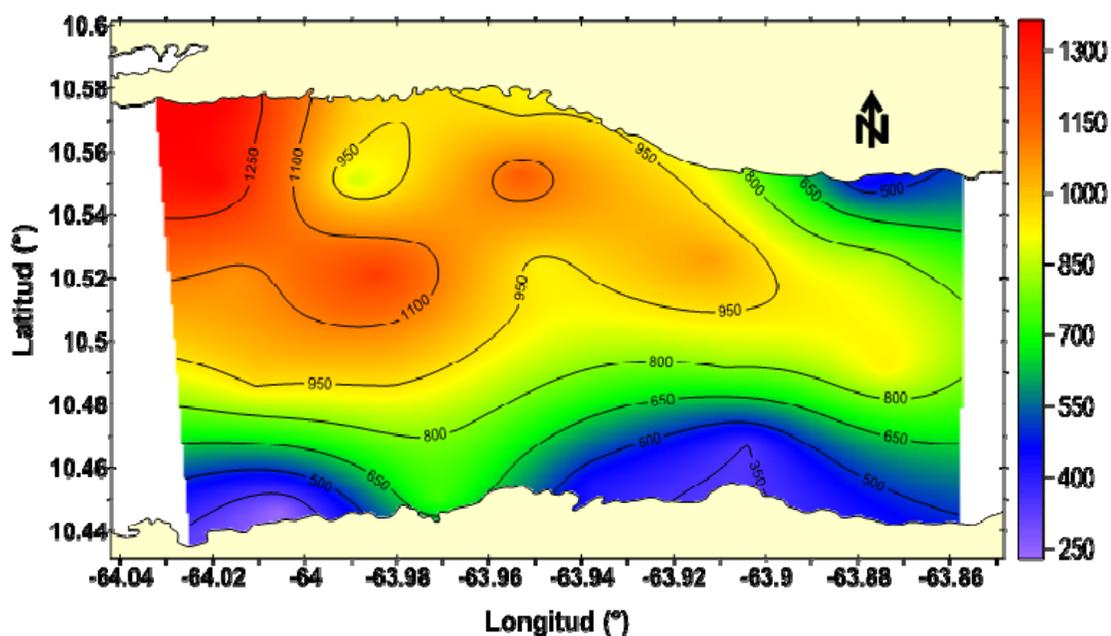


Figura 5. Distribución espacial del azufre soluble en ácido débil ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Comparando los valores hallados por Romero (2009), los cuales oscilaron entre 500 y $7310 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, son superiores a las concentraciones determinadas en esta investigación.

Azufre presente en la fase reducible

Los compuestos reducidos del azufre tienen gran importancia por los daños e impacto ambiental que ocasionan, ya que están asociados con la producción de lluvia ácida, mal olor, corrosión y en general daños a los ecosistemas naturales. (Cancino, 2004). 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).

En sedimentos ricos en materia orgánica se forman grandes cantidades de sulfuro mediante la reducción del sulfato disuelto en el agua y de los metales presentes en el medio sedimentario (Borrego *et al.*, 2000). La fuente principal de sulfuros en ecosistemas marinos es la reducción disimilativa de sulfatos, dada la alta concentración de sulfatos que prevalece en dichos ambientes. Dicha reacción ocurre de forma extensa en lugares donde encontramos altas concentraciones de materia orgánica oxidable. En muchos sedimentos marinos la razón de reducción de sulfato está limitada por los niveles de carbono disponible. Dicha razón puede incrementarse significativamente con la adición de materia orgánica (<http://www.uprm.edu/biology/profs/manual/p3-Azufre.pdf>).

Las concentraciones de azufre reducible oscilaron entre 146,35 y 2265,19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ con un valor promedio de 838,25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Las máximas concentraciones de azufre se obtuvieron en las estaciones 14, 21 y 23; con valores de 1046,03, 1030,55 y 2265,19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente (Tabla A2, en apéndice). Estos valores altos se encuentran asociados a alto contenido de material volátil a 450°C (materia orgánica) y carbono orgánico, así como a una textura limo-arenosa (Aguado, 2012; Tabla A4 y A5), a excepción de la estación 23, que a pesar de mostrar la mayor concentración de azufre en esta fracción, reflejó bajo porcentaje de carbono orgánico (1,29%) y materia orgánica (2,95%) y una textura arenosa. Las menores concentraciones de azufre reducible se observaron en las estaciones 1 y 19 con valores de 146,35 y 403,29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente, con muy bajos porcentajes de materia orgánica y carbono orgánico.

Para esta fracción Romero (2009) reportó valores de azufre reducible que oscilaron entre 60 y 1540 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, valores que son inferiores a los determinados en este estudio.

En la Figura 6, se observa que la mayor concentración de azufre en la fase reducible se ubica en la costa en el extremo noreste del sector central del Golfo de Cariaco, mientras que las menores proporciones se ubicaron a lo largo de la costa sur y noroeste del área de estudio.

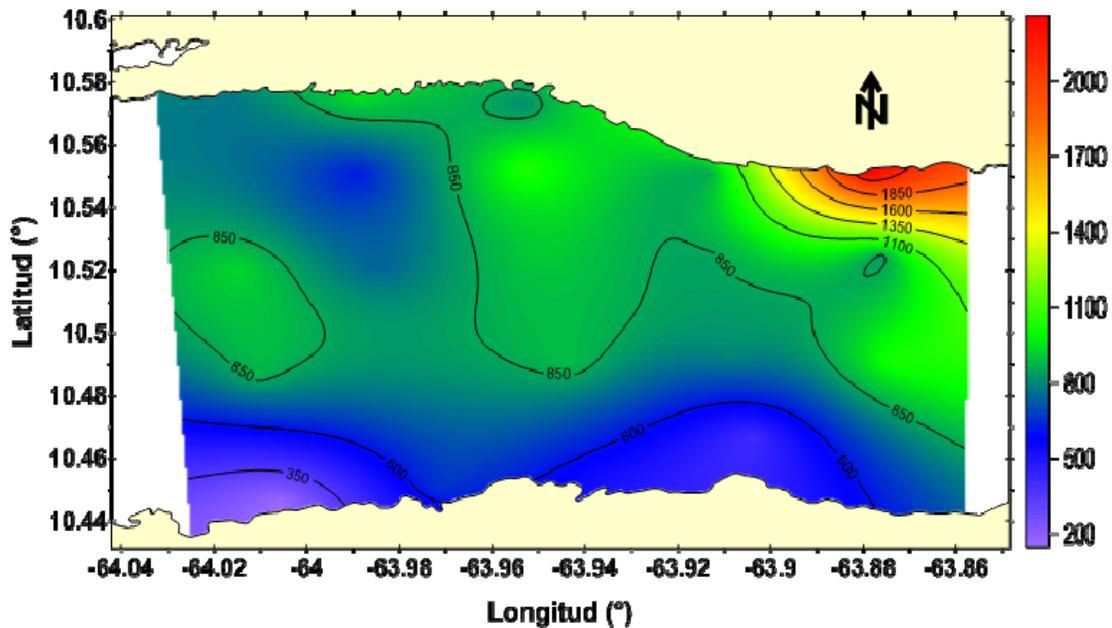


Figura 6. Distribución espacial del azufre en fase reducible ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Azufre unido a la materia orgánica

Casi todos los sedimentos contienen materia orgánica y en algunos casos es un constituyente importante. La cantidad de materia orgánica conservada en los sedimentos depende tanto del origen, de la textura, de la tasa de sedimentación y de la relación entre las velocidades de aporte y descomposición de la materia orgánica. En el caso de los sedimentos marinos, los contenidos de materia orgánica varían entre 0,5% y 10% y bajo ambientes especiales, como condiciones reductoras (Pineda, 2009).

En ambientes anaerobios, como los sedimentos de ecosistemas acuáticos la mineralización del azufre orgánico se realiza por un gran número de especies bacterianas reductoras del sulfato, estas bacterias son consideradas anaerobios ecológicamente importantes por su capacidad de degradar materia orgánica. Las transformaciones del azufre se encuentran muy ligadas a las del carbono, sobre todo en ecosistemas anaerobios donde la oxidación de la materia orgánica se acopla a la reducción de importantes cantidades de sulfato (Aquihuatl, 2009).

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 (Billon *et al.*, 2001). La importancia de los compuestos de azufre orgánico es que, su presencia puede ser indicadora 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).

Las concentraciones de azufre unido a la materia orgánica en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco (Tabla A2, en apéndice), estuvieron comprendidas entre 10,42 y 447,49 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ con un promedio de 305,94 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los valores más altos se ubicaron en las estaciones 9,16, 21 y 22 con valores superiores a 375,39 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los valores más bajos fueron encontrados en las estaciones 1, 10, 19 y 23 con un valor máximo de 238,11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tabla A2). Las estaciones con altos valores presentaron los mayores contenidos de materia orgánica (material volátil a 450°C) y carbono orgánico, por lo que se puede inferir que estos sedimentos están fuertemente controlados por el contenido de material orgánico, mientras que las estaciones con mínimas concentraciones de azufre unido a la materia orgánica mostraron muy bajos

contenidos de materia volátil a 450°C y carbono orgánico; lo cual es característica de sedimentos arenosos, de ambientes hidrodinámicos abiertos de alta energía (Gómez *et al.*, 2006).

Las mayores concentraciones se ubican hacia la región noreste y central de la zona en estudio (figura 7), mientras que las más bajas concentraciones se ubican en las zonas donde hay predominio de arenas, en la región suroeste y sureste del sector central del Golfo de Cariaco.

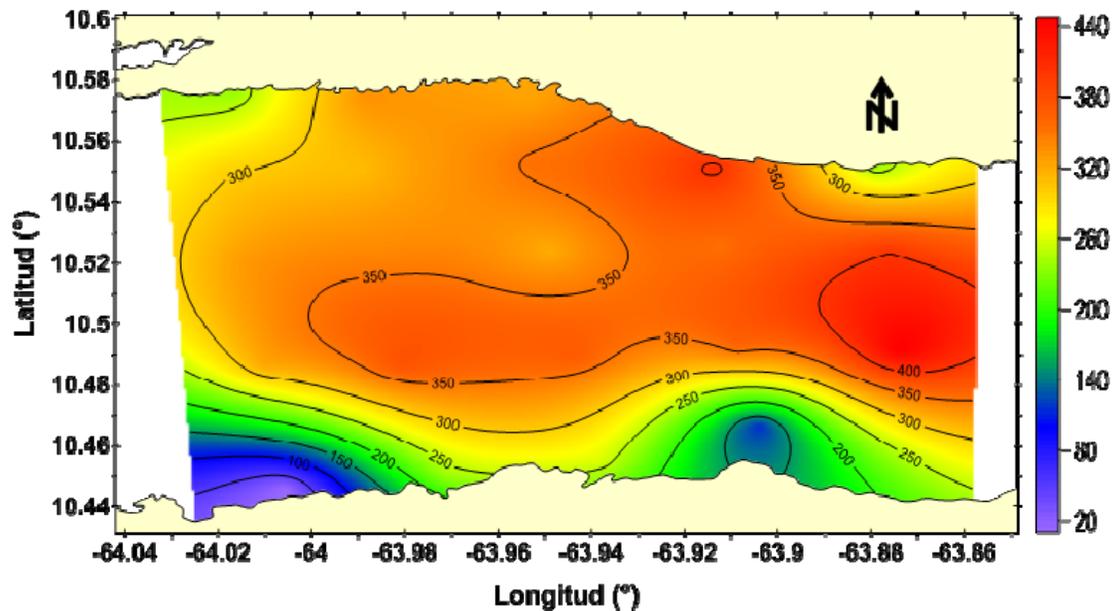


Figura 7. Distribución espacial del azufre unido a la materia orgánica ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Romero (2009) en su trabajo de investigación reportó para esta fracción valores superiores (50 y $960 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a los determinados en este estudio.

Azufre asociado a las sustancias húmicas

Las sustancias húmicas son probablemente los materiales de carácter orgánico más ampliamente distribuidos en la naturaleza, representando

aproximadamente el 50 % de la materia orgánica total del suelo. El origen de las sustancias húmicas se ha tratado de explicar históricamente mediante diversas teorías, las cuales se basan por un lado en la procedencia de los materiales de partida de la materia orgánica, que pueden ser tanto de origen vegetal como microbiológico, y por otro, de una compleja combinación de reacciones influenciadas por muchos factores tanto químicos, biológicos y ambientales, que tienen lugar durante el proceso de humificación (descomposición) (Tonelli *et al.*, 1997).

Las sustancias húmicas se encuentran en todos los ambientes terrestres y acuáticos, y pueden considerarse como un grupo de sustancias orgánicas heterogéneas constituidas por un conjunto de moléculas de peso molecular relativamente alto y con un color entre amarillo y negro. Estas sustancias amorfas y con propiedades coloidales e hidrofílicas muy marcadas, están constituidas principalmente por C, H, O, N, S, y P (Tortosa, 2007).

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 esta fracción los valores de azufre se hallaron entre 8,14 y 509,58 mg·kg⁻¹ en las estaciones 1 y 11 respectivamente (tabla A2). También se pudo observar que la contribución de esta fracción fue relativamente la más baja encontrada en las estaciones estudiadas, en comparación con las demás fracciones. Las máximas concentraciones de azufre en estos sedimentos se encontraron en las estaciones 10, 11 y 16, las cuales mostraron moderados porcentajes de materia orgánica, carbono orgánico y textura areno-limosa, a excepción de la estación 16 que mostró textura limo-arenosa (Aguado, 2012). Por otra parte, las

menores concentraciones de azufre en esta fracción se hallaron en las estaciones 1, 8 y 23 (Tabla A2), con valores inferiores a $76,57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; estas estaciones excepto la 23 presentaron bajos contenidos de carbono orgánico, y materia orgánica. Los bajos valores de materia orgánica que presentaron las estaciones antes mencionada puede deberse a que las fuertes corrientes marinas en esta zona evitan la deposición de materia orgánica, y la que logre depositarse sea oxidada rápidamente en este fondo marino (Astorga y Silva, 2003).

En la distribución espacial del azufre asociado a las sustancias húmicas en los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco (Figura 8), se puede observar que las elevadas concentraciones se localizaron hacia la región sur del área en estudio, mientras que las concentraciones más bajas se hallaron en la zona suroeste y noreste. En los resultados obtenidos en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, sedimentos analizados por Romero (2009), se observó que el contenido de azufre en esta fracción osciló entre 330 y $2560 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, valores superiores a los hallados en esta investigación.

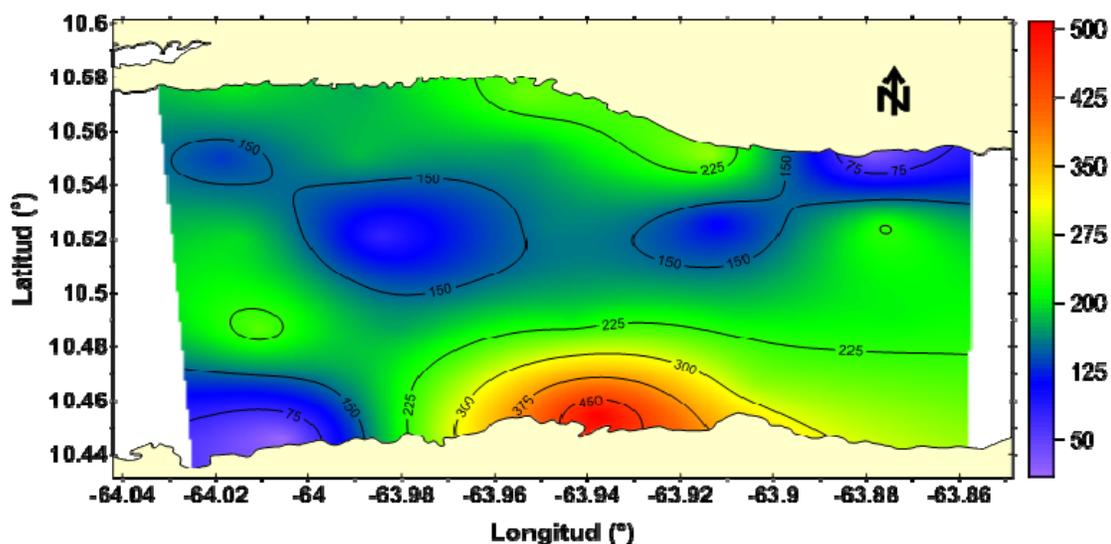


Figura 8. Distribución espacial del azufre asociado a las sustancias húmicas ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Azufre en la fracción residual

Según Campanella *et al.* 1995, el azufre presente en la fracción residual corresponde a los sulfuros de metales, los cuales son fácilmente solubilizados en ácido fuerte. Los sulfuros metálicos se forman como resultado de la reacción entre H_2S producido por las bacterias y los iones metálicos presentes en el medio sedimentario. Los sulfuros metálicos resultan ser el grupo más común entre los minerales sulfurados, particularmente los sulfuros de hierro, níquel y cobre (Ingraham *et al.*, 1998)

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).

En la fracción de azufre residual se obtuvieron las mayores concentraciones de azufre, en comparación con las demás fracciones obtenidas de la extracción secuencial. En la Tabla A2, puede observarse las concentraciones de azufre residual, las cuales estuvieron comprendidas entre 3557,24 y 10855,97 $mg \cdot kg^{-1}$ en las estaciones 23 y 10 respectivamente.

Las mayores concentraciones de azufre residual del sector central del Golfo de Cariaco, se obtuvieron en las estaciones 10, 11 y 13 con valores superiores a 9967,51 $mg \cdot kg^{-1}$, seguidas de las estaciones 6, 12, 16 y 18 (Tabla A2). Las estaciones con altos valores de azufre presentaron altos contenidos de carbono orgánico y materia orgánica y textura areno-limosa y limo-arenosa, (Tabla A4 y A5) los cuales fueron reportados por Aguado (2012) para esta misma región marino costera. Sin embargo, las mínimas concentraciones fueron halladas en las estaciones 1, 9 y 23, con valores inferiores a 4269,81 $mg \cdot kg^{-1}$ (Tabla A2).

Estas estaciones reflejaron bajos porcentajes de material volátil a 450°C y carbono orgánico (Aguado, 2012; Tabla A4 y A5).

La figura 9, señala la distribución espacial del azufre en la fracción residual en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, localizándose las altas concentraciones hacia la zona sur y centro, mientras que las más bajas concentraciones de azufre están asociadas al área de estudio donde hay predominio de arenas, hacia el suroeste y noreste del área de estudio.

Tanto en el trabajo de Romero (2009) y este estudio realizado en la zona central del Golfo de Cariaco, el azufre obtenido en la fracción residual fue la que presentó las mayores concentraciones de azufre.

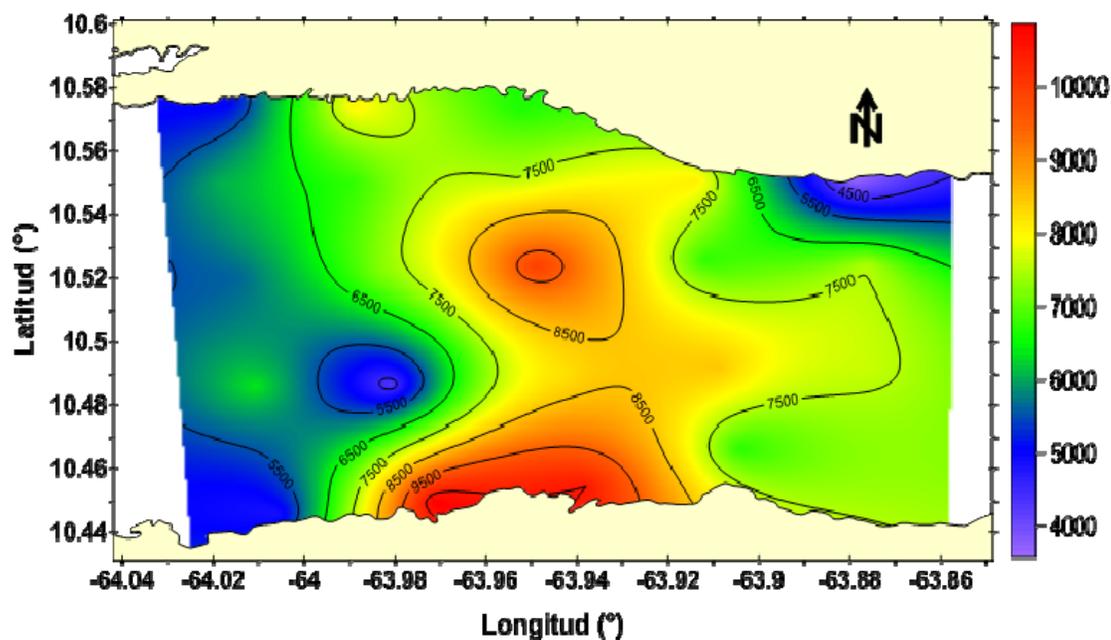


Figura 9. Distribución espacial del azufre en la fracción residual ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Disponibilidad de azufre

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

La disponibilidad de azufre en medios sedimentarios está controlada directamente por la actividad de las bacterias sulfato reductoras. Sus niveles dependen de las cantidades de sulfato disponible, materia orgánica susceptible de ser oxidada y de los metales presentes en el medio. La ausencia o la baja disponibilidad bioquímica de cualquiera de estos elementos suponen un factor limitante para la formación de azufre elemental en los sedimentos (Borrego *et al.*, 2000). De acuerdo con la Tabla A3, el factor de movilidad (MF) de azufre en los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco osciló entre 10,3 y 47,4 %, hallándose la mayor proporción en la estación 9 con un valor de 47,4%, seguida de la estación 5 y 23. Sin embargo, las estaciones que mostraron menor movilidad de azufre fueron las estaciones 1 y 11, con valores de 10,3 y 13,5 %, respectivamente. La moderada disponibilidad de azufre obtenida en esta investigación se debe a procesos naturales tales como la intensa productividad primaria debido a la surgencia costera que se da en la región y los aportes fluviales de los ríos que vierten sus aguas en el Golfo de Cariaco, ya que en esta zona no existe un aporte antrópico importante. Por otro lado, la distribución espacial de la disponibilidad del azufre parece estar asociada a la distribución de las fracciones finas de los sedimentos así como a la materia orgánica presente en los mismos, ya que la oxidación anaeróbica de la materia orgánica contribuye a la formación tanto de pirita como de azufre elemental, el cual puede ser preservado en este tipo de sedimentos.

En la figura 10, se puede observar que el menor porcentaje de disponibilidad de azufre se ubica a lo largo de la costa sur del área en estudio, y los mayores porcentajes se ubicaron hacia el extremo noreste y noroeste del sector central del Golfo de Cariaco.

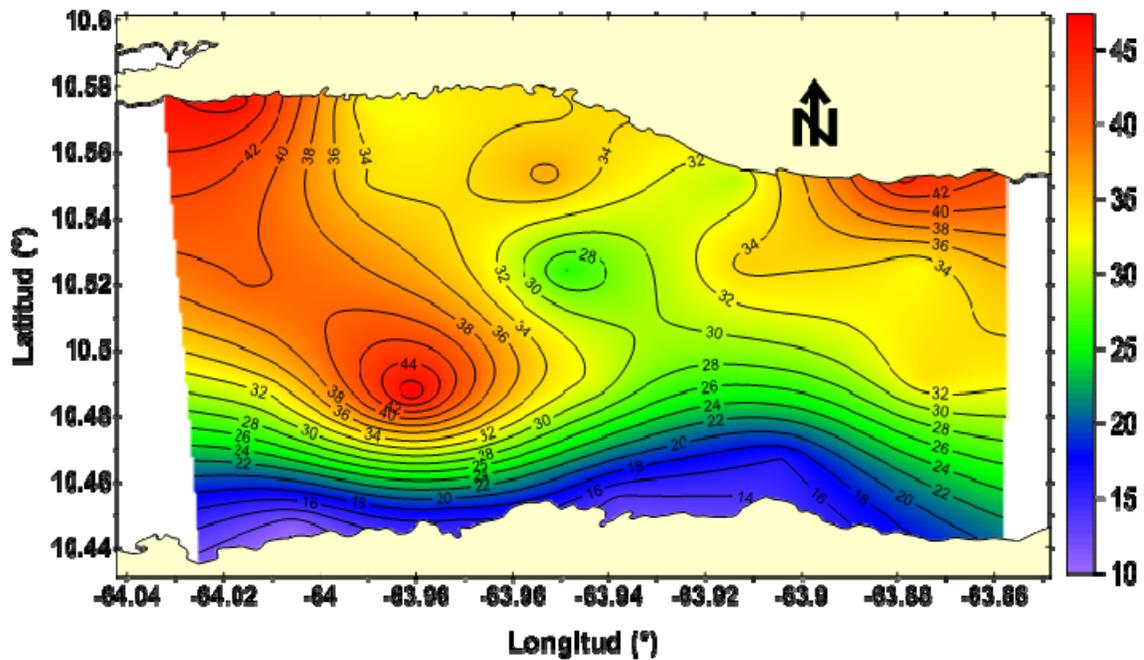


Figura 10. Distribución espacial de la disponibilidad de azufre (%) en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

Análisis de correlación de Pearson

El análisis de correlación de Pearson es una forma de determinar la fluctuación, oscilación o covarianza existente entre dos parámetros, determinando la semejanza en el comportamiento, causa y consecuencias de uno sobre otro. Espinoza (2001) indica que los coeficientes de correlación varían dentro de un rango de -1 y +1. En el estudio de la matriz de correlación se ha considerado el contenido del fraccionamiento geoquímico de azufre y azufre total con las variables estudiadas (arenas, limos, arcillas, carbono orgánico, CO_3 y material volátil a 450°C), por Aguado (2012) en estos mismos sedimentos, en donde se

observa que existen altos niveles de correlación ($r \geq 0,500$) entre los diferentes pares de variables.

Al realizar la correlación (Tabla 3), se puede observar que el S-F1, S-F2, S-F4 están fuertemente relacionados con los limos, las arcillas, la materia orgánica y el carbono orgánico, ya que presentaron una correlación positiva y altamente significativa ($r > 0,5$). El azufre total (S_T) también presentó la misma tendencia con los parámetros anteriores, al igual que con el azufre en las fracciones 5 y 6, excepto con el porcentaje de arenas y carbonatos. Las correlaciones positivas y significativas indican que el elemento en estudio tiene un origen común y, por lo tanto, procede de la misma fuente.

La fracción de azufre en fase reducible (S-F3) presentó una correlación positiva con la arena y una correlación muy positiva significativa con el porcentaje de equivalentes de carbonato de calcio; y con el resto de los parámetros una correlación negativa pero no significativa. Lo que indica que mientras aumenta el porcentaje de arena y carbonatos de calcio disminuye el % de materia orgánica, carbono orgánico, limo, arcilla y las concentraciones de las diferentes fracciones de azufre analizados en los sedimentos superficiales de Golfo de Cariaco. Por último, el azufre presente en las fracciones 5 y 6 (S-F5 y S-F6) reflejaron correlaciones positivas más no significativas ($\leq 0,5$) con los limos, las arcillas, la materia orgánica y el carbono orgánico, así como también, con el azufre en la fracción 4 (S-F4).

Tabla 3. Análisis de correlación de Pearson que expresa la asociación entre el fraccionamiento del azufre y los diferentes parámetros en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

| | Arena | Limo | Arcilla | MV | Corg | CaCO ₃ | S-F1 | S-F2 | S-F3 | S-F4 | S-F5 | S-F6 | S _T (ASTM D-3177) |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------|
| Arena | 1,000 | | | | | | | | | | | | |
| Limo | -0,995 | 1,000 | | | | | | | | | | | |
| Arcilla | -0,595 | *0,510 | 1,000 | | | | | | | | | | |
| MV | -0,632 | *0,595 | *0,644 | 1,000 | | | | | | | | | |
| Corg | -0,649 | *0,613 | *0,646 | *0,731 | 1,000 | | | | | | | | |
| CaCO ₃ | *0,433 | -0,393 | -0,555 | -0,305 | -0,480 | 1,000 | | | | | | | |
| S-F1 | -0,537 | *0,487 | *0,694 | *0,908 | *0,745 | -0,322 | 1,000 | | | | | | |
| S-F2 | -0,566 | *0,526 | *0,634 | *0,874 | *0,579 | -0,179 | *0,880 | 1,000 | | | | | |
| S-F3 | 0,102 | -0,050 | -0,465 | 0,007 | -0,049 | *0,820 | -0,008 | 0,082 | 1,000 | | | | |
| S-F4 | -0,606 | *0,599 | *0,394 | *0,693 | *0,808 | -0,167 | *0,725 | *0,604 | *0,338 | 1,000 | | | |
| S-F5 | -0,415 | *0,396 | *0,377 | 0,083 | 0,154 | -0,345 | -0,051 | -0,120 | -0,309 | 0,169 | 1,000 | | |
| S-F6 | -0,342 | *0,326 | *0,309 | 0,038 | *0,395 | -0,464 | -0,012 | -0,059 | -0,291 | 0,227 | *0,616 | 1,000 | |
| S _T (ASTM D-3177) | -0,589 | *0,562 | *0,551 | *0,498 | *0,716 | -0,419 | *0,487 | *0,428 | -0,067 | *0,644 | *0,500 | *0,843 | 1,000 |

* = significativo

CONCLUSIONES

En el fraccionamiento geoquímico de azufre realizado en los sedimentos superficiales de la zona central del Golfo de Cariaco, las fracciones que mostraron mayor contenido de azufre fueron la fracción 1 (azufre disuelto en agua) y la fracción 6 (azufre en la fracción residual), lo cual puede sugerir que el proceso de reducción de sulfato y posterior formación de sulfuros metálicos son los procesos más dominantes en estos sedimentos

El azufre asociado a las sustancias húmicas mostró las concentraciones más bajas de azufre en comparación con las demás fracciones.

La disponibilidad de azufre hallada en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco fue de 10,3 - 47,4 %, lo cual indica una moderada movilidad y biodisponibilidad del elemento en la zona de estudio.

El análisis de correlación de Pearson indicó que el azufre total y fraccionado (excepto el azufre en la fracción 3) obtuvo correlaciones significativas con el material orgánico (material volátil a 450°C y carbono orgánico), limo y arcilla del sedimento.

Los altos contenidos de azufre hallados en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco pueden estar relacionados con los procesos biogeoquímicos, ya que en esta zona no existe un aporte antrópico importante.

BIBLIOGRAFÍA

Aguado, B. 2012. Especiación de metales pesados en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

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.

Astorga, 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.

Aquihuatl, M. 2009. Transformaciones del azufre en sedimentos de ecosistemas acuáticos. Departamento de Biotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana IZTAPALAPA, México.

Billon, G.; Ouddane, B. 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.

Bonilla, J.; Aranda, S.; Ramírez, C.; Moya, J. y Espinosa, L. 2003. Calidad de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 42(1-2): 3-27.

Bonilla, J.; Cedeño, J. y Gamboa, B. 1986. Características químicas en sedimentos de la bahía de Pozuelo y áreas adyacentes, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 25(1-2): 215-231.

Bonilla, J. 1977. Condiciones Hidroquímicas del Agua y Características Fisicoquímicas de los Sedimentos del Golfo de Paria, Durante la Expedición LS-7302. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 16(1-2):99-114.

Boric, R.; Diaz, F. y Maksær, V. 1990. Geología y yacimientos metalíferos de la región de Antofagasta. Boletín 40, SERNAGEOMIN, capítulo Procesos Supergenos. Págs. 95-96.

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.

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.

Campanella, L.; D'Orazio, D.; Petronio, B. y Pietrantonio, E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 309: 87-393.

Cancino, M. 2004. Estudio del Crecimiento y respiración de *Thiobacillus sp.* División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Universidad Autónoma Metropolitana IZTAPALAPA, México.

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

Che, Y., He, Q. y Lin W. 2003. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 123-131.

Coll, M.; Cortés, J. y Sauma, D. 2004. Características físico-químicas y determinación de plaguicidas en el agua de la laguna de Gandoca, Limón, Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 52: 33-42.

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

Espinoza, L. 2001. Aspectos químicos de los sedimentos superficiales de los litorales norte y sur del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

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

Fermín, I. 2002. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela. Trabajo de postgrado. Departamento de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná.

Ferraz-Reyes, E. 1987. Productividad primaria del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 26(1-2): 97-110.

Ferraz-Reyes, E.; Mandelli, E. y Reyes, G. 1987. Fitoplancton de la Laguna Grande del Obispo, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 26(1-2): 111-124.

Fuentes, M. 1998. Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de postgrado Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente. Cumaná

Gade, H. 1961. Further hydrographic observations in the gulf of Cariaco, Venezuela The circulation and water exchange. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 1(2): 359-395.

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.

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.

Ingraham, J.; Ingraham, C. y Prentiss, H. 1998. Introducción a la Microbiología. Vol. 2. Reverté. España.

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.

Madigan, M. T., Martinko, L. M., Parker, J. 1999. Ecología microbiana En: *Biología de los microorganismos*. 8ª ed. Prentice Hall Iberia Madrid, España. Págs. 532-605.

Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 41(1-2): 83-96.

Middelburg, J. 2000. The geochemical sulfur cycle. En: *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution – Principles and Engineering*. Lens P. N. L y Hulshoff Pol L. (Editores). International Water Association, London. pp. 33-46.

Okuda, T.; Benitez, J.; Bonilla, J. y Cedeño, G. 1978. Características hidrográficas del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 17(1-2): 68-88.

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.

Ortega, P. y Villalba, A. 1986. El sistema de azufre en el ambiente marino. Boletín del Departamento de Geología, Universidad de Sonora, México. Vol. 03. Págs. 24-25.

Pineda, V. 2009. Granulometría y geoquímica de los sedimentos marinos en el área comprendida entre el seno Reloncaví y Golfo Corcovado. Crucero CIMAR 10 FIRDOS. Departamento Ciencias de la Tierra. Universidad Concepción, Chile. Vol.32. Págs. 27-47.

Ponce, R.; Forja, J. y Gómez, A. 2000. Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (Bahía de Cádiz, SW de España), *Ciencias Marinas*, 26(3): 479-502.

Roa, P. y Ottman, F. 1961. Primer estudio topográfico y geológico del Golfo de Cariaco. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 1(1): 5-20.

Romero, L. 2009. Determinación de las especies de azufre en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Sheppard, F. 1954. Nomenclature based on the sand-silt-clay ratios. *Journal of Sediment and Petrology*, 24(3): 151-158.

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

Tonelli, D.; Seeber, R.; Ciavatta, C. y Gessa, C. 1997. Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359:555-560.

Tortosa, G. 2007. Extracción de materia orgánica soluble de un compost de orujo de oliva de dos fases. Departamento de Conservación de Suelos y Agua y Manejo de Residuos Orgánicos, del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura (CEBAS-CSIC). Facultad de Química. Universidad de Murcia. España.

Tuncer, G.; Tuncel, G. y Turgut, B. 2001. Evolution of metal pollution in the Golden Horn (Turkey) sediments between 1912 and 1987. *Marine Pollution Bulletin*, 42(5): 350-360.

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.

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 and Sons: 5-26.

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

APÉNDICE

Tabla A1. Concentraciones de azufre total en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ obtenida a través de la Norma ASTM D-3177 en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

| Estaciones | Azufre Total (Norma ASTM D-3177) |
|-------------------|---|
| 1 | 5420,24 |
| 2 | 10167,63 |
| 3 | 9628,82 |
| 4 | 11073,42 |
| 5 | 10226,59 |
| 6 | 12582,35 |
| 7 | 10928,77 |
| 8 | 12118,49 |
| 9 | 9166,33 |
| 10 | 13669,46 |
| 11 | 13024,58 |
| 12 | 12420,09 |
| 13 | 14100,52 |
| 14 | 12629,74 |
| 15 | 10899,1 |
| 16 | 12574,85 |
| 17 | 11035,14 |
| 18 | 12385,28 |
| 19 | 8424,78 |
| 20 | - |
| 21 | 12467,59 |
| 22 | 11973,87 |
| 23 | 6846,31 |
| Promedio | 11080,18 |
| Máximo | 14100,52 |
| Mínimo | 5420,24 |
| DS | 2162,45 |

DS: Desviación estándar

Tabla A2. Concentraciones de azufre en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ obtenidas en cada fracción de la extracción secuencial de los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

| Estaciones | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 186,66 | 227,35 | 146,35 | 10,42 | 8,14 | 4841,32 |
| 2 | 1411,83 | 954,29 | 870,09 | 319,06 | 244,57 | 6367,79 |
| 3 | 1499,70 | 1069,99 | 925,61 | 329,53 | 196,56 | 5607,42 |
| 4 | 2485,11 | 1349,91 | 771,72 | 297,49 | 130,45 | 6038,74 |
| 5 | 2653,68 | 1351,84 | 771,91 | 237,67 | 200,88 | 5010,62 |
| 6 | 2108,66 | 977,64 | 944,05 | 333,95 | 175,97 | 8042,08 |
| 7 | 2200,00 | 866,6 | 613,00 | 310,10 | 182,80 | 6756,27 |
| 8 | 2601,27 | 1231,46 | 734,39 | 342,50 | 76,57 | 7132,29 |
| 9 | 2587,28 | 956,53 | 803,58 | 375,39 | 173,75 | 4269,81 |
| 10 | 901,88 | 739,73 | 653,76 | 236,21 | 281,89 | 10855,97 |
| 11 | 798,61 | 422,09 | 534,67 | 258,33 | 509,58 | 10501,29 |
| 12 | 1957,61 | 804,04 | 880,62 | 367,93 | 204,56 | 8205,34 |
| 13 | 1825,34 | 921,07 | 909,27 | 318,79 | 158,54 | 9967,51 |
| 14 | 2429,61 | 1158,82 | 1046,03 | 353,64 | 173,57 | 7468,08 |
| 15 | 1918,92 | 936,16 | 804,37 | 324,39 | 250,09 | 6665,17 |
| 16 | 2055,51 | 915,98 | 855,39 | 406,00 | 268,14 | 8073,83 |
| 17 | 1915,77 | 1053,87 | 851,09 | 353,96 | 105,59 | 6754,85 |
| 18 | 1768,65 | 807,84 | 792,64 | 358,33 | 196,66 | 8461,16 |
| 19 | 589,04 | 347,50 | 403,29 | 113,67 | 263,53 | 6707,76 |
| 20 | - | - | - | - | - | - |
| 21 | 2254,46 | 928,58 | 1030,55 | 447,49 | 205,45 | 7601,07 |
| 22 | 2190,56 | 854,63 | 833,83 | 397,72 | 228,75 | 7468,37 |
| 23 | 344,57 | 422,05 | 2265,19 | 238,11 | 19,14 | 3557,24 |
| Promedio | 1758,39 | 877,18 | 838,25 | 305,94 | 193,42 | 7106,99 |
| Máximo | 2653,68 | 1351,84 | 2265,19 | 447,49 | 509,58 | 10855,97 |
| Mínimo | 186,66 | 227,35 | 146,35 | 10,42 | 8,14 | 3557,24 |
| Porcentaje | 15,87 | 7,92 | 7,57 | 2,76 | 1,75 | 64,15 |
| DS | 749,28 | 300,84 | 378,74 | 97,25 | 101,92 | 1875,02 |

DS: Desviación estándar

Tabla A3. Disponibilidad de azufre en los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco.

| Estaciones | Disponibilidad (%) |
|-------------------|---------------------------|
| 1 | 10,3 |
| 2 | 31,8 |
| 3 | 40,2 |
| 4 | 41,6 |
| 5 | 46,7 |
| 6 | 32,0 |
| 7 | 33,7 |
| 8 | 37,7 |
| 9 | 47,4 |
| 10 | 16,8 |
| 11 | 13,5 |
| 12 | 31,4 |
| 13 | 25,9 |
| 14 | 36,7 |
| 15 | 33,6 |
| 16 | 30,4 |
| 17 | 34,6 |
| 18 | 27,2 |
| 19 | 15,9 |
| 20 | - |
| 21 | 33,8 |
| 22 | 32,4 |
| 23 | 44,4 |
| Promedio | 31,7 |
| Máximo | 47,4 |
| Mínimo | 10,3 |
| DS | 10,2 |

DS: Desviación estándar

Tabla A4. Texturas de los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, estado Sucre (Aguado, 2012).

| Estaciones | Granulometría y textura (%) | | | Textura |
|------------|-----------------------------|-------|----------|----------------------|
| | %Arena | %Limo | %Arcilla | |
| 1 | 89,90 | 0,72 | 9,39 | Arenosa |
| 2 | 14,49 | 72,15 | 13,36 | Limo-arenosa |
| 3 | 38,24 | 49,08 | 12,68 | Limo-arenosa |
| 4 | 58,97 | 26,00 | 15,04 | Areno-limosa |
| 5 | 29,90 | 53,43 | 16,68 | Limo-arenosa |
| 6 | 30,61 | 55,63 | 13,76 | Limo-arenosa |
| 7 | 40,64 | 43,97 | 15,39 | Limo-arenosa |
| 8 | 68,64 | 15,62 | 15,74 | Areno-arcillo-limosa |
| 9 | 50,31 | 34,06 | 15,62 | Areno-limosa |
| 10 | 44,73 | 39,65 | 15,62 | Areno-limosa |
| 11 | 51,52 | 35,08 | 13,40 | Areno-limosa |
| 12 | 64,65 | 21,61 | 13,74 | Areno-limosa |
| 13 | 32,75 | 53,52 | 13,73 | Limo-arenosa |
| 14 | 30,98 | 56,05 | 12,97 | Limo-arenosa |
| 15 | 30,27 | 54,34 | 15,39 | Limo-arenosa |
| 16 | 24,26 | 60,35 | 15,40 | Limo-arenosa |
| 17 | 28,31 | 57,94 | 13,75 | Limo-arenosa |
| 18 | 39,99 | 48,63 | 11,38 | Limo-arenosa |
| 19 | 71,94 | 16,32 | 11,73 | Areno-limosa |
| 20 | - | - | - | - |
| 21 | 39,88 | 48,36 | 11,76 | Limo-arenosa |
| 22 | 28,24 | 56,00 | 15,76 | Limo-arenosa |
| 23 | 94,24 | 0,00 | 5,76 | Arenosa |
| Promedio | 45,61 | 40,84 | 13,55 | - |
| Mínimo | 14,49 | 0,00 | 5,76 | - |
| Máximo | 94,24 | 72,15 | 16,68 | - |
| DS | 21,16 | 19,78 | 2,50 | - |

DS: Desviación estándar

Tabla A5. Porcentaje de materia orgánica, carbonatos y carbono orgánico de los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco (Aguado, 2012).

| Estaciones | Material volátil a 450°C (%) | Carbonatos (%) | Carbono orgánico (%) |
|-------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 1 | 1,51 | 11,54 | 1,15 |
| 2 | 18,55 | 14,31 | 7,80 |
| 3 | 19,13 | 23,13 | 9,02 |
| 4 | 21,47 | 18,26 | 8,08 |
| 5 | 27,41 | 37,30 | 7,28 |
| 6 | 18,89 | 18,78 | 10,04 |
| 7 | 26,40 | 13,32 | 12,28 |
| 8 | 23,30 | 11,38 | 11,79 |
| 9 | 17,56 | 15,61 | 15,23 |
| 10 | 10,47 | 20,92 | 10,65 |
| 11 | 3,91 | 13,35 | 6,32 |
| 12 | 22,61 | 18,16 | 11,72 |
| 13 | 21,17 | 10,39 | 15,58 |
| 14 | 22,04 | 13,57 | 12,44 |
| 15 | 21,84 | 11,89 | 12,82 |
| 16 | 17,56 | 13,32 | 13,88 |
| 17 | 20,90 | 9,70 | 12,14 |
| 18 | 19,76 | 11,71 | 11,74 |
| 19 | 3,67 | 7,46 | 2,79 |
| 20 | - | - | - |
| 21 | 21,25 | 9,16 | 12,14 |
| 22 | 20,37 | 13,35 | 12,52 |
| 23 | 2,95 | 100,00 | 1,29 |
| Promedio | 17,40 | 18,94 | 9,94 |
| Mínimo | 1,51 | 7,46 | 1,15 |
| Máximo | 27,41 | 100,05 | 15,58 |
| DS | 7,69 | 19,18 | 4,11 |

DS: Desviación estándar

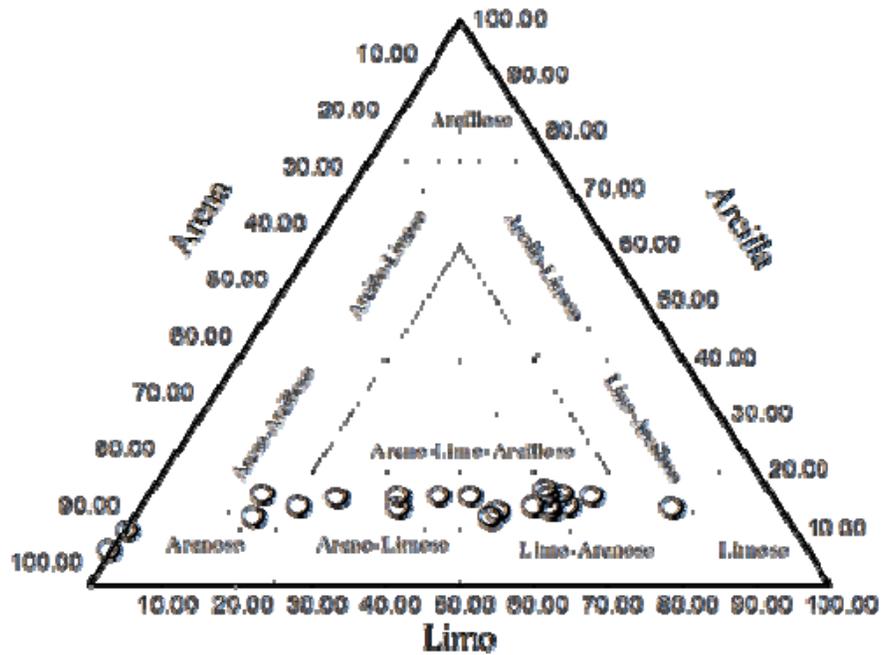


Figura B1. Clasificación textural de los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco, según el triángulo de Sheppard (Aguado, 2012).

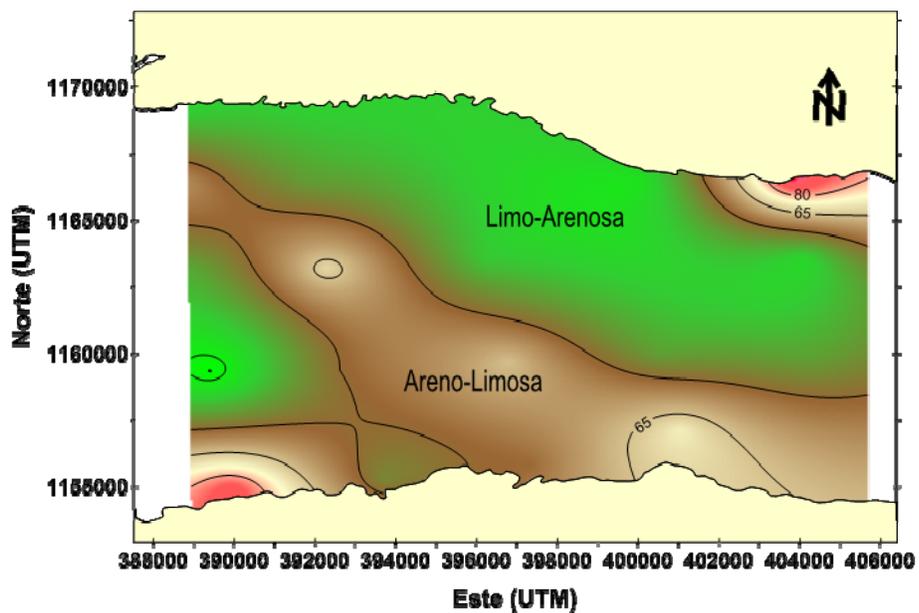


Figura B2. Distribución textural de los sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco (Aguado, 2012).

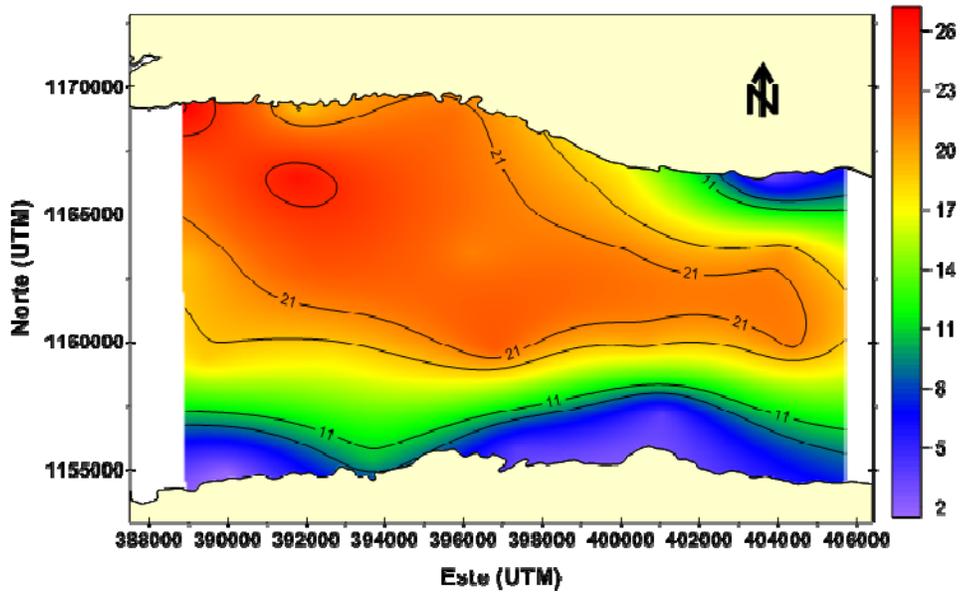


Figura B3. Distribución espacial de material volátil a 450°C (%) en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco (Aguado, 2012).

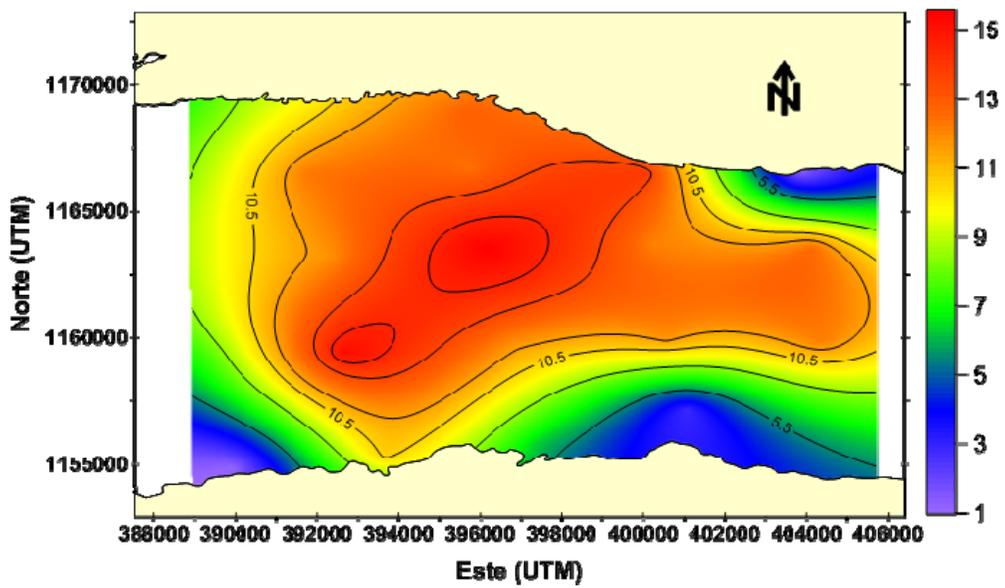


Figura B4. Distribución espacial de carbono orgánico (%) en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco (Aguado, 2012).

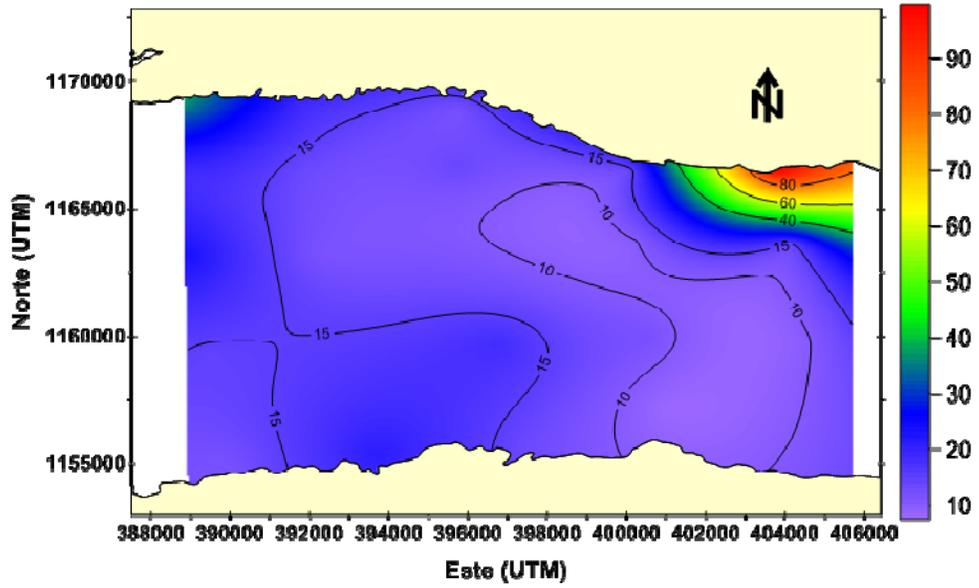


Figura B5. Distribución espacial de carbonato (%) en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco (Aguado, 2012).

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

| | |
|------------------|---|
| Título | Fraccionamiento Geoquímico de Azufre en Sedimentos Superficiales del Sector Central del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela |
| Subtítulo | |

Autor(es)

| Apellidos y Nombres | Código CVLAC / e-mail | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| IRMINA MOLINET LOBATÓN | CVLAC | 17.446.186 |
| | e-mail | irmina0301@hotmail.com |
| | e-mail | |
| | CVLAC | |
| | e-mail | |
| | e-mail | |
| | CVLAC | |
| | e-mail | |
| | e-mail | |

Palabras o frases claves:

Fraccionamiento geoquímico, sedimentos marinos, azufre.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

| Área | Subárea |
|----------|---------|
| Ciencias | Química |
| | |
| | |

Resumen (abstract):

Se evaluó la distribución espacial y el fraccionamiento geoquímico de azufre en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Para tal fin, fueron recolectadas muestras de sedimentos superficiales en 23 estaciones establecidas por toda el área de estudio. El contenido de azufre total se determinó mediante el método de la Norma ASTM D-3177 y la determinación de azufre en las distintas fracciones se llevó a cabo aplicando el procedimiento de extracción secuencial propuesto por Campanella *et al.* (1995), con una modificación en su primer paso aplicando el método sugerido por Olajire *et al.* (2003). La cuantificación del azufre extraído en cada una de las fracciones y el azufre total se llevó a cabo con la técnica de espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Las mayores concentraciones de azufre fueron determinadas en la fracción residual (3557,24 a 10855,97 mg·kg⁻¹) y en la fracción de azufre disuelto en agua (186,66 a 2653,68 mg·kg⁻¹). La que presentó menor contenido de azufre fue la fracción asociada a sustancias húmicas. Para el caso del azufre total las concentraciones obtenidas en los sedimentos oscilaron entre 5420,24 y 14100,52 mg·kg⁻¹. Es importante resaltar, que los altos valores de azufre hallados en estos sedimentos y su moderada disponibilidad (10,3 - 47,7%) se deben a procesos naturales que ocurren durante el período de surgencia, así como a los aportes fluviales y otras escorrentías límnicas continentales. También se observaron correlaciones significativas entre las concentraciones de azufre, la materia orgánica y el carbono orgánico.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

| Apellidos y Nombres | ROL / Código CVLAC / e-mail | |
|--------------------------------|-----------------------------|--|
| Prof. Gregorio Martínez Campos | ROL | CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/> |
| | CVLAC | 8.439.342 |
| | e-mail | goyomartinez@gmail.com |
| | e-mail | |
| Profa. Ivis Fermín | ROL | CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> |
| | CVLAC | |
| | e-mail | ivismarina@gmail.com |
| | e-mail | |
| Profa. Sheyla Aranda | ROL | CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> |
| | CVLAC | |
| | e-mail | Sheylaisabel@hotmail.com |
| | e-mail | |

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

| | | |
|------|----|----|
| 2013 | 02 | 15 |
|------|----|----|

Lenguaje: **SPA**

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

| Nombre de archivo | Tipo MIME |
|--------------------------|------------------|
| Tesis_IM | Application/Word |
| | |

Alcance:

Espacial: Nacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo:

Licenciatura

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 – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNTELE
Secretario



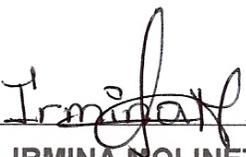
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Telemática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

Apartado Correos 094 / Telf: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): “Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrá ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Concejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Concejo Universitario, para su autorización”.



IRMINA MOLINET

AUTOR