



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

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA DE RÍO CARIBE, ESTADO
SUCRE, VENEZUELA, POR DOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN QUÍMICA
SECUENCIAL
(Modalidad: Tesis de Grado)

MAURIMEL DEL CARMEN ROJAS ORTÍZ

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

CUMANÁ, 2013

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN
SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA DE RÍO CARIBE, ESTADO
SUCRE, VENEZUELA, POR DOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN QUÍMICA
SECUENCIAL

APROBADO POR:

Prof. Damarys Aguilera *M.Sc.*
Asesora académica

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	9
Área de estudio.....	9
Recolección y almacenamiento de los sedimentos	10
Procesamiento y análisis de las muestras.....	12
Granulometría de los sedimentos	12
Material volátil a 450°C	13
Carbono orgánico	13
Equivalentes de carbonato de calcio	14
Metales totales.....	14
Fraccionamiento y especiación de metales	15
Factor de enriquecimiento (FE) de los metales: Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb	18
Análisis estadístico.....	19
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
Granulometría y textura de los sedimentos.....	20
Material volátil a 450°C.....	22
Carbono orgánico.....	24
Equivalentes de carbonato de calcio	26
Calidad de los análisis.....	29
Comparación de los dos métodos de extracción química secuencial.....	30
Metales analizados	33
Cadmio	34
Cinc	38
Cobre	42
Cromo.....	46
Hierro	50
Manganeso	53
Níquel.....	57
Plomo	61
Calidad ambiental de los sedimentos	66
Factor de enriquecimiento (FE)	66
Análisis de correlación.....	68
CONCLUSIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	73
APÉNDICE.....	84
HOJA DE METADATOS	116

DEDICATORIA

A mi querida familia, en especial a mis padres; Edelmira Ortiz y Mauricio Rojas.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y disfrutar esta linda etapa.

A mi familia, en especial a mis hermanos; Gardelys, Westalia, Matilde, Lisbeth, Liliana, Domingo, Oswaldo y Miguel, por apoyarme, y a mi hermosa madre; Edelmira Ortiz, por estar siempre para mí.

A mis hermanos; Gardelys y Domingo, mi más sincero agradecimiento, por haberme abierto las puertas de sus casas y hacerme sentir que también eran las mías. Por brindarme su confianza y ayuda incondicional durante todo este tiempo. Les estaré eternamente agradecida.

A Simón Marcano por haberme ayudado durante el inicio de mi carrera.

A mis compañeros: Félix, Lino, Mariela, Marifer, Rosángeles y Susana, por ser tan buenos amigos.

A la Prof. Damarys Aguilera *M.Sc.*, por su asesoramiento en este trabajo de investigación.

Al Sr. Nelson Marcano por su colaboración durante el proceso de recolección de las muestras.

Al Prof. Wilmer Sánchez por su colaboración brindada durante el desarrollo de esta investigación.

Al personal del Departamento de Oceanografía Química del Instituto Oceanográfico de Venezuela de la Universidad de Oriente, en especial al Prof. Gregorio Martínez *M.Sc.*, T.S.U Edymir Parra, T.S.U Adelquis Márquez y T.S.U Deudedith Hernández, por la colaboración brindada durante el desarrollo de esta investigación.

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente por darme la oportunidad de realizar mis estudios y desarrollarme profesionalmente.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Coordenadas de las estaciones del muestreo en la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.	11
Tabla 2. Concentraciones en mg kg^{-1} de metales pesados presentes en el material de referencia (IAEA-405; trace and major elements in estuarine sediment).....	29
Tabla 3. Longitud de onda (nm) y límite de detección (mg l^{-1}) para los metales evaluados en el presente estudio.....	30
Tabla 4. Valores del estadístico K y p -Valor, obtenidos en la prueba de Kruskal-Wallis para comparar los métodos de Izquierdo <i>et al.</i> (1997) (I) y Rauret <i>et al.</i> (1999) (R) con respecto al contenido total de los metales.....	31
Tabla 5. Valores del estadístico K y p -Valor, obtenidos en la prueba de Kruskal-Wallis para la comparación, por fracción, de los métodos propuestos por Izquierdo <i>et al.</i> (1997) y Rauret <i>et al.</i> (1999).	31
Tabla 6. Factor de enriquecimiento de los metales; Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb.....	66
Tabla 7. Matriz de correlación de Pearson que expresa la asociación entre los metales con; la textura, material volátil a 450°C , carbono orgánico y equivalentes de carbonato de calcio, de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ubicación relativa del área de estudio.....	9
Figura 2. Distribución de las estaciones de muestreo para los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.	11
Figura 3. Draga Dietz Laffont de 0,02 m ² de área.....	12
Figura 4. Composición granulométrica de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	21
Figura 5. Porcentajes de material volátil a 450°C en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	23
Figura 6. Porcentajes de carbono orgánico en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.	25
Figura 7. Porcentajes de carbonato en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	27
Figura 8. Concentración total de Cd en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	34
Figura 9. Distribución y especiación de Cd en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	36
Figura 10. Concentración total de Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	39
Figura 11. Distribución y especiación de Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	40
Figura 12. Concentración total de Cu en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	42
Figura 13. Distribución y especiación de Cu en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	44
Figura 14. Concentración total de Cr en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	47
Figura 15. Distribución y especiación de Cr en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	48
Figura 16. Concentración total de Fe en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	50
Figura 17. Distribución y especiación de Fe en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	52
Figura 18. Concentración total de Mn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	54
Figura 19. Distribución y especiación de Mn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	55
Figura 20. Concentración total de Ni en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	58
Figura 21. Distribución y especiación de Ni en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	59

Figura 22. Concentración total de Pb en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.....	62
Figura 23. Distribución y especiación de Pb en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.....	63

RESUMEN

Se determinó la concentración de metales pesados en sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela. Para tal fin, se tomaron catorce (14) muestras. Las mediciones fueron realizadas con un equipo de espectrometría de absorción atómica (EAA). La granulometría de los sedimentos se determinó por el método del densímetro, la materia orgánica por ignición a 450°C, los equivalentes de carbonato de calcio por ignición a 900°C y el carbono orgánico por el método de combustión húmeda. Para extraer las distintas fracciones geoquímicas de asociación de los metales en el sedimento, fueron aplicados los métodos de extracción secuencial propuesto por Izquierdo *et al.* (1997) y Rauret *et al.* (1999). Se presentaron dos (3) tipos de texturas: arenosa, areno-limosa y limo-arenosa, además, el carbono orgánico estuvo en un promedio de 0,74%, el carbonato en 50,21% y el material volátil a 450°C en 1,95%, en toda el área de estudio. Las concentraciones promedio de los metales totales fueron, para el Cd: 1,74 mg kg⁻¹, Zn: 32,61 mg kg⁻¹, Cu: 11,26 mg kg⁻¹, Cr: 7,84 mg kg⁻¹, Fe: 14 527,76 mg kg⁻¹, Mn: 86,07 mg kg⁻¹, Ni: 17,88 mg kg⁻¹ y Pb: 13,61 mg kg⁻¹. De acuerdo a los resultados de la especiación, el Cd mostró menor asociación con la fracción de materia orgánica y sulfuros, el Zn, Ni y Pb se encontraron principalmente asociados a la fracción residual, el Cu y el Fe mostraron mayor afinidad con la fracción residual y los oxihidróxidos de hierro y manganeso, el Mn presentó una mayor asociación con la fracción de carbonatos, el Cr por su parte, se encontró principalmente asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso. Las pruebas de Kruskal-Wallis indicaron diferencias significativas entre los dos métodos de extracción secuencial aplicados, en cuanto a los resultados obtenidos por cada fracción. Por otra parte, se encontraron correlaciones positivas entre los metales con, el carbono orgánico y la materia orgánica. Los valores del factor de enriquecimiento para los metales Cd, Zn y Pb, revelan la influencia de los vertidos domésticos e industriales en el enriquecimiento de estos metales.

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos marinos se definen como un conjunto de materiales sólidos de diferentes tamaños de partículas que se van depositando en el fondo de los mares y océanos por diferentes agentes de transporte (Balls *et al.*, 1997; Kische y Machiwa, 2003). Su estudio es uno de los tópicos de mayor interés en geoquímica y oceanografía, ya que su caracterización puede ayudar a comprender mejor el sistema de corrientes, el estado de la condición óxido-reductora, el tipo y abundancia de la fauna bentónica, la actividad de los microorganismos y la textura de los depósitos. Además, provee información sobre los cambios geoquímicos que ocurren a través del tiempo en ambiente marino y la posibilidad de establecer los niveles basales de un área en particular (Dassenakis *et al.*, 1997; Rubio *et al.*, 2000; Tuncer *et al.*, 2001).

Dentro de los ecosistemas acuáticos, los sedimentos tienen una importante función como una eficiente trampa natural para diversas sustancias y también como un regulador de los procesos que ocurren en las profundidades, estos constituyen el principal reservorio de la mayoría de las sustancias de origen antrópico que interactúan con los organismos vivos y otros componentes de la biota, mediante procesos geoquímicos y biológicos que hacen posible el flujo de estos materiales a la columna de agua y a la cadena alimentaria (Peinado *et al.*, 1987). Es por ello que los sedimentos representan una importante fuente de información de la interacción hombre-océano, y por ende, de los efectos del hombre sobre el medio ambiente.

La zona costera es una banda de amplitud variable de interacción e intercambio entre los ecosistemas; marino y terrestre. En esta zona, se encuentran los estuarios y cuencas hidrográficas asociadas. Estas zonas se han convertido en grandes sumideros de diversas sustancias, entre las que se encuentran los metales pesados, los cuales constituyen un grupo de elementos cuya abundancia en el ambiente marino ha sido muy estudiada debido a su toxicidad (Moose *et al.*, 1993). El aporte de metales pesados al ambiente costero procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de tipo litogénico o geoquímico

a partir de los minerales que por causa de erosión ocasionada por las lluvias, entre otros, son arrastrados al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de tipo antrópico, siendo estos los de mayor importancia en estudios de contaminación, ya que la introducción desmesurada de metales por la acción humana altera drásticamente el balance químico y biológico de los ecosistemas (Henrichs, 1992; Daskalakis y Connors, 1995; Tom y Wong, 1995; Alongi *et al.*, 1996; Caçador *et al.*, 1996).

Los metales pesados están presentes de forma natural en los compartimientos ambientales: suelos, aguas subterráneas y superficiales, aire y seres vivos. Sin embargo, la intervención humana ha modificado considerablemente la concentración y formas químicas de los metales en estos compartimientos (Moreno, 2003).

La presencia de metales en el ambiente marino causa preocupación a nivel mundial debido a su naturaleza tóxica y persistente, su poder de bioacumulación y su riesgo potencial para la salud humana y organismos marinos (Rainbow, 1995). Entre los metales considerados tóxicos o más riesgosos ambientalmente, están el mercurio el cadmio y el plomo (Páez, 1996). Algunos, como el cinc, el manganeso y el cobre, son necesarios para la vida a bajas concentraciones; pero en general, cuando estas aumentan en los ecosistemas, muchos organismos experimentan estrés, y disminuyen sus posibilidades de sobrevivir. (Botello *et al.*, 1996; Conder y Lanno, 2003; García *et al.*, 2004 y Gutiérrez *et al.*, 1999).

Los metales pueden ser oxidados, reducidos o acomplexados, y se debe al dinamismo de su entorno químico. La química de los metales pesados en ambientes marinos, es una manifestación de todos los equilibrios entre varios componentes, el más importante de todos es el agua de mar, seguido de los sedimentos. Las características fisicoquímicas tanto del agua como del sedimento juegan un papel importante en el contenido y comportamiento de estos elementos. (Martínez, 2002).

La captación de los metales por parte de los sedimentos, al igual que su posible

liberación al medio acuático, depende de varios factores: *a*) propiedades de los metales, entre las que se pueden citar la solubilidad, la reactividad frente a la formación de complejos y la capacidad de adsorción; *b*) características de las soluciones, como por ejemplo pH, y concentración de ligandos en solución; *c*) características de las superficies bióticas y abióticas presentes, como porosidad y capacidad de asimilación (López y Mandado, 2002).

En general, dada la baja solubilidad de las sales de la mayoría de los metales pesados, la tendencia de los metales a unirse a la materia orgánica y la predisposición de los mismos a ser adsorbidos por distintos materiales inorgánicos, hacen que estos se almacenen, principalmente, en los sedimentos (Groot *et al.*, 1976).

Los metales pesados en sedimentos se pueden determinar por dos tipos de análisis; cuantificando la concentración total, que proporciona poca información sobre el comportamiento químico y posibles interacciones con la biota, y por la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal, a través de extracciones químicas secuenciales. Esta última proporciona información acerca del origen, formas químicas, disponibilidad biológica, movilización y transporte, de estos elementos en ambientes acuáticos (Martínez *et al.*, 2002). Las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad. La fracción del metal más móvil es la “adsorbida como ión intercambiable” lo que representa un riesgo de contaminación, debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales (Chen *et al.*, 1996). La capacidad de adsorción y liberación de los metales pesados en suelos y sedimentos, dependen fundamentalmente del pH y de las condiciones redox (Filius *et al.*, 1998).

La especiación de metales es útil para distinguir entre metales de origen litogénico y metales de origen antropogénico (Rubio *et al.*, 1991). La técnica de extracción química secuencial es aplicada extensamente en estudios medioambientales, y aunque su capacidad de separar o definir fracciones geoquímicas no es perfecta, es útil para

entender el comportamiento químico y la disponibilidad biológica de los metales en los sedimentos (Förstner, 1984), debido a que permiten diferenciar entre sedimentos y suelos que presentan concentraciones de metales totales similares. Estas técnicas son fáciles de aplicar y requieren poco análisis de datos (Tessier *et al.*, 1979).

Las extracciones consisten en tratar sucesivamente el sedimento con reactivos de grado creciente de extractabilidad: agua, disoluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelantes, reductores, oxidantes; que permiten liberar de manera gradual los metales en función de su capacidad de movilización: adsorbidos, carbonatos, óxidos de hierro-manganeso, materia orgánica, metales asociados a los minerales, liberando especies químicas en orden de movilidad y peligrosidad decreciente (Legret, 1993; López-Sánchez *et al.*, 1993; Usero *et al.*, 1997). Están basados en el ataque químico de un solvente de extracción particular, específico del modo de retención del metal. Por ejemplo, el agua extraerá formas fácilmente solubles, el ácido acético atacará y disolverá solamente los carbonatos, y el acetato de amonio ó el cloruro de magnesio a pH 7 liberará solamente los adsorbidos (D'Amore *et al.*, 2005). Una de las primeras técnicas de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier y colaboradores en 1979, y ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas (Baeyens *et al.*, 2003).

El interés suscitado en las últimas décadas por la preservación del medio ambiente ha permitido constatar el escaso conocimiento que se posee sobre los procesos que gobiernan tanto la captación de metales (y elementos traza en general) por parte de los sedimentos como su liberación a los medios hídricos que se encuentran en contacto con ellos (López y Mandado, 2002). En la actualidad existe una amplia variedad de protocolos de extracción secuencial que difieren en el número de etapas de extracción, en los reactivos empleados o en las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollan. En algunos casos se emplean con una finalidad meramente descriptiva (determinar la especiación en determinados materiales geológicos), pero en otros se utilizan con un objetivo claramente aplicado y complementando a otras metodologías experimentales. Todo ello ha dado lugar a una situación como la actual, en la que no

existe un protocolo estándar de extracción secuencial aceptado por la comunidad científica internacional.

La mayoría de estos protocolos de especiación, separan en cinco fracciones a los metales: *a)* Metales en forma de iones intercambiables, los cuales pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales; *b)* Metales ligados a carbonatos, metales precipitados en forma de carbonatos, los cuales se liberan al descender el pH de los sedimentos; *c)* Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso, los cuales pasaran al agua, cuando las condiciones del sedimento sean reductoras, estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas; *d)* Metales ligados a la materia orgánica, estos representan la fracción liberada cuando el sedimento esté bajo condiciones oxidantes; *e)* Fase residual o litogénica, que son los metales ligados a los minerales, formando parte de su estructura cristalina, la liberación de los metales en esta fase, en un periodo razonable de tiempo es ciertamente improbable. Los metales asociados a esta fase, se consideran inertes y no se encuentra disponible para los organismos vivos (Tessier *et al.*, 1979).

Debido a la dificultad de comparar los resultados obtenidos con distintos métodos de extracción y diferentes reactivos, un grupo de expertos en 1990, trabajando en la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR), se vieron en la necesidad de armonizar un protocolo de extracción secuencial estandarizado para la especiación de metales pesados en muestras sólidas del medio ambiente (Mossop y Davidson, 2002; Pardo *et al.*, 2004), para el cual, Rauret *et al.* (1999) realizaron una modificación que permite separar los metales en cuatro fracciones que se mencionan a continuación: fracción soluble en agua y ácido (metales intercambiables y asociados a carbonatos), fracción reducible (metales asociados a los oxihidróxidos de hierro y manganeso), fracción oxidable (metales asociados a la materia orgánica y a sulfuros) y fracción residual (metales asociados a la red cristalina) descritas en Fuentes, (2010). En este mismo orden de ideas, Izquierdo *et al.* (1997), propusieron un método de extracción que distingue seis

fracciones: intercambiable, asociados a carbonatos, fácilmente reducible, moderadamente reducible, oxidables y por último la residual.

Por otro lado, un análisis que se utiliza en estudios de química ambiental como indicador de contaminación en sedimentos, por metales pesados, es el Factor de Enriquecimiento (FE), el cual representa una relación entre la concentración del metal en estudio y un metal normalizador; que debe ser uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre como el Al, Si y Fe, de tal manera de identificar las anomalías geoquímicas de los metales en los sedimentos y relacionarlas con sus posibles fuentes. Este factor permite evaluar la contribución de las fuentes no naturales de un elemento dado con respecto a una fuente de tipo natural (Tuncer *et al.*, 2001; Teixeira *et al.*, 2001).

Se han realizado una serie de estudios en diferentes zonas de Venezuela en lo que respecta a las características geoquímicas de sedimentos. Martínez *et al.* (2002) reportaron elevadas concentraciones de metales en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergantín. Acosta *et al.* (2002) determinaron los niveles de metales pesados, en los sedimentos superficiales en los ecosistemas ecológicos de Boca de Paparo y Río Chico, ubicados en las costas centrales de Venezuela e influenciados por el río Tuy, encontrando las mayores concentraciones de Zn, Cu y Pb en el primer sistema mencionado. En el Golfo de Santa Fe, Castellar (2004) indicó que metales como el Cr, Ni y Zn estaban asociados significativamente a la fracción biodisponible. Pérez *et al.* (2006) quienes encontraron elevadas concentraciones de Fe en los sedimentos de la laguna de Bocaripo, representando un riesgo potencial de contaminación a largo plazo.

Aguilera (2005) y De La Cruz, (2010) evaluaron la geoquímica de los sedimentos superficiales de las bahías este y oeste de El Morro de Puerto Santo y comunicaron que los sedimentos superficiales de la bahía oeste presentaron contenidos de metales pesados en concentraciones más elevadas que en la bahía este, lo que fue asociado con el predominio de la fracción limosa que favorece la retención de materia orgánica. Márquez *et al.* (2005) sugieren aportes de metales pesados en su estudio geoquímico de

sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco. Por su parte, Velásquez (2005), mediante un fraccionamiento geoquímico realizado en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, señaló que las altas concentraciones de metales y carbono orgánico se encontraron en las fracciones más finas de los sedimentos. Por otro lado, Mujica (2010) mediante un fraccionamiento geoquímico realizado en sedimentos superficiales de la periferia de la Cuenca de Cariaco, refleja que los metales Mn, Cd y Cu se encontraron principalmente asociados a la fracción de los biodisponibles (intercambiables y carbonatos).

La región de Río Caribe en el estado Sucre, es parte del gran atractivo turístico que tiene nuestro país. Es uno de los productores pesqueros importantes de la nación y por ser una zona costera, forma parte de las actividades del proyecto gasífero de PDVSA; Costa Afuera, que consiste en la exploración y explotación de grandes yacimientos de hidrocarburos en las costas, al norte de la Península de Paria, lo que aunado a las actividades de tipo agrícola que también se realizan en esta región, podría generar que grandes cantidades de contaminantes se depositen en el lecho marino, razón por la cual muchos investigadores poseen una indudable inclinación a evaluar estos ecosistemas.

La contaminación de los ambientes marinos por sustancias inorgánicas peligrosas, fundamentalmente, por metales pesados, pueden ocasionar graves daños en muy corto plazo. Como ya se mencionó, los metales pesados en sedimentos se pueden analizar por dos tipos de determinaciones, siendo la extracción química secuencial, la que genera mayor información; pero actualmente, existe una amplia variedad de protocolos de extracción secuencial, sin haberse impuesto todavía uno como un método estándar plenamente aceptado por la comunidad científica internacional. Si se conociera la eficiencia de los métodos utilizados para determinados análisis, se generaría confiabilidad en los resultados que puedan obtenerse. Tomando en cuenta estos hechos y los anteriormente expuestos, se evaluó la concentración total y la especiación; por dos métodos de extracción química secuencial, de los metales; cadmio (Cd), cinc (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni) y plomo (Pb), en sedimentos

superficiales de la bahía de Río Caribe, y se comparó la eficiencia de ambos métodos; mediante una prueba de diferencia de medias, también se estudió el FE de cada metal, la textura, así como el contenido de materia orgánica, carbono orgánico y carbonatos de dichos sedimentos.

METODOLOGÍA

Área de estudio

Río Caribe se encuentra ubicado entre los $10^{\circ} 37' - 10^{\circ} 45' N$ y $63^{\circ} - 63^{\circ} 15' W$. Es un poblado localizado en la costa del Mar Caribe, al oriente de Venezuela, en el sector norcentral de la Península de Paria, estado Sucre (Figura 1). Está a 20 metros sobre el nivel del mar y registra una temperatura media anual de $27^{\circ} C$. Este poblado, posee un puerto pesquero de elevada importancia para la zona, de allí que la pesca representa la base de su economía y alimentación. Esta zona costera se caracteriza por; presentar fuerte oleaje y recibir corrientes marinas provenientes del Océano Atlántico.



Figura 1. Ubicación relativa del área de estudio.

La bahía de Río Caribe se extiende desde Punta el Horno, Coordenadas ($10^{\circ} 42'$ Norte y $63^{\circ} 5'$ Oeste), hasta llegar a Punta Gorda, Coordenadas ($10^{\circ} 42'$ Norte y $62^{\circ} 53'$ Oeste). Esta bahía es afectada por; el asentamiento poblacional, las descargas de aguas negras, las actividades pesqueras y agrícolas y por la desembocadura de los ríos Nivaldo y Mauraco, los cuales mantienen caudal en períodos lluviosos. Esta zona se caracteriza por poseer proyecciones rocosas, que están determinadas por el relieve montañoso de la

cordillera de la costa en el tramo oriental y el levantamiento tectónico de la zona (Lara *et al.*, 1997).

Recolección y almacenamiento de los sedimentos

Se recolectaron muestras de sedimentos superficiales en catorce (14) estaciones, usando una draga Dietz Laffont de 0,02 m² de área. Posteriormente, el sedimento se retiró y se introdujo en bolsas plásticas previamente rotuladas y se refrigeró a aproximadamente -10°C para su posterior tratamiento. Una vez en el laboratorio, los sedimentos fueron descongelados y separados en dos porciones, una se tomó para el análisis granulométrico, la cual se secó al aire, y la otra se secó en la estufa a 60°C, se pulverizó y homogeneizó para luego ser almacenada en envases de polietileno herméticamente cerrados, conservándose así hasta que se llevaron a cabo las diferentes determinaciones analíticas.

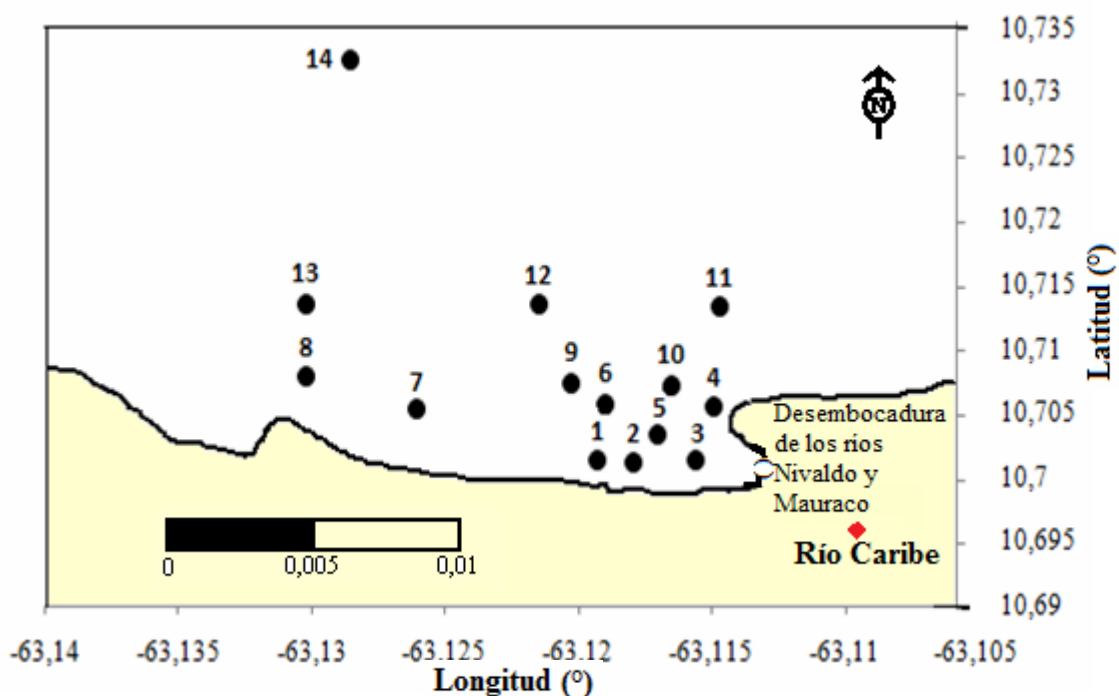


Figura 2. Distribución de las estaciones de muestreo para los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre. Venezuela.

Tabla 1. Coordenadas de las estaciones del muestreo en la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación (N°)	Latitud (°)	Longitud (°)
1	10,7014	-63,1193
2	10,7012	-63,1179
3	10,7014	-63,1156
4	10,7055	-63,1149
5	10,7033	-63,1170
6	10,7056	-63,1190
7	10,7054	-63,1261
8	10,7078	-63,1302
9	10,7074	-63,1203
10	10,7072	-63,1165
11	10,7132	-63,1147
12	10,7135	-63,1215
13	10,7134	-63,1302
14	10,7325	-63,1286

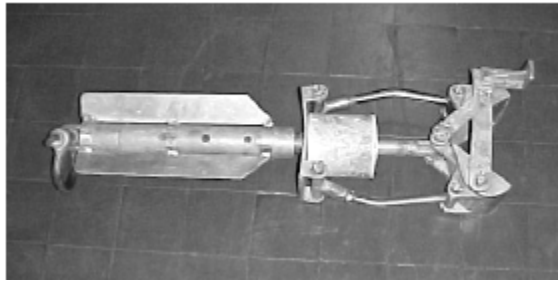


Figura 3. Draga Dietz Laffont de 0,02 m² de área.

Procesamiento y análisis de las muestras

Granulometría de los sedimentos

Para determinar las diferentes fracciones (arena, limo y arcilla), se utilizó el método del densímetro, el cual consiste en medir la densidad de una suspensión a través del tiempo de sedimentación, usando un densímetro Bouyuocos, en donde, 50 g de sedimento seco, previamente pasados por un tamiz de 2 mm de espesor; para eliminar las gravas, fueron llevados a una copa batidora, agregándole 10 ml de solución dispersante (hexametáfosfato de sodio al 5%) y agua hasta que la superficie del líquido quede a unos 6 cm sobre el fondo de la copa, seguidamente, la solución se agitó por acción de una batidora durante 5 min, luego se transfirió el contenido a un cilindro de un litro, enrasando con agua. Acto seguido, se agitó durante un minuto a fin de homogeneizar el contenido y luego se dejó en reposo, se anotó el tiempo y se introdujo el densímetro para tomar la lectura (c) y la temperatura de la suspensión (t) a los 40 segundos de haberse iniciado el registro del tiempo. Al cabo de dos horas se volvió a introducir el densímetro y se tomó nuevamente la lectura (c') y la temperatura (t'). Los porcentajes de arcilla, limo y arena se calcularon de las lecturas del densímetro, utilizando las siguientes fórmulas, tal y como está descrito por Primo y Carrasco, (1973):

$$x = \frac{c + (T - 20)0,86}{50} \cdot 100 = \% \text{ (limo + arcilla)}$$

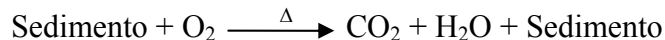
$$y = \frac{c' + (T' - 20)0,36}{30} \cdot 100 = \% \text{ arena}$$

$$(100 - x) = \% \text{ arena}$$

Donde, c es la medida inicial del densímetro, T es la temperatura inicial, c' es la medida final del densímetro, T' es la temperatura final y 0,36 es el factor de corrección por grado de diferencia de temperatura.

Material volátil a 450°C

Se cuantificó por la pérdida de masa debido a la oxidación de la materia orgánica, según el método descrito por; De La Lanza (1980); Palanques y Díaz (1994); González y Ramírez (1995), y Bernal y Betancourt (1996), el cual se basa en la calcinación de la muestra en una mufla a 450°C de tal manera de obtener una fracción libre de materia orgánica.

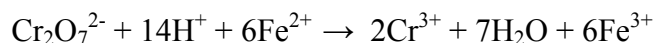
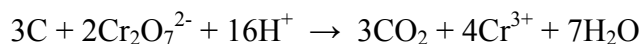
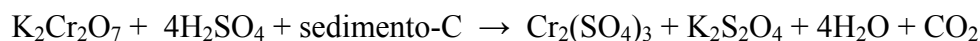


Dos gramos de sedimento seco contenidos en crisoles de porcelana se calentaron, inicialmente a 110°C en la estufa para eliminar posible humedad, y posteriormente en la mufla a 450°C por 12 horas hasta masa constante. Luego de enfriarse en un desecador se pesaron los crisoles, obteniendo por diferencia de masa un estimado de la cantidad de materia orgánica presente en los sedimentos.

Carbono orgánico

Se analizó por el método de combustión húmeda descrito por Walkley y Black (1934). Para ello, se pesó entre 0,1 y 0,5 g de sedimento y se añadieron, 10 ml de K₂Cr₂O₇ 0,5 mol l⁻¹, 20 ml de H₂SO₄ concentrado y 10 ml de Ag₂SO₄ 25% (v/v). Esta mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 30 min, luego fueron añadidos, 10 ml de H₃PO₄ concentrado, 0,2 g de NaF, 50 ml de agua destilada y 30 gotas del indicador

difenilamina. Posteriormente, se tituló el exceso de $K_2Cr_2O_7$ con una solución de $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Las reacciones involucradas en el procedimiento fueron las siguientes:



Equivalentes de carbonato de calcio

Un gramo de cada muestra de sedimento seco fue pesado y colocado en una mufla por periodos de 4 h a las siguientes temperaturas: 105, 300, 550 y 900 °C, después de cada periodo se pesó el sedimento y el equivalente a carbonato de calcio se calculó con la diferencia de masa de las medidas 550 y 900° (Dean, 1974). Se verificó la eficiencia del método, tratando paralelamente cantidades similares de carbonato de calcio de calidad analítica, de pureza 99%. La reacción involucrada en el procedimiento fue la siguiente:



Metales totales

Se pesó 1,00 g de sedimento seco y se le añadieron 10 ml de una mezcla de $HNO_3:HCl$ en una proporción 3:1; esta mezcla se dejó en digestión a 80°C por un lapso de 4 horas (A.P.H.A., 1992 y B.C.R., 1990). Luego se filtró con papel Whatman N°42 recogiendo los filtrados y aguas del lavado en balones aforados de 25 ml y enrasando con agua desionizada. Las concentraciones de los metales: Cd, Zn, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Pb, se determinaron utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer modelo 3110, con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio.

Fraccionamiento y especiación de metales

Método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997)

La metodología de especiación de metales propuesta por Izquierdo *et al.* (1997), consiste en realizar una separación secuencial de 6 fracciones, donde; la primera y segunda fracción, corresponden a los metales biodisponibles, la tercera, cuarta y quinta fracción, se refiere a los metales potencialmente biodisponibles y la última contiene los metales de la fracción residual, tal como se listan a continuación:

Fracción 1. Metales intercambiables

A 0,5 g de sedimento seco se le añadió 15 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol l^{-1} , pH 7, para luego ser agitado mecánicamente durante 2 h y a temperatura ambiente. Seguidamente, fue centrifugado y el líquido sobrenadante se filtró a través de filtro Whatman N° 42. Se lavó el residuo con agua desionizada para incorporarse al filtrado. La disolución fue enrasada en un matraz aforado hasta un volumen de 25 ml con agua desionizada. Esta solución se trasvasó a un envase de polietileno de 25 ml, refrigerándose hasta su análisis.

Fracción 2. Metales unidos a carbonatos

Los metales unidos a carbonatos fueron extraídos, tratando el sólido residual del paso anterior con 15 ml de CH_3COONa 1 mol l^{-1} , ajustando a pH 5 con CH_3COOH . Posteriormente, se agitó por 5 h a temperatura ambiente, seguidamente fue centrifugado y el líquido sobrenadante fue filtrado, se lavó el residuo con agua desionizada para incorporarse al filtrado y la disolución fue enrasada en un matraz aforado hasta un volumen de 25 ml con agua desionizada. Esta solución se trasvasó a un envase de polietileno de 25 ml, refrigerándose hasta su análisis.

Fracción 3. Metales fácilmente reducibles

El residuo sólido de la fracción anterior, fue tratado con 15 ml de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 mol l^{-1} ajustando a pH 2 con HNO_3 , luego se agitó por 12 h a temperatura ambiente, para posteriormente centrifugar, filtrar, enrasar, almacenar en envases de polietileno de 25 ml

y refrigerar hasta su análisis, como se hizo en los pasos anteriores.

Fracción 4. Metales moderadamente reducibles

Para analizar la fracción moderadamente reducible, 15 ml de buffer oxalato ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, pH 3, fueron añadidos al sólido residual obtenido en la fracción 3 para luego ser agitado por 24 h en la oscuridad y a temperatura ambiente. Seguidamente se centrifugó y el sobrenadante se filtró y enrasó a 25 ml con agua desionizada, la disolución se trasvasó a envases de polietileno de 25 ml, refrigerándose hasta su análisis.

Fracción 5. Metales unidos a materia orgánica y a sulfuros

La fracción de sulfuros y materia orgánica se analizó añadiendo 10 ml de H_2O_2 al 30% v/v ajustado a pH 2 con HNO_3 , al residuo sólido del paso anterior para ser tratado por 2 h a 85°C en un baño de arena, transcurrido ese tiempo y una vez fríos, se agregaron 15 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol l^{-1} en HNO_3 al 6% v/v. Posteriormente se agitó por 10 h y se centrifugó, filtró, enrasó y almacenó como se procedió en la fracción anterior.

Fracción 6. Metales en la fracción residual

Para analizar la fracción residual, el sólido insoluble obtenido en la fracción 5 se llevó a digestión con 10 ml de una mezcla de $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ en una proporción 3:1 por 4 h y a 80°C , una vez frío, se centrifugó y el líquido sobrenadante fue filtrado, posteriormente, se lavó el residuo con agua desionizada y se incorporó al filtrado. La disolución fue enrasada en un matraz aforado hasta un volumen de 25 ml con agua desionizada. Esta solución se trasvasó a un envase de polietileno de 25 ml refrigerándose hasta su análisis.

Se determinó la concentración de los metales: Cd, Zn, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Pb, en cada fracción, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer modelo 3110, con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio.

Método propuesto por Rauret *et al.* (1999)

La metodología de extracción de metales propuesta por Rauret *et al.* (1999), consiste en realizar una separación secuencial de 4 fracciones, donde; la primera fracción corresponde a los metales biodisponibles, la segunda y tercera fracción se refiere a los metales potencialmente biodisponibles y la última contiene los metales de la fracción residual, tal como se listan a continuación:

Fracción 1. Metales intercambiables y unidos a carbonatos

A 0,5 g de sedimento seco, se le añadió 20 ml de CH_3COOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ y fue agitado mecánicamente durante 16 h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, fue centrifugado y el sobrenadante se filtró a través de filtro Whatman N° 42, lavándose el residuo con agua desionizada e incorporándose al filtrado. La disolución se enrasó en un matraz aforado hasta un volumen de 25 ml con agua desionizada. Esta solución fue trasvasada a un envase de polietileno de 25 ml y refrigerándose hasta su análisis.

Fracción 2. Metales asociados a oxihidróxidos de hierro y manganeso.

El sólido residual del paso anterior, fue tratado con 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ajustando a pH 2 con HNO_3 y agitándose por 16 h a temperatura ambiente. Luego se centrifugó y el sobrenadante fue filtrado para luego ser enrasado a 25 ml con agua desionizada, trasvasado a un envase de polietileno y refrigerado hasta su análisis.

Fracción 3. Metales asociados a la materia orgánica y sulfuros.

En el caso de los metales asociados a la materia orgánica y sulfuros, 5 ml de H_2O_2 al 30% v/v fueron añadidos al residuo sólido del paso anterior, contenido en tubos de centrifuga, los cuales se mantuvieron parados y abiertos durante una hora a temperatura ambiente, para luego ser colocados en un baño de arena a 85°C por una hora más. El H_2O_2 fue evaporado hasta reducir su volumen, luego fueron agregados, nuevamente, 5 ml de H_2O_2 , los tubos se taparon y mantuvieron en el baño de arena durante 1 h a 85°C . Transcurrido ese tiempo, las tapas fueron retiradas y el H_2O_2 se evaporó hasta sequedad.

Una vez fríos, fueron añadidos 25 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, ajustando el pH a 2 con HNO_3 y el proceso de centrifugación, filtrado y almacenamiento del sobrenadante, fue realizado como se mencionó en las fracciones anteriores.

Fracción 4. Metales de la red cristalina.

En este caso, el sólido residual del paso anterior fue tratado con 10 ml de una mezcla de HNO_3 : HCl , concentrados, en una proporción 1:3 por 4 h a 80°C para luego centrifugar. El sobrenadante se filtró, lavándose el residuo con agua desionizada e incorporándose al filtrado. La disolución fue enrasada en un matraz aforado hasta un volumen de 25 ml con agua desionizada. Esta solución se trasvasó a un envase de polietileno y se refrigeró hasta su análisis.

Se determinó la concentración de los metales: Cd, Zn, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Pb, en cada fracción, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer modelo 3110, con llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio.

Factor de enriquecimiento (FE) de los metales: Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb

El FE de cada metal fue calculado aplicando la siguiente fórmula:

$$FE = \frac{\left(\frac{[M]}{[Fe]}\right)_{\text{sedimento}}}{\left(\frac{[M]}{[Fe]}\right)_{\text{corteza}}}$$

Donde; $[M]_{\text{sedimento}}$ es la concentración total del metal en el sedimento, $[Fe]_{\text{sedimento}}$ es la concentración de Fe en el sedimento, $[M]_{\text{corteza}}$ es la concentración del metal en la corteza terrestre y $[Fe]_{\text{corteza}}$ es la concentración de Fe en la corteza terrestre (Shumilin *et al.*, 2002; Mason y Moore, 1982). Las concentraciones promedio de cada metal en la corteza terrestre, utilizadas en este estudio, son las señaladas por Taylor (1964) (Tabla A20).

Análisis estadístico

Para comparar los dos métodos de extracción secuencial, se realizaron pruebas de Kruskal-Wallis con un nivel de confianza del 95% de confiabilidad, $\alpha= 0,05$. Estos datos se visualizaron gráficamente con el método de Box and Whisker Plot. También se calculó la matriz de correlación de los metales entre sí con la materia volátil a 450°C, el carbono orgánico, los equivalentes de carbonato de calcio y la textura de los sedimento. Todo esto utilizando el programa estadístico Statgraphics Plus 5.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Granulometría y textura de los sedimentos

Los sedimentos están formados por partículas (granos) de diferentes tamaños. El conjunto de partículas de un sedimento cuyo diámetro medio se encuentre entre 0,063 y 5,000 mm, se denominan arenas, las de diámetro medio comprendidas entre 0,002 y 0,063 mm, se llaman limos y aquellas cuyo diámetro medio sea menor a 0,002 mm, son llamadas arcillas. Según sea la distribución porcentual de estas partículas en la muestra, se dice que los sedimentos son de textura arenosa, limosa, arcillosa o una mezcla de ellas; limo arenosa (mayoría de limos), areno limosa (mayoría de arenas), etc. (Primo y Carrasco, 1973; Roa y Berthois, 1975).

La composición granulométrica de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, está representada en la figura 4, donde se observa que todas las estaciones presentaron altos porcentajes de arena (superiores al 50%), a excepción de la estación 14 (35,65%). Se obtuvieron, tres clases de textura: arenosa, areno limosa y limo arenosa, el porcentaje de arenas estuvo entre 35,65% (estación 14) y 97,53% (estación 5), con un promedio de 72,59%. El porcentaje de limo estuvo comprendido entre 0,00% en la estación 4 (Puerto pesquero de Río Caribe) y 50,82% en la estación 14 (A 3 km de la costa), mientras que el porcentaje de arcilla en estos sedimentos, fueron menores al 6% (Tabla A1).

Es importante mencionar que las estaciones que presentaron mayores porcentajes de arena, se encuentran ubicadas en las cercanías a la línea costera (estaciones 1, 2, 3, 4 y 5) excepto la estación 11, la cual se ve afectada por la desembocadura de los ríos Nivaldo y Mauraco. Los mayores porcentajes de limo se ubicaron en las estaciones 10, 12, 13 y 14 debido a que dichas estaciones se encuentran ubicadas en zonas más protegidas de las corrientes marinas, más profundas y de baja energía. Los vientos transportan las partículas finas desde el área litoral, hacia zonas más profundas, precipitando estas bajo

la acción o el efecto de los distintos fenómenos que ocurren en el ambiente marino (Soledispa, 2007), razón por la cual, la estación 14 ubicada aproximadamente a 3 km de la costa, presentó el mayor contenido de limo de 59,82%, caracterizándose como limo arenosa.

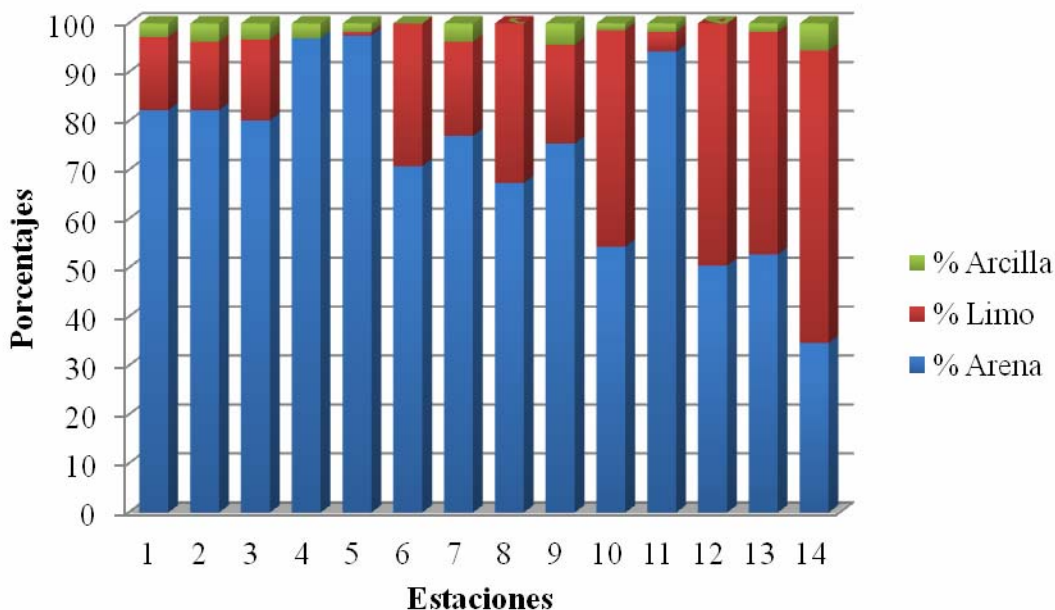


Figura 4. Composición granulométrica de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

En los sedimentos de la zona de estudio predominan las arenas con un promedio de 72,59%, posiblemente por el efecto de las corrientes marinas que se presentan, siendo este un sistema de alta energía. En este aspecto, Soledispa (2007) señala que la textura de un sedimento, depende de muchos factores, debido a que sus componentes tienen orígenes muy variados y en consecuencia tamaños muy diferentes, los cuales dependerán de los efectos del transporte. Por su parte, Aguilera (2005) reporta que la distribución de las fracciones texturales en sedimentos está condicionada por factores como la topografía, velocidad y dirección de los vientos y a las diversas corrientes generadas durante el régimen de pleamar y bajamar.

Los valores promedios aquí encontrados son parecidos a los reportados por Moya (2010)

en sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco (70,85% arenas; 28,28% limos y 1,52% arcillas) y a los de Castellar (2004) en los sedimentos del Golfo de Santa Fe (predominando las arenas hasta un 97%). Estos autores señalan que el alto porcentaje de arenas podría ser causado por la deposición del material sedimentario de textura arenosa transportado por los ríos que descargan sus aguas en estas regiones, así como por los aportes sedimentarios que provienen de diversas fuentes: biogénicos y terrígenos. Por otro lado, contenidos de limos de 40,84%, fueron reportados por Aguado (2012) en sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco, los cuales coinciden con los encontrados aquí, en las estaciones 10, 12, 13 y 14, correspondientes a sedimentos de zonas más profundas, de baja energía. El análisis granulométrico es muy importante en la evaluación de los sistemas acuáticos, ya que la textura del sedimento determina, en gran medida, la capacidad de este para retener las diferentes especies depositadas en estos ecosistemas.

Material volátil a 450°C

La materia orgánica es la porción del sedimento que contiene el carbono en cualquier forma distinta a los carbonatos, es una combinación de productos naturales en distintas etapas de descomposición, el término se usa para designar la porción del sedimento producto de la actividad biológica, sea de origen antrópico o natural. Está compuesta de moléculas pequeñas, grasa y ceras, polisacáridos, sustancias húmicas, enzimas y biomasa de microorganismos de origen vegetal y animal. La distribución de la materia orgánica sedimentaria mantiene, generalmente, el mismo comportamiento que la productividad primaria y depende, tanto del origen, la textura, los niveles de oxígeno en las aguas de fondo, la tasa de sedimentación y descomposición orgánica en sedimentos de los diferentes ecosistemas, como de las condiciones hidrográficas, hidroquímicas y biogeoquímicas del ambiente sedimentario (Bonilla *et al.*, 2003; Guiñez *et al.*, 2010).

En la figura 5 se muestran los porcentajes de material volátil a 450°C en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, en ella se evidencia que la cantidad de material

volátil a 450°C, varió entre 1,01% en la estación 4 (Puerto pesquero de Río Caribe) y 5,57% en la estación 14 (A 3 km de la costa), con un promedio de 1,95% en toda la zona de estudio (Tabla A2). Como se puede observar, el contenido orgánico es bajo en los sedimentos del área litoral, ya que este parámetro está estrechamente relacionado con la composición granulométrica, siendo los sedimentos con mayor proporción de limo y arcilla, los que retienen mayor cantidad de materia orgánica, como se puede observar en la Tabla A1 (estaciones 1, 2, 3, 4, 5) el contenido de estas partículas finas en los sedimentos estudiados, es bajo. Sin embargo, cabe destacar que las estaciones que contienen el mayor porcentaje de limo (Tabla A1), encontrado en la zona estudiada, son también las que presentaron el mayor contenido de material volátil a 450°C, como es el caso de la estación 14 ubicada a 3 km de la costa y a 20 m de profundidad, la cual presentó el mayor porcentaje de limo y también el mayor contenido de material volátil a 450°C (5,57%).

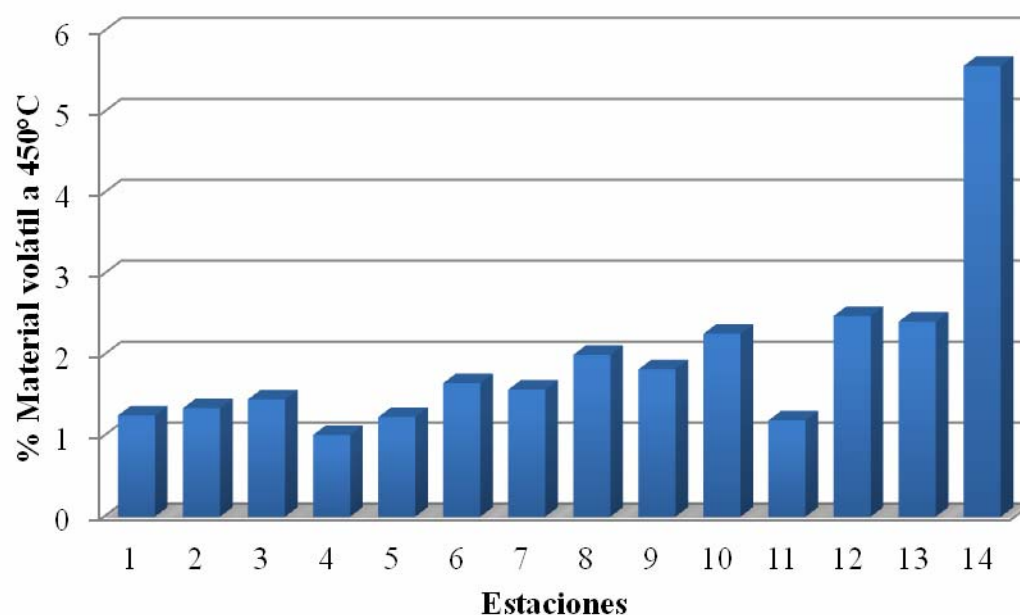


Figura 5. Porcentajes de material volátil a 450°C en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Si se comparan estos resultados con el alto contenido orgánico obtenidos por; Landaeta (2002) en la región marino-costera, frente a la ciudad de Cumaná (9,59%), Castellar

(2004) en los sedimentos superficiales del golfo de Santa Fe (8,01%), Márquez *et al.* (2005) en los sedimentos superficiales del sector nororiental del Golfo de Cariaco (8,12%), Mujica (2010) en los sedimentos superficiales de la periferia de la Cuenca de Cariaco (8,14%), así como también con los encontrados por Aguado (2012) en el sector central del Golfo de Cariaco (17,40%) y los hallados por Marcano (2012) en los sedimentos superficiales del sector marino-costero Arapito-Santa Fe (6,62%), se evidencia que la bahía de Río Caribe contiene menores proporciones de materia orgánica, lo cual concuerda con los altos contenidos de arenas que presentó la zona.

Carbono orgánico

Este parámetro refleja la fertilidad de los sedimentos, tanto de ecosistemas costeros, como de mares y océanos, forma la mayor parte de la materia orgánica, por lo que, al igual que esta, su contenido se encuentra relacionado de forma inversamente proporcional al tamaño de las partículas del sedimento.

La figura 6 muestra el porcentaje de carbono orgánico presente en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, con variaciones entre 0,38% (estación 11) y 2,91 (estación 14), con un promedio de 0,74% a lo largo de la bahía. Todo esto coincide con el contenido de materia orgánica (material volátil a 450°C) (Tabla A2) y con la granulometría de los sedimentos analizados (Tabla A1), puesto que, las estaciones con mayor contenido de carbono orgánico, son también las que presentaron; un alto contenido de limo y mayor porcentaje de materia orgánica (estaciones 9, 10, 12, 13 y 14). La presencia de, relativamente, altos contenidos de carbono orgánico en las fracciones de limos y arcillas, se deben a que estas partículas se cubren rápidamente con una capa de materia orgánica, debido a que estas tienen tendencia a poseer cargas negativas asociadas a su estructura y como eventualmente se hundan en el fondo marino, remueven una cantidad significativa de materia orgánica del agua de mar. De igual manera, las estaciones que presentaron la mayor proporción de arenas, son también aquellas con el menor contenido de materia orgánica y carbono orgánico.

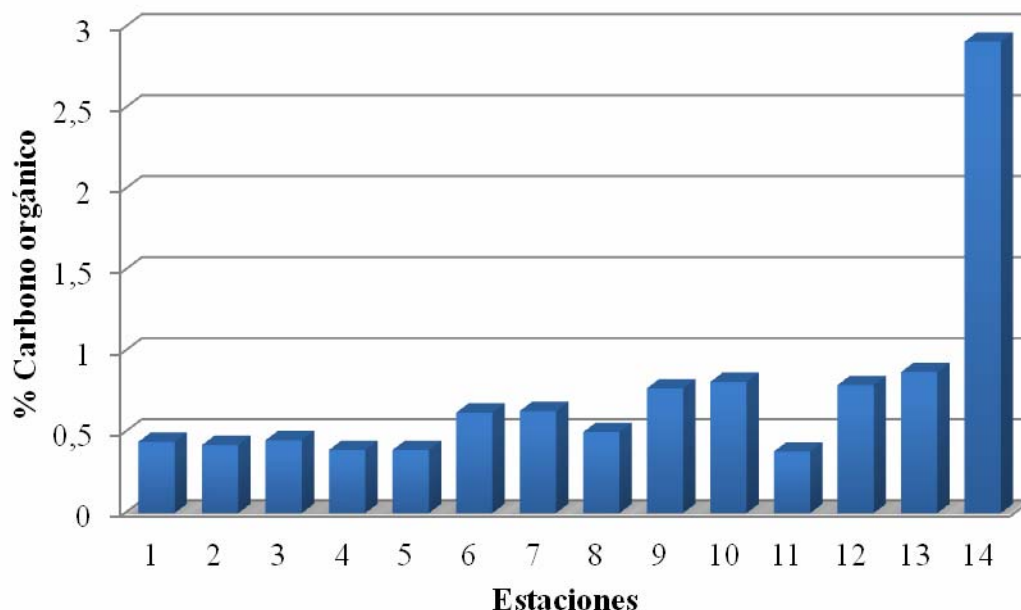


Figura 6. Porcentajes de carbono orgánico en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

La baja concentración de carbono orgánico encontrada en la bahía de Río Caribe, coincide con el alto contenido de arena en sus sedimentos y con una baja tasa de sedimentación, producto de la hidrodinámica del ecosistema, la cual ejerce una influencia directa sobre la masa de agua superficial y los sedimentos del fondo, generando un efecto de lavado y arrastre de la materia orgánica fresca (Pineda, 2009), caso contrario a la estación 14 (a 3 km de la costa), donde se registró el mayor contenido de carbono orgánico (2,91%), con sedimentos de textura limo arenosa (34,65% Arena y 59,82% Limo), tendiendo a acumularse el carbono orgánico (Dássele *et al.*, 2004).

Estos valores de carbono orgánico son comparables con los encontrados, en ecosistemas de alta energía, por Aguilera (2005) (bahías este y oeste de El Morro de Puerto Santo (0,41%)), quien señaló que el ecosistema en estudio, está bien delimitado por la textura del grano sedimentario, ubicándose las más bajas concentración de carbono orgánico en la bahía este, en los sedimentos de textura arenosa, provocado por una baja tasa de sedimentación.

Por otra parte, los valores de carbono orgánico encontrados en esta investigación son menores a los reportados por Mujica (2010) en los sedimentos de la periferia de la Cuenca de Cariaco (1,09%), indicando que coincide con el contenido de materia orgánica total y la granulometría de los sedimentos analizados. Dakdouk (2009) por su parte, en sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, reportó la afinidad del carbono orgánico por las partículas más finas (limos), encontrando que los porcentajes más altos de carbono orgánico se registraron en los sedimentos con los contenidos más altos de la fracción limosa.

Respecto a esto, muchas investigaciones han señalado la relación inversamente proporcional existente entre la distribución de materiales orgánicos y el tamaño de grano (Calva *et al.*, 2006) y la influencia de la textura del sedimento en la capacidad de retención de material orgánico presente en los sedimentos, es decir, a menor tamaño de grano se presenta una mayor acumulación de carbono orgánico.

Equivalentes de carbonato de calcio

Las rocas carbónicas son poligenéticas y su formación se explica tomando como punto de partida un depósito sedimentario, el cual con tiempo suficiente y acción de la presión y la temperatura llega a transformarse en una roca metamórfica; dando lugar a las formas cristalinas de calizas llamadas mármoles. Por otro proceso y en presencia de soluciones portadoras de magnesio, es posible el reemplazo metasomático entre iones de Ca por los de Mg, dando lugar a la formación de dolomías (Cochrane *et al.*, 1980). Los sedimentos marinos contienen diversos minerales carbonatados, siendo la calcita y la dolomita, los más abundantes. El carbonato de calcio (calcita y aragonita) es el compuesto de calcio más abundante en la naturaleza. La calcita es la forma de carbonato de calcio más estable. La aragonita formada en el agua o en los sedimentos por actividad biológica es transformada gradualmente a calcita. La distribución de la calcita está controlada, tanto en los sedimentos como en el agua de mar, por la velocidad de formación del carbonato de calcio y su fijación en el agua, adhesión con otros

compuestos no cálcicos, grado de saturación, cambio diagénicos y la vecindad de la capa béntica (Bonilla *et al.*, 2003).

El porcentaje de carbonato, obtenido en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se presenta en la Figura 7 y en la Tabla A2 del apéndice. El contenido de equivalentes de carbonato de calcio en los sedimentos estudiados, es relativamente alto, presentando un promedio de 50,21% a lo largo de la bahía, lo cual coincide con el alto contenido de arena (Tabla A1), indicando esto, que dichas arenas son carbonáticas. Por otro lado, en la estación 14 ubicada a 3 km de l costa y a 20 m de profundidad, se registró el menor contenido de carbonatos (27,25%) debido posiblemente a que en la misma se registró la más baja concentración de arena de toda la zona estudiada.

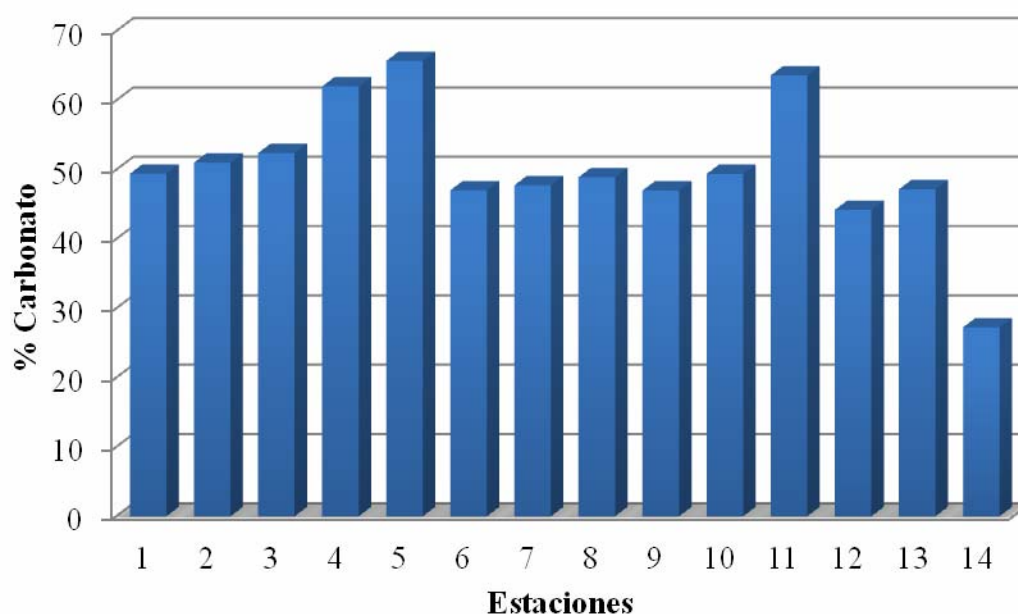


Figura 7. Porcentajes de carbonato en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Los carbonatos llegan a los sedimentos marinos por acción de la meteorización de las rocas carbónicas, y con ellos pueden arrastrar trazas de metales que estarían potencialmente disponibles. La preservación del carbonato de calcio, en los sedimentos marinos está altamente controlada por los procesos termodinámicos que ocurren en las

profundidades. Las variaciones en el contenido de carbonato de calcio de los sedimentos marinos son, parcialmente, el resultado de la desintegración de las conchas de muchos organismos que viven en ellos y de cambios temporales del ambiente (Lewis y Landing, 1992). En los sedimentos, el carbonato de calcio en la mayoría de los casos es precipitado por el plancton superficial, en formas de concha microscópicas. Una fracción significativa, pero mucho menor, también es depositada por protozoarios que viven por debajo de la capa fótica. Las conchas marinas constituyen una parte significativa de la cantidad total de sedimentos carbonatados. Así, donde la productividad biológica es mayor, son más concentrados los depósitos de carbonatos sedimentarios (Loring y Asmund, 1995).

Al igual que en esta investigación, Mudarra (2000) y Marcano (2012), reportaron un contenido elevado de carbonato para los sedimentos superficiales de la Ensenada de Puerto Escondido y el sector marino-costero Arapito-Santa Fe, señalando la presencia de sedimentos tipo arenosos y las condiciones geoquímicas existentes en el área como responsables del aporte de este parámetro.

Sanguinetti (2009), señaló que el contenido de carbonatos en los sedimentos del Golfo de Cariaco, se relacionó con los contenidos de limos, y carbono orgánico, mientras que la correlación negativa y altamente significativa entre el carbonato y las arenas, señalan que éstas no son carbonáticas, situación similar fue observada por Velásquez (2005). Aguilera (2005), reportó que los sedimentos de las bahías del Morro de Puerto Santo están caracterizados por un contenido de carbonato relativamente elevado con valores por encima del 50% en la mayoría de las estaciones, lo que podría estar influenciado por la gran abundancia de restos de conchas marinas presentes en los sedimentos, así como también al suministro de carbonato generado por los aportes continentales de sedimentos calcáreos y al proveniente de la precipitación química que ocurre en la columna de agua.

Calidad de los análisis

La exactitud del método utilizado para determinar la concentración total de los metales analizados, fue verificada mediante el análisis de un patrón de sedimento certificado (IAEA-405; trace element and methylmercury in estuarine sediment). Los valores obtenidos se compararon con los señalados por la casa fabricante. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentraciones en mg kg^{-1} de metales pesados presentes en el material de referencia (IAEA-405; trace and major elements in estuarine sediment).

Muestra	Cd	Zn	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb
1	0,67	280,12	47,45	83,83	35 300,52	487,31	33,70	75,89
2	0,71	274,25	48,72	82,26	35 791,74	496,94	31,95	80,35
3	0,83	268,77	47,98	85,45	35 712,70	465,25	31,87	77,07
4	0,75	265,02	46,82	84,23	35 240,86	472,73	33,00	76,43
5	0,70	259,81	49,15	84,79	36 204,94	478,82	31,48	75,28
Promedio	0,73	269,59	48,02	84,11	35 650,15	480,21	32,40	77,00
D. S	0,06	7,90	0,94	1,20	394,18	12,37	0,92	1,98
Rango de aceptación	0,68-0,75	272-286	46,5-48,9	80-88	36 700-38 100	484-506	31,3-33,9	72,6-77,0

Estos resultados indican el grado de exactitud y precisión que presenta el método utilizado en este estudio, como se puede observar, las desviaciones estándar (para la mayoría de los metales) son pequeñas, indicando poca diferencia en los resultados obtenidos en cada réplica, lo que significa que el método analítico es aceptable y genera resultados reproducibles para la mayoría de los metales analizados, a excepción del Fe y el Mn, cuyos valores, aunque no muy alejados, no están dentro del rango de aceptación señalado por el fabricante.

Las concentraciones de los metales estudiados fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica, midiendo la absorbancia del blanco, patrones y muestras a las longitudes de onda características de cada metal (Tabla 3), utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer modelo 3110, con

llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio. El límite de detección fue calculado midiendo varias veces (10 veces) el mismo blanco por un periodo de tiempo (Tabla 3).

Se realizó una regresión lineal de la curva de calibración del sistema para determinar el valor de la pendiente (m), y con el valor promedio de la señal del blanco y su desviación estándar se calculó el límite de detección aplicando las siguientes formulas:

$$LD = \frac{S_m - \overline{S_{bl}}}{m} \quad S_m = \overline{S_{bl}} + K S_{bl}$$

Donde, $\overline{S_{bl}}$ es la señal media del blanco;

S_m : señal del blanco,

S_{bl} : la desviación estándar del blanco,

m : pendiente de la regresión lineal de la curva de calibración, y

K : una constante cuyo valor es 3.

Tabla 3. Longitud de onda (nm) y límite de detección (mg l^{-1}) para los metales evaluados en el presente estudio.

Metal	Longitud de onda (nm)	LD
Cadmio	228,8	0,009
Cinc	213,9	0,007
Cobre	324,8	0,009
Cromo	357,9	0,031
Hierro	248,2	0,084
Manganeso	279,5	0,016
Níquel	232,0	0,030
Plomo	217,0	0,036

Comparación de los dos métodos de extracción química secuencial

Para comparar los dos métodos de extracción secuencial, con respecto al contenido total de los metales, se realizó una prueba de Kruskal-Wallis con un nivel de confianza del 95%. A continuación se muestran los valores del estadístico K y los valores p de la prueba, para cada metal.

Tabla 4. Valores del estadístico K y p -Valor, obtenidos en la prueba de Kruskal-Wallis para comparar los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R) con respecto al contenido total de los metales.

Metal	K	p-Valor
Cd	2,2997	0,1294
Zn	0,1351	0,7132
Cu	0,0338	0,8542
Cr	0,0639	0,8005
Fe	0,6101	0,4347
Mn	0,0760	0,7828
Ni	0,1351	0,7132
Pb	0,2111	0,6459

Estos resultados indican que no existen diferencias significativas entre las medianas de las concentraciones totales obtenidas, para cada metal analizado, por ambos métodos de extracción secuencial. De igual manera se aplicó una prueba de Kruskal-Wallis con un nivel de confianza del 95%, para la comparación por fracción, de los métodos de especiación. A continuación se muestran los valores del estadístico K y los valores p de la prueba, para cada fracción, por cada metal. Las gráficas de caja y bigotes se pueden observar en el apéndice (figura A1 y A2).

Tabla 5. Valores del estadístico K y p -Valor, obtenidos en la prueba de Kruskal-Wallis para la comparación, por fracción, de los métodos propuestos por Izquierdo *et al.* (1997) y Rauret *et al.* (1999).

Metal	Fracción intercambiable de carbonatos		Fracción y oxihidróxidos Fe y Mn		de Fracción de materia orgánica y sulfuros		de Fracción residual	
	K	p-valor	K	p-valor	K	p-valor	K	p-valor
Cd	2,1684	0,1409	2,5898	0,1076	-	-	-	-
Zn	3,5178	0,0607	21,9976	0,0000	3,3779	0,0661	2,0289	0,1543
Cu	21,1615	0,0000	0,0892	0,7652	11,6358	0,0006	1,9001	0,1681
Cr	1,2167	0,2700	5,4912	0,0191	1,6565	0,1981	11,0503	0,0009
Fe	20,2759	0,0000	1,9001	0,1681	-	-	0,4750	0,4907
Mn	0,0528	0,8183	0,6101	0,4347	16,3580	0,0000	10,0514	0,0015
Ni	18,6749	0,0000	1,6552	0,1983	3,5528	0,0594	1,0218	0,3121
Pb	7,8990	0,0049	0,1035	0,7477	10,0624	0,0015	1,1168	0,2902

Como se puede observar en la tabla anterior, en la fracción intercambiable y de carbonatos (fracción 1 y 2 de Izquierdo *et al.* (1997) y fracción 1 de Rauret *et al.* (1999)), existe una diferencia significativa ($p < 0,05$) entre las medianas de las concentraciones obtenidas por ambos métodos, para los metales Cu, Fe, Ni y Pb, siendo el método de Izquierdo *et al.* (1997) el que arroja una mediana más elevada en el caso de los metales Cu (figura A5), Ni (figura A9) y Pb (figura A10), debido posiblemente a que en este método se emplea una solución buffer para solubilizar los minerales carbonatados, lo que impide los cambios de pH a medida que aumentan las formas carbonatadas en solución, propiedad que no posee el extractante empleado por Rauret *et al.* (1999). En el caso de la fracción de oxihidróxidos de Fe y Mn (fracción 3 y 4 de Izquierdo *et al.* (1997) y fracción 2 de Rauret *et al.* (1999)), existe una diferencia significativa ($p < 0,05$) entre las medianas de las concentraciones obtenidas por ambos métodos, para los metales Zn y Cr, siendo el método de Izquierdo *et al.* (1997) y el de Rauret *et al.* (1999) el que arroja una mediana más elevada en el caso del Cr (figura A6) y el Zn (figura A4), respectivamente, lo que sugiere cierta igualdad en el poder de extracción de las soluciones empleadas por ambos métodos para tratar los metales asociados a esta fracción.

En cuanto a la fracción de materia orgánica y sulfuros (fracción 5 de Izquierdo *et al.* (1997) y fracción 3 de Rauret *et al.* (1999)), existe una diferencia significativa ($p < 0,05$) entre las medianas de las concentraciones obtenidas por ambos métodos, para los metales Cu, Mn y Pb, siendo el método de Rauret *et al.* (1999) el que arroja las medianas más elevadas (figuras A5, A8 y A10). La diferencia en estos resultados no se puede atribuir al tipo de extractante utilizado, sino al tratamiento con el mismo, ya que en los dos métodos, se utiliza H_2O_2 y una disolución acidificada de CH_3COONH_4 de igual concentración, solo que en el método propuesto por Rauret *et al.* (1999), se trata al sedimento de manera más agresiva con el H_2O_2 , y por más tiempo con el CH_3COONH_4 , lo que proporciona mejores condiciones oxidantes, dando lugar a una mejor extracción de los metales asociados a esta fracción.

Por otro lado, en la fracción residual (fracción 6 de Izquierdo *et al.* (1997) y fracción 4 de Rauret *et al.* (1999)), existe una diferencia significativa ($p < 0,05$) entre las medianas de las concentraciones obtenidas por ambos métodos, para los metales Cr y Mn, siendo el método de Izquierdo *et al.* (1997) el que arroja las medianas más elevadas (figuras A5 y A8), lo que se pudiera atribuir a que en este método se emplea una mezcla de HNO₃ y HClO₄, la cual posee un alto poder de oxidación que extrae de manera más efectiva a los metales asociados a esta fracción en comparación con la mezcla de HNO₃ y HCl que emplea Rauret *et al.* (1999).

En el caso particular del Cd, este no fue detectado por; el método de Izquierdo *et al.* (1997) en la fracción de materia orgánica y sulfuros, y por el método de Rauret *et al.* (1999) en la fracción residual. En cuanto al Fe, este no fue detectado por el método de Rauret *et al.* (1999) en la fracción de materia de orgánica y sulfuros, razón por la cual no se le aplicó la prueba de Kruskal-Wallis a estos metales, en estas fracciones.

Tomando en cuenta que el método de Izquierdo *et al.* (1997) trata de manera separada, los metales intercambiables de los metales en forma de carbonatos y de igual forma separa los metales asociados a los oxihidróxidos de Fe y Mn, en dos fracciones diferentes (fácilmente reducible y moderadamente reducible) y que la prueba de Kruskal-Wallis arrojó que este método poseía medianas más elevadas en tres, de los cuatro metales que presentaron diferencias significativas en la fracción intercambiable y de carbonatos, y en dos, de los tres metales que presentaron diferencias significativas en la fracción residual, los resultados de la especiación de metales que se presentan más adelante, se basan en el fraccionamiento realizado por el método de Izquierdo *et al.* (1997).

Metales analizados

La contaminación marina causada por metales pesados está asociada con riesgos a salud humana, pues los organismos que habitan estos sistemas tienen la capacidad de

bioacumularlos, transfiriéndolos así a la cadena trófica. De esta manera, el riesgo es trasladado al hombre cuando son incorporados en la dieta (Velásquez, 2005). En los sedimentos marinos, los metales pesados representan la mayor parte de la materia inorgánica y actualmente son ampliamente estudiados para conocer sus orígenes, evolución, especiación, concentración, toxicidad y distribución.

Cadmio

El contenido total de Cd en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se presentan en la Figura 8 (Tabla A3), y estuvo comprendido entre $1,10 \text{ mg kg}^{-1}$ y $2,90 \text{ mg kg}^{-1}$, en las estaciones 11 (A 1 km de la costa) y 6 (Frente al puerto pesquero de Río Caribe), respectivamente, con un promedio de $1,74 \text{ mg kg}^{-1}$.

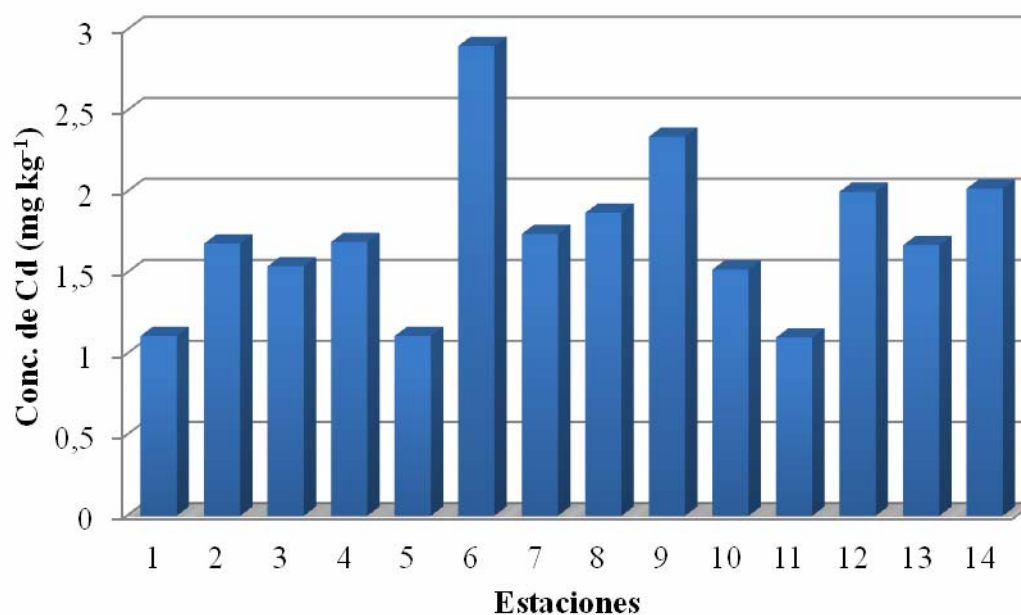


Figura 8. Concentración total de Cd en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Sadiq (1992) indicó que los sedimentos no contaminados deben contener menos de $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd. Las mayores concentraciones de este metal se localizaron en las estaciones; 6, 9, 12 y 14, y están relacionadas con la textura, el contenido de materia orgánica y carbono orgánico de dichos sedimentos. Las partículas pequeñas tienen una

elevada área superficial con relación a su volumen, por lo que pueden retener altas concentraciones de metales. El área superficial específica de los sedimentos es dependiente de los parámetros granulométricos y la composición mineralógica (Singh *et al.*, 1999).

Esta acumulación de Cd es causada, probablemente, por varios factores como; el tráfico de pequeñas embarcaciones debido a la actividad pesquera, aportes antrópicos como los desechos, tanto líquidos como sólidos, generados por las actividades desarrolladas por los pobladores de la región y a las descargas de los ríos y otras escorrentías límnicas continentales. Este metal es considerado uno de los elementos químicos más biotóxicos y un contaminante importante del ambiente por la variedad de sus usos. Los aportes antrópicos del metal son considerados su principal fuente al medio marino, en general, el Cd entra en estos ecosistemas, por deposición atmosférica y a través de descargas de efluentes desde fuentes cercanas a las zonas costeras (Sadiq, 1992). El Cd proviene, principalmente, de las descargas industriales, pues es utilizado para revestir metales, en soldaduras de plata, baterías, en la industria de pigmentos, electroplásticos, estabilización del plástico y en aleaciones metálicas (Andrés *et al.*, 2000).

El fraccionamiento de Cd en la zona de estudio está representado en la figura 9 (Tabla A4) y como se puede observar, este metal está principalmente asociado a la fracción de carbonatos (F.2), representando el 29,67% del total ($0,52 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido por la fracción residual (F.6) con $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$ (22,79%), la fracción fácilmente reducible (F.3) la cual representa el 20,55% del contenido total ($0,36 \text{ mg kg}^{-1}$) y la fracción intercambiable (F.1) siendo el 19,86% del contenido total ($0,35 \text{ mg kg}^{-1}$). Este metal estuvo por debajo del límite de detección en la fracción unida a la materia orgánica y sulfuros (F.5) y se encontró asociado a la fracción moderadamente reducible (F.4) en un 7,12% ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$).

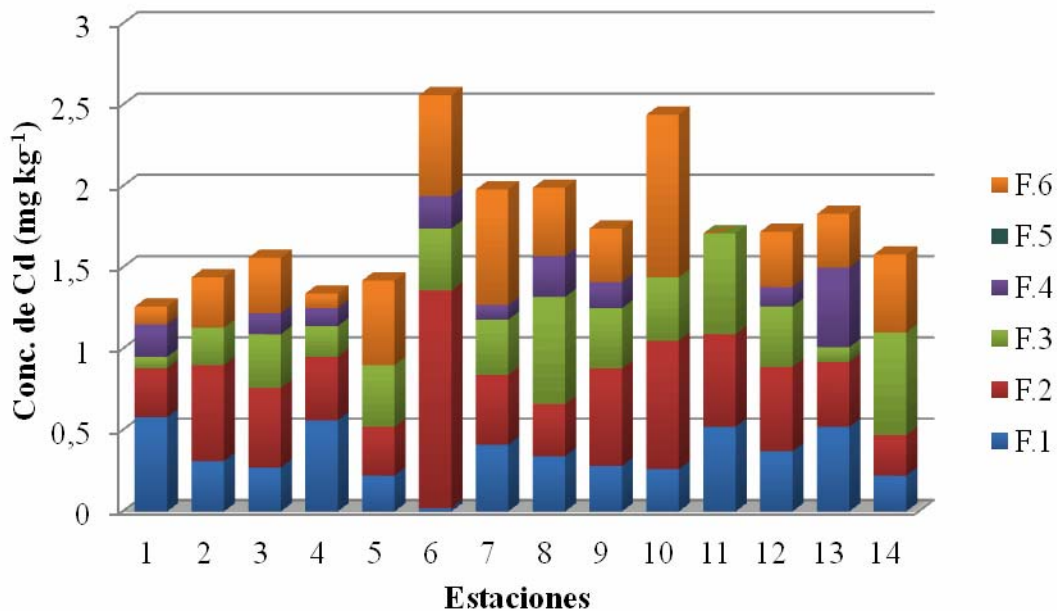


Figura 9. Distribución y especiación de Cd en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

De lo anterior, el Cd encontrado en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, está principalmente asociado a la fracción intercambiable y a la de carbonatos (49,53%), lo cual pone en evidencia la biodisponibilidad del metal. El contenido de metales en estas fracciones se encuentra débilmente asociado a los sedimentos; pequeños cambios en las condiciones ambientales y variaciones en el pH del sistema acuático pueden provocar la desorción del metal hacia la columna de agua (Usero *et al.*, 1997).

El Cd a bajas concentraciones es altamente tóxico, especialmente en su forma de Cd^{2+} , se encuentra en la corteza terrestre generalmente en asociación con el Zn, nódulos de manganeso, sedimentos lacustres y oceánicos. Este metal en los sedimentos marinos, generalmente existe como iones divalentes positivamente cargados, y presenta una fuerte afinidad geoquímica con el calcio, coprecipitando en los carbonatos (Sadiq, 1992), por otra parte, las concentraciones de Cd intercambiable y de carbonatos al estar en mayor proporción que las de origen litogénico (F.6), indica que pueden existir fuentes antrópicas probables como las actividades domésticas, agrícolas y pesqueras que

aumenten su procedencia en la zona. En cuanto al Cd asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso (F.3 y F.4), puede deberse, a la afinidad que presenta este metal con estos materiales y al aumento del pH, valores elevados de pH favorecen la precipitación por formación de compuestos insolubles, mayoritariamente, hidróxidos (Arribas *et al.*, 1995).

Castellar, (2004) reportó concentraciones de Cd, que oscilaron entre 1,30 mg kg⁻¹ y 2,28 mg kg⁻¹, en los sedimentos superficiales del golfo de Santa Fe, indicando que una de las fuentes probables podrían ser las actividades pesqueras, agrícolas e industriales de la zona. Por su parte, Martínez (2002) en el transecto central del Golfo de Cariaco, encontró valores superiores, señalando que el golfo puede estar afectado por la contaminación por Cd, el cual se va acumulando en su área central, ya que es la más profunda. En cambio, Moya (2010) obtuvo un valor promedio de 0,32 mg kg⁻¹ de Cd en sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco, valor bastante bajo en comparación con los encontrados en este estudio.

Mujica (2010) analizando los sedimentos superficiales de la periferia de la Cuenca de Cariaco, encontró valores de Cd superiores a 1,00 mg kg⁻¹ (valor citado por Sadiq (1992) como límite máximo para los sedimentos no contaminados por Cd en los ecosistemas acuáticos) en la mayoría de las estaciones de la zona, señalando que dicha área presenta niveles alarmantes de Cd, representando un alto riesgo para la biota. Marcano (2012) en el sector marino-costero Arapito-Santa Fe, halló concentraciones de Cd entre 3,70 mg kg⁻¹ y 4,27 mg kg⁻¹, contenido más elevado que el encontrado en este estudio. El comportamiento de este metal, es probablemente causado por el tráfico de pequeñas embarcaciones debido a la alta actividad pesquera, por los aportes antrópicos como los desechos, tanto líquidos como sólidos, generados por las actividades desarrolladas por los pobladores de la región y a las descargas de los ríos y otras escorrentías continentales. Por su parte, Aguilera (2005) en sedimentos de las bahías este y oeste de El Morro de Puerto Santo, señaló que el contenido de Cd en los sedimentos de dicha zona estaba estrechamente relacionado con la composición granulométrica de los

mismos, siendo los sedimentos de mayor proporción de limo y arcilla los que presentaron las concentraciones más elevadas de este metal. Los metales pesados presentan una tendencia a asociarse con las partículas pequeñas de los sedimentos, la cual es atribuida predominantemente a la capacidad de adsorción, coprecipitación y complejación de estos, en las capas superficiales del sedimento (Tessier *et al.*, 1979).

De La Cruz (2010) reportó que el Cd estuvo asociado mayormente a la fracción biodisponible en ambas bahías de El Morro de Puerto Santo, expresando que puede ser producto de los aportes relacionados con las actividades antrópicas y que de llegar a aumentar estas concentraciones podrían ocasionar problemas ambientales y de salud pública.

Cinc

El contenido total de Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se presenta en la Figura 10 (Tabla A3), y estuvo comprendido entre 24,84 mg kg⁻¹ (estación 11) y 50,87 mg kg⁻¹ (estación 9). Las mayores concentraciones de este metal se localizaron en las estaciones 7, 8, 9, 10 y 14, por encima de 30,00 mg kg⁻¹, el resto de las estaciones presentaron un comportamiento homogéneo por debajo de esta concentración. La estación que presentó el mayor contenido de este metal, se ubica cerca del desagüe cloacal (estación 9), teniendo esta, una textura areno-limosa y una de las concentraciones más elevadas de materia orgánica y carbono orgánico (Tabla A2), comportamiento que se repite en el resto de las estaciones, pues, el contenido de este metal, parece estar relacionado con la distribución de la materia orgánica, carbono orgánico y partículas finas del sedimento. El contenido total de Zn en los sedimentos estudiados presentó un promedio igual a 32,61 mg kg⁻¹, inferior al reportado por Sadiq (1992) para sedimentos no contaminados (110,00 mg kg⁻¹), indicando esto, la poca incidencia que tiene este metal sobre la bahía de Río Caribe. Este metal se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, resulta esencial para los seres vivos, pero puede ocasionar toxicidad en los organismos marinos a elevadas concentraciones

(Moore y Ramammorthy, 1984).

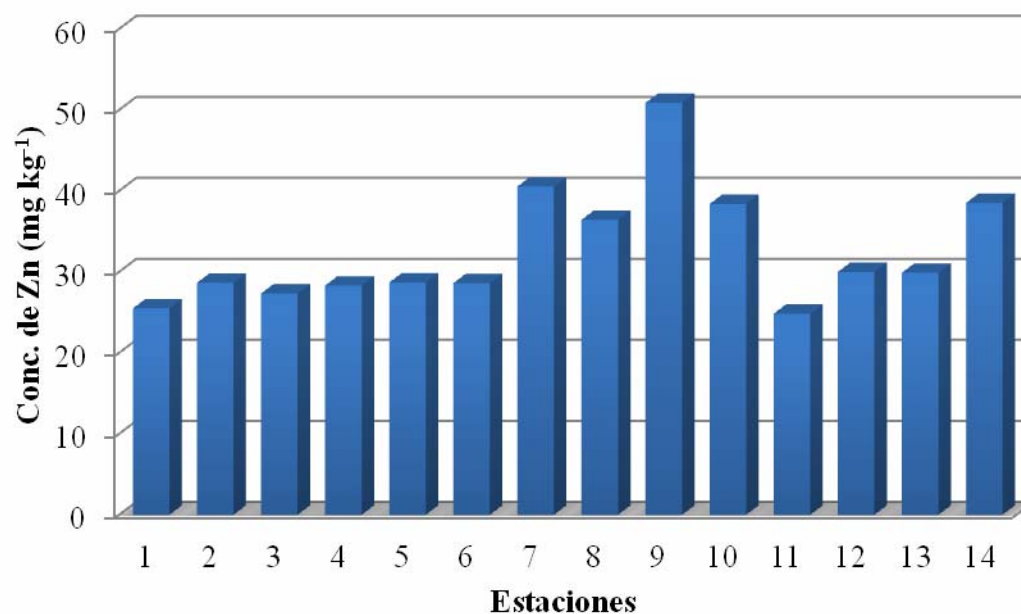


Figura 10. Concentración total de Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

El Zn metálico es utilizado en galvanización, aleaciones como latón y el bronce, papel, cristales, porcelanas, cerámica y esmaltes, fabricación y vulcanización del caucho, industria de textiles, pinturas, cerámica, entre otros (Adriano, 1986). La contaminación por este metal ocurre normalmente en los ecosistemas costeros que son afectados desde el litoral por vertidos urbanos e industriales, los cuales originan un incremento de sus concentraciones, tanto en agua como en sedimentos (Cobelo *et al.*, 2003).

La especiación de Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se puede observar en la figura 11 (Tabla A6). Según esto, el Zn presentó concentraciones que variaron entre valores por debajo del límite de detección a $4,34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estación 13), con un promedio de $1,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para la fracción intercambiable (F.1) representando el 4,00% del Zn total. En la fracción de carbonatos (F.2) el Zn se encontró en un 2,72% del total, con valores que variaron desde por debajo del límite de detección hasta un máximo de $3,78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estación 13) con una concentración promedio de $0,80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

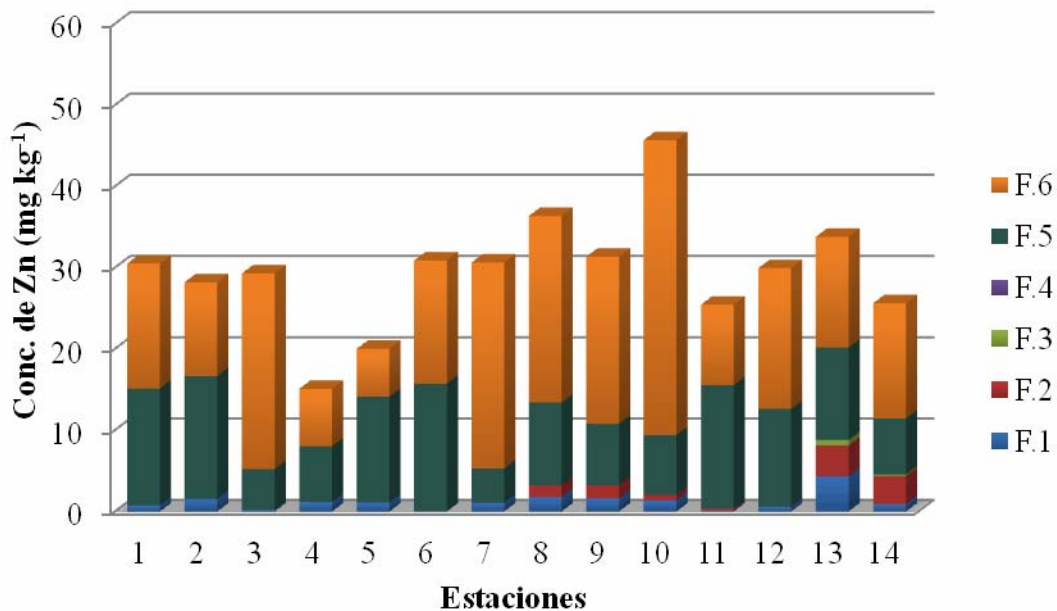


Figura 11. Distribución y especiación de Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

Este metal se encontró asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn (F.3 y F.4) en un promedio de $0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0,20%). El 35,10% del Zn total está asociado a la materia orgánica y sulfuros (F.5) con valores que van desde $4,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estación 7) hasta $15,72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estación 6), con un promedio de $10,35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Por último, el 57,95% del total de Zn se encuentra unido a la fase residual (F.6) con un valor mínimo de $5,90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estación 5) hasta un máximo de $36,28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estación 10) y un promedio de $17,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Según esto, el Zn de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se encuentra principalmente asociado a la fracción residual (57,95%), seguido por la fracción de materia orgánica y sulfuros (35,10%).

El contenido de Zn que se encuentra asociado a la fracción residual, indica un origen litogénico del metal. También se encontró un alto porcentaje de Zn asociado a la materia orgánica y sulfuros, el cual se considera como potencialmente biodisponible; puede liberarse si cambian las condiciones redox. Este comportamiento, posiblemente, está asociado a la tendencia del metal, tiende a absorberse en las superficies cargadas

negativamente presentes en los sedimentos, tales como las arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe y Mn (Martínez *et al.*, 2006). Las concentraciones de Zn encontradas en la fracción intercambiable ($1,18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y en la fracción de carbonatos ($0,80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) indican que parte del contenido de este metal se encuentra biodisponible.

Valores de Zn superiores a los encontrados en la bahía de Río Caribe, han sido reportados por; Castellar (2004) en los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, con variaciones entre $16,17 \text{ mg kg}^{-1}$ y $141,61 \text{ mg kg}^{-1}$. De La Cruz (2010), reportó que las concentraciones de Zn en la bahía oeste de El Morro de Puerto Santo estuvieron comprendidas entre $18,39 \text{ mg kg}^{-1}$ y $108,35 \text{ mg kg}^{-1}$ y que en la bahía este los valores oscilaron entre $16,26 \text{ mg kg}^{-1}$ y $23,95 \text{ mg kg}^{-1}$, señalando que las mayores cantidades de este metal se ubicaron donde se encontró gran contenido de grano fino y altos porcentajes de materia orgánica.

Marcano (2012) en sedimentos superficiales del sector marino-costero Arapito-Santa Fe, señaló que la distribución de Zn estuvo relacionada con la distribución de la materia orgánica, carbono orgánico y partículas finas del sedimento (arcillas y limos). Por su parte, Martínez (2002) encontró para los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco un valor promedio de Zn de $57,66 \text{ mg kg}^{-1}$, señalando su posiblemente asociación tanto a las características granulométricas del sedimento como al contenido de materia orgánica que prevalece en dichos sedimentos, valor que es inferior al reportado por Sadiq (1992), para sedimentos no contaminados como los encontrados en el presente estudiado.

Aguado (2012) en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, señaló que el mayor porcentaje de Zn se encontró asociado a la fase orgánica y sulfuros con un 44,61% del total, posiblemente asociado a la fracción de grano fino y relacionado fuertemente con el carbono orgánico. De La Cruz (2010), demostró que casi todo el Zn encontrado en las bahías de El Morro de Puerto Santo estuvo fuertemente asociado a la fracción residual, comportamiento similar al observado aquí, lo que pudiera sugerir que

todo el Zn existente en la zona es de origen litogénico y fue adicionado a la matriz sedimentaria durante la diagénesis temprana, lo que indica que no está biodisponible.

Cobre

La figura 12 muestra la concentración total de Cu encontrada en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, en ella se observa que la estación 10 posee la mayor concentración de Cu encontrada, con 20,22 mg kg⁻¹, con un promedio de 11,26 mg kg⁻¹ de este metal en toda el área (Tabla A3).

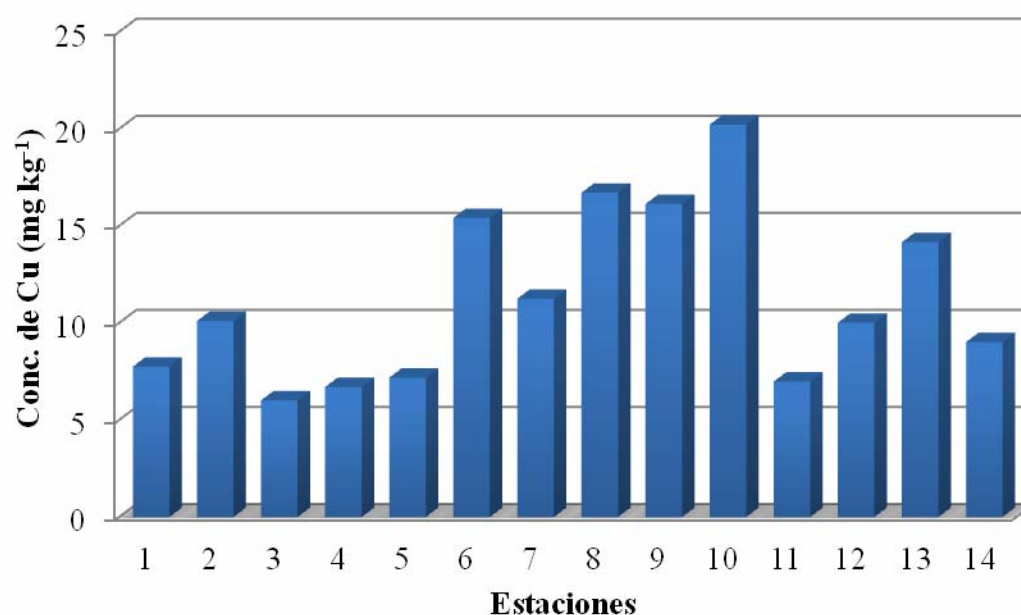


Figura 12. Concentración total de Cu en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Es importante resaltar que las estaciones con las concentraciones más elevadas de Cu, son también aquellas de textura areno-limosa y mayor contenido de material orgánico, por otra parte, el menor contenido de este metal se encontró en las estaciones con el mayor porcentaje de arenas, a excepción de la estación 14, la cual presentó una de las concentraciones más bajas de este metal, debido posiblemente a que dicha estación se encuentra ubicada a 3 km de la costa y la misma no está tan afectada por este metal como las estaciones ubicadas en la línea costera. Sadiq (1992) reportó que en los

sedimentos no contaminados, el contenido de Cu debe estar por debajo de $10,00 \text{ mg kg}^{-1}$, contenido este, que está por debajo del encontrado en este estudio, lo cual pudiera sugerir la contaminación de los sedimentos por este metal.

Este metal está presente en la mayoría de los organismos vivos y es un elemento esencial para ellos, debido a que juega el papel de catalizador para muchos sistemas enzimáticos (Nordberg, 1998), no obstante, a elevadas concentraciones resulta tóxico, especialmente para los organismos acuáticos, lo cual está determinado por las formas químicas en las que esté presente, en general, el Cu^{2+} es la forma más biotóxica de cobre en agua naturales, puede afectar la fotosíntesis y el desarrollo de las algas, así como las primeras etapas de desarrollo de los animales marinos (huevos, larvas, etc.) pudiendo causar la muerte de los mismos (Aranda, 1999). Los sedimentos marinos son considerados un importante reservorio de cobre, debido a que un exceso de este metal en el agua de mar induce su precipitación en la fase sólida. La presencia de este elemento en los sistemas acuáticos está determinada por las escorrentías continentales y los efluentes de origen antrópico (domésticos, industriales, demográficos, etc.) (Doménech, 1995).

La especiación de Cu en la zona de estudio (figura 13 y Tabla A8), arrojó que este metal se encuentra asociado; a la fracción intercambiable (F.1) en un promedio de $1,44 \text{ mg kg}^{-1}$, 12,12% del contenido total, con valores que van desde $1,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 14) hasta $3,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 7), a la fracción de carbonatos (F.2) en un 8,13% ($0,97 \text{ mg kg}^{-1}$) con concentraciones que oscilan entre menor al límite de detección y $1,97 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 4), de igual manera estuvo asociado a la fracción fácilmente reducible (F.3) y la fracción moderadamente reducible (F.4) con promedios iguales a $2,47 \text{ mg kg}^{-1}$ (20,82%) y $2,00 \text{ mg kg}^{-1}$ (20,82%), respectivamente. En la fracción de materia orgánica y sulfuros (F.5), el Cu estuvo asociado en un promedio de $0,29 \text{ mg kg}^{-1}$, 2,43% del contenido total, con valores que oscilaron entre menor al límite de detección y $1,39 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 11). Este metal presentó una asociación con la fracción residual (F.6) que estuvo entre $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 5) y $9,59 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 10), representando el 39,63% del contenido total.

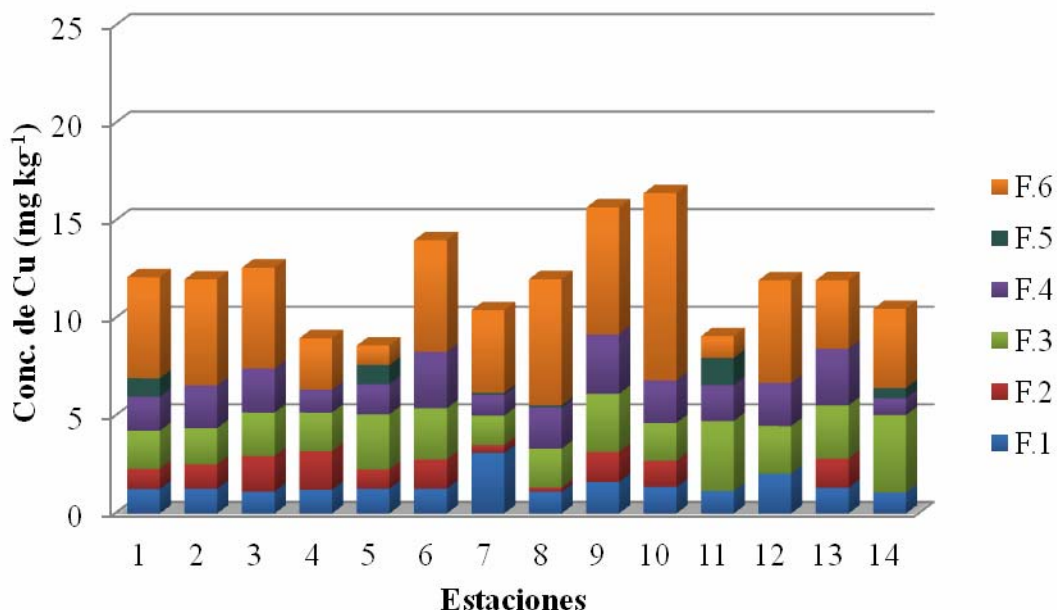


Figura 13. Distribución y especiación de Cu en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

Esto demuestra que el Cu se encontró principalmente asociado a la fracción residual (F.6) (39,63%) y a los oxihidróxidos de Fe y Mn (F.1 y F.2) (37,68%), seguido por la fracción intercambiable (F.1) (12,12%) y la de carbonatos (F.2) (8,13%) y en menor proporción a la fracción de materia orgánica y sulfuros (F.5) (2,43%).

El porcentaje de Cu encontrado en la fracción residual indica un origen litogénico del metal, es decir, este metal se encuentra, en los sedimentos, ligados a los minerales formando parte de su estructura cristalina. Los elementos ligados a la fracción residual no se liberan fácilmente ni en un intervalo de tiempo razonablemente corto, al menos bajo las condiciones reinantes en la naturaleza (López y Mandado, 2002). El contenido de Cu asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso, las cuales se consideran potencialmente biodisponibles, pueden liberarse si las condiciones son reductoras, estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas. El contenido de este metal en la fracción intercambiable y en la de carbonatos, alcanza un 20,25% de la concentración total, el cual puede pasar a la

columna de agua por cambios en las condiciones ambientales y en el pH, quedando disponible para la biota. Por otro lado, la concentración de Cu asociada a la materia orgánica y sulfuros, considerada potencialmente biodisponible, podría pasar al cuerpo de agua cuando las condiciones sean oxidantes.

El Cu Posee una gran capacidad de formar complejos y una tendencia a concentrarse en los óxidos de manganeso sedimentarios y en fracciones de minerales arcillosos, especialmente ricos en carbono orgánico, también tiene mucha facilidad de adsorberse sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento (Márquez, 2003). El 90 % del Cu en un sistema acuático forma complejos con la fracción húmica en disolución (Doménech, 1995). Este metal se encuentra en los sedimentos en dos estados de oxidación, propiedad que puede influir en su equilibrio en los ambientes marinos, sobre todo bajo fluctuaciones de las condiciones redox (Sadiq, 1992).

Los resultados obtenidos en este estudio son comparables con los reportados por Aguado (2012), quien encontró Cu en un promedio de $14,08 \text{ mg kg}^{-1}$ en el sector central del Golfo de Cariaco, sugiriendo la contaminación de dichos sedimentos por este metal, las más bajas concentraciones de Cu se encontraron asociadas al área de estudio donde predominaron las arenas.

Por otro lado, Márquez (2003), en los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, reportó un promedio de Cu total de $3,96 \text{ mg kg}^{-1}$ y Mudarra (2002) reportó un promedio de Cu inferior a $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$, para los sedimentos superficiales de la Ensenada de Puerto Escondido, sugiriendo que no existe contaminación en dichos ecosistemas. Martínez (2002) reportó un valor promedio de Cu total para los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco de $10,39 \text{ mg kg}^{-1}$, este valor es similar al promedio encontrado en el presente estudio. Por otra parte, Díaz (2008), en sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco reportó un promedio total de Cu superior al encontrado en esta investigación. Marcano (2012) en sedimentos superficiales del sector marino-costero Arapito-Santa Fe, señaló

que las altas proporciones de Cu estaban relacionadas con el contenido de materia orgánica y carbono orgánico de dichos sedimentos. Mujica (2010) en sedimentos superficiales de la periferia de la Cuenca de Cariaco, encontró las proporciones de Cu más altas en las estaciones que contenían un alto porcentaje de limo.

Los resultados observados en esta investigación, son similares a los reportados por Landaeta (2002), quien indicó que el Cu estaba principalmente asociado a la fracción residual en sedimentos de la región marino-costera frente a la ciudad de Cumaná, donde hay predominio de la fracción arenosa.

Cromo

Como se puede observar en la figura 14 y en la Tabla A3 del apéndice, la concentración total de Cr encontrada en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, varió entre; por encima y por debajo de $8,00 \text{ mg kg}^{-1}$; estaciones 6, 12, 13 y 14, y estaciones 1-5 y 7-11, respectivamente. Las concentraciones de este metal parecen estar relacionadas, positivamente, con la materia orgánica y carbono orgánico, de los sedimentos estudiados, ya que las concentraciones más elevadas de Cr están presentes en las estaciones con el más alto contenido de estos, al igual que el resto de los metales analizados. Por otro lado, las bajas concentraciones de este metal guardan una relación directa con las altas concentraciones de arena en dichas estaciones. Sadiq (1992) reportó que en los sedimentos no contaminados, el contenido de Cr debe estar por debajo de $20,00 \text{ mg kg}^{-1}$, el contenido promedio de Cr encontrado en este estudio no supera este valor, por lo cual se pudiera inferir que este metal tiene poca incidencia sobre la Bahía de Río Caribe.

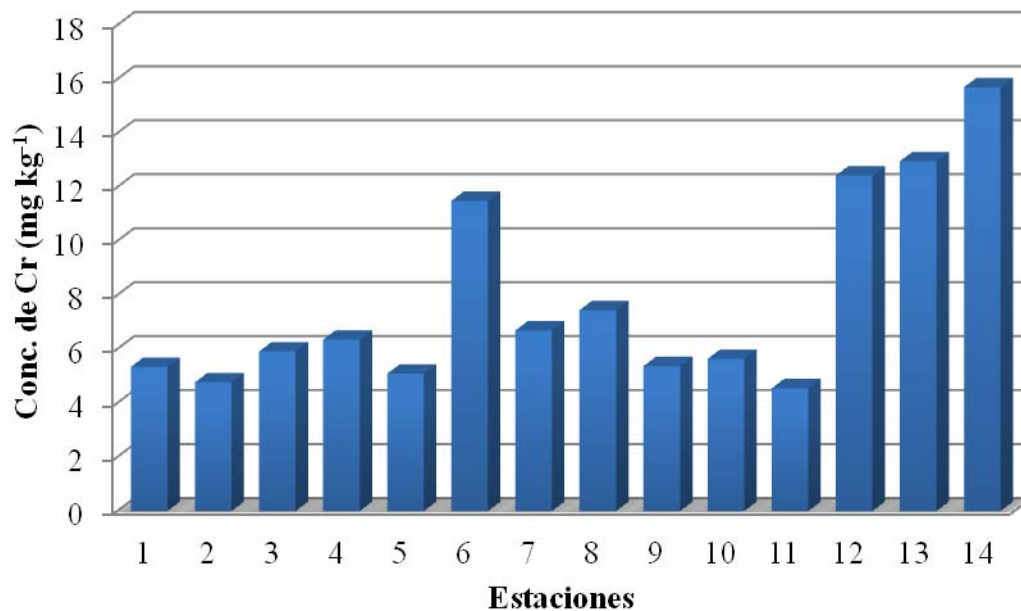


Figura 14. Concentración total de Cr en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

La aplicación más importante del Cr puro es el cromado de una gran variedad de equipos, como piezas de automóvil y equipos eléctricos. También es ampliamente utilizado en aleaciones con hierro y níquel para formar acero inoxidable, y con níquel, titanio, niobio, cobalto, cobre y otros metales, para formar aleaciones con fines específicos (Nordberg, 1998). Los desechos industriales y urbanos producto del amplio uso comercial e industrial que posee el Cr, constituyen un significativo aporte de contaminación a los ambientes marinos. Las principales descargas industriales provienen de los procesos de la pesca, curtiembres, metalurgia, textiles, industrias petroquímicas y lavanderías, que al caer al medio marino pueden adsorberse en el material orgánico existente en los sedimentos, probablemente por el fácil acomplejamiento del Cr (III) con compuestos orgánicos (Nriagu y Nieboer, 1988; Sadiq, 1992).

Según la especiación (figura 15), el Cr se encontró relacionado con; la fracción intercambiable (F.1) y la fracción de carbonatos (F.2) en un 1,72% (0,14 mg kg⁻¹) y 26,62% (2,17 mg kg⁻¹), respectivamente. En la fracción fácilmente reducible (F.3) se

encontró el 25,70% de este metal, con un promedio de $2,10 \text{ mg kg}^{-1}$, con valores que oscilaron entre $0,37 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 5) y $5,23 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 13), por su parte en la fracción moderadamente reducible (F.4), el Cr estuvo asociado en un 25,85%, con un promedio igual a $2,11 \text{ mg kg}^{-1}$, encontrándose el valor máximo y el mínimo en las estaciones 14 ($3,30 \text{ mg kg}^{-1}$) y 11 ($1,31 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente. La fracción de materia orgánica y sulfuros (F.5) presentó concentraciones de Cr que variaron entre $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ y $2,06 \text{ mg kg}^{-1}$, con un promedio de $1,02 \text{ mg kg}^{-1}$, representando el 12,50% del total. Por último, este metal estuvo asociado a la fracción residual (F.6) en un promedio de $0,62 \text{ mg kg}^{-1}$ (7,60%), con concentraciones que fueron desde menor al límite de detección hasta $3,13 \text{ mg kg}^{-1}$.

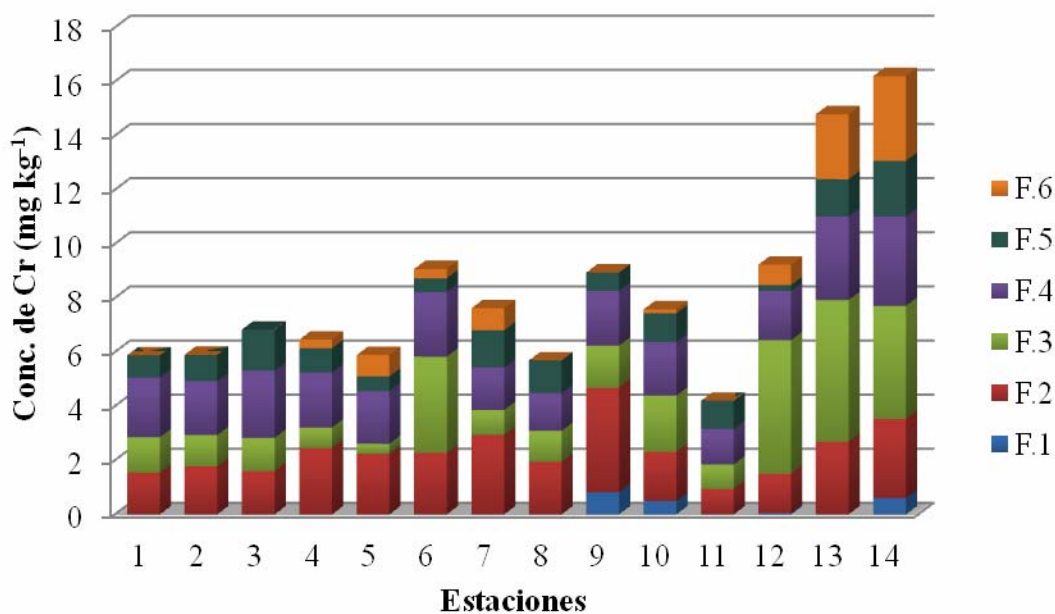


Figura 15. Distribución y especiación de Cr en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

De acuerdo a lo anterior, el Cr en los sedimentos estudiados presentó mayor asociación a los oxihidróxidos de Fe y Mn (51,55%), seguido por la fracción de carbonatos (26,72%), la de materia de materia orgánica y sulfuros (12,50%) y la fracción residual (7,60%), y en menor proporción a la fracción intercambiable (1,72%). El Cr se encuentra en la naturaleza bajo múltiples estados de oxidación, influenciado y controlado por los

cambios redox (Nriagu y Nieboer, 1988).

El Cr asociado a la fracción intercambiable, puede ser liberado al cuerpo de agua por pequeños cambios ambientales, encontrándose disponible para los organismos marinos, al igual que el asociado a los carbonatos, los cuales pueden pasar a la columna de agua al descender el pH de los sedimentos. En cuanto al Cr asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso y a la materia orgánica y sulfuros, este se considera potencialmente biodisponible; puede liberarse si las condiciones redox cambian. Muchos investigadores resaltan el papel importante de superficies sólidas inorgánicas como los carbonatos y los oxihidróxidos de hierro y manganeso en la adsorción de metales en sedimentos (Izquierdo *et al.*, 1997; Klavins y Virkavs, 2001; Aloupi y Angelidis, 2000).

Valores parecidos a los de este estudio fueron reportados por Márquez (2003) en los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, con un promedio de Cr total de 7,79 mg kg⁻¹. Por su parte, Bonilla *et al.* (2003) reportaron indicios de contaminación de Cr en los sedimentos de la Ensenada Grande del Obispo, el cual proviene de efluentes vertidos en la costa sur del Golfo de Cariaco, que por efecto direccional de la hidrodinámica, están causando gran impacto en la costa norte. Senior y Castañeda (1997) reportaron un valor promedio de 11,9 mg kg⁻¹ en sedimentos superficiales de la bahía de Pozuelos (mayores a los encontrados aquí) y sugirieron que no existe contaminación en dicha bahía. Martínez *et al.* (2002), en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergantín señalaron las máximas concentraciones hasta de 36,81 mg kg⁻¹ de Cr relacionado a los refractarios y una menor proporción enlazado a la materia orgánica.

Por otro lado, Aguado (2012) reportó concentraciones de Cr con un valor promedio de 24,11 mg kg⁻¹, el cual se encontró asociado con el material volátil a 450°C y el carbono orgánico, es decir, donde se halló las mayores concentraciones de Cr también se encontró los mayores porcentajes de materia volátil a 450°C (materia orgánica) y carbono orgánico. Por su parte, Aguilera (2005) en sedimentos superficiales de las bahías de El Morro de Puerto Santo, encontró que las concentraciones más elevadas de

Cr se ubicaron en los sedimentos de grano fino, señalando una asociación de este metal con el tamaño de grano.

Hierro

La figura 16 y la Tabla A3 del apéndice, contienen la concentración total de Fe encontrada en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, y como se puede observar, esta varió entre 8 947,57 mg kg⁻¹ (estación 4) y 23 835,53 mg kg⁻¹ (estación 10). Las concentraciones más elevadas de Fe encontradas en la bahía guardan una relación directa con el contenido de carbono orgánico y materia orgánica. Además, todas las estaciones de textura areno-limosa y la estación 14 (limo arenosa) presentaron concentraciones más elevadas de este metal, que las estaciones de textura arenosa, posiblemente porque la textura arenosa desfavorece la adsorción metálica (partículas con menor área superficial) en la fracción sedimentaria. Sadiq (1992) informó que las altas concentraciones de Fe son normales en las áreas costeras y estuarinas, especialmente las influenciadas por actividades antrópicas, como es el caso de esta zona.

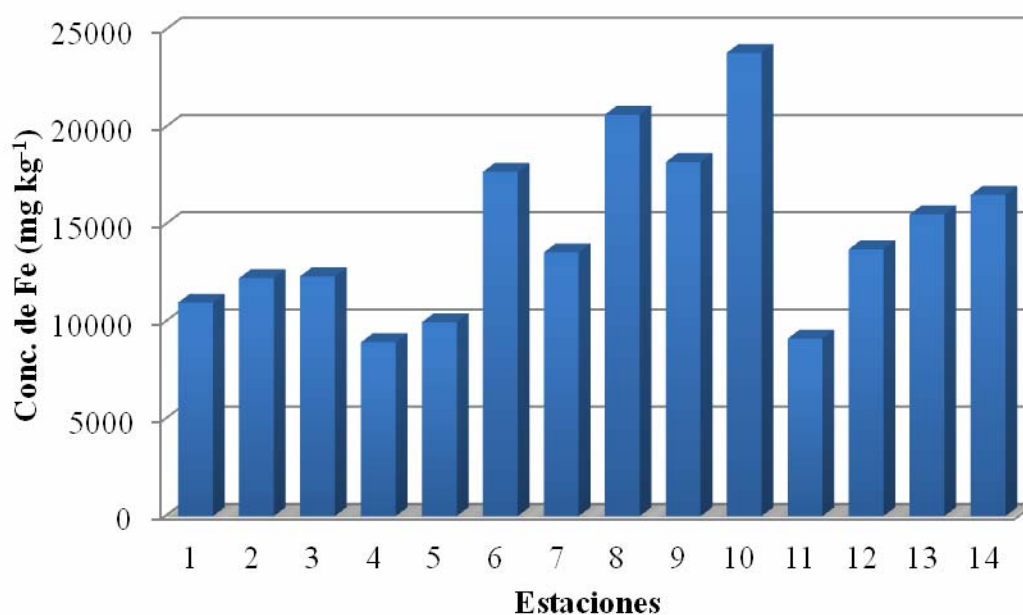


Figura 16. Concentración total de Fe en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Este metal constituye un 4,75% de la corteza terrestre. Es el segundo metal en abundancia y cuarto de todos los elementos presentes en la naturaleza, solo superado por: el oxígeno, silicio y el aluminio. Al igual que el Mn y el Zn, se puede considerar como un micro elemento metálico esencial, ya que es un requerimiento de varias metaloproteínas, particularmente, las metaloenzimas. El Fe se emplea para la elaboración de medicinas, tintas para el revelado de fotografía y en la fabricación de acero para la industria pesada, también es utilizado en la fabricación de láminas metálicas galvanizadas, cabillas, tubos y electroimanes (Moore y Ramammorthy, 1984). Los ríos y escorrentías continentales son las vías de transporte más importantes del hierro hacia el ambiente marino, donde es un micronutriente esencial para el fitoplancton y puede ser un factor limitante para su crecimiento (Wells y Mayer, 1991). Grandes cantidades de Fe entran al ambiente marino por vía industrial, corrosión de estructuras acuáticas (barcos, botes, puentes, entre otros) y la precipitación atmosférica (Viarengo, 1985).

En la especiación de Fe (figura 17 y Tabla A12), se puede ver que este metal estuvo ligado a la fracción de carbonatos (F.2) con valores que oscilaron entre 259,28 mg kg⁻¹ (estación 13) y 739,15 mg kg⁻¹ (estación 4), en un promedio igual a 421,46 mg kg⁻¹; 3,57% del total. En la fracción fácilmente reducible (F.3) el Fe se encontró en un 21,92% del total, con valores que variaron desde 1 466,99 mg kg⁻¹ (estación 2) hasta un máximo de 4 326,39 mg·kg⁻¹ (estación 11) con una concentración promedio de 2 587,85 mg·kg⁻¹. Este metal se encontró asociado a la fracción moderadamente reducible (F.4) en un promedio de 2 925,62 mg·kg⁻¹ (24,79%). El 1,59% del Fe total está asociado a la materia orgánica y sulfuros (F.5) con valores que van desde 49,29 mg·kg⁻¹ (estación 2) hasta 711,39 mg·kg⁻¹ (estación 5), con un promedio de 187,72 mg·kg⁻¹. Por último, el 48,13% del total de Fe se encuentra unido a la fase residual (F.6) con un valor mínimo de 2 631,58 mg·kg⁻¹ (estación 11) hasta un máximo de 8 499,65 mg·kg⁻¹ (estación 9) y un promedio de 5 681,00 mg·kg⁻¹. Este metal no se detectó en la fracción intercambiable (F.1). Según esto, el Fe de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se encuentra principalmente asociado a la fracción residual (48,13%) y a los oxihidróxidos

de Fe y Mn (46,71%) y en menor proporción a la fracción de carbonatos (3,57%) y la de materia orgánica y sulfuros (1,59%).

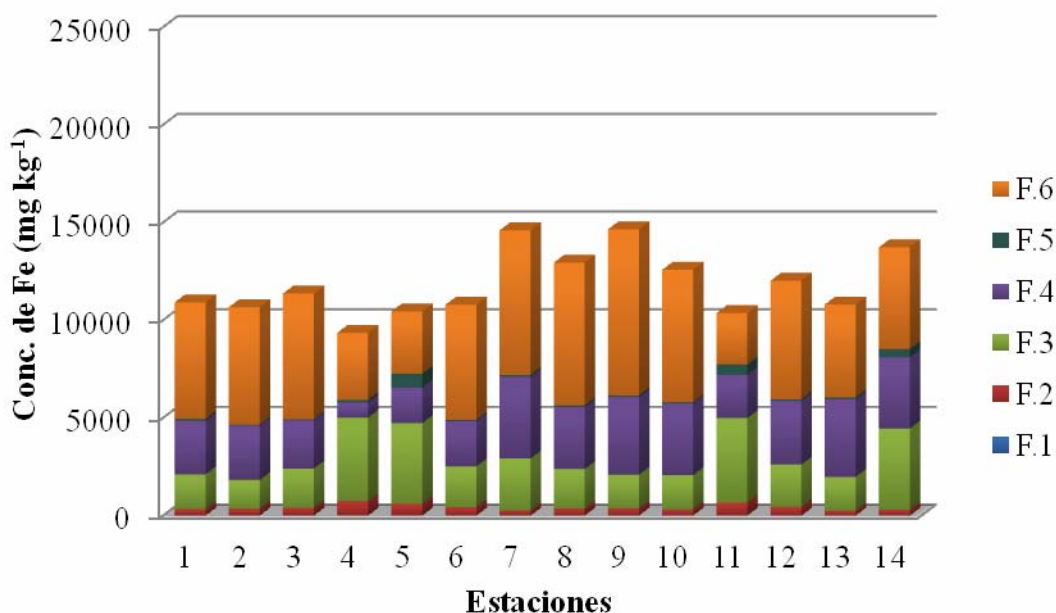


Figura 17. Distribución y especiación de Fe en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

El Fe asociado a la fracción residual está acorde con la abundante distribución de este metal en la corteza terrestre, lo que indica que el mayor contenido de este elemento en la zona de estudio es de origen litogénico. Por otro lado, las elevadas concentraciones de Fe asociadas a la fase reducible pueden estar relacionadas con los procesos biogénicos y a los procesos de corrosión que se efectúan en ambientes marinos, produciéndose la precipitación de oxidohidróxidos de hierro y manganeso. Well y Mayer (1991) indicaron que las altas concentraciones de Fe en los sedimentos, dependen del grado de actividad abiótica en la que participa el metal mediante la degradación de la materia orgánica y su presencia en los ecosistemas está influenciada por los aportes de los ríos, de allí que grandes concentraciones del metal no sean alarmantes en algunos ecosistemas acuáticos.

Concentraciones similares a las encontradas en este estudio fueron reportadas por Aguado (2012) con un promedio de 13 040,94 mg kg⁻¹, en sedimentos superficiales del

sector central del Golfo de Cariaco, indicando que las altas concentraciones de este metal en esta zona estuvieron relacionadas directamente con el tipo de grano limo-arenoso y areno-limoso presente en los sedimentos. Por su parte, Moya (2010) reportó que las concentraciones de Fe en los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, presentaron un promedio de $12\,613\text{ mg kg}^{-1}$ y que las mayores concentraciones de este metal se localizaron en los sedimentos de textura areno-limosa y limo-arenosa. Valores menores a los encontrados en la bahía de Río Caribe, fueron reportados por Castellar (2004), con concentraciones que oscilaron entre $1\,120\text{ mg kg}^{-1}$ y $11\,425\text{ mg kg}^{-1}$ en los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, indicando que las altas concentraciones son localizadas en las estaciones de alto contenido limosos.

Marcano (2012), reportó que casi todo el Fe presente en el sector marino costero Arapito-Santa Fe es litogénico, ya que encontró un claro predominio del Fe asociado a la fase residual, materia orgánica y oxihidróxido de Fe y Mn; y en menor grado unido a los carbonatos y en forma de iones intercambiables, lo cual no es extraño, ya que este es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y sólo un pequeño porcentaje es de origen antrópico.

Manganeso

La concentración total de Mn encontrada en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, está en la figura 18 (Tabla A3) y como se puede observar, esta varió entre $60,33\text{ mg kg}^{-1}$ (estación 11) y $117,06\text{ mg kg}^{-1}$ (estación 8). Al igual que los metales anteriores, los valores mínimos de Mn total estuvieron presentes en las estaciones con altos contenidos de arenas, evidenciando la poca capacidad de retención de los metales por parte de las partículas gruesas del sedimento. Las concentraciones más elevadas de Mn encontradas en la bahía guardan una relación positiva con el contenido de carbono orgánico y materia orgánica. Este elemento es relativamente abundante en la corteza terrestre. Se encuentra en el suelo, los sedimentos, las rocas, el agua y los productos biológicos. Al menos un centenar de minerales contienen manganeso. Entre los minerales que contienen manganeso, los óxidos, los carbonatos y los silicatos son los

más importantes (Nordberg, 1998). Es un metal esencial en el metabolismo enzimático de muchas especies (Viarengo, 1985).

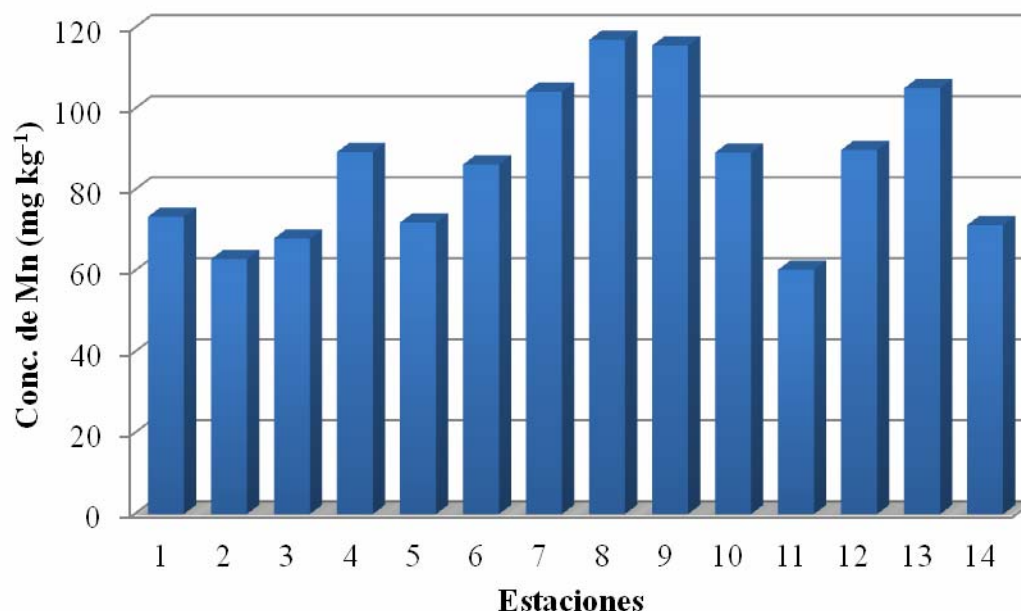


Figura 18. Concentración total de Mn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

La especiación de Mn se puede observar en la figura 19 (Tabla A14). En ella se evidencia que en la fracción intercambiable (F1), el Mn se encontró entre 1,66 mg kg⁻¹ (estación 6) y 11,32 mg kg⁻¹ (estación 10), con un promedio de 4,83 mg kg⁻¹, 6,32% del Mn total. Las concentraciones asociadas a carbonatos (F2), variaron desde 31,79 mg kg⁻¹ (estación 3), hasta 55,97 mg kg⁻¹ (estación 8), con un promedio de 42,05 mg kg⁻¹, representando este, el 55,00% del metal total. En la fracción 3 (fácilmente reducible), el Mn se encontró entre 8,40 mg kg⁻¹ (estación 2) y 22,12 mg·kg⁻¹ (estación 14), con un promedio igual a 13,67 mg kg⁻¹, siendo el 17,88% del contenido total de este metal. En la fracción moderadamente reducible (F4), este metal se encontró entre valores que variaron desde 1,23 mg kg⁻¹ (estación 6), hasta 6,89 mg kg⁻¹ (estación 9), con un promedio de 4,35 mg kg⁻¹, representando este el 5,69% de la concentración total. La fracción de Mn asociada a la materia orgánica y sulfuros (F5) representó el 1,23% de la

concentración, con un promedio de $0,94 \text{ mg kg}^{-1}$, un máximo de $1,70 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 12) y una concentración mínima de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 2). En cuando a la fracción residual (F6), el Mn se encontró en concentraciones que variaron entre, $3,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 6) y $16,85 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 8), representando un 13,88% del Mn total con un promedio de $10,62 \text{ mg kg}^{-1}$.

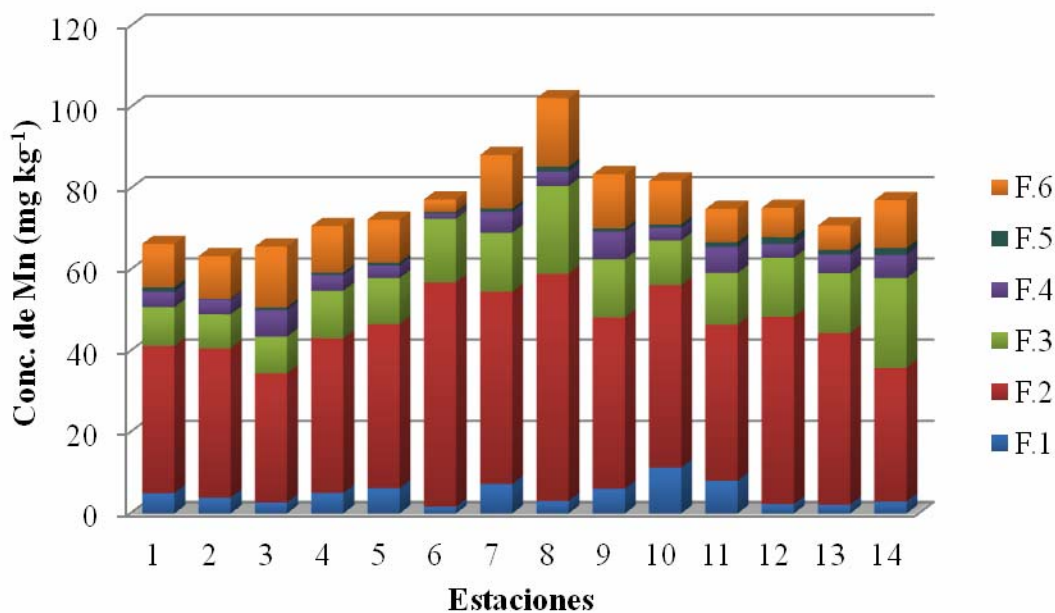


Figura 19. Distribución y especiación de Mn en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

Según la especiación, el Mn presentó mayor asociación con la fracción de carbonatos (55,00%) y con los oxihidróxidos de hierro y manganeso (23,57%), seguido por la fracción residual (13,88%) y en menor proporción a la fracción intercambiable (6,32%) y a la materia orgánica y sulfuros (1,23%). La asociación del Mn con los carbonatos, es consecuencia de los procesos de adsorción y coprecipitación con el CaCO_3 en los sedimentos. La fuerte asociación que presenta el metal con los oxihidróxidos de hierro y manganeso, demuestra la alta capacidad de adsorción de este en forma de oxihidróxidos coloidales. También se encontró cierta cantidad de Mn en la fracción residual, lo que indica que este metal se encuentra formando parte de la estructura reticular de los componentes minerales de la fracción sedimentaria, señalando el origen litogénico del

mismo. La presencia de Mn asociado a la fracción intercambiable y a la de carbonatos, indica la biodisponibilidad del metal en esta zona. El contenido de este metal en las fracciones de oxihidróxidos de Fe y Mn, y materia orgánica y sulfuros señalan la potencial biodisponibilidad del Mn en la zona, pues el mismo será removido del sedimento cuando varíen las condiciones redox.

En los sedimentos marinos hay cantidades apreciables de manganeso, en más de un estado de oxidación, y es muy reactivo en dichos ecosistemas, afectando el equilibrio de los metales pesados en tres formas: (a) adsorción de los metales en la superficie de los óxidos de Mn, (b) coprecipitación de los metales pesados en los compuestos de Mn en fase sólida, (c) por las reacciones redox. Por lo tanto, comprender la química de este metal puede ayudar a explicar la conducta química de otros metales en los ambientes marinos (Sadiq, 1992). Generalmente, la presencia de Mn en los sistemas acuáticos es favorecida por las fluctuaciones de los procesos redox y la formación de nódulos de Mn en los sedimentos pueden ser indicativo de un exceso del metal de origen antrópico, debido al amplio uso que se le ha dado en la industria del acero, aleaciones, construcción de barcos, metalurgia, industria química, cerámica y baterías, entre otros (Moore y Romammorthy, 1984; Martínez, 1999).

Investigaciones previas han reconocido la dependencia de las concentraciones de Mn con factores como presión, temperatura, salinidad, contenido de carbonato de calcio, textura del grano, y condiciones redox en los sedimentos (Pederson y Price, 1982; De Lange, 1986).

Concentraciones menores a los encontrados en este estudio fueron reportados por Marcano (2012) con un promedio de $38,03 \text{ mg kg}^{-1}$ en los sedimentos del sector marino costero Arapito-Santa Fe, el autor señaló que este metal se encontró mayormente asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn, señalando que podría ser liberado en condiciones reductoras. Por su parte, Aguado (2012) encontró que el contenido total Mn en los sedimentos del sector central del Golfo de Cariaco, presentó un promedio de

32,90 mg kg⁻¹, igualmente reportó que las más bajas concentraciones se ubicaron en las estaciones donde predominaba la textura arenosa, el autor puntualizó que el Mn se encontró mayormente asociado a la materia orgánica y sulfuros (45,72%), la cual es considerada como potencialmente biodisponible.

Castellar, (2004) reportó concentraciones de Mn que oscilaron entre 3,15 mg kg⁻¹ y 90,98 mg kg⁻¹ en los sedimentos superficiales del golfo de Santa Fe. Por su parte, Mujica (2010) señaló que las proporciones más elevadas de Mn en los sedimentos superficiales de la periferia de la cuenca de Cariaco, se presentaron asociadas a los carbonatos en toda la región e indicó que posiblemente se debía a los altos porcentajes de carbonatos de origen biogénico, estando los valores más elevados en los sedimentos de la parte nor-occidental de la cuenca.

Níquel

La figura 20, muestra la distribución total de Ni en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe. En ellas se evidencia que el mayor contenido de este metal se encontró en las estaciones cuyos sedimentos presentaron una textura areno-limosa y las más altas proporciones de carbono orgánico, siendo las estaciones 1 y 10, las que presentaron la menor (13,52 mg kg⁻¹) y mayor (25,55 mg kg⁻¹) concentración de este metal, respectivamente, estando el Ni en un promedio de 17,88 mg kg⁻¹ en toda el área de estudio, siendo superior al valor de 10,00 mg kg⁻¹ para sedimentos no contaminados reportado por Sadiq (1992). Estas altas concentraciones pueden ser indicativas de un gran aporte no natural de este metal al medio marino.

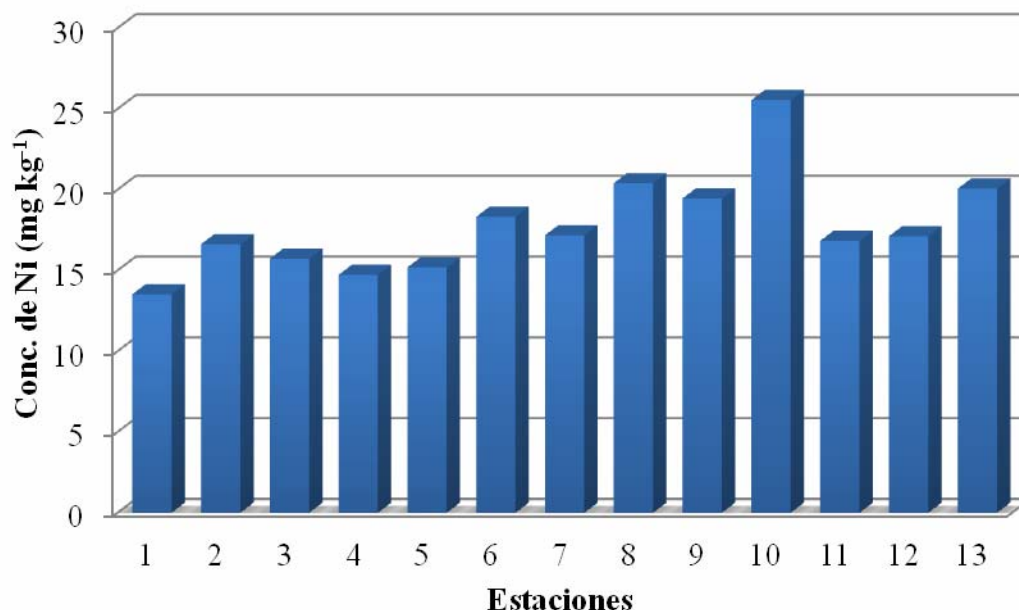


Figura 20. Concentración total de Ni en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Este metal está presente en los organismos marinos, mares y océanos y es considerado un componente común de los tejidos vegetales y animales (Morales y Avila, 1999). A pesar de que este metal es esencial en nuestro organismo, en concentraciones relativamente alta puede ser perjudicial, ya que se ha relacionado con diversas enfermedades, incluyendo el cáncer (Rosas, 2001).

Los principales usos industriales del Ni, se dan en la producción de aceros inoxidables, aleaciones, electrochapados de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas (automóviles, utensilios de cocina, etc.), baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos, material electrónico, y otros. El Ni es catalizador en numerosos procesos químicos como hidrogenación de grasas y aceites, intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, entre otros (Moore y Ramammorthy, 1984), es por esto que, las principales fuentes de este elemento en los ecosistemas marinos son la actividad industrial, las aguas de efluentes domésticos, y la percolación de los depósitos de desechos urbanos. El

níquel presenta una gran variabilidad en los ecosistemas costeros, como consecuencia de la actividad antrópica (Velásquez, 2005).

La especiación de Ni, se puede observar en la figura 21. En la fracción intercambiable (F1), este metal se encontró entre $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 7) y $1,79 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 1), con un promedio de $1,29 \text{ mg kg}^{-1}$ (6,97%). Las concentraciones asociadas a carbonatos (F2), variaron desde $1,08 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 8), hasta $7,50 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 12), con un promedio de $3,49 \text{ mg kg}^{-1}$, representando este, el 18,88% del metal total. En la fracción 3 (fácilmente reducible), el Ni se encontró entre $0,56 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 2) y $3,88 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 13), con un promedio igual a $1,84 \text{ mg kg}^{-1}$, siendo el 9,92% del contenido total de este metal.

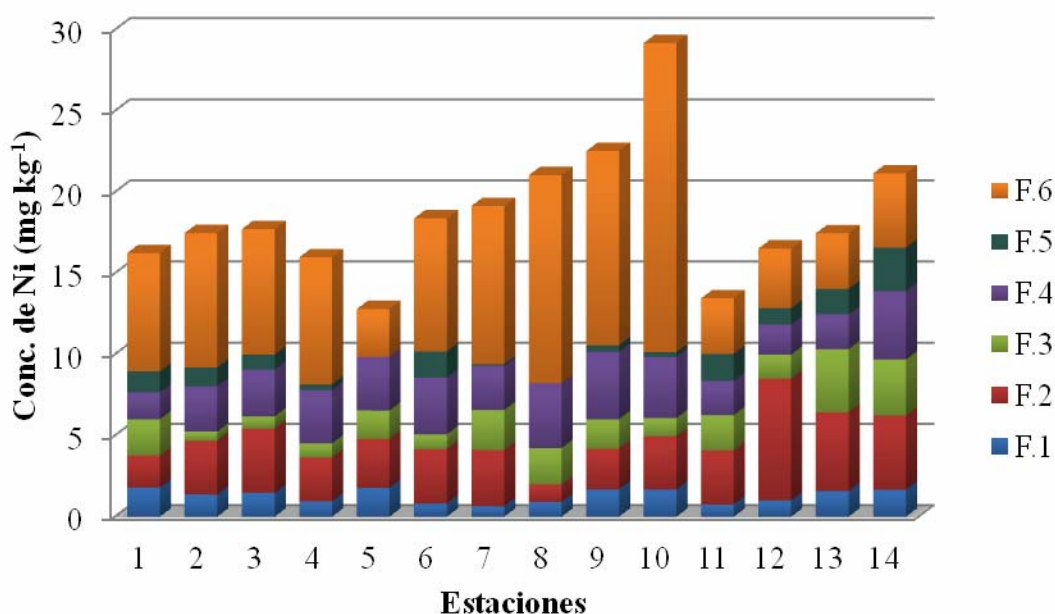


Figura 21. Distribución y especiación de Ni en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

En la fracción moderadamente reducible (F4), el Ni se encontró entre valores que variaron desde $1,66 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 1), hasta $4,22 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 14), con un promedio de $3,03 \text{ mg kg}^{-1}$, representando este el 16,37% de la concentración total. La fracción de Ni asociada a la materia orgánica y sulfuros (F5) representó el 5,03% de la

concentración total, con un promedio de $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$, un máximo de $2,68 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 14) y una concentración mínima que se encontró por debajo del límite de detección (estaciones 5 y 7). En cuanto a la fracción residual (F6), el Ni se encontró en concentraciones que variaron entre, $2,94 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 5) y $19,04 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 10), representando un 42,83% del Ni total con un promedio de $7,92 \text{ mg kg}^{-1}$.

Según lo anterior, el 42,83% del Ni en los sedimentos de la bahía de Río Caribe, se encuentra asociado a la fracción residual; indicando el origen litogénico del metal en la zona, el 26,29% está ligado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso y 5,03% está asociado a la materia orgánica y sulfuros, señalando su potencial biodisponibilidad. Por otro lado, el 25,85% del Ni total se encuentra biodisponible (fracción de carbonatos y fracción intercambiable). El Ni es un elemento relativamente abundante y ampliamente distribuido en la corteza terrestre en forma de óxidos, carbonatos, silicatos de hierro y manganeso, así como sulfuros de arsénico y telurio (Nordberg, 1998).

Concentraciones más elevadas de Ni, que las reportadas en este estudio, fueron encontradas en sedimentos del sector marino de Jose, donde se encuentra el Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui ($39,42 \text{ mg kg}^{-1}$ y $30,54 \text{ mg kg}^{-1}$) (UDO-CORPOVEN, 1991 y 1992), bahía de Bergantín ($27,44 \text{ mg kg}^{-1}$) (UDO-CORPOVEN, 1992); en los sedimentos de la Laguna de Píritu ($32,75 \text{ mg kg}^{-1}$) (Bonilla y González, 1992), en los sedimentos de la costa norte del Golfo de Cariaco ($22,80 \text{ mg kg}^{-1}$) (Martínez, 2002) y en el puerto pesquero de Cumaná con $24,04 \text{ mg kg}^{-1}$ (González, 1995). Cabe destacar que estos ecosistemas se encuentran afectados mayoritariamente por los efluentes provenientes del asentamiento de la industria petrolera y petroquímica, cementera, así como por efluentes domésticos y los aportes fluviales.

En este mismo orden de ideas, Mujica (2010) publicó que las concentraciones más elevadas de Ni en los sedimentos de la periferia de la cuenca de Cariaco, se encontraron asociadas a la fracción residual e indicó que este metal es un elemento muy abundante en la corteza terrestre y que está en combinación con otros elementos y en diversos

minerales. Marcano (2012) reportó que el Ni en los sedimentos superficiales del sector marino costero Arapito-Santa Fe, presentó concentraciones que oscilaron desde valores por debajo del límite de detección hasta un máximo de $44,64 \text{ mg kg}^{-1}$, e indicó que estaba muy relacionado con la distribución de arenas en dicha zona. El autor también señaló que el Ni estaba fuertemente asociado a la fase residual con un 71,51% del total, mostrando un origen litogénico del metal. Martínez (2002) encontró que elevadas concentraciones de Ni están relacionadas con la textura del sedimento de partículas finas que constituyen los sedimentos del Golfo de Cariaco.

Por su parte, De La Cruz (2010) señaló que las mayores contribuciones de este metal en la bahía oeste de El Morro de Puerto Santo se relacionaba con las partículas finas de los sedimentos recolectados, además reportó que la mayor cantidad de Ni estuvo asociada a la fracción residual, indicando que la mayor proporción puede ser de origen litogénico. En cuanto a esto, Fermín (2002) para los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare reportó un valor promedio de $52,41 \text{ mg kg}^{-1}$ (mayor a los reportados en este estudio).

El valor promedio de Ni detectado en la bahía de Río Caribe, es similar al reportado por Espinoza (2001), quien publicó un promedio de $13,82 \text{ mg kg}^{-1}$ del contenido total de níquel en los litorales norte y sur del Golfo de Cariaco. Moya (2010) señala que el contenido de Ni en los sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco, variaron con un valor promedio de $13,38 \text{ mg kg}^{-1}$, indicando que la mayor concentración se detectó hacia la costa noroccidental del Golfo y que la misma estuvo asociada a sedimentos areno-limosos.

Plomo

La distribución total de Pb en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, se encuentra reflejada en la figura 22 (Tabla A3), en ella se evidencia que el mayor contenido de este metal se encontró en la estación 10 ($21,92 \text{ mg kg}^{-1}$), la cual presentó una textura areno-limosa y un alto contenido de carbono orgánico y materia orgánica, y

que la menor concentración de Pb se registró en la estación 11 (8,30 mg kg⁻¹), cuyo porcentaje de arenas es el más elevado de toda la zona. Este metal se encontró en un promedio de 13,61 mg kg⁻¹ en toda el área de estudio. Por lo observado, las altas concentraciones de Pb pueden estar asociadas a la textura areno-limosa, al contenido de materia orgánica, carbono orgánico de los sedimentos superficiales de la zona en estudio y a sus cercanías a línea costera, ya que la estación 14, de textura limo arenosa, presentó uno de las concentraciones más bajas de este metal (8,64 mg kg⁻¹) y la misma está ubicada a 3 km de la costa. La distribución total de Pb en los sedimentos superficiales de la bahía en estudio estuvo por encima del valor reportado por Sadiq (1992) como contenido límite para sedimentos no contaminados (5,00 mg kg⁻¹), lo cual sugiere una contaminación de la bahía por parte de este metal.

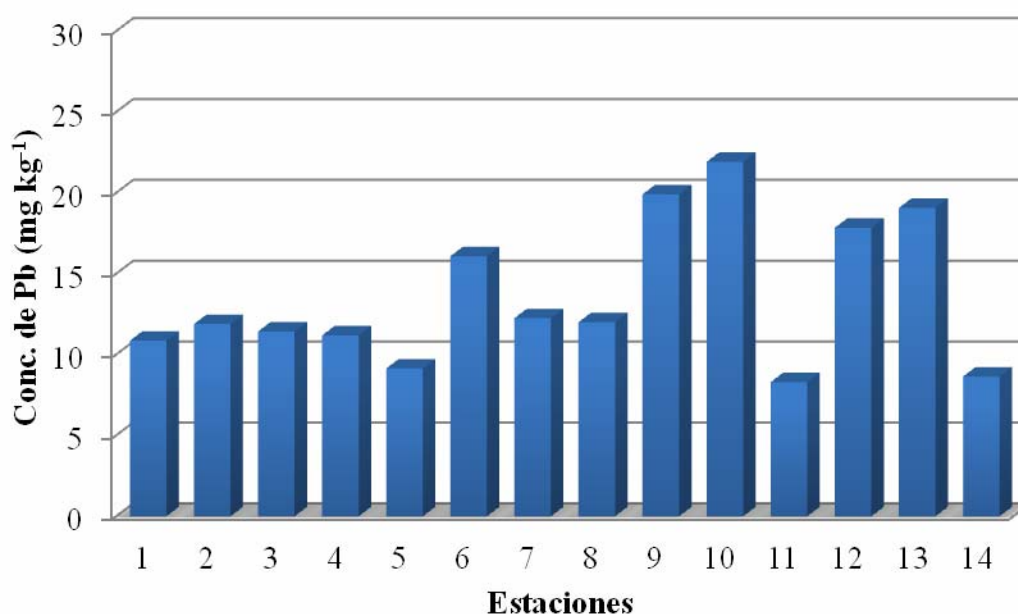


Figura 22. Concentración total de Pb en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Este metal, ha sido utilizado en tuberías para cañerías, materiales de construcción, soldaduras, pinturas, explosivos y municiones (Sadiq, 1992). Más recientemente, este metal es usado principalmente en baterías, en aditivos para la gasolina, en soldaduras y líquidos anticorrosivos y pinturas decorativas (Demayo *et al.*, 1984; Moore y

Ramammorthy, 1984; Sadiq, 1992). El Pb es uno de los metales más dañinos para la salud humana, puede entrar en el cuerpo humano a través de la comida, el agua y el aire (Díaz, 2008). Es muy tóxico y no se le conoce función biológica en los seres vivos. En el medio marino, este metal puede acumularse en los organismos acuáticos y organismos bentónicos, afectando su salud, por envenenamiento. Sus efectos sobre los crustáceos pueden tener lugar incluso cuando solo hay pequeñas concentraciones presentes. Las actividades antrópicas son las responsables de la mayor cantidad de este metal en el ambiente (Scoullos, 1986; Nriagu, 1988; Sadiq, 1992; Monbet, 2006).

El fraccionamiento de Pb, se puede observar en la figura 23. De acuerdo, en la fracción intercambiable (F1), este metal se encontró entre; menor al límite de detección (estaciones 2, 7, 8, 9, 11, 13 y 14) y 3,08 mg kg⁻¹ (estación 12), con un promedio de 0,76 mg kg⁻¹, representando este el 5,57% de la concentración total. Las concentraciones asociadas a carbonatos (F2), variaron desde; menor al límite de detección (estaciones 3 y 4), hasta 4,54 mg kg⁻¹ (estación 12), con un promedio de 1,28 mg kg⁻¹, representando este, el 9,29% del metal total.

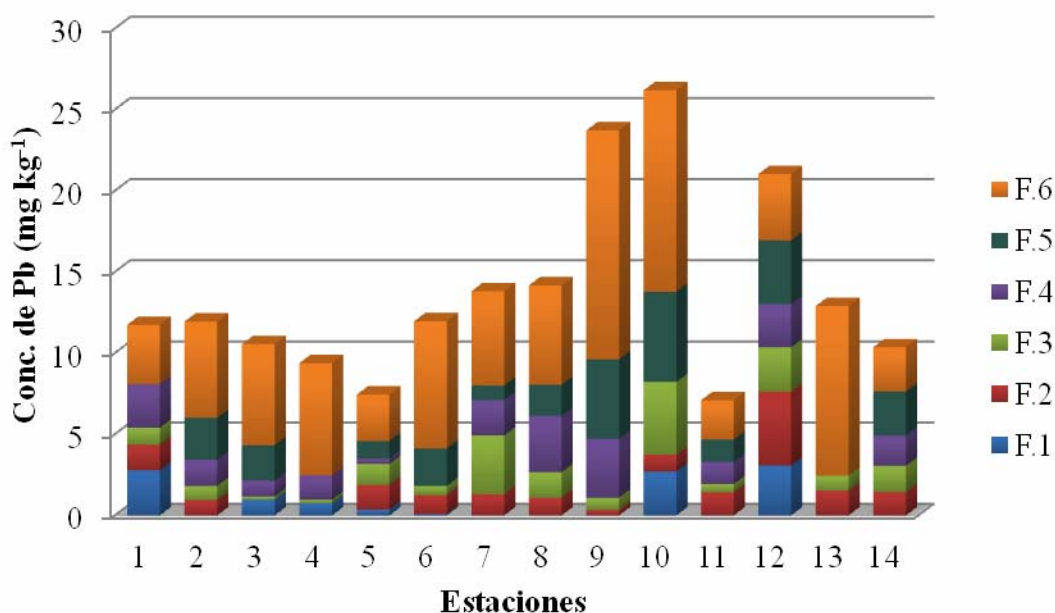


Figura 23. Distribución y especiación de Pb en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe.

En la fracción fácilmente reducible (F.3), el Pb se encontró entre $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 3) y $4,48 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 10), con un promedio igual a $1,46 \text{ mg kg}^{-1}$, siendo el 10,63% del contenido total de este metal. En la fracción moderadamente reducible (F4), el Pb se encontró entre; menor al límite de detección (estaciones 6, 10 y 13) y $3,62 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 9), con un promedio de $1,59 \text{ mg kg}^{-1}$ (11,58%). La fracción de Pb asociada a la materia orgánica y sulfuros (F5) representó el 15,32% de la concentración total, con un promedio de $2,10 \text{ mg kg}^{-1}$, un máximo de $5,56 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 10) y una concentración mínima que se encontró por debajo del límite de detección (estaciones 1, 4, y 13). En cuando a la fracción residual (F6), el Pb se encontró en concentraciones que variaron entre, $2,42 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 11) y $14,11 \text{ mg kg}^{-1}$ (estación 9), representando un 47,61% del Pb total con un promedio de $6,54 \text{ mg kg}^{-1}$.

Según la especiación, la mayor proporción de Pb se encuentra asociada a la fracción residual (47,61%) y a los oxihidróxidos de Fe y Mn (22,21%), seguido por la fracción de materia orgánica y sulfuros (15,32%) y la fracción de carbonatos (9,29%), y en proporción a la fracción intercambiable (5,57%). El Pb asociado a la fracción residual indica la existencia del metal en las estructuras cristalinas de los sedimentos y por ende su origen litogénico. El contenido de metales ligado a esta fracción no se libera fácilmente bajo condiciones naturales, por lo que se considera inerte.

Según Vink *et al.* (1999), la concentración de Pb encontrada en la fracción de materia orgánica y sulfuros se debe a que el Pb se asocia bajo condiciones anaeróbicas, cuando el pH se halla en torno a 7 y puede formar complejos con ligandos orgánicos, óxidos y arcillas, el Pb asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso se debe a que éstos constituyen una carga eléctrica activa que atrae a este metal produciendo su adsorción. La desorción del Pb asociado a estas fracciones, hacia el cuerpo de agua, se produce cuando las condiciones redox cambian, indicando esto su potencial biodisponibilidad en la zona.

El Pb fue detectado en las fracciones más biodisponibles (intercambiable y de

carbonatos), que aunque se halló en menor proporción, representa un riesgo para la biota, ya que este no cumple ninguna función biológica y se encuentra débilmente asociado a los sedimentos, por lo que, pequeños cambios en las condiciones del sistema acuático pueden provocar la desorción del metal hacia la columna de agua (Usero *et al.*, 1997). Esto indica que existe una fuente exógena de Pb en la bahía de Río Caribe, representada posiblemente por los efluentes doméstico y los distintos factores antrópicos que influyen en la zona, como es el uso de pinturas anticorrosivas en las embarcaciones, soldaduras, los aportes de aguas de escorrentías y los canales de drenaje que desembocan en la bahía en épocas de lluvia.

Valores inferiores a los reportados en este estudio, fueron observados por Márquez (2003) en los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe y Castellar, (2004) en los sedimentos superficiales del golfo de Santa Fe. Mudarra (2002) reportó un valor promedio de Pb total de $31,57 \text{ mg kg}^{-1}$ para los sedimentos superficiales de la Ensenada de Puerto Escondido, valor bastante superior a los encontrados en el presente estudio. Marcano (2012) refleja que las más altas concentraciones de Pb en el sector marino costero Arapito-Santa Fe, parece estar asociado con la distribución textural de los sedimentos, donde las mayores concentraciones del metal se presentan en los sedimentos más finos (arcillas y limos). El autor también señala que las mayores proporciones de Pb se encontraron en las fracciones asociadas a oxihidróxidos de hierro y manganeso y a la materia orgánica y sulfuros, indicando su potencial biodisponibilidad para los organismos marinos bentónicos de estos sedimentos.

Marval (2008) señaló que los mayores contenidos de Pb en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco coinciden con el mayor porcentaje de limo. Martínez (2002) reportó para los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco un valor promedio de Pb total de $16,61 \text{ mg kg}^{-1}$. Ambos autores indican la influencia antrópica en estos ecosistemas, y señalan como principal fuente el tráfico de embarcaciones, mayormente con motores fuera de borda. De La Cruz (2010) reportó que el contenido de Pb en las bahías de El Morro de Puerto Santo puede estar influenciado por las actividades

antrópicas. Por su parte, Aguado (2012), en sedimentos superficiales del sector central del Golfo de Cariaco, reportó que este metal mostró las menores concentraciones donde se encontraron las mayores concentraciones de arena.

Calidad ambiental de los sedimentos

El impacto de los metales contaminantes sobre la calidad de los sedimentos en este trabajo, se evaluó a través del factor de enriquecimiento, considerado uno de los índices de contaminación más preciso (Teixeira *et al.*, 2001).

Factor de enriquecimiento (FE)

Los valores del FE iguales o próximos a 1, indican concentración metálica igual a la generada por fuentes naturales, si es mayor que 1 revelan enriquecimiento, producto de la actividad antrópica (Shumilin *et al.*, 2002; Mason y Moore, 1982; Ferguson, 1990).

La tabla 6 presenta los valores del factor de enriquecimiento para los sedimentos de la bahía de Río Caribe. Los datos obtenidos señalan un FE > 1 para los metales; Cd, Zn y Pb, sugiriendo un enriquecimiento de estos metales en la zona de estudio producto de las actividades antrópicas.

Tabla 6. Factor de enriquecimiento de los metales; Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb.

Estaciones	Cd	Zn	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb
1	28,45	1,87	0,72	0,27	0,40	0,92	4,45
2	38,64	1,88	0,84	0,22	0,30	1,02	4,38
3	35,14	1,78	0,50	0,27	0,33	0,96	4,17
4	53,17	2,54	0,77	0,40	0,59	1,24	5,63
5	31,31	2,31	0,74	0,29	0,43	1,14	4,13
6	46,09	1,30	0,89	0,37	0,29	0,78	4,09
7	36,09	2,40	0,85	0,28	0,46	0,95	4,07
8	25,49	1,42	0,83	0,20	0,34	0,74	2,62

Tabla 6. Continuación.

Estaciones	Cd	Zn	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb
9	36,16	2,25	0,91	0,17	0,38	0,80	4,92
10	17,95	1,30	0,87	0,13	0,22	0,80	4,14
11	33,90	2,19	0,78	0,28	0,39	1,38	4,09
12	41,01	1,76	0,75	0,51	0,39	0,94	5,85
13	30,29	1,55	0,93	0,47	0,40	0,97	5,53
14	34,41	1,87	0,56	0,53	0,26	0,89	2,36
Promedio	34,86	1,89	0,78	0,31	0,37	0,97	4,32
Mínimo	17,95	1,30	0,50	0,13	0,22	0,74	2,36
Máximo	53,17	2,54	0,93	0,53	0,59	1,38	5,85
DS	8,62	0,41	0,13	0,13	0,09	0,18	1,00

Tanto el Cu, como el Cr y el Mn, mostraron un FE < 1 en todas las estaciones analizadas, indicando que las mismas no están enriquecidas o que las concentraciones de este metal es parte de la composición natural de los sedimentos.

Es importante resaltar que el Cd presentó un FE >> 1, resaltando que este metal está altamente enriquecido. Por otro lado el Ni, que presentó un FE > 1 en algunas de las estaciones, este estuvo en un promedio de 0,97 en toda la zona, lo que sugiere que su fuente en los sedimentos de la bahía de Río Caribe se debe a los procesos biogeoquímicos que ocurren en este ecosistema. En general, los metales presentaron un FE en orden decreciente como se muestra a continuación; Cd > Pb > Zn > Ni > Cu > Mn > Cr.

Todo esto pone en evidencia, la contribución tienen las actividades antrópicas sobre la concentración de los metales Cd, Zn y Pb, en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe. Cabe destacar que esta zona, ha sufrido en los últimos años drásticos cambios visuales en la calidad de sus aguas y en sedimentos, producto del acelerado asentamiento poblacional, incremento de la actividad pesquera, la ausencia de colectores de aguas servidas y la descarga constante de desperdicios por parte de las comunidades aledañas. Otra fuente de metales pesados sería, las diferentes actividades que se realizan en la Península de Paria, que a través del transporte eólico y la hidrodinámica de las

corrientes, facilitan la dispersión o la movilización de metales a estas localidades, acumulándose en esta área costera por su ubicación geográfica y sus condiciones geomorfológicas la cual sirve de recolectora de todo tipo de material arrastrado por el transporte litoral (Aguilera, 2005).

Estos aportes de metales son proporcionados en su mayor parte por las diferentes actividades humanas, ya que el litoral costero de Río Caribe sirve de asentamiento poblacional y de varias industrias procesadoras de sardinas, rancherías para la compra y venta de pescado, atracadero para el resguardo y mantenimiento de lanchas. Esta zona presenta un alta actividad pesquera y de tráfico de embarcaciones marítimo y terrestre necesario para el transporte de pescado, donde todos sus desechos son vertidos crudamente o llegan al mar a través de las aguas de escorrentías que se producen en épocas de lluvia.

Análisis de correlación

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. En general, una alta correlación entre elementos indica que éstos tienen orígenes similares y poseen una conducta química análoga. Aplicando un sistema de análisis estadístico multivariante, se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson (r) para establecer los grados de asociación existentes entre las diferentes variables analizadas en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela. Los resultados reflejados en la tabla 7 indican que la arena presenta una correlación positiva significativa solo con el porcentaje de equivalentes de carbonato de calcio, con los demás parámetros guarda una correlación negativa, lo que quiere decir, que mientras aumenta el porcentaje de arena, disminuye el % de materia orgánica, carbono orgánico, limo, arcilla y las concentraciones de todos los metales analizados en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe. Algunos estudios señalan que el tamaño del

grano constituye uno de los principales factores de control de la distribución de los elementos metálicos en los sedimentos de ambientes acuáticos (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994; Naidu *et al.*, 1997; Shriadah, 1999; Rubio *et al.*, 2000).

En cuanto al material volátil a 450°C, este presentó una correlación positiva significativa con el contenido de limo y carbono orgánico y una correlación positiva con los ocho (8) metales estudiados. Por otro lado, el carbono orgánico mostró un comportamiento similar al de la de materia orgánica, presentando una correlación positiva con seis (6) de los metales analizados.

Según la matriz de correlación, el contenido de equivalentes de carbonato de calcio guarda una correlación negativa con todos los metales estudiados, lo que indica que cuando el porcentaje de equivalentes de carbonato de calcio aumenta, el contenido de los metales disminuye. Aguilera (2005), Haynes y Kwan, (2002) y Rubio *et al.* (2000) señalan el origen biogénico de los carbonatos al presentar correlaciones negativas con la mayoría de los metales en estudios realizados en El Morro de Puerto santo, Golfo de Papúa y la Ría de Vigo, respectivamente.

Las correlaciones entre los metales fueron en su totalidad, positivas. El Fe al igual que el Mn, presenta una correlación positiva significativa con la mayoría de los metales restantes. Estas correlaciones indican que estos metales pueden tener un origen común y, por lo tanto, provenir de la misma fuente y son geoquímicamente similares (Rosas, 2001; Velásquez, 2005). Rosales y Álvarez (1986) indican que es muy frecuente encontrar correlación entre varios metales y a su vez con el hierro y manganeso, sugiriendo una misma fuente y sistema de transporte, así como su adsorción en los oxihidróxidos de hierro y manganeso.

Tabla 7. Matriz de correlación de Pearson que expresa la asociación entre los metales con; la textura, material volátil a 450°C, carbono orgánico y equivalentes de carbonato de calcio, de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

	Arena	Limo	Arcilla	MV	Corg	CaCO₃	Cd	Zn	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb
Arena	1,000													
Limo	-0,996	1,000												
Arcilla	-0,018	-0,069	1,000											
MV	-0,851	0,819*	0,349	1,000										
Corg	-0,750	0,704*	0,503*	0,977*	1,000									
CaCO₃	0,882*	-0,852	-0,378	-0,846	-0,811	1,000								
Cd	-0,420	0,427	0,115	0,299	0,283	-0,531	1,000							
Zn	-0,367	0,332	0,404	0,361	0,365	-0,456	0,428	1,000						
Cu	-0,471	0,499*	-0,236	0,149	0,050	-0,320	0,491	0,591*	1,000					
Cr	-0,802	0,804*	0,008	0,782*	0,727*	-0,734	0,521*	0,058	0,127	1,000				
Fe	-0,656	0,673*	-0,113	0,407	0,302	-0,532	0,501*	0,624*	0,926*	0,266	1,000			
Mn	-0,273	0,290	-0,149	0,028	-0,051	-0,214	0,453	0,660*	0,672*	0,158	0,566*	1,000		
Ni	-0,643	0,656*	-0,141	0,437	0,339	-0,403	0,308	0,557*	0,863*	0,249	0,906*	0,439	1,000	
Pb	-0,449	0,473	-0,312	0,027	-0,067	-0,236	0,436	0,441	0,777*	0,166	0,667*	0,578*	0,656*	1,000

MV: Material volátil a 450°C; Corg: Carbono orgánico; *: significativo

CONCLUSIONES

El análisis granulométrico de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, indicó la prevalencia de 2 texturas; arenosa y areno limosa. Las estaciones con textura fina presentaron una mayor retención de materia orgánica.

De acuerdo con las concentraciones totales, determinadas en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, el metal que presentó mayor concentración en el área fue el hierro; con el siguiente orden de abundancia: $Fe > Mn > Zn > Ni > Pb > Cu > Cr > Cd$.

La especiación geoquímica de los metales pesados en los sedimentos del área de estudio, indicó que el Cd mostró menor asociación con la fracción de materia orgánica y sulfuros.

Los metales Zn, Ni y Pb se encontraron principalmente asociados a la fracción residual. El Cu y el Fe mostraron mayor afinidad con la fracción residual y los oxihidróxidos de hierro y manganeso. El Mn presentó una mayor asociación con la fracción de carbonatos, mientras que el Cr se encontró principalmente asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso.

La prueba de Kruskal-Wallis aplicada para comparar los dos métodos de extracción secuencial, por fracción, indicó que existen diferencias significativas entre ellos en varios de los metales analizados.

Los valores del $FE > 1$ de los metales Cd, Zn y Pb, indican un enriquecimiento de estos, producto de las actividades antrópicas.

Con el análisis de correlación de Pearson se obtuvieron correlaciones positivas entre el material volátil a 450°C, el carbono orgánico y la mayoría de los metales pesados, al

igual que entre el Fe y el resto de los metales evaluados, siendo definitorio en la concentración de los metales pesados en dichos sedimentos.

BIBLIOGRAFÍA

A.P.H.A.; A.W.W.A. y A.W.F.C. 1992. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Décimo séptima edición. Díaz de Santos, S.A. Madrid.

Acosta, V.; Lodeiros, C.; Senior, W. y Martínez, G. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencias*, 27(12): 686-689.

Adriano, D. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag. New York.

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.

Aguilera, D. 2005. Evaluación geoquímica de los sedimentos superficiales de las bahías este y oeste de El Morro de Puerto Santo, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.

Alongi, D.; Boyle, S.; Tirendi, F. y Payn, C. 1996. Composition and behaviour trace metals in post-oxic sediments of the Gulf of Papua, Papua NewGuinea. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 42: 197-211.

Aloupi, M. y Angelidis, M. 2002. The Significance of coarse sediments in metal pollution studies in the coastal zone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133: 121-131.

Andrés, S.; Ribeyre, F.; Tourencq, J. y Boudou, A., 2000. Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (lot River, France), *Science Total Environmental*, 248: 11-25.

Aranda, S. 1999. Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, estado Sucre. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Arribas, A.; Cunniggham, C. y Tosdal, R. 1995. Geology, geochronology fluid inclusions and isotope geochemistry of the Rodalquilar Gold Alunide deposit, Spain. *Economic Geology and the bulletin of the society*, 90(4): 795-822.

Baeyens, W.; Monteny, F.; Leermakers, M. y Bouillon, S. 2003. Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376: 890-901.

Balls, P.; Hull, S.; Miller, B.; Pirie, J. y Proctor, W. 1997. Trace metal in Scottish

estuarine and coastal sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 34(1): 42-50.

Bernal, G. y Betancourt, J. 1996. Sedimentología de lagunas costeras: Ciénaga Grande de Santa Marta y Ciénaga de Pajarales. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras*, 25: 49-76.

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 y 2): 3-27.

Bonilla, J., Fermín, J. y González, C. 1998. Análisis estadístico multivariantes aplicado al grado textural y a los aspectos geoquímicos de los sedimentos del ecosistema marino costero de Jose, Estado Anzoátegui, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 37(1 y 2): 53-62.

Bonilla, J. y González, C. 1992. Algunos aspectos geoquímicos y características químicas en los sedimentos de la Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 31(1 y 2): 27-44.

Botello, A.; Ponce, G.; Toledo, A.; Díaz, G. y Villanueva, S. 1996. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México. En: *EPOMEX Serie Científica*. Golfo de México, Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico, y Tendencias. Botello, A.; Rojas, J.; Benitez, J. y Zárate, D. (eds). Universidad Autónoma de Campeche. México.

Caçador, I.; Vale, C. y Catarino, F. 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr, and Ni in sediments between roots of the Tagus Estuary Salt Marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42: 393-403.

Calva, L.; Pérez, A. y Márquez, A. 2006. Contenido de carbono orgánico y características texturales de los sedimentos del sistema costero lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas. *Hidrobiológica*, 16(2): 127-135.

Castellar, F. 2004. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del Golfo de Santa Fe, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Chen, J.; Wang, F.; Li, X. y Song, J. 2000. Geographical variations of trace elements in sediments of the major rivers in Eastern China. *Environmental Geology*, 39(12): 1134-1146.

Chen, W.; Tan, S. y Tay, J. 1996. Distribution, fraccional composition and release of sediments-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air and Soil Pollution*, 92: 273-287.

Cobelo, A.; Priego, R. y Nieto, O. 2003. Especiación química del plomo disuelto en

ambientes contaminados. Caso de estudio: la Ría de Pontevedra (NO España). *Ciencias Marinas*, 29(4): 377-388.

Cochrane, T.; Salinas, J. Y Sánchez, P. 1980. An equation for liming acid mineral soils to compensate crops aluminium tolerance. *Journal of Tropical Agriculture*, 57(2): 133-140.

Conder, J. y Lanno, R. 2003. Lethal critical body residues as measures of Cd, Pb, and Zn bioavailability and toxicity in the earthworm. *Eisenia foetida*. *Journal of soils and seeds*, 3: 13-20.

D'Amore, J.; Al-Abed, S.; Scheckel, K. y Ryan, J. 2005. Methods for speciation of metals in soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, 34: 1707-1745.

Doménech, X. 1995. *Química de la hidrósfera. Origen y destino de los contaminantes*. Estado Miraguano, Madrid.

Dakdouk, S. 2009. Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Daskalakis, K. y Connors, T. 1995. Distribution of chemical concentration in US Coastal and estuarine sediment. *Marine Environmental Research*, 40(4): 381-398.

Dássele, L.; Camacho, J.; Carriquiry, M. y Ortiz, M. 2004. The geochemistry and sources of metals and phosphorus in the recent sediments from the Northern Gula of California. *Continental Shelf Research*, 21: 1310-1345.

Dassenakis, M., Scoullou, M. y Gaitis, A. 1997. Trace metal transport and behavior in the Mediterranean estuary of Acheloos river. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2): 103-111.

Dean, W. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44(1): 242-248.

De La Cruz, M. 2010. Estudio de la biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos superficiales de las bahías de El Morro de Puerto Santo Edo. Sucre. Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

De La Lanza, G. 1980. Materia orgánica en una laguna de la costa de Sinaloa, México (I): Cuantificación total. *Boletim do Instituto Oceanográfico Sao Paulo*, 29(2): 217-222.

De Lange, G. 1986. Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plains (Westers North Atlantic): consequences for the

composition of sediment and interstitial water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2543-2551.

Demayo, A.; Taylor, M.; Taylor, K. y Hodson, P. 1984. Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife, and live-stock. *CRC Crit. Environmental Control*, 12: 257-305.

Díaz, A. 2008. Especiación de los metales pesados manganeso, plomo, níquel, cobre, cinc y cadmio en sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Eglinton, G.; Barnes, S. y Zoro, J. 1989. The Recognition of Organic Pollutants in Aquatic Sediments. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 189: 415-442.

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

Ferguson J, 1990. *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, New York, U.S.A.

Fermín. I. 2002. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare. Trabajo de postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.

Filius, A.; Streck, T. y Richter, J. 1998. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherma and simulated leaching. *Journal of Environmental Quality*, 27: 12-18.

Förstner, U. 1984. Effects of salinity on the metal sorption onto organic particulate matter. *Netherlands Institute for Sea Research Publication Series*, 10: 195-209.

Fuentes, M. 2010. Evaluación de la calidad de los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre. Venezuela. Trabajo de Postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.

García, J.; Acuña, J. y Vargas, J. 2004. Metales trazas en sedimentos costeros de Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 2: 51-60.

González, C. 1995. Caracterización ambiental: Calidad del agua y sedimentos del ecosistema Puerto Pesquero de Cumaná, Edo. Sucre. Venezuela. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Asociado. Escuela de Ciencias. Universidad de Oriente, Nueva Esparta.

- González, H. y Ramírez, M. 1995. The effect of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in Levisa Bay, Cuba. *Journal of Geochemical Exploration*, 52: 183-192.
- Groot, A.; Salomons, W. y Allersma, E. 1976. Processes Affecting Heavy Metals in Estuarine Sediments. En: *Estuarine Chemistry*. J. D. Burton y Liss, P. (eds). Academic Press, London, 131-157.
- Guiñez, M.; Valdés, J. y Siffedine, A. 2010. Variabilidad espacial y temporal de la materia orgánica sedimentaria, asociada a la zona de mínimo oxígeno (ZMO), en un ambiente costero del norte de la corriente de Humboldt, bahía de Mejillones, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 38(2): 242-253.
- Gutiérrez, E.; Flores, G.; Ortega, V. y Villaescusa, J. 1994. Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza Baja California (Mexico)-California (EUA). *Ciencias Marinas*, 20(1): 105-124.
- Gutiérrez, E.; Villaescusa, J. y Arreola, A. 1999. Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California. *Ciencias Marinas*, 25(4): 557-578.
- Haynes, D. y Kwan, D. 2002. Trace metals in sediments from Torres Strait and the Gulf of Papua: concentrations, distribution and water circulation patterns. *Marine Pollution Bulletin*, 44(11): 1296-1313.
- Henrichs, S. 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Marine Chemistry*, 39: 119-149.
- Izquierdo, C.; Usero, J. y García, I. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2): 123-128.
- Kishe, M. y Machiwa, J. 2003. Distribution of heavy metals in sediments of Mwanza Gulf of Lake Victoria, Tanzania. *Environmental International*, 28: 619-625.
- Klavins, M. y Virkavs, M. 2001. Metals in sediments of inland waters of Latvia. *Boreal Environmental Research*, 6: 297-306.
- Landaeta, R. 2002. Especiación de metales en sedimentos superficiales de la región marino-costera frente a la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Lara, S.; Suárez, C. y Marcucci, E. 1997. *Atlas Morfodinámico Costero de Venezuela*. Instituto Pedagógico de Caracas.

- Legret, M. 1993. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. En: Proceedings of the workshop on the sequential extraction of trace metal in soil and sediments. *Journal Environmental Analytical Chemistry*, 51: 161-165.
- Lewis, B. y Landing, W. 1992. The investigation of dissolved and suspended particulate trace metal fractionation in the Black Sea. *Marine Chemistry*, 40: 105-141.
- López, P. y Mandado, J. 2002. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos*, 58: 133-144.
- López-Sánchez, J.; Rubio, R. y Rauret, G. 1993. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 51: 113-121.
- Loring, D. y Asmund, G. 1995. Geochemical factors controlling accumulation. *Environmental Geology*, 28(1): 1-11.
- Marcano, Y. 2012. Fraccionamiento geoquímico de metales pesados en sedimentos superficiales del sector marino costero Arapito-Santa Fe, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- 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, edo. Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 44(2): 89-103.
- Márquez, J. 2003. Algunos aspectos de la condición ambiental, la calidad del agua y sedimentos del Golfo de Santa Fe. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Martínez, G. 1999. Especiación de metales pesados en la cuenca baja y pluma del Río Manzanares, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 41(1 y 2): 83-96.
- Martínez, G.; Rodríguez, L. y Senior, W. 2002. Especiación de Cd, Zn, Cr y Pb en núcleos de sedimentos de la bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Interciencia*, 27(4): 173-179.
- Martínez, G.; Senior, W. y Márquez A. 2006. Especiación de metales pesados en la fracción disuelta de las aguas superficiales de la cuenca baja y la pluma del Río Manzanares, Estado Sucre. *Ciencias Marinas*, 32(2): 239-257.

- Marval, M. 2002. Distribución y comportamiento de mercurio y otros metales pesados en sedimentos superficiales de la región central del delta del río Orinoco, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Mason, C. y Moore, B. 1982. *Principle of Geochemistry*. Cuarta edición. Wiley, New York.
- Monbet, P. 2006. Mass balance of lead through a small macrotidal estuary (Brittany, France). *Marine Chemistry*, 98: 59-80.
- Moore, J. y Ramammorthy, S. 1984. *Heavy metals in natural Waters*. Springer-Verlog, New York.
- Moose, J.; Presley, B. y Taylor, P. 1993. Trace metals Chemistry of Galveston Bay: water sediments and biota. *Marine Environmental Research*, 36: 1-37.
- Morales, N. y Avila, H. 1999. Contaminación de Ni y Va en agua y sedimentos de la Costa Occidental del Golfo de Venezuela. ICLAM. *Acta Científica Venezolana*, 50(2): 85.
- Moreno, M. 2003. *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. McGraw-Hill/Interamericana. Madrid. España.
- Mossop, K. y Davidson, C. 2002. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478: 111-118.
- Moya, A. 2010. Fraccionamiento geoquímico de metales trazas en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Mudarra, O. 2002. Hidroquímica de la Ensenada de Puerto Escondido, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Mujica, L. 2010. Fraccionamiento geoquímico de metales pesados en sedimentos superficiales de la periferia de la cuenca de Cariaco, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Naidu, A.; Blanchard, A.; Kelley, J.; Goering, J.; Hameed, M. y Baskaran, M. 1997. Heavy metals in Chukchi Sea sediments as compared to selected Circum-arctic Shelves. *Marine Pollution Bulletin*, 35(7): 260-269.
- Nordberg, G. 1998. "Metales: propiedades químicas y toxicidad". *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*, 63: 2-51.

Nriagu, J. 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental Pollution*, 50: 139-161.

Nriagu, J. y Nieboer, E. 1988. *Chromium in the natural and human environments*. Wiley series in advances in environmental sciences and technology. John Wiley and Sons, New York.

Okuda, T. 1964. Some problems for the determination of organic carbon in marine sediments. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 3(1 y 2): 106-117.

Páez, F. 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina. En: *EPOMEX Serie Científica*. Golfo de México, Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico, y Tendencias. Botello, A.; Rojas, J.; Benitez, J. y Zárate, D. (eds). Universidad Autónoma de Campeche. México.

Palanques, A. y Díaz, J. 1994. Anthropogenic heavy metals pollution in the sediment of the Barcelona continental Shelf (Northwestern Mediterranean). *Marine Environment Research* 38: 17-31.

Pardo, R.; Helena, B.; Cazorro, C.; Guerra, C.; Debán, L.; Guerra, C. y Vega, M. 2004. Application of two-way and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure. *Analytica Chimica Acta*, 523: 125-132.

Pederson, T. y Price, N. 1982. The geochemistry of manganese carbonate in Panama basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 59-65.

Peinado, S.; Mogollon, J. y Bifano, R. 1987. Distribución de Ni, Co y Zn en los componentes de sedimentos de un río tropical contaminado. *Acta Científica Venezolana*, 38: 392-393.

Perez, M.; Martinez, G. y Fermin, I. 2006. Biodisponibilidad de metales traza en sedimentos superficiales del ecosistema lagunar costero Bocaripo-Chacopata, Península de Araya, Estado Sucre. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 45(2): 81-91.

Pineda, V. 2009. Granulometría y geoquímica de los sedimentos marinos en el área comprendida entre el seno Reloncaví y Golfo Corcovado, Chile. *Ciencia y Tecnología del Mar*, 32: 27-47.

Primo, E. y Carrasco, J. 1973. *Química agrícola I. Suelos y fertilizantes*. Editorial Alhambra S.A., España.

Rainbow, P. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4 y 12): 183-192.

Rauret, G.; López-Sánchez, J.; Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Davidson, C.; Ure, A. y Quevauviller, P. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1: 57-61.

Roa, P. y Berthois, L. 1975. *Manual de sedimentología*. Manual para el estudio de sedimentos consolidados. Caracas.

Rodríguez, E. 2007. Fraccionamiento geoquímico de algunos metales pesados en los sedimentos superficiales de la zona marino-costera de Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

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.

Rosales, L. y Álvarez, U. 1986. Sedimentological and chemical studies in sediment from Alvarado Lagoon system, Veracruz, México. Universidad Nacional Autónoma de México. *Anuales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.*, 13(3): 19-28.

Rosas, H. 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca de Llobregat. Trabajo de postgrado. Universidad Politécnica de Manresa, España.

Rubio, B.; Nombela, M. y Vilas, F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11): 968-980.

Rubio, R.; López, J. y Rauret, G. 1991. La especiación sólida de metales trazas en sedimentos. Aplicación a sedimentos muy contaminados. *Analytica Chimica Acta*, 87: 599-605.

Sadiq, M. 1992. *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Series Advisors Environmental Science and Pollution Control Series*. Marcel Dekker, N. Inc., New York.

Sanguinetti, O. 2009. Evaluación de los métodos propuestos por Campanella y BCR utilizados para la extracción secuencial de metales pesados en sedimentos y posibles efectos tóxicos de estos sedimentos. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Scoullou, M. J. 1986. Lead in Coastal sediments: the case of the Elefsis Gulf, Greece. *Science of the Total Environment*, 49: 199-219.

Senior, W. y Castañeda, J. 1997. *Evaluación ambiental de las Bahías de Bergantín, Pozuelos y Barcelona, ubicadas en las costas del Estado Anzoátegui*. Informe final,

PDVSA. Pág. 133.

Shriadah, M. 1999. Occurrence of trace metals in the Arabian Gulf and the Gulf of Oman sediments off the United Arab Emirates. *Oebalia*, 25: 43-52.

Shumilin, E.; Muñoz, G.; Silverberg, N. y Sapozhnikov, D. 2002. Observations on trace element hypersaline geochemistry in surficial deposits of evaporation ponds of Exportadora de Sal, Guerrero Negro, Baja California Sur, México. *Marine Chemistry*, 79: 133-153.

Singh, A.; Hasnain, S. y Banerjee, D. 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River a tributary of lower, India. *Environmental Geology*, 39(1): 90-98.

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.

Taylor, S. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8): 1273-1285.

Teixeira, E.; Ortiz, L.; Alves, M. y Sánchez, J. 2001. Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacuí, RS, Brazil. *Environmental Geology*, 41: 145-154.

Tessier, A.; Campbell, P. y Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.

Tom, N. y Wong, Y. 1995. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 254-261.

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.

UDO-CORPOVEN. 1991. *Caracterización ambiental del área de Jose*. Proyecto AFEAM. Convenio IOV (UDO)-CORPOVEN.

UDO-CORPOVEN. 1992. *Estudio ambiental de las costas del estado Anzoátegui*. Proyecto EACA-Área de Jose. Informe final. Convenio IOV (UDO)-CORPOVEN.

Usero, J.; Morillo, J. y Gracia, I. 1997. Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del Agua*, 166: 44-50.

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.

Viarengo, A. 1985. Biochemical effects of trace metals. Marine Pollution Bulletin, 16(4):155-158.

Vilar, S.; Gutierrez, J.; Antezana, P. y Álvarez, A. 2003. Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos. *Boletín Geológico y Minero*, 114 (4): 453-461.

Vink, R.; Behrendt, H. y Salomons, W. 1999. Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science Technology*, 39(12): 215-223.

Walkley, A. y Black I. A. 1934. An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37: 29-37.

Wells, M. y Mayer, L. 1991. Variations in the chemical lability of iron in estuarine coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton. *Marine Chemistry*, 32: 195-210.

APÉNDICE

Tabla A1. Granulometría y textura de los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	% Arena	% Limo	% Arcilla	Textura
1	82,24	15,00	2,76	Arenosa
2	82,27	13,98	3,75	Arenosa
3	80,16	16,56	3,28	Arenosa
4	96,96	0,00	3,04	Arenosa
5	97,53	0,72	1,75	Arenosa
6	70,79	29,21	1,76	Areno limosa
7	77,00	19,25	3,75	Areno limosa
8	67,36	32,64	1,04	Areno limosa
9	75,47	20,17	4,36	Areno limosa
10	54,37	44,24	1,40	Areno limosa
11	94,24	4,00	1,76	Arenosa
12	50,45	49,55	0,02	Areno limosa
13	52,78	45,47	1,75	Areno limosa
14	34,65	59,82	5,53	Limo arenosa
Promedio	72,59	25,04	2,57	-
Mínimo	34,65	0,00	0,02	-
Máximo	97,53	59,82	5,53	-
DS	18,89	18,98	1,48	-

DS: Desviación estándar

Tabla A2. Contenido de material volátil a 450°C, carbono orgánico y carbonatos en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	Material volátil a 450°C (%)	Carbono orgánico (%)	Carbonatos (%)
1	1,25	0,44	49,43
2	1,34	0,42	51,03
3	1,45	0,45	52,41
4	1,01	0,39	62,03
5	1,23	0,39	65,70
6	1,65	0,62	47,03
7	1,57	0,63	47,76
8	2,00	0,50	48,91
9	1,82	0,77	47,01
10	2,26	0,81	49,40
11	1,19	0,38	63,62
12	2,48	0,79	44,20
13	2,41	0,87	47,17
14	5,57	2,91	27,25
Promedio	1,95	0,74	50,21
Mínimo	1,01	0,38	27,25
Máximo	5,57	2,91	65,70
DS	1,14	0,65	9,47

DS: Desviación estándar

Tabla A3. Concentración total en mg kg⁻¹, de los metales; Cd, Zn, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Pb, en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	Cd	Zn	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb
1	1,11	25,49	7,75	5,34	10 984,62	73,40	13,52	10,86
2	1,68	28,65	10,10	4,77	12 240,36	62,95	16,63	11,89
3	1,54	27,33	6,01	5,91	12 336,76	68,04	15,73	11,43
4	1,69	28,31	6,70	6,35	8 947,57	89,38	14,73	11,19
5	1,11	28,68	7,18	5,09	9 978,32	71,96	15,19	9,14
6	2,90	28,60	15,41	11,49	17 711,04	86,31	18,32	16,08
7	1,74	40,54	11,25	6,69	13 570,72	104,25	17,18	12,25
8	1,87	36,42	16,71	7,44	20 654,99	117,06	20,40	12,00
9	2,34	50,87	16,13	5,37	18 219,03	115,67	19,47	19,91
10	1,52	38,38	20,22	5,64	23 835,53	89,26	25,55	21,92
11	1,10	24,84	6,98	4,55	9 134,90	60,33	16,83	8,30
12	2,00	29,99	10,01	12,43	13 728,04	89,86	17,12	17,84
13	1,67	29,89	14,16	12,96	15 522,55	105,13	20,07	19,07
14	2,02	38,51	9,01	15,70	16 524,20	71,36	19,58	8,64
Promedio	1,74	32,61	11,26	7,84	14 527,76	86,07	17,88	13,61
Mínimo	1,10	24,84	6,01	4,55	8 947,57	60,33	13,52	8,30
Máximo	2,90	50,87	20,22	15,70	23 835,53	117,06	25,55	21,92
DS	0,49	7,33	4,50	3,67	4 454,66	18,94	3,04	4,48

DS: Desviación estándar

Tabla A4. Concentraciones de cadmio (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	0,58	0,30	0,07	0,20	<LD	0,11	1,26
2	0,31	0,59	0,23	<LD	<LD	0,31	1,44
3	0,27	0,49	0,33	0,13	<LD	0,34	1,56
4	0,56	0,39	0,19	0,11	<LD	0,09	1,34
5	0,22	0,30	0,38	<LD	<LD	0,52	1,42
6	0,02	1,34	0,38	0,20	<LD	0,62	2,56
7	0,41	0,43	0,34	0,09	<LD	0,71	1,98
8	0,34	0,32	0,66	0,25	<LD	0,42	1,99
9	0,28	0,60	0,37	0,16	<LD	0,33	1,74
10	0,26	0,79	0,39	<LD	<LD	1,00	2,44
11	0,52	0,57	0,62	<LD	<LD	<LD	1,71
12	0,37	0,52	0,37	0,12	<LD	0,34	1,72
13	0,52	0,40	0,09	0,49	<LD	0,33	1,83
14	0,22	0,25	0,63	<LD	<LD	0,48	1,58
Promedio	0,35	0,52	0,36	0,13	<LD	0,40	1,76
Mínimo	0,02	0,25	0,07	<LD	<LD	<LD	1,26
Máximo	0,58	1,34	0,66	0,49	<LD	1,00	2,56
Porcentaje	19,86	29,67	20,55	7,12	0,00	22,79	100,00
DS	0,16	0,28	0,18	0,14	-	0,26	0,39

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A5. Concentraciones de cadmio (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	<LD	0,76	0,15	<LD	0,91
2	0,81	0,50	<LD	<LD	1,31
3	0,92	0,29	<LD	<LD	1,21
4	0,50	0,52	0,21	<LD	1,23
5	0,47	0,83	<LD	<LD	1,30
6	1,19	0,96	0,11	<LD	2,26
7	1,25	0,32	0,16	<LD	1,73
8	<LD	1,28	0,24	<LD	1,52
9	0,64	0,41	<LD	<LD	1,05
10	0,80	<LD	1,20	<LD	2,00
11	<LD	1,20	0,41	<LD	1,61
12	0,88	0,63	0,12	<LD	1,63
13	0,26	1,17	0,20	<LD	1,63
14	1,19	0,63	<LD	<LD	1,82
Promedio	0,69	0,67	0,20	<LD	1,56
Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	0,91
Máximo	1,25	1,28	1,20	<LD	2,26
Porcentaje	42,01	44,79	13,20	0,00	100,00
DS	0,45	0,38	0,31	-	0,37

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A6. Concentraciones de cinc (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	0,74	<LD	<LD	<LD	14,39	15,36	30,49
2	1,55	<LD	<LD	<LD	15,12	11,52	28,19
3	0,20	<LD	<LD	<LD	5,02	24,07	29,29
4	1,16	<LD	<LD	<LD	6,84	7,09	15,09
5	1,10	<LD	<LD	<LD	13,01	5,90	20,01
6	<LD	<LD	<LD	<LD	15,72	15,16	30,88
7	1,08	<LD	<LD	<LD	4,20	25,35	30,63
8	1,77	1,43	<LD	<LD	10,20	22,96	36,36
9	1,60	1,64	<LD	<LD	7,55	20,55	31,34
10	1,38	0,67	<LD	<LD	7,35	36,28	45,68
11	0,10	0,27	0,11	<LD	15,18	9,90	25,56
12	0,57	<LD	<LD	<LD	12,06	17,31	29,94
13	4,34	3,78	0,66	<LD	11,37	13,64	33,79
14	0,92	3,45	0,17	<LD	6,90	14,18	25,62
Promedio	1,18	0,80	0,06	<LD	10,35	17,09	29,49
Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	4,20	5,90	15,09
Máximo	4,34	3,78	0,66	<LD	15,72	36,28	45,68
Porcentaje	4,00	2,72	0,20	0,00	35,10	57,95	100,00
DS	1,07	1,31	0,18	-	4,02	8,17	7,15

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A7. Concentraciones de cinc (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	3,39	5,97	3,73	17,18	30,27
2	<LD	7,39	4,74	16,25	28,38
3	0,20	7,80	4,39	13,14	25,53
4	0,10	3,94	5,17	11,17	20,38
5	<LD	6,53	8,64	6,54	21,71
6	<LD	7,48	11,41	12,41	31,30
7	<LD	4,89	5,81	16,47	27,17
8	<LD	15,09	<LD	27,15	42,24
9	1,77	6,50	15,71	11,87	35,85
10	2,57	12,85	14,82	11,64	41,88
11	<LD	9,95	3,30	11,14	24,39
12	0,09	7,99	11,01	13,05	32,14
13	2,47	6,27	11,05	5,56	25,35
14	3,16	10,56	3,38	11,39	28,49
Promedio	0,98	8,09	7,37	13,21	29,65
Mínimo	<LD	3,94	<LD	5,56	20,38
Máximo	3,39	15,09	15,71	27,15	42,24
Porcentaje	3,31	27,27	24,85	44,56	100,00
DS	1,36	3,07	4,75	5,19	6,66

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A8. Concentraciones de cobre (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	1,25	1,03	1,96	1,74	0,95	5,18	12,11
2	1,27	1,25	1,86	2,18	<LD	5,44	12,00
3	1,12	1,83	2,22	2,26	<LD	5,17	12,60
4	1,22	1,97	1,98	1,17	<LD	2,64	8,98
5	1,27	0,98	2,83	1,55	0,98	1,00	8,61
6	1,27	1,49	2,63	2,90	<LD	5,72	14,01
7	3,10	0,40	1,51	1,07	0,10	4,24	10,42
8	1,11	0,22	1,99	2,12	0,10	6,47	12,01
9	1,61	1,54	2,98	3,05	<LD	6,51	15,69
10	1,36	1,33	1,95	2,19	<LD	9,59	16,42
11	1,15	<LD	3,59	1,84	1,39	1,12	9,09
12	2,04	<LD	2,44	2,21	<LD	5,26	11,95
13	1,32	1,49	2,73	2,90	<LD	3,52	11,96
14	1,07	<LD	3,97	0,87	0,52	4,06	10,49
Promedio	1,44	0,97	2,47	2,00	0,29	4,71	11,88
Mínimo	1,07	<LD	1,51	0,87	<LD	1,00	8,61
Máximo	3,10	1,97	3,97	3,05	1,39	9,59	16,42
Porcentaje	12,12	8,13	20,82	16,86	2,43	39,63	100,00
DS	0,54	0,71	0,70	0,68	0,47	2,24	2,34

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A9. Concentraciones de cobre (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	<LD	3,38	0,4	6,42	10,20
2	<LD	4,27	2,18	5,63	12,08
3	<LD	4,69	0,88	5,76	11,33
4	<LD	3,67	2,00	2,61	8,28
5	<LD	4,90	1,95	1,33	8,18
6	<LD	6,65	<LD	8,44	15,09
7	<LD	5,97	0,25	5,81	12,03
8	<LD	3,78	2,14	6,93	12,85
9	<LD	3,80	2,12	9,49	15,41
10	<LD	6,89	1,17	9,93	17,99
11	<LD	4,70	2,47	2,03	9,20
12	<LD	4,98	1,43	6,06	12,47
13	1,68	4,01	0,64	6,66	12,99
14	<LD	4,38	3,59	1,83	9,80
Promedio	0,12	4,72	1,52	5,64	11,99
Mínimo	<LD	3,38	<LD	1,33	8,18
Máximo	1,68	6,89	3,59	9,93	17,99
Porcentaje	1,00	39,35	12,64	47,01	100,00
DS	0,45	1,09	1,01	2,77	2,83

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A10. Concentraciones de cromo (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	<LD	1,54	1,31	2,21	0,82	<LD	5,88
2	<LD	1,77	1,16	1,99	0,98	<LD	5,90
3	<LD	1,60	1,23	2,48	1,52	<LD	6,83
4	<LD	2,45	0,76	2,03	0,90	0,32	6,46
5	<LD	2,24	0,37	1,95	0,54	0,79	5,89
6	<LD	2,27	3,56	2,39	0,51	0,34	9,07
7	<LD	2,93	0,93	1,57	1,38	0,81	7,62
8	<LD	1,94	1,15	1,40	1,20	<LD	5,69
9	0,82	3,86	1,56	2,02	0,68	<LD	8,94
10	0,50	1,81	2,08	1,98	1,06	0,15	7,58
11	<LD	0,94	0,91	1,31	1,04	<LD	4,20
12	0,05	1,45	4,94	1,82	0,22	0,75	9,23
13	<LD	2,69	5,23	3,09	1,38	2,40	14,79
14	0,60	2,93	4,18	3,30	2,06	3,13	16,20
Promedio	0,14	2,17	2,10	2,11	1,02	0,62	8,16
Mínimo	<LD	0,94	0,37	1,31	0,22	<LD	4,20
Máximo	0,82	3,86	5,23	3,30	2,06	3,13	16,20
Porcentaje	1,72	26,62	25,70	25,85	12,50	7,60	100,00
DS	0,28	0,76	1,65	0,57	0,47	0,97	3,44

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A11. Concentraciones de cromo (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	2,03	2,37	1,40	0,89	6,69
2	1,80	2,20	0,35	1,50	5,85
3	2,43	1,64	0,96	1,01	6,04
4	1,37	0,98	1,11	1,18	4,64
5	2,45	1,66	1,17	1,07	6,35
6	5,25	0,96	0,98	1,49	8,68
7	2,32	2,87	1,63	1,52	8,34
8	1,98	1,39	1,39	1,70	6,46
9	1,91	2,53	1,93	1,42	7,79
10	2,07	2,15	1,19	1,99	7,40
11	0,36	1,15	0,63	1,15	3,29
12	1,54	4,26	1,21	1,76	8,77
13	0,60	8,22	1,20	2,98	13,00
14	1,22	9,26	1,78	2,85	15,11
Promedio	1,95	2,97	1,21	1,61	7,74
Mínimo	0,36	0,96	0,35	0,89	3,29
Máximo	5,25	9,26	1,93	2,98	15,11
Porcentaje	25,21	38,41	15,62	20,76	100,00
DS	1,14	2,60	0,42	0,63	3,10

DS: Desviación estándar

Tabla A12. Concentraciones de hierro (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	<LD	339,85	1 771,36	2 743,16	94,26	5 963,76	10 912,39
2	<LD	356,18	1 466,99	2 788,46	49,29	6 004,67	10 665,59
3	<LD	407,10	2 000,42	2 478,27	53,83	6 425,36	11 364,98
4	<LD	739,15	4 279,22	761,22	143,64	3 430,85	9 354,08
5	<LD	606,42	4 124,63	1 814,49	711,39	3 189,27	10 446,20
6	<LD	437,17	2 084,68	2 313,44	70,64	5 888,42	10 794,35
7	<LD	270,70	2 652,21	4 178,39	95,79	7 409,06	14 606,15
8	<LD	375,36	2 008,03	3 165,83	92,49	7 306,15	12 947,86
9	<LD	366,55	1 723,32	3 970,14	95,21	8 499,65	14 654,87
10	<LD	324,94	1 745,61	3 670,70	68,92	6 772,06	12 582,23
11	<LD	666,77	4 326,39	2 210,44	528,66	2 631,58	10 363,84
12	<LD	450,80	2 163,48	3 258,86	84,12	6 065,36	12 022,62
13	<LD	259,28	1 723,72	3 970,94	98,78	4 748,70	10 801,42
14	<LD	300,11	4 159,85	3 634,37	441,01	5 199,05	13 734,39
Promedio	<LD	421,46	2 587,85	2 925,62	187,72	5 681,00	11 803,64
Mínimo	<LD	259,28	1 466,99	761,22	49,29	2 631,58	9 354,08
Máximo	<LD	739,15	4 326,39	4 178,39	711,39	8 499,65	14 654,87
Porcentaje	0,00	3,57	21,92	24,79	1,59	48,13	100,00
DS	-	148,26	1 108,06	962,25	210,30	1 695,34	1 661,69

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A13. Concentraciones de hierro (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	1 094,40	4 681,95	<LD	5 115,44	10 891,79
2	1 134,78	4 913,71	<LD	5 769,90	11 818,39
3	1 076,77	4 554,84	<LD	5 317,69	10 949,30
4	1 184,17	4 603,77	<LD	5 027,01	10 814,95
5	1 227,69	4 183,29	<LD	5 404,94	10 815,92
6	1 192,98	4 377,01	<LD	5 467,45	11 037,44
7	1 987,52	6 099,16	<LD	3 618,25	11 704,93
8	1 108,54	7 220,86	<LD	8 541,92	16 871,32
9	1 009,93	4 737,60	<LD	6 495,71	12 243,24
10	1 147,95	4 707,24	<LD	5 458,93	11 314,12
11	1 139,18	4 345,26	<LD	5 747,01	11 231,45
12	3 026,51	5 811,44	<LD	3 598,27	12 436,22
13	2 039,64	5 444,05	<LD	5 279,34	12 763,03
14	3 004,56	3 532,46	<LD	6 641,01	13 178,03
Promedio	1 526,76	4 943,76	<LD	5 534,49	12 005,01
Mínimo	1 009,93	3 532,46	<LD	3 598,27	10 814,95
Máximo	3 026,51	7 220,86	<LD	8 541,92	16 871,32
Porcentaje	12,72	41,18	0,00	46,10	100,00
DS	707,41	928,50	-	1 218,03	1 597,96

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A14. Concentraciones de manganeso (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	5,01	36,24	9,53	3,82	1,07	10,72	66,39
2	3,89	36,75	8,40	3,63	0,20	10,51	63,38
3	2,68	31,79	9,07	6,55	0,68	14,99	65,76
4	5,05	38,07	11,73	3,82	0,64	11,45	70,76
5	6,22	40,43	11,34	3,07	0,73	10,58	72,37
6	1,66	55,22	15,73	1,23	0,42	3,07	77,33
7	7,27	47,33	14,55	5,13	0,81	13,23	88,32
8	3,07	55,97	21,61	3,55	1,24	16,85	102,29
9	6,05	42,20	14,32	6,89	0,76	13,31	83,53
10	11,32	44,96	10,97	3,12	0,82	10,75	81,94
11	8,05	38,45	12,72	6,42	1,21	8,15	75,00
12	2,27	46,19	14,50	3,39	1,70	7,19	75,24
13	2,17	42,22	14,82	4,54	1,21	6,00	70,96
14	2,95	32,89	22,12	5,74	1,69	11,81	77,20
Promedio	4,83	42,05	13,67	4,35	0,94	10,62	76,46
Mínimo	1,66	31,79	8,40	1,23	0,20	3,07	63,38
Máximo	11,32	55,97	22,12	6,89	1,70	16,85	102,29
Porcentaje	6,32	55,00	17,88	5,69	1,23	13,88	100,00
DS	2,74	7,35	4,16	1,61	0,44	3,62	10,23

DS: Desviación estándar
1,69

Tabla A15. Concentraciones de manganeso (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	40,35	16,79	3,62	5,14	65,90
2	36,68	19,88	4,17	5,39	66,12
3	31,10	21,07	4,02	4,95	61,14
4	42,07	18,69	3,92	6,43	71,11
5	43,03	20,21	4,02	5,06	72,32
6	43,24	23,29	3,96	8,62	79,11
7	50,60	26,34	1,82	4,57	83,33
8	65,38	21,83	5,62	9,12	101,95
9	46,14	19,93	5,22	7,14	78,43
10	40,50	26,00	3,82	11,41	81,73
11	51,53	13,07	3,72	5,77	74,09
12	66,41	7,33	0,71	0,78	75,23
13	49,14	14,53	3,09	3,60	70,36
14	51,58	13,37	5,48	6,22	76,65
Promedio	46,98	18,74	3,80	6,01	75,53
Mínimo	31,10	7,33	0,71	0,78	61,14
Máximo	66,41	26,34	5,62	11,41	101,95
Porcentaje	62,20	24,81	5,03	7,96	100,00
DS	9,90	5,29	1,31	2,57	9,87

DS: Desviación estándar

Tabla A16. Concentraciones de níquel (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	1,79	1,98	2,23	1,66	1,29	7,29	16,24
2	1,37	3,31	0,56	2,79	1,16	8,28	17,47
3	1,47	3,95	0,76	2,88	0,93	7,73	17,72
4	0,94	2,70	0,87	3,29	0,35	7,83	15,98
5	1,78	3,01	1,75	3,31	<LD	2,94	12,79
6	0,81	3,35	0,91	3,49	1,62	8,20	18,38
7	0,64	3,47	2,46	2,73	0,10	9,74	19,14
8	0,91	1,08	2,24	3,99	<LD	12,82	21,04
9	1,68	2,51	1,81	4,17	0,39	11,97	22,53
10	1,67	3,28	1,12	3,78	0,29	19,04	29,18
11	0,75	3,34	2,17	2,10	1,67	3,42	13,45
12	1,00	7,50	1,49	1,85	1,00	3,68	16,52
13	1,58	4,86	3,88	2,15	1,56	3,43	17,46
14	1,66	4,57	3,45	4,22	2,68	4,57	21,15
Promedio	1,29	3,49	1,84	3,03	0,93	7,92	18,50
Mínimo	0,64	1,08	0,56	1,66	<LD	2,94	12,79
Máximo	1,79	7,50	3,88	4,22	2,68	19,04	29,18
Porcentaje	6,97	18,88	9,92	16,37	5,03	42,83	100,00
DS	0,42	1,50	0,99	0,86	0,79	4,49	4,12

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A17. Concentraciones de níquel (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	0,45	2,24	0,65	11,32	14,66
2	2,81	3,30	1,08	8,40	15,59
3	<LD	3,17	0,59	10,82	14,58
4	2,26	3,93	5,47	7,59	19,25
5	1,44	4,51	1,66	7,33	14,94
6	0,30	8,16	0,95	6,72	16,13
7	1,64	5,47	2,21	11,36	20,68
8	0,74	5,83	4,21	14,99	25,77
9	2,25	8,64	4,57	11,86	27,32
10	0,84	9,33	0,40	15,84	26,41
11	<LD	8,91	<LD	5,11	14,02
12	2,20	6,95	3,56	3,38	16,09
13	<LD	6,58	1,55	6,95	15,08
14	1,28	6,91	2,91	12,77	23,87
Promedio	1,16	6,00	2,13	9,60	18,89
Mínimo	<LD	2,24	<LD	3,38	14,02
Máximo	2,81	9,33	5,47	15,84	27,32
Porcentaje	6,13	31,74	11,28	50,85	100,00
DS	0,96	2,31	1,74	3,67	4,96

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A18. Concentraciones de plomo (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Izquierdo *et al.* (1997), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	F.5	F.6	Total
1	2,78	1,57	1,06	2,68	<LD	3,65	11,74
2	<LD	0,94	0,88	1,61	2,59	5,92	11,94
3	0,96	<LD	0,20	0,98	2,18	6,23	10,55
4	0,74	<LD	0,22	1,51	<LD	6,91	9,38
5	0,35	1,53	1,29	0,32	1,09	2,86	7,44
6	0,08	1,17	0,56	<LD	2,32	7,83	11,96
7	<LD	1,31	3,62	2,18	0,89	5,81	13,81
8	<LD	1,09	1,57	3,47	1,92	6,12	14,17
9	<LD	0,33	0,76	3,62	4,90	14,11	23,72
10	2,71	1,03	4,48	<LD	5,56	12,41	26,19
11	<LD	1,41	0,52	1,36	1,38	2,42	7,09
12	3,08	4,54	2,74	2,66	3,92	4,09	21,03
13	<LD	1,51	0,93	<LD	<LD	10,46	12,90
14	<LD	1,44	1,61	1,87	2,71	2,72	10,35
Promedio	0,76	1,28	1,46	1,59	2,10	6,54	13,73
Mínimo	<LD	<LD	0,20	<LD	<LD	2,42	7,09
Máximo	3,08	4,54	4,48	3,62	5,56	14,11	26,19
Porcentaje	5,57	9,29	10,63	11,58	15,32	47,61	100,00
DS	1,18	1,08	1,29	1,24	1,76	3,61	5,84

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A19. Concentraciones de plomo (mg kg^{-1}), obtenidas en las diferentes fracciones del método propuesto por Rauret *et al.* (1999), en los sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela.

Estación	F.1	F.2	F.3	F.4	Total
1	0,56	3,77	3,88	1,64	9,85
2	0,63	2,27	2,60	3,73	9,23
3	0,18	2,59	3,47	2,57	8,81
4	0,28	2,05	2,86	1,74	6,93
5	<LD	1,37	2,94	4,58	8,89
6	1,79	3,58	5,77	4,08	15,22
7	0,84	2,93	4,42	3,28	11,47
8	0,44	3,92	5,32	4,31	13,99
9	3,13	3,67	7,40	7,03	21,23
10	2,29	6,46	6,51	11,24	26,50
11	<LD	<LD	2,80	5,41	8,21
12	<LD	4,55	10,68	7,71	22,94
13	<LD	1,49	2,64	10,28	14,41
14	<LD	<LD	3,44	5,26	8,70
Promedio	0,72	2,76	4,62	5,20	13,31
Mínimo	<LD	<LD	2,60	1,64	6,93
Máximo	3,13	6,46	10,68	11,24	26,50
Porcentaje	5,44	20,74	34,73	39,09	100,00
DS	0,99	1,76	2,33	2,93	6,17

DS: Desviación estándar

<LD: menor al límite de detección

Tabla A20. Concentración promedio (mg kg^{-1}) de cada metal en la corteza terrestre, según Taylor (1964).

Metal	Concentración (mg kg)
Cd	0,20
Zn	70,00
Cu	55,00
Cr	100,00
Fe	56300,00
Mn	950,00
Ni	75,00
Pb	12,50

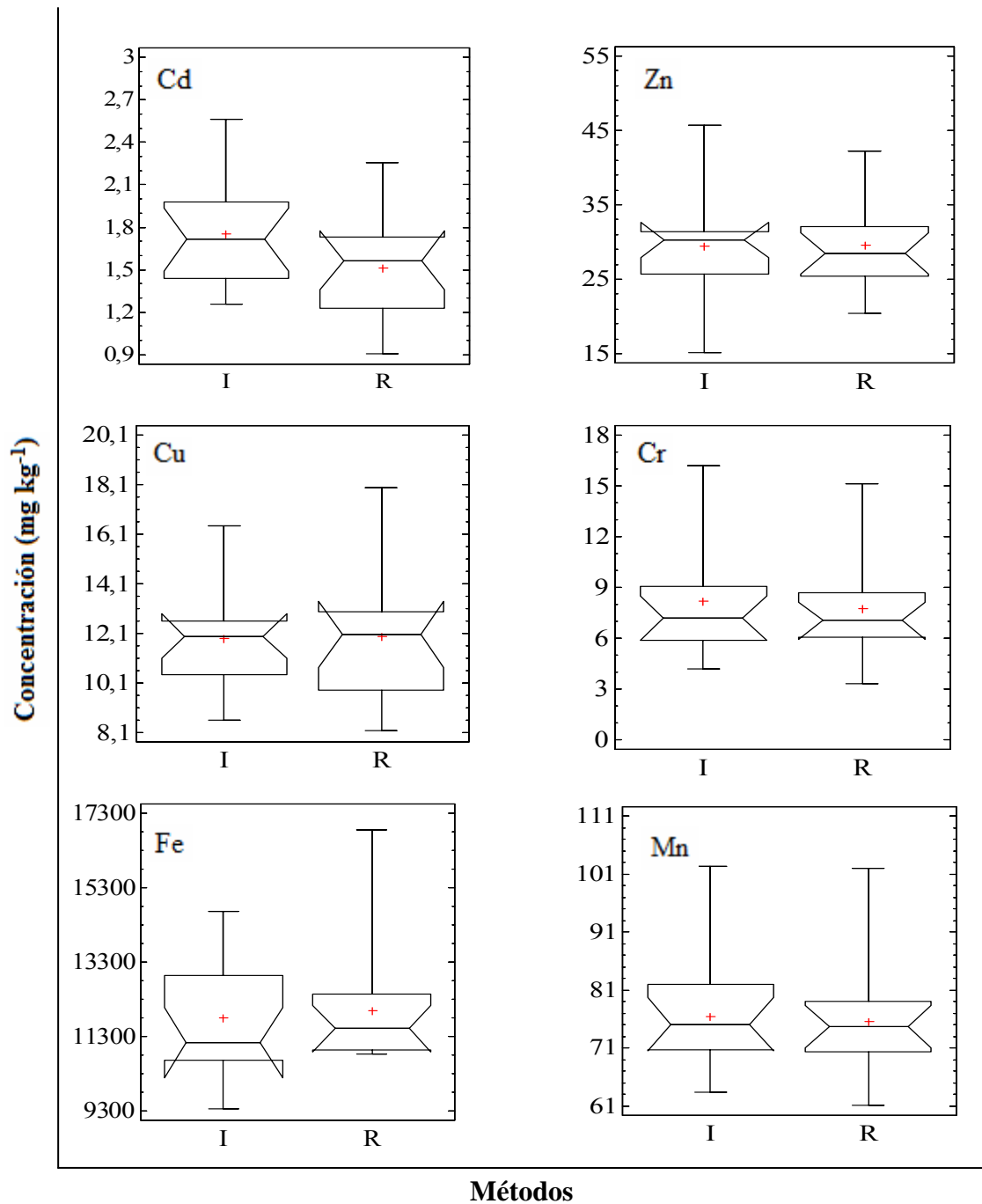


Figura A1. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación de los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R) con respecto al contenido total de los metales Cd, Zn, Cu, Cr, Fe y Mn.

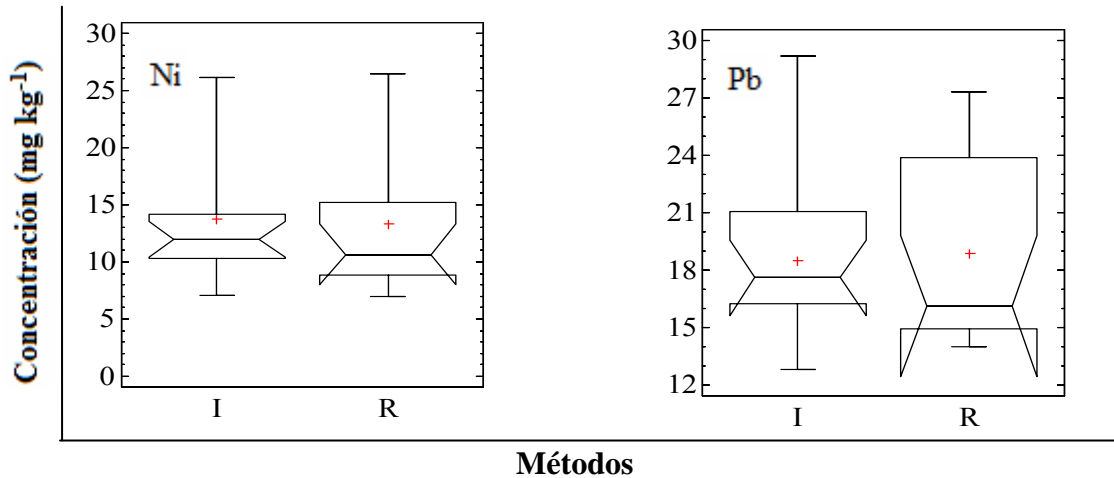


Figura A2. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación de los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R) con respecto al contenido total de los metales Ni y Pb.

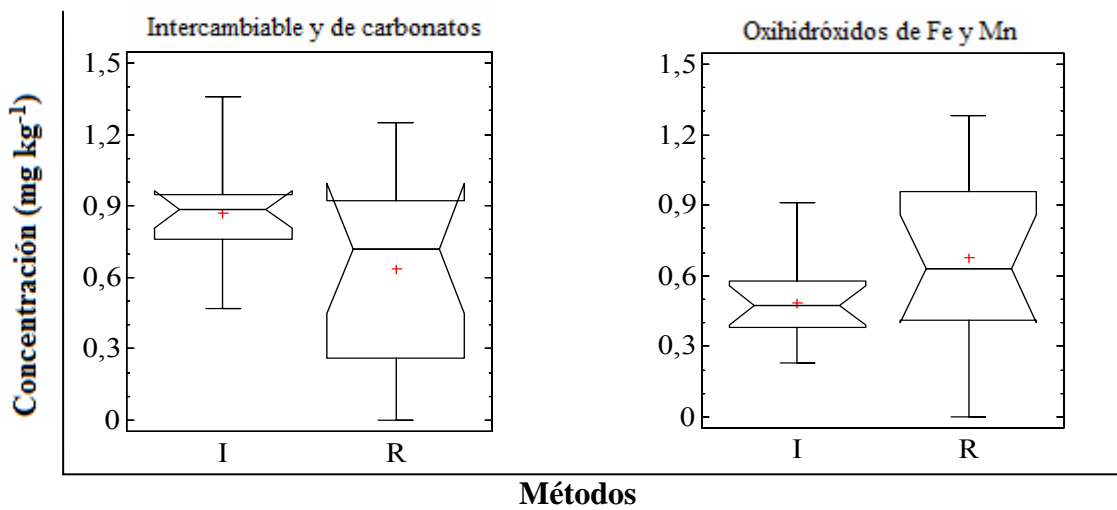


Figura A3. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Cd obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

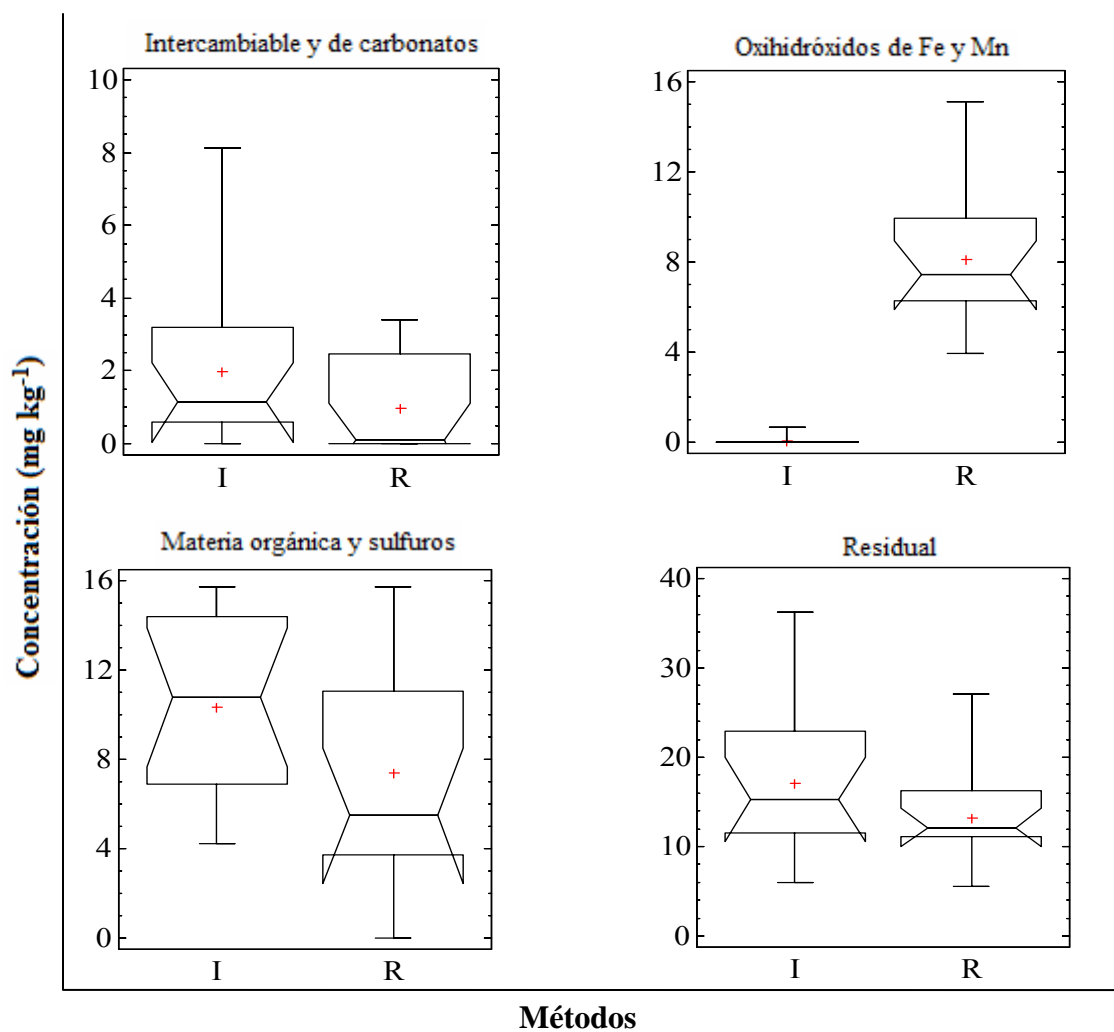


Figura A4. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Zn obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

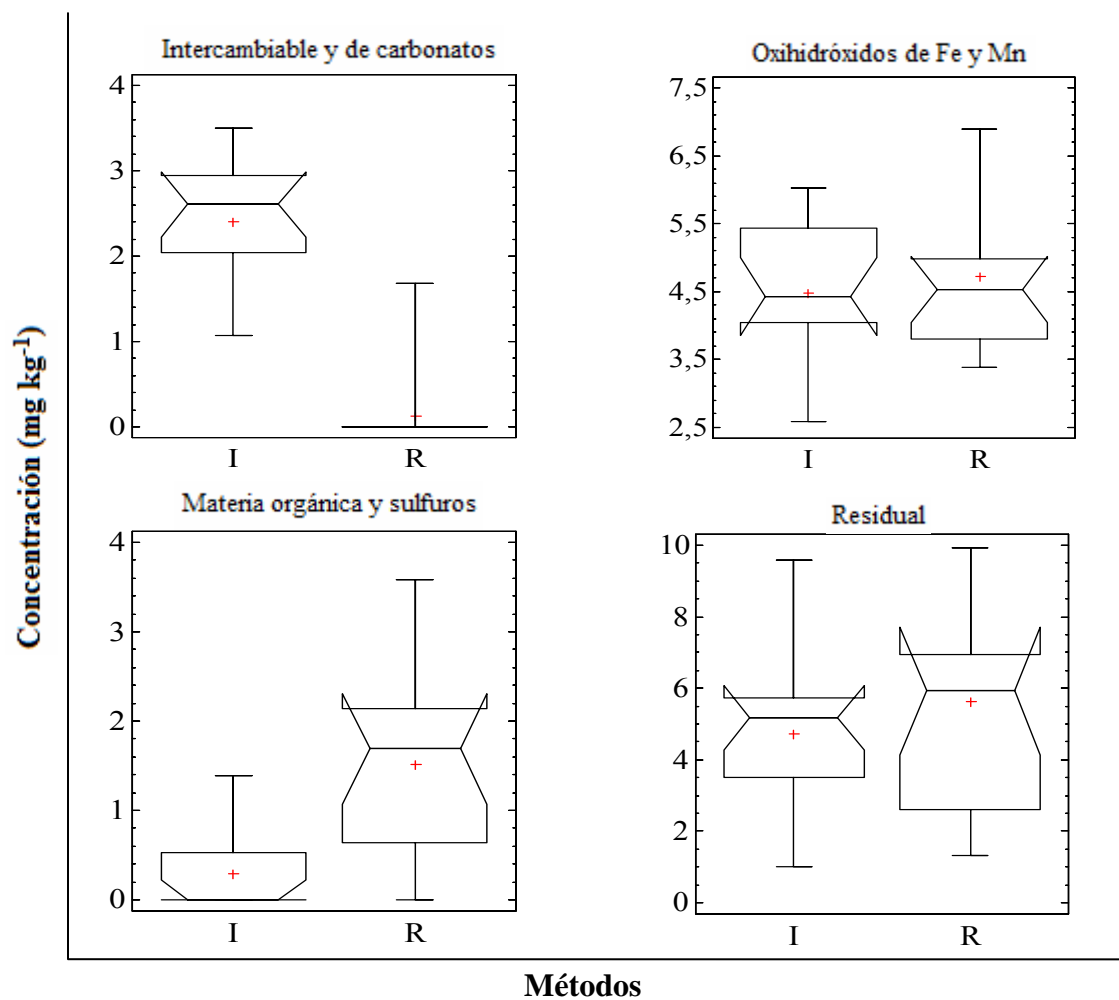


Figura A5. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Cu obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

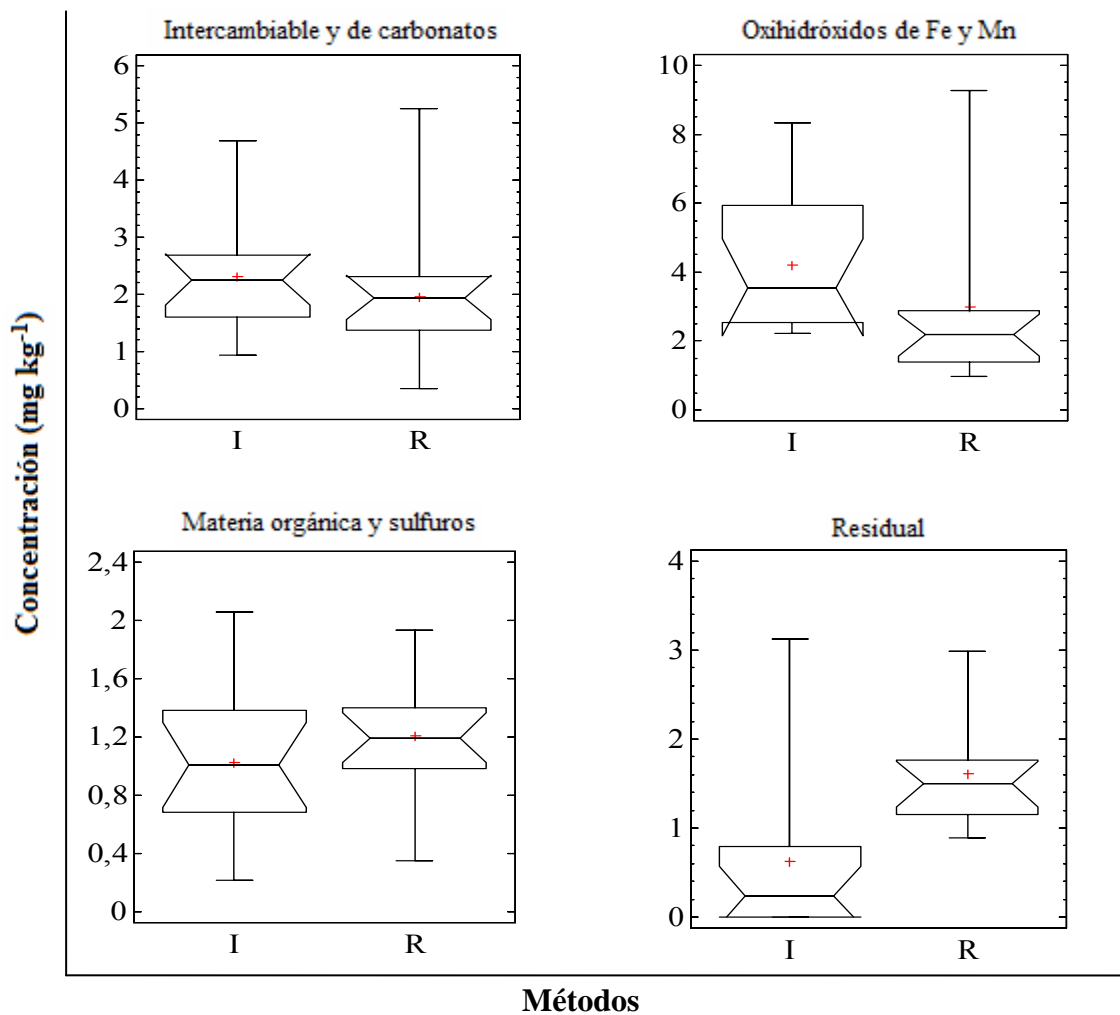


Figura A6. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Cr obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

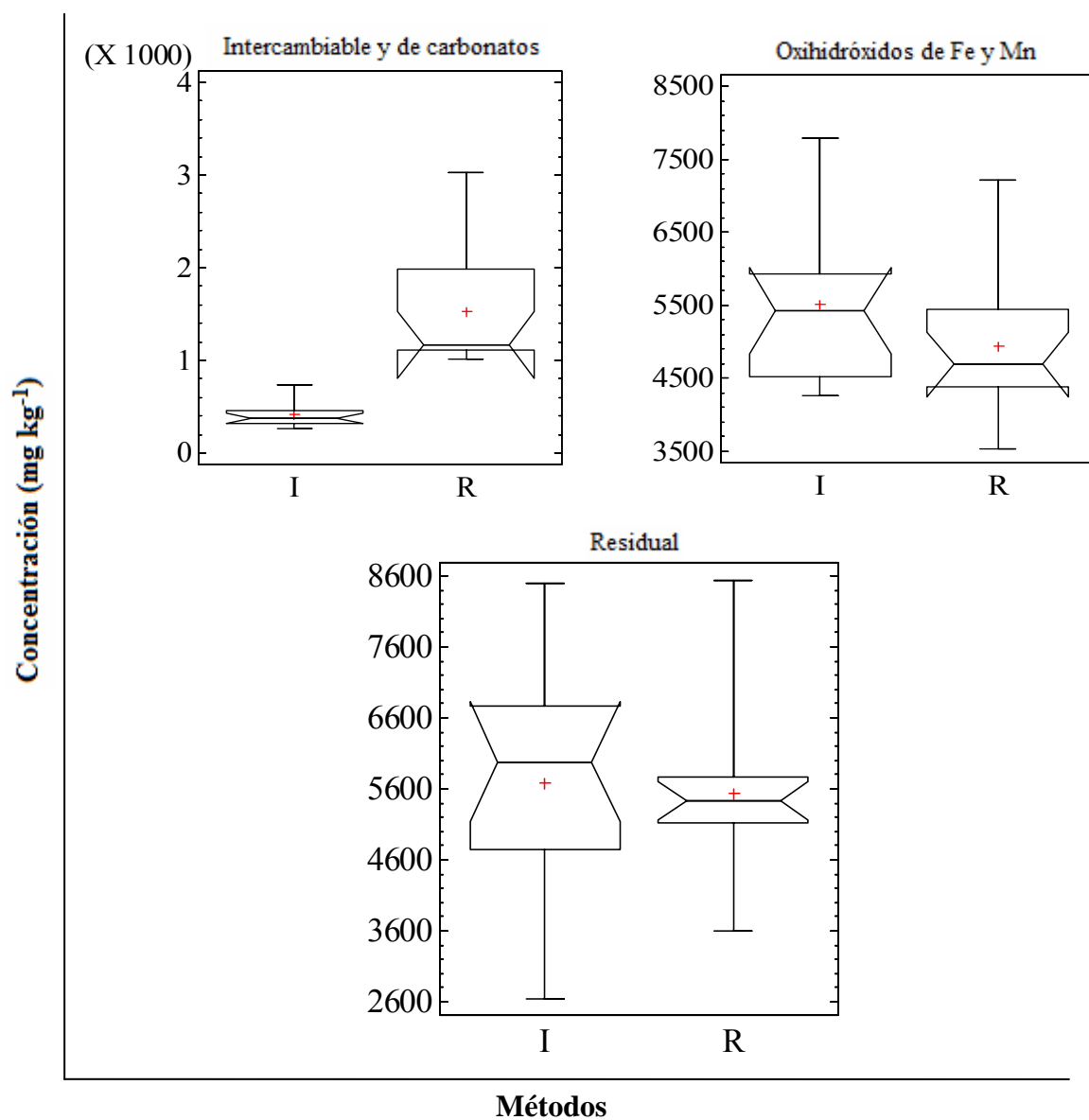


Figura A7. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Fe obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

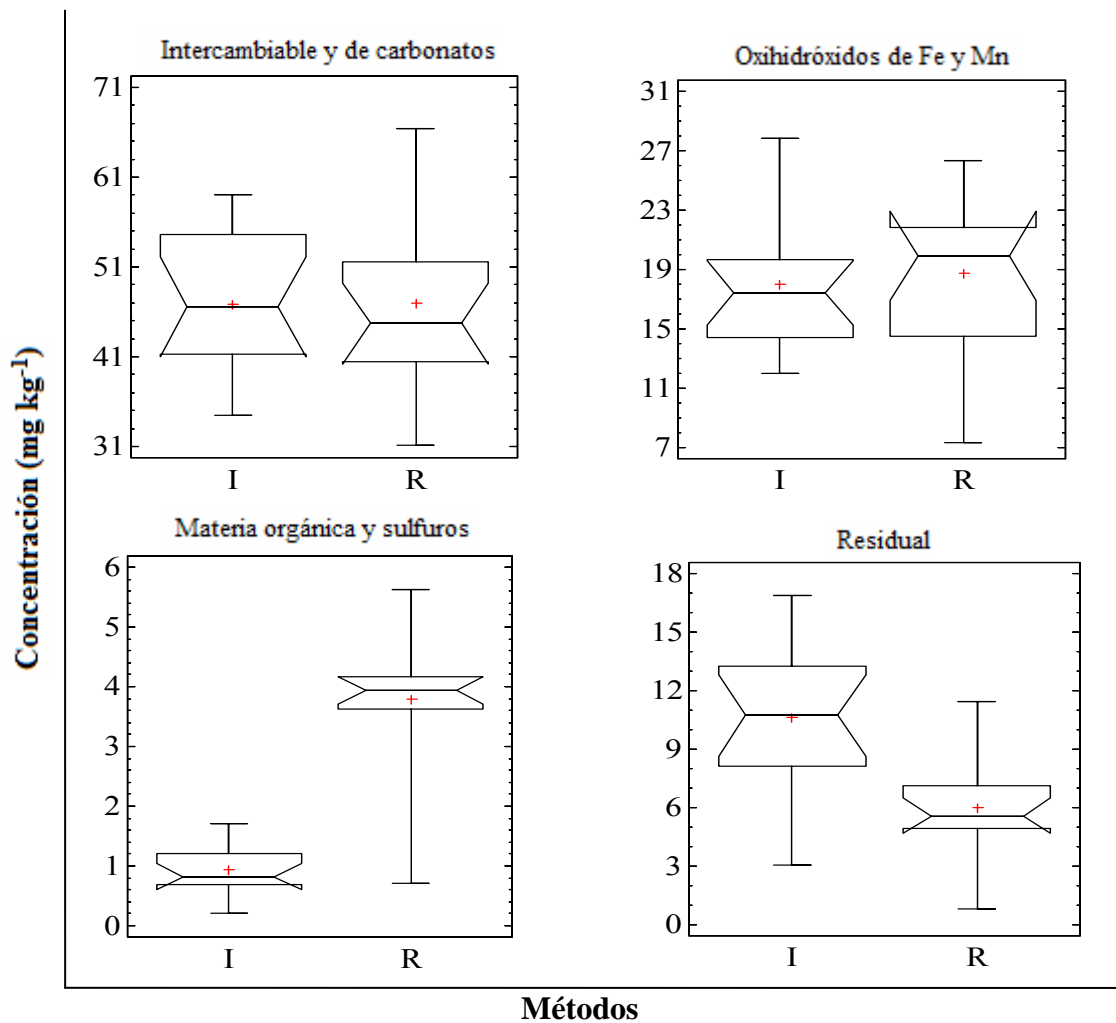


Figura A8. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Mn obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

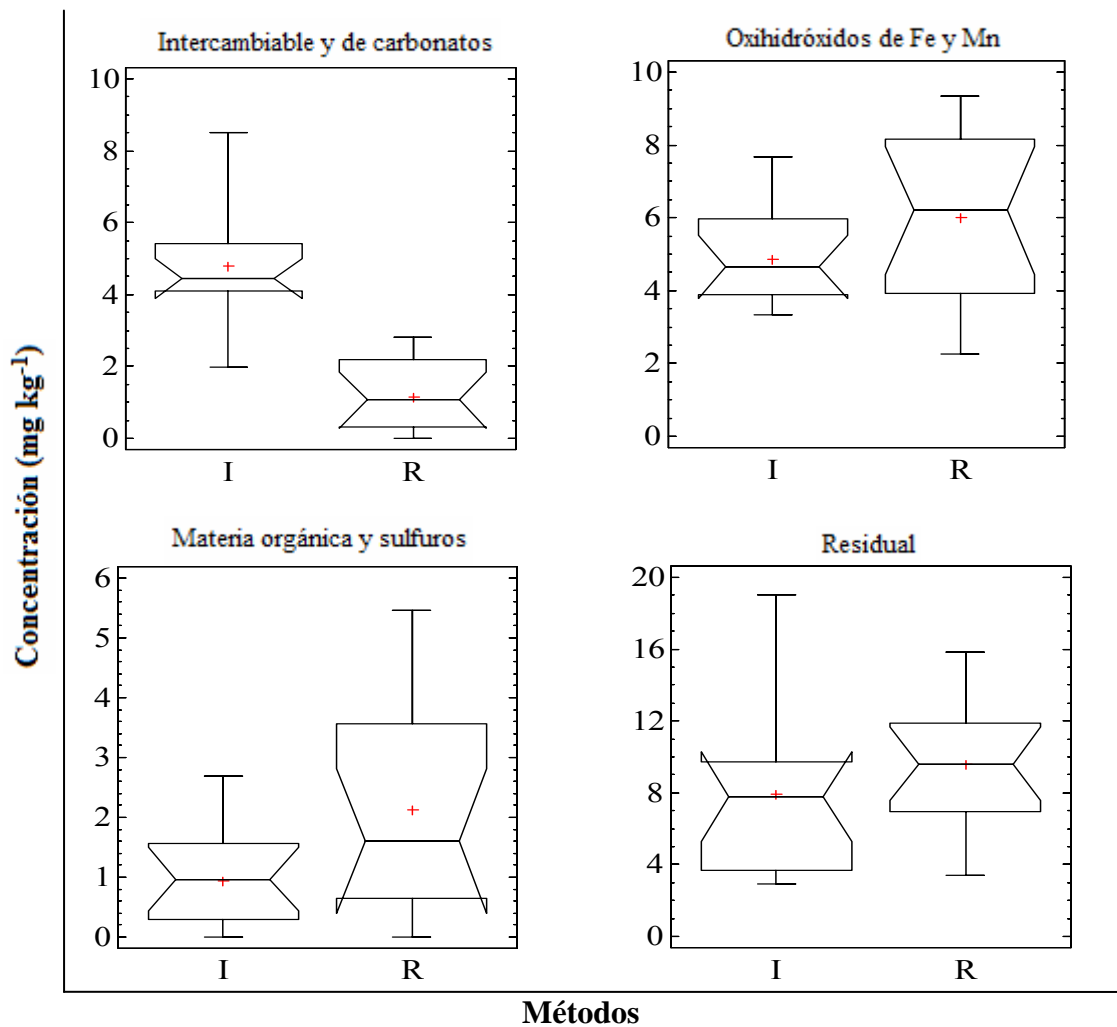


Figura A9. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Ni obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

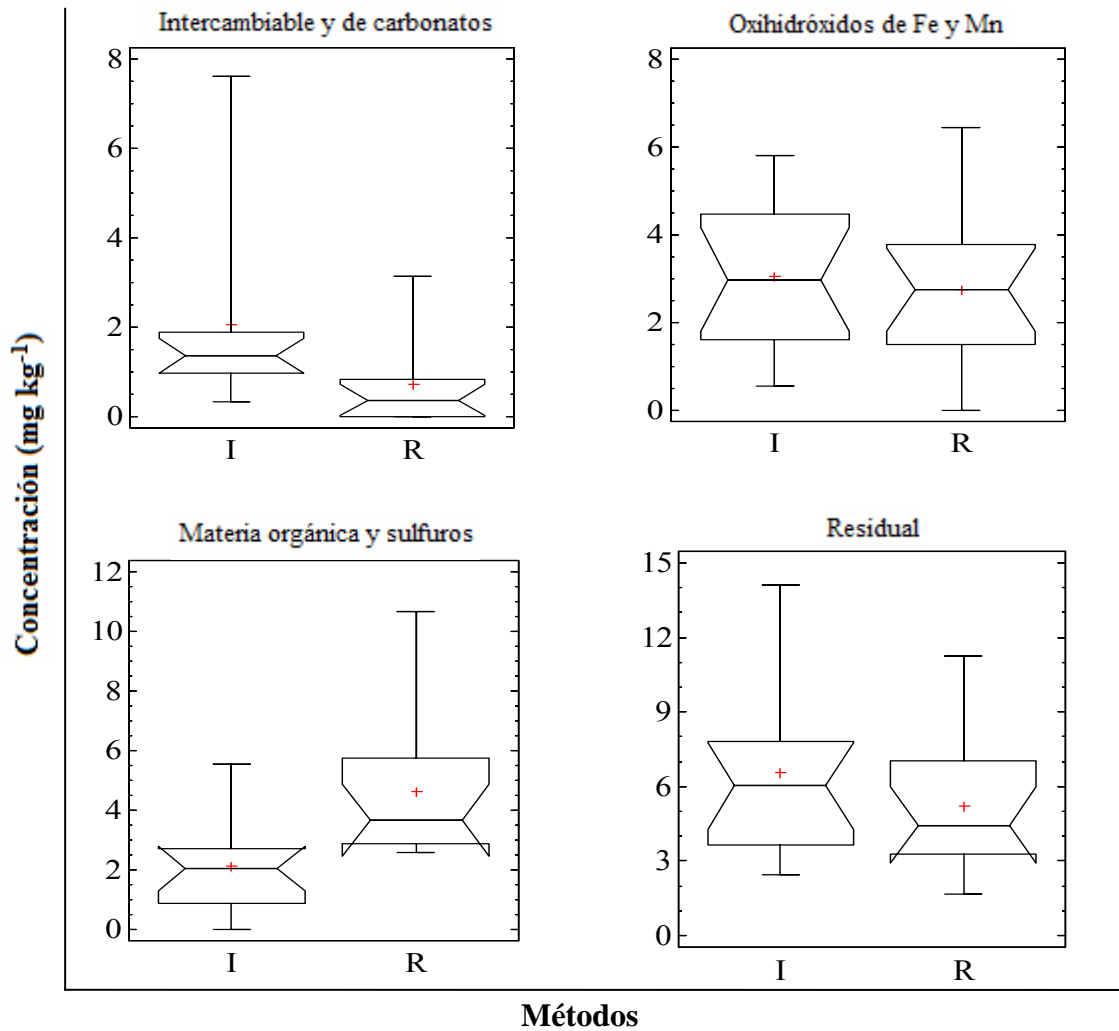


Figura A10. Gráficas de cajas y bigotes mostrando la comparación, por fracción, del contenido de Pb obtenido por los métodos de Izquierdo *et al.* (1997) (I) y Rauret *et al.* (1999) (R).

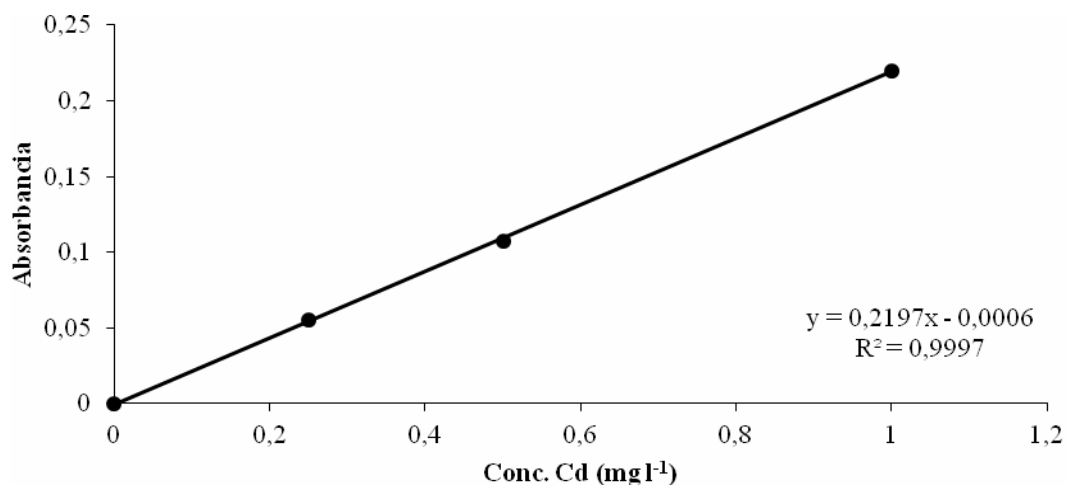


Figura A11. Curva de calibración del Cd.

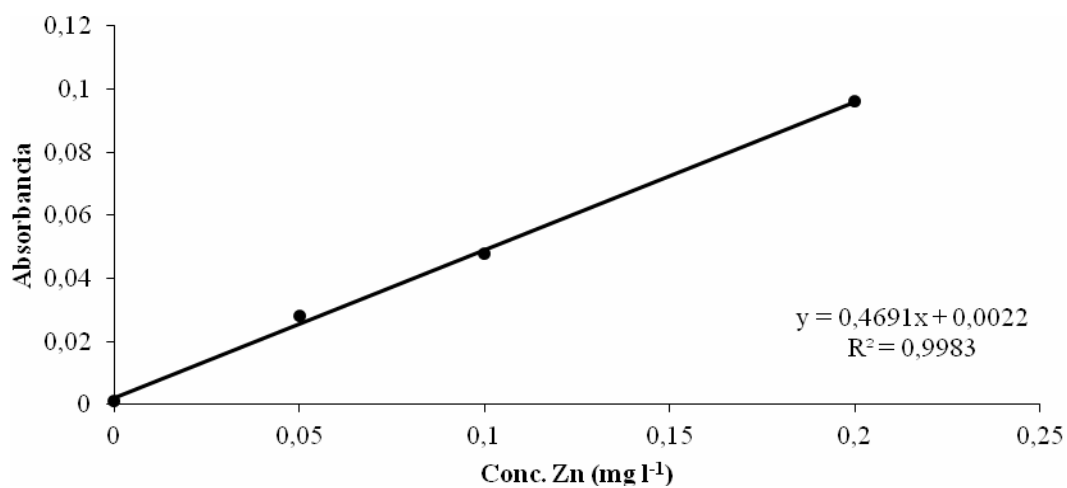


Figura A12. Curva de calibración del Zn.

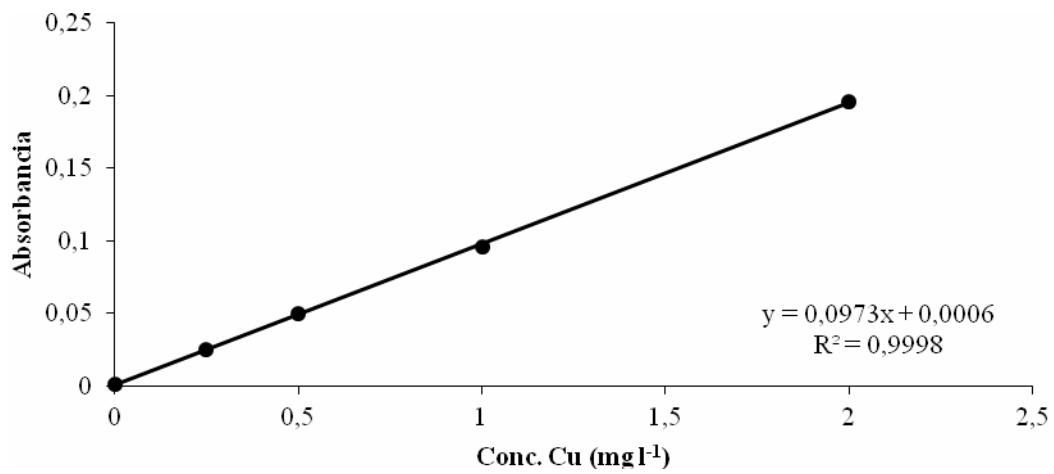


Figura A13. Curva de calibración del Cu.

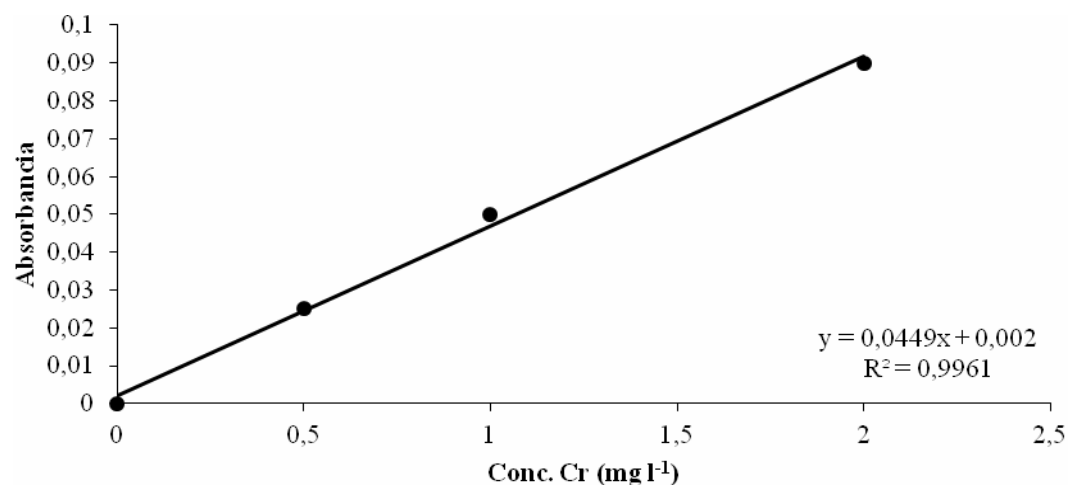


Figura A14. Curva de calibración del Cr.

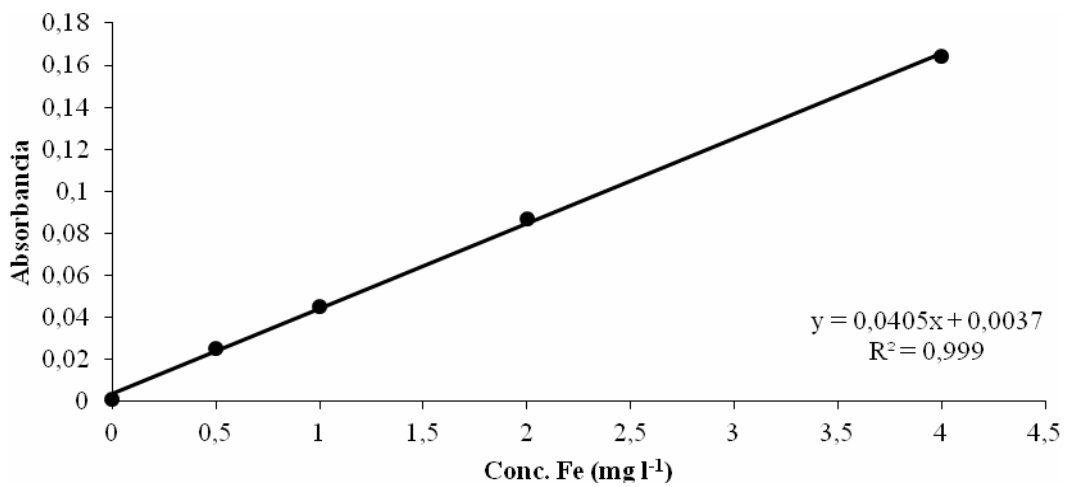


Figura A15. Curva de calibración del Fe.

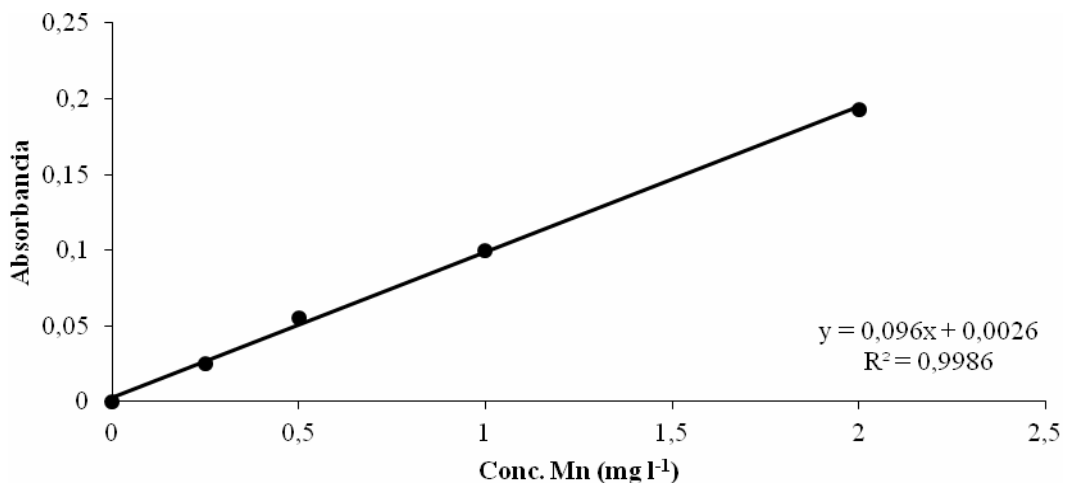


Figura A16. Curva de calibración del Mn.

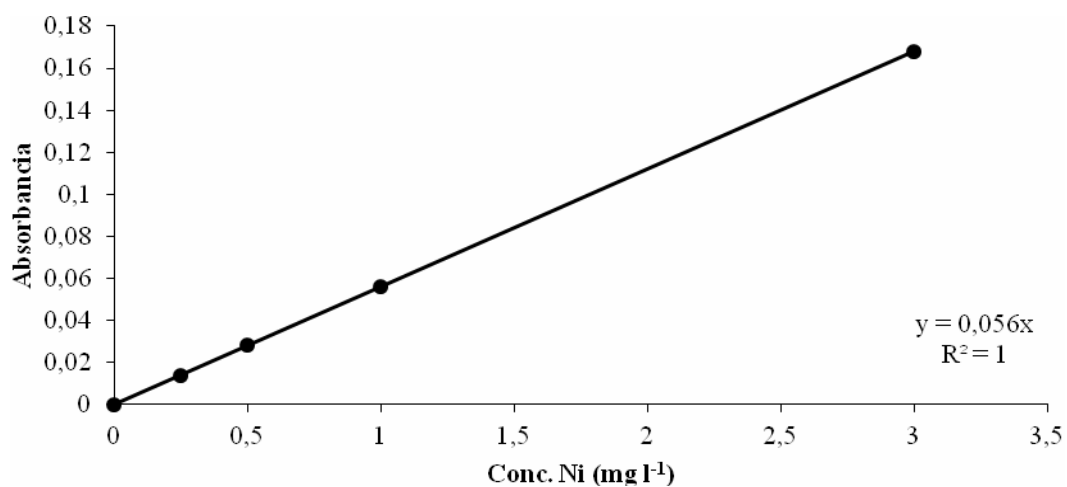


Figura A17. Curva de calibración del Ni.

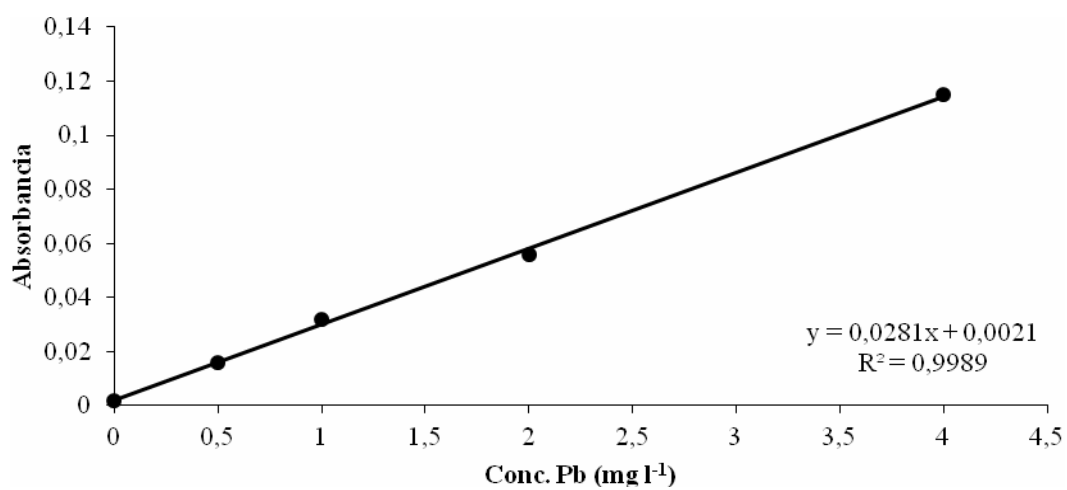


Figura A18. Curva de calibración del Pb.

HOJA DE METADATOS

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

Título	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA DE RÍO CARIBE, ESTADO SUCRE, VENEZUELA, POR DOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL
Subtítulo	

Autor

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Rojas, Maurimel	CVLA C	18.865.235
	e-mail	maurimelrojasortiz@hotmail.com
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLA C	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases clave:

Extracción química secuencial, sedimentos marinos, metales pesados.

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se determinó la concentración de metales pesados en sedimentos superficiales de la bahía de Río Caribe, estado Sucre, Venezuela. Para tal fin, se tomaron catorce (14) muestras. Las mediciones fueron realizadas con un equipo de espectrometría de absorción atómica (EAA). La granulometría de los sedimentos se determinó por el método del densímetro, la materia orgánica por ignición a 450°C, los equivalentes de carbonato de calcio por ignición a 900°C y el carbono orgánico por el método de combustión húmeda. Para extraer las distintas fracciones geoquímicas de asociación de los metales en el sedimento, fueron aplicados los métodos de extracción secuencial propuesto por Izquierdo *et al.* (1997) y Rauret *et al.* (1999). Se presentaron dos (3) tipos de texturas: arenosa, areno-limosa y limo-arenosa, además, el carbono orgánico estuvo en un promedio de 0,74%, el carbonato en 50,21% y el material volátil a 450°C en 1,95%, en toda el área de estudio. Las concentraciones promedio de los metales totales fueron, para el Cd: 1,74 mg kg⁻¹, Zn: 32,61 mg kg⁻¹, Cu: 11,26 mg kg⁻¹, Cr: 7,84 mg kg⁻¹, Fe: 14 527,76 mg kg⁻¹, Mn: 86,07 mg kg⁻¹, Ni: 17,88 mg kg⁻¹ y Pb: 13,61 mg kg⁻¹. De acuerdo a los resultados de la especiación, el Cd mostró menor asociación con la fracción de materia orgánica y sulfuros, el Zn, Ni y Pb se encontraron principalmente asociados a la fracción residual, el Cu y el Fe mostraron mayor afinidad con la fracción residual y los oxihidróxidos de hierro y manganeso, el Mn presentó una mayor asociación con la fracción de carbonatos, el Cr por su parte, se encontró principalmente asociado a los oxihidróxidos de hierro y manganeso. Las pruebas de Kruskal-Wallis indicaron diferencias significativas entre los dos métodos de extracción secuencial aplicados, en cuanto a los resultados obtenidos por cada fracción. Por otra parte, se encontraron correlaciones positivas entre los metales con, el carbono orgánico y la materia orgánica. Los valores del factor de enriquecimiento para los metales Cd, Zn y Pb, revelan la influencia de los vertidos domésticos e industriales en el enriquecimiento de estos metales.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<i>M.Sc. Damaris Aguilera</i>	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	4.948.824
	e-mail	Daguile01@yahoo.com
	e-mail	
<i>M.Sc. Gregorio Martínez</i>	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	8.439.342
	e-mail	Goyomartinez@gmail.com
	e-mail	
<i>Dra. Luisa Rojas</i>	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	4.339.841
	e-mail	Lrojas40@yahoo.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2013	07	08

Lenguaje: SPA

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-RojasM.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Nacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciada en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

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

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.



Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNPEL
Secretario



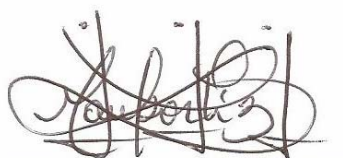
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación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

JABC/YGC/maruja

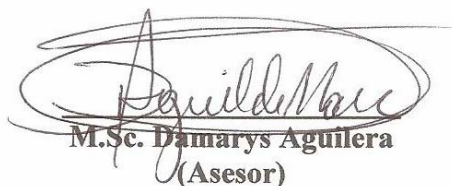
Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

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 Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Maurimel Rojas
(Autor)



M.Sc. Damaris Aguilera
(Asesor)