



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

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
(Modalidad: Investigación)

OCTAVIO ANTONIO SANGUINETTI GAMBOA

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

CUMANÁ, 2009

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTO	V
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	XI
RESUMEN	XI
INTRODUCCIÓN	12
METODOLOGÍA	20
ÁREA DE MUESTREO	20
<i>Recolección de las Muestras</i>	21
ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	22
<i>Textura</i>	22
<i>Carbono orgánico</i>	23
<i>Carbonatos</i>	23
<i>Concentración total de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni en la fase sólida del sedimento</i>	24
<i>Extracción secuencial de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni en la fase sólida del sedimento utilizando el método propuesto por BCR (1990)</i>	24
<i>Extracción secuencial de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni en la fase sólida del sedimento utilizando el método propuesto por Campanella et al. (1995)</i>	26
<i>Supervivencia de Artemia sp. en el extracto de la fase sólida del sedimento</i>	27
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	29
RESULTADOS.....	30
Certificación del método de metales totales propuesto Rojas de Astudillo <i>et al.</i> , 2002	30

Parámetros utilizados en la medición de la concentración total y fraccionada de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	31
Textura.....	32
Carbono orgánico.....	33
Carbonatos	33
Hierro	35
Cobre	38
Zinc.....	41
Cromo.....	44
Aluminio.....	48
Níquel	52
Manganeso.....	55
Plomo.....	59
Cadmio	62
Análisis de varianza.....	64
Principales Correlaciones.....	64
Supervivencia de <i>Artemias sp.</i> en extracto de la fase sólida de sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.....	67
DISCUSIÓN.....	68
Textura.....	68
Carbono orgánico total	69
Carbonatos	70
Concentración total de los metales Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb y Cd.....	70
Extracción secuencial de los metales pesados Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb y Cd.....	73
Supervivencia de <i>Artemia sp</i> en el extracto de la fase sólida del sedimento, para evaluación de la toxicidad de estos.....	79
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA.....	82
APENDICE.....	90
HOJA DE METADATOS.....	106

DEDICATORIA

A mis padres, Doris Gamboa y Augusto Sanguinetti, gracias a ustedes soy lo que soy y por ustedes he llegado hasta aquí, les debo la vida y las ganas de seguir adelante. Son mi ejemplo a seguir, su dedicación hacia nosotros es invaluable.

A mis hermanos, Daniela Carolina (Dani) y Augusto Andrés (Tico), esto es para ustedes, y siempre tengan presente que si se puede, los quiero mucho.

A mi abuela Fulgencia Mayabiro (Q.E.P.D), por el gran cariño y afecto que me brindó mientras estuvo con nosotros, además me enseñó a siempre seguir adelante y dando siempre el ejemplo de cómo hacer las cosas bien.

A mis tíos: Andrés Montes, Mabalys Mata, Alba Montes y América Montes. Gracias por apoyarme y ayudarme en gran parte del tiempo en la universidad, a pesar de que no tenía mucho trato con ustedes, me demostraron mucho cariño y afecto.

AGRADECIMIENTO

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por haberme abierto las puertas en esta casa de estudio y haber contribuido en mi formación académica. Al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO), por su gran colaboración en la realización de los análisis necesarios para llevar a cabo esta investigación.

A la profesora María Valentina Fuentes, por su gran apoyo y asesoría, brindándome toda la ayuda y conocimientos necesarios.

A las profesoras: Luisa Rojas y Haydelba D'Armas, y a los profesores: Ernesto Bastardo y Daniel Loroño, por sus valiosas enseñanzas a lo largo de toda la carrera y el apoyo brindado en los momentos que los necesité.

Al TSU José Luis Prin, por su gran ayuda y enseñanza para las mediciones en ICP y al TSU Simón por su ayuda y orientación en parte de los análisis.

A Brimar Espinoza, Melissa Escalona, David Márquez y a mi hermana Daniela, por su apoyo incondicional en todo el tiempo que estuve en la universidad. Gracias por ser mis mejores amigos y estar presentes en todo momento.

A mis amigas: Surima Dakdouk y Larenys Romero, mis hermanitas de tierra, gracias por su gran apoyo durante toda la realización de esta tesis y acompañarme en todo momento. Gracias a las dos por ese maravilloso año en el laboratorio, ustedes fueron pilares importantes para poder lograr esta

tesis.

A mis amigos universitarios: Andrileydis Ortiz, Marcos Belmonte, Rossimar Morey, Pablo Ramirez, Celiana Turbay, Luis Malavé, Zenaida Barroyeta, y todas aquellas personas que de alguna manera me ayudaron y participaron en la realización de esta investigación.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Coordenadas de las estaciones del muestreo en el golfo de Cariaco, estado sucre, Venezuela.	21
Tabla 2. Reactivos necesarios para la preparación de agua de mar artificial a una salinidad de 35 g kg^{-1}	28
Tabla 3. Concentración de los metales extraídos y porcentaje de recuperación obtenido con el material de referencia de sedimento marino (HISS-1) empleando el método de Rojas de Astudillo <i>et al.</i> (2002)	30
Tabla 4. Valores de longitud de onda y límites de detección en $\mu\text{g/g}$ para los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Cr, Al, Ni, Mn y Pb obtenidos utilizando el ICP-OES Optima 5300DV.	31
Tabla 5. Valores crítico de F utilizado en el análisis de varianza de los métodos propuestos por BCR, 1990 y Campanella <i>et al.</i> , 1995.....	64
Tabla 6. Matriz de correlación de Pearson entre los metales pesados Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb, Cd y las diferentes características del sedimento analizadas en esta investigación.	66
Tabla 7. Artemias vivas en el ensayo de toxicidad de los extractos de la fase sólida del sedimento.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Región del Saco del Golfo de Cariaco mostrando la ubicación de las estaciones seleccionadas para la presente investigación	20
Figura 2. Draga Diez Laffont de 0,02 m ² de área.	22
Figura 3. Distribución de arenas, limos y arcillas en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	32
Figura 4. Distribucion del carbono orgánico en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.....	33
Figura 5. Distribución del carbonato en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.	34
Figura 6. Concentración total de Fe en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	35
Figura 7. Distribución de las diferentes fracciones de Fe en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).....	36
Figura 8. Distribución de las diferentes fracciones de Fe en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).....	37
Figura 9. Concentración total de Cu en sedimentos superficiales del saco Del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	39
Figura 10. Distribución de las diferentes fracciones de Cu extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestas por BCR (1990).	40
Figura 11. Distribución de las diferentes fracciones de Cu extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).....	41

Figura 12. Concentración total de Zn en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	42
Figura 13. Distribución de las diferentes fracciones de Zn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestos por BCR (1990).	43
Figura 14, Distribución de las diferentes fracciones de Zn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).	44
Figura 15. Concentración total de Cr en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	45
Figura 16. Distribución de las diferentes fracciones de Cr extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestos por BCR (1990).	46
Figura 17. Distribución de las diferentes fracciones de Cr extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).	47
Figura 18. Concentración total de Al en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	49
Figura 19. Distribución de las diferentes fracciones de Al extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestos por BCR (1990).	50
Figura 20. Distribución de las diferentes fracciones de Al extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).	51
Figura 21. Concentración total de Ni en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	53
Figura 22. Distribución de las diferentes fracciones de Ni extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestos por BCR (1990).	54

Figura 23. Distribución de las diferentes fracciones de Ni extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).....	55
Figura 24. Concentración total de Mn en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	56
Figura 25. Distribución de las diferentes fracciones de Mn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestas por BCR (1990).	57
Figura 26. Distribución de las diferentes fracciones de Mn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).....	58
Figura 27. Concentración total de Pb en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	60
Figura 28. Distribución de las diferentes fracciones de Pb extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuestas por BCR (1990).	61
Figura 29. Distribución de las diferentes fracciones de Pb extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella <i>et al.</i> (1995).....	62
Figura 30. Concentración total de Cd en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.	63

RESUMEN

Se determinó el contenido total de metales pesados en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, recolectados en doce (12) estaciones durante el mes de abril de 2008. Las mediciones fueron realizadas con un equipo de espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplado a un plasma (ICP_OES) modelo 5300 DV. El contenido total de metales fue: para el hierro entre 6301 y 20823 $\mu\text{g/g}$, cobre 29,12 y 90,51 $\mu\text{g/g}$, zinc 31,83 y 112,68 $\mu\text{g/g}$, cromo 4,00 y 36,30 $\mu\text{g/g}$, aluminio 472,67 y 6046,76 $\mu\text{g/g}$, níquel 9,99 y 42,87 $\mu\text{g/g}$, manganeso 12,37 y 62,87 $\mu\text{g/g}$, plomo 2,54 y 8,84 $\mu\text{g/g}$ y cadmio 1,88 y 4,94 $\mu\text{g/g}$. El contenido de todos los metales estuvo por debajo de los valores sugeridos como límites para sedimentos contaminados. En estos sedimentos, se presentaron tres tipos de texturas: areno limosa, limo arenosa y arenas según orden de predominancia, además, porcentajes COT entre 0,13 y 4,73 % y de carbonato entre 0,67 y 4,38 %. La correlación entre los metales pesados analizados y las características del sedimento mostró el origen natural de todos los metales analizados. Las extracciones secuenciales mostraron que la acumulación de esos metales se da mayormente en las fracciones no disponibles, para BCR. La fracción con mayor contenido de metales fue la residual, mientras que las fracciones asociados a oxihidróxidos y a materia orgánica variaron en abundancia dependiendo del metal. Para el método de Campanella, la fracción residual fue la que tuvo mayor contenido de los metales, seguida de la fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn, y posteriormente asociado a sustancias húmicas. El análisis de varianza indicó que no existían diferencias significativas entre estos dos métodos. La toxicidad de los sedimentos fue medida utilizando *Artemias sp.* indicando que las concentraciones de los metales presentes en estos sedimentos no representan riesgo para los organismos.

INTRODUCCIÓN

El medio acuático marino es uno de los ambientes más expuestos a los contaminantes, por ser el receptáculo final de las descargas que ingresan vía terrestre, acuática o atmosférica (Acuña *et al.* 2004; García *et al.*, 2004; Norville, 2005; Rojas de Astudillo *et al.*, 2005).

En particular, el comportamiento de los metales pesados constituye uno de los topics más estudiados en este medio, principalmente por su persistencia y sus efectos sobre la biota. Ellos presentan una elevada capacidad para adsorberse al material particulado (Brzezinska *et al.*, 1984; Salomons *et al.*, 1987; Dai *et al.*, 1995), por ello su destino final son los sedimentos costeros (Ponce *et al.*, 2000).

La distribución de metales en los sedimentos de los ecosistemas costeros está influenciada por las fuentes naturales o antropogénicas, las cuales los suministran y los movilizan (Madureira *et al.*, 2003; Prego *et al.*, 2003). Los metales pueden ser oxidados, reducidos o complejados, dependiendo del dinamismo de su entorno químico. De esta manera, forman especies que tienen diferente grado de asimilación o de toxicidad para los organismos e incluso podrían estar, biológicamente, no disponibles (Gutiérrez *et al.*, 1999; Botello *et al.*, 1996).

Entre los metales considerados más riesgosos ambientalmente están, además del mercurio y del cadmio, el zinc, el cobre y el plomo (Páez, 1996). Algunos, como el hierro y el manganeso, son necesarios para la vida en 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; Clark, 2001; García *et al.*, 2004 y Gutiérrez *et al.*, 1999).

En los sedimentos de zonas muy poco pobladas pueden establecerse valores de referencia de línea base, los cuales son útiles para examinar los impactos de las actividades antrópicas (Ahumada *et al.*, 2002). Ha llegado a reconocerse que en zonas muy cercanas entre sí pueden contener metales en concentraciones muy diferentes, principalmente afectados por mecanismos de sorción-desorción y precipitación-disolución. Estos procesos son dependientes del estado de oxidación y del radio iónico hidratado de metales específicos, los cuales pueden asociarse con las capas superficiales de partículas coloidales orgánicas e inorgánicas, influenciados por las condiciones físicoquímicas, tales como el pH, condición redox, salinidad, temperatura y dureza (Acosta *et al.*, 2002; Martínez y Senior, 2001; Martínez *et al.*, 2002; Morrison *et al.*, 2001 y Rubio *et al.*, 1995).

La mayoría de los estudios de los metales en sedimentos de los sistemas acuáticos están relacionados con la concentración total del metal, sin embargo, el uso de la concentración total como criterio para establecer el efecto potencial de la contaminación en los sedimentos o discutir su movilidad, implica que todas las formas del metal tienen el mismo impacto en el ambiente; presunción claramente insostenible (Tessier *et al.*, 1979).

La movilidad y biodisponibilidad de metales pesados en los suelos y los sedimentos del fondo marino dependen, en gran medida, de sus formas químicas y de las características mineralógicas vinculantes. Esto implica que estas formas y características deben ser estudiadas con más interés que la concentración total de los metales (Baeyens *et al.*, 2003), ya que los efectos

tóxicos y las características geoquímicas de los metales están determinadas principalmente por sus especies móviles (Quevauviller *et al.*, 1993). No obstante, el determinar el tipo de unión específica sedimento-metal es difícil, debido a la amplia variedad de fases sólidas que pueden fijar metales pesados y las bajas concentraciones de metales involucradas (Rapin *et al.*, 1986).

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 muestras que presentan concentraciones de metales totales similares. Además, son métodos prácticos que ofrecen información acerca del origen, formas de presencia, disponibilidad fisicoquímica y biológica, movilización y transporte de elementos pesados en ambientes acuáticos (Martínez *et al.*, 2002).

Los métodos parciales o de extracción secuencial están entre los métodos de uso más general de división química de muestras sólidas ambientales. Estas técnicas son fáciles de aplicar, son baratas y requieren poco análisis de datos. (Tessier *et al.*, 1979). Ellos están basados en el ataque químico de un solvente de extracción particular, específico de la fase o del modo de retención, contra una mezcla de formas de retención. Por ejemplo, el agua extraerá formas fácilmente solubles, el ácido acético atacará y disolverá solamente los carbonatos, y el acetato de amonio (o el cloruro de magnesio) a pH 7 liberará solamente los adsorbatos (D'Amore *et al.*, 2005).

Una de las primeras técnicas de extracción química secuencial fue

desarrollada por Tessier en 1979, y ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas, entre ellos los métodos de Förstner, Salomons y Förstner, Meguellati, etc. Estos métodos de extracción selectiva aportan información significativa en la determinación de las principales fases acumulativas de metales pesados en sedimentos (Baeyens *et al.*, 2003), y la mayoría de estos esquemas de especiación separan en cinco fracciones a los metales, a saber:

Metales en forma de iones intercambiables. Estos metales pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales.

Metales ligados a carbonatos. Metales precipitados en forma de carbonatos o adsorbidos sobre ellos, los cuales se liberan al descender el pH de los sedimentos.

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.

Metales ligados a la materia orgánica. Estos metales representan a la fracción liberada cuando el sedimento esté bajo condiciones oxidantes.

Fase residual o litogénica. 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.

Debido a la dificultad de comparar los resultados obtenidos con distintos

métodos de extracción y diferentes reactivos, un grupo de expertos en 1990, trabajando bajo el auspicio de la Comisión de las Comunidades Europeas, 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).

El protocolo BCR permite separar los metales presentes en los distintos suelos en cuatro fracciones que se mencionan a continuación: fracción soluble en medio ácido (metales intercambiables y los metales asociados a carbonatos), la fracción reducible (metales asociados a los oxihidróxidos de hierro y manganeso), la fracción oxidable (metales asociados a la materia orgánica y al azufre) y la fracción residual (metales asociados a la red cristalina) descritas por Mossop y Davidson, (2002).

Campanella *et al.*, (1995) propusieron un nuevo método de extracción para distintos tipos de suelos. Este método distingue cinco fracciones: la fracción de iones metálicos y metales unidos a carbonatos, la fracción de los metales unidos a óxidos de hierro y manganeso, la fracción de los metales unidos a la materia orgánica, la fracción de metales unidos a las sustancias húmicas y por último la fracción residual o fracción de los metales unidos a azufre.

La difusión de metales en el medio ambiente expone una proporción significativa de la población a ellos (Adriano, 2001). Por ello, la rápida y continua detección de toxicidad ambiental causada por materiales peligrosos es de gran importancia para la conservación de los ecosistemas y de la salud pública (Cho *et al.*, 2004). De tal manera, el análisis de metales pesados en sedimentos y suelos es importante para relacionarlo con la toxicidad, en

virtud de que en éstos presentan mayor capacidad de almacenamiento que en las fases adyacentes aire y agua (Tessier *et al.*, 1979; Mahan *et al.*, 1987; Ure *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1994; Campanella *et al.*, 1995; Šcancar *et al.*, 2000).

La ecotoxicología, disciplina científica relativamente joven, desarrollada a partir de la toxicología y la química ambiental es definida como “el estudio del destino y efecto de agentes tóxicos en los ecosistemas”. Ella estudia los efectos tóxicos a nivel celular, individual, poblacional y comunitario, los mecanismos de efectos y respuestas de las interacciones organismo-agentes tóxico, como los metales pesados y medio ambiente-tóxico (Adriano, 2001). Para ello Integra varias disciplinas, incluso la biogeoquímica ambiental, toxicología y ecología.

Los ensayos de ecotoxicidad se utilizan normalmente para detectar efectos agudos o crónicos de sustancias en organismos representativos, especialmente acuáticos, como bacterias marinas luminiscentes (*Vibrio fischeri*), pulgas de agua (*Daphnia magna*) o algas (*Zooglea sp.*) entre otros organismos (Boluda *et al.*, 2002).

Entre los métodos desarrollados para evaluar el efecto potencial de las sustancias tóxicas se encuentran las pruebas de toxicidad aguda, que consisten en experiencias que estiman los efectos perjudiciales de dichas sustancias, mediante la respuesta de los organismos expuestos a un intervalo de concentraciones de la sustancia estudiada, durante cortos periodos, en relación a la duración del ciclo vital del organismo considerado. Los ensayos estandarizados de toxicidad son útiles porque informan de la toxicidad relativa de las sustancias y de la sensibilidad de las especies: Estos ensayos pueden ser comparados o calibrados con observaciones en el

medio real, son repetibles, rápidos y fáciles de interpretar. La mortalidad es uno de los parámetros más utilizados en estudios de toxicidad aguda (Giesy y Graney, 1989).

Las principales características de un microbioensayo, son las siguientes: baratas o rentables, fáciles de trabajar, posibles de procesar con alto número de muestras, cultivos de organismos fáciles de mantener o sin mantenimiento total, solo es necesario un modesto espacio de laboratorio e incubación, bajo costo de consumibles y requieren poco volumen de muestra (Blaise, 1991).

Los tipos de materiales o muestras que se puede analizar con los bioensayos de toxicidad son los siguientes:

Aguas naturales (subterráneas, superficiales, intersticiales), efluentes industriales (con o sin tratamiento), lixiviados (desechos vertidos), lluvia, nieve, suelos, sedimentos, lodos, compost, deposiciones atmosféricas, sustancias químicas sintéticas o naturales (puras o mezcladas), productos de consumo (doméstico o industrial), materias primas, biocidas, reactivos de laboratorio, pinturas preservantes para buques, medicamentos, extractos vegetales, alimentos, biotoxinas (algas, hongos, bacterias). (Persoone *et al.*, 2000).

La *Artemia* posee varias características que permiten su uso en estudios de toxicología: un corto periodo de generación (aproximadamente 20 días en condiciones óptimas), facilidad de manejo, almacenamiento, cultivo y disponibilidad. Estas características coinciden con algunas de las recomendaciones hechas en la selección de organismos para test de toxicidad (Blaise, 1991).

El Golfo de Cariaco ocupa un lugar preponderante en la región nororiental de Venezuela, por ser considerado un vivero de especies marinas de alto valor comercial. Sin embargo, el incremento del tráfico marítimo y las descargas de contaminantes podrían producir alteraciones en las condiciones naturales de los diferentes ecosistemas que conforman el Golfo, que puede ocasionar una disminución sensible en los recursos pesqueros, afectando las principales fuentes de producción y alimentación del estado Sucre. Tomando en cuenta lo antes expuesto, fue considerado importante determinar la concentración de los metales pesados presentes en el sedimento del Saco del Golfo de Cariaco por los métodos de extracción secuencial propuestos por Campanella y colaboradores en 1995 y por la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR) en 1990, y comparar la eficiencia de ambos métodos. Además, se realizará un ensayo de toxicidad aguda con *Artemia sp.*, en los extractos de los sedimentos para determinar su toxicidad.

METODOLOGÍA

ÁREA DE MUESTREO

El Golfo de Cariaco se encuentra situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre $10^{\circ} 25'$ y $10^{\circ} 35'$ de latitud N y entre $63^{\circ} 13' 40''$ y $63^{\circ} 39' 50''$ de longitud W. Tiene aproximadamente 62 km de longitud en sentido este-oeste y un máximo de 15 km en su parte más ancha. Ocupa un área de 642 km^2 , su volumen es $3,15 \times 10^7 \text{ km}^3$, aproximadamente y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m de profundidad. Su entrada se encuentra ubicada por el oeste, con un ancho aproximado de 5,5 km, y una profundidad cercana a los 93 m (Okuda *et al.* 1978; Martínez, 2002).

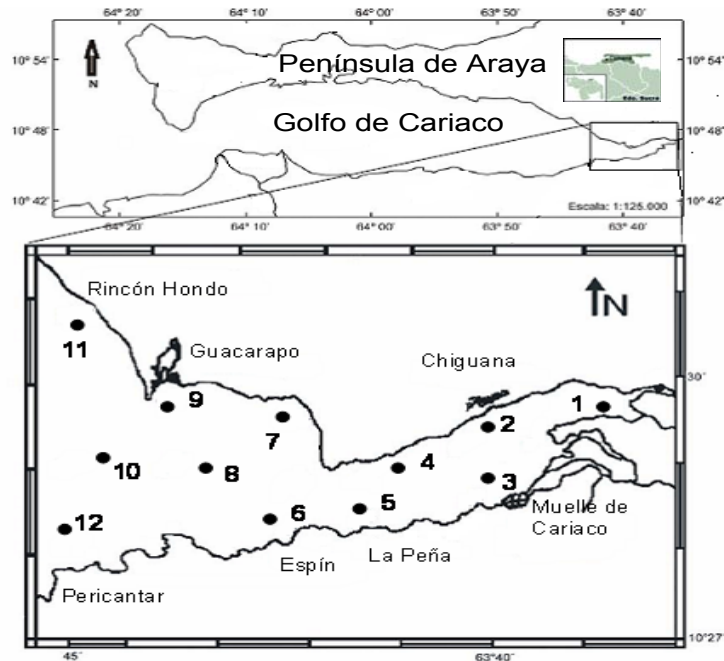


Figura 1. Región del Saco del Golfo de Cariaco mostrando la ubicación de las estaciones seleccionadas para la presente investigación

El área de estudio se ubicó en el sector oriental del golfo, también conocido como saco del Golfo de Cariaco. Recibe influencia del río Cariaco, río de caudal pobre por la deforestación y el desvío de sus aguas para uso agrícola; por los efluentes domésticos directos de centros poblados aledaños, y el tráfico automotor. En esta zona, predomina la suspensión como mecanismo de transporte de las partículas del sedimento, porque allí las aguas son someras, las corrientes débiles y hay poco oleaje (Quintero *et al.*, 2006).

Recolección de las Muestras

Las muestras de sedimentos superficiales fueron recogidas, con una draga Diez Laffont de 0,02 m² de área, en doce estaciones, en el periodo de sequía del año 2008, específicamente en el mes de abril (Tabla 1). Posteriormente, fueron colocadas en bolsas de polietileno, cubiertas con bolsas plásticas negras, y conservadas a 4°C, hasta su procesamiento.

Tabla 1. Coordenadas de las estaciones del muestreo en el golfo de Cariaco, estado sucre, Venezuela.

Estación	Longitud Oeste	Latitud Norte
1	63° 39' 140"	10° 29' 313"
2	63° 40' 331"	10° 29' 860"
3	63° 39' 140"	10° 28' 180"
4	63° 41' 360"	10° 28' 510"
5	63° 41' 388"	10° 28' 309"
6	63° 43' 615"	10° 27' 994"
7	63° 43' 327"	10° 29' 109"
8	63° 42' 500"	10° 28' 400"
9	63° 44' 670"	10° 29' 432"
10	63° 44' 558"	10° 38' 241"
11	63° 44' 558"	10° 30' 241"

12

63° 46' 478"

10° 27' 047"

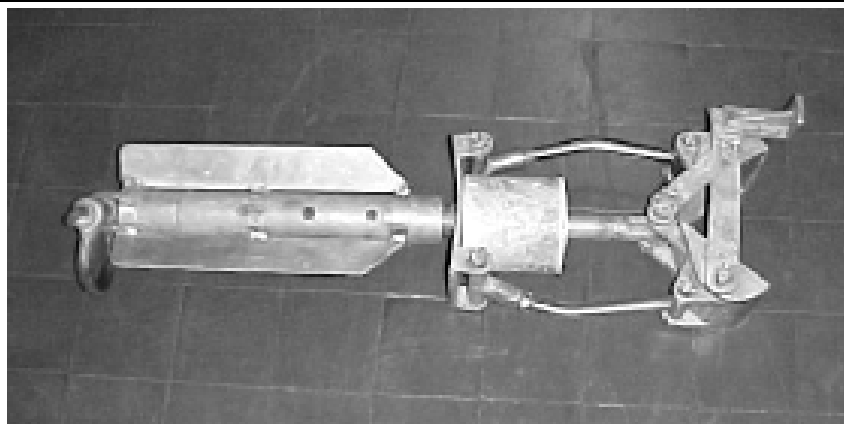


Figura 2. Draga Diez Laffont de 0,02 m² de área.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Todos los análisis fueron realizados por triplicado

Textura

De cada una de las estaciones fueron pesados 50 g de sedimento seco, previamente pasado por un tamiz de 2mm, la fracción inferior a 2mm fue licuada en una batidora por 5 minutos, con 10 ml de la solución dispersante (polifosfato de sodio) y un poco de agua destilada. La mezcla fue transferida a un cilindro graduado de un litro, completada hasta un litro con agua destilada y agitada para homogeneizar el contenido. Luego, la mezcla fue dejada en reposo. Al transcurrir 40 s se introdujo un densímetro Bouyoucos. La medida del densímetro y la temperatura fueron anotadas; al cabo de 120 min, fue introducido nuevamente el densímetro, y repetido el proceso de lectura (Primo y Carrasco, 1973).

Los valores obtenidos fueron introducidos en las siguientes formulas:

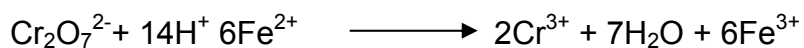
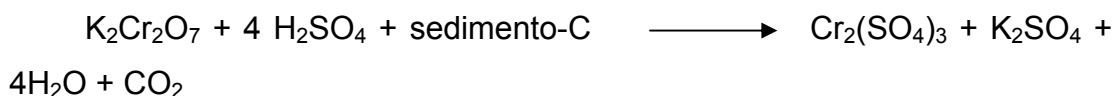
$$Y = \frac{c' + (T - 20) \cdot 0,36}{c + (T - 20) \cdot 0,36} \cdot 100 = \% \text{arcilla}$$

$$X = \frac{c' + (T - 20) \cdot 0,36}{50} \cdot 100 = \% \text{limo + arcilla}$$

En estas formulas, 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. La textura de los sedimentos fue establecida usando el triangulo de Sheppard (1954).

Carbono orgánico

Para su determinación fue usado el método de combustión húmeda (Gaudette y Flight, 1974). A 0,5 g de sedimento pasados por un tamiz de 2 mm de espesor, se le añadieron 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, 20 ml de H_2SO_4 concentrado, y dejados a temperatura ambiente durante 30 min. Luego, el exceso de $K_2Cr_2O_7$ fue titulado con una solución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Las reacciones involucradas en el procedimiento fueron las siguientes:



Carbonatos

Un gramo de cada muestra de sedimento seco fue pesado, pasado por un tamiz de 2 mm de espesor y colocado en una mufla por periodos de 2 h a las siguientes temperaturas: 105, 300, 550 y 800 °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 800°C.

Concentración total de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni en la fase sólida del sedimento

Las muestras de sedimento fueron secadas al aire y tamizadas a 63 μm . 1 g de sedimento (<63 μm) fue pesada en un erlenmeyer de 125 ml, se le agregaron 2 ml de agua y 20 ml de HNO_3 concentrado y dejó digerir durante 12 h a temperatura ambiente, dentro de una campana de extracción, posteriormente, fueron calentadas a 80°C por 2 h y a 120°C por 2 h más. Culminado el tiempo de calentamiento, se dejaron enfriar, fueron filtradas y refrigeradas a 4°C (Rojas de Astudillo *et al.*, 2002).

Extracción secuencial de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni en la fase sólida del sedimento utilizando el método propuesto por BCR (1990)

Paso 1. Metales en forma de iones intercambiables y asociados a carbonatos

1 g de sedimento (< 63 μm) fue pesado, homogenizado en un tubo de polietileno de 30 ml de capacidad y posteriormente se procedió de la siguiente manera. A cada muestra de sedimento le fueron añadidos 21 ml de ácido acético 0,11 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, fue agitada durante 16 h con un agitador mecánico a 130 rpm, y centrifugada durante 20 min., a 3000 rpm. El líquido se decantó, en un balón de 25 ml capacidad, enrasada con agua ultrapura y guardada en envases de polietileno. El residuo fue lavado con 5 ml de agua ultrapura, y descartada el agua del lavado.

Paso 2: Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso

Al residuo sólido del paso anterior se le añadieron 21 ml de clorhidrato de hidroxilamina $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pH ajustado a 2 con HNO_3 concentrado. A continuación, fue agitada durante 16 h, centrifugada durante 20 min., a 3000 rpm, decantada en un balón de 25 ml capacidad, enrasada y trasvasada a un envase de polietileno, para refrigerarla a 4°C hasta su análisis. El residuo fue lavado con 5 ml de agua ultrapura y se descartaron las aguas del lavado.

Paso 3: Metales asociados a materia orgánica

Al residuo del paso 2, se les añadieron 5 ml de H_2O_2 al 30%, gota a gota, y fueron dejados a temperatura ambiente durante 1 h, para luego calentarlos en una cocinilla, durante 1 h a 88°C . Pasado este tiempo se aumentó la temperatura a 100°C y evaporó hasta 1 ml. Posteriormente, le fueron agregados otros 5 ml de H_2O_2 y se repite el procedimiento, anteriormente mencionado.

A la muestra reducida se les agregaron 21 ml de acetato de amonio $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, agitaron durante 16 h, Posteriormente, centrifugadas durante 20 min., a 3000 rpm, decantada en un balón de 25 ml capacidad, enrasada, trasvasada a un envase de polietileno y refrigerada a 4°C hasta su análisis. El residuo fue lavado con 5 ml de agua ultrapura y se descartó el agua del lavado.

Paso 4: Metales en la fase residual

Al residuo del paso anterior se le agregó 1 ml de HCl y 10 ml de HNO_3 concentrado, fue trasvasado a un erlenmeyer de 50 ml de capacidad, tapado con un bulbo de vidrio y dejada en digestión durante 12 h: Posteriormente, fueron calentados en una cocinilla a 60°C durante 2 h, luego a 100°C durante 2 h más. Pasados estos dos periodos de calentamientos, la muestra fue dejada enfriar a temperatura ambiente, para ser centrifugada durante 20 min

a 3000 rpm, decantada en un balón de 25 ml capacidad, enrasada y trasvasada a un envase de polietileno para refrigerarla a 4°C hasta su análisis.

Extracción secuencial de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni en la fase sólida del sedimento utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995)

Paso 1. Metales presentes en forma de iones y unidos a carbonatos

Fueron pesados en tubos de polietileno de 50 ml de capacidad, 2,5 g de sedimento seco homogeneizado ($< 63 \mu\text{m}$), de cada una de las muestras y, se procedió a la extracción secuencial de la siguiente manera: 45 ml de acetato de amonio $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, ajustado a pH 5 con ácido acético, fueron añadidos a cada uno de los tubos de polietileno con muestra y agitados, durante 24 horas a temperatura ambiente, en un agitador mecánico a 130 rpm, centrifugados durante 20 minutos. La solución se decantó en un balón aforado de 50 ml de capacidad, y el residuo fue lavado con 5 ml de agua ultrapura. El agua del lavado también fue decantado en el balón.

Paso 2: Metales presentes en la fase reducible, ligados a oxihidróxidos de hierro-manganeso

Cuarenta y cinco mililitros de una solución 1:1 (V/V) de $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de clorhidrato de hidroxilamina y ácido acético al 25%, fueron añadidos al residuo del paso anterior y se le aplicó el mismo procedimiento de agitación, centrifugación y decantación mencionado en el paso anterior.

Paso 3: Metales ligados a materia orgánica

Al residuo del paso 2 se le añadieron 12,5 ml de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ y fue agitado, centrifugado y decantado con las mismas condiciones de los pasos anteriores.

Paso 4: Metales ligados a las sustancias húmicas

El residuo sólido del paso anterior fue tratado con 12,5 ml de NaOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, agitado durante 24 horas y centrifugado durante 20 minutos. La solución fue decantada en un erlenmeyer de 50 ml de capacidad y reducida a un volumen de 1 ml aproximadamente, a la solución reducida se le agregaron 8 ml de HNO_3 concentrado y fue dejada en digestión durante 30 minutos con calentamiento moderado. La solución ácida que se obtuvo fue diluida a 50 ml con agua ultrapura.

Paso 5: Metales unidos a azufre

Finalmente, al residuo del paso anterior, se le añadieron 12,5 ml de HNO_3 concentrado y dejado en un baño de agua caliente durante 3 horas a una temperatura de 80°C . Posteriormente, fue filtrado y enrasada 50 ml con agua ultrapura.

Supervivencia de *Artemia sp.* en el extracto de la fase sólida del sedimento

Para la realización de esta prueba se preparó agua de mar artificial, para esto fueron preparadas las soluciones A y B (Tabla 2) por separado y posteriormente la solución B fue vertida a la solución A de manera lenta, la mezcla se agitó constantemente hasta que se logró una solución homogénea. Después de 24 horas, se filtró en filtro de membrana de $45 \mu\text{m}$.

Tabla 2. Reactivos necesarios para la preparación de agua de mar artificial a una salinidad de 35 g kg^{-1}

Solución A		Solución B	
Sustancia	Cantidad	Sustancia	Cantidad
NaCl	23,9000 g	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,0600 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,8300 g	NaHCO_3	0.2000 g
CaCl_2 anhidro	1,1500 g	NaF	0.0003 g
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0040 g	H_3BO_3	0.0027 g
KCl	0,6820 g		
KBr	0,0990 g		
Agua destilada	856 ml	Agua destilada	100 ml

A 5 g de sedimento seco y homogéneo, se le añadió 10 ml de diclorometano. La mezcla sedimento–solvente fue colocada en un baño ultrasónico (frecuencia 60 – 70 Hz) a temperatura ambiente durante 15 minutos (primer ciclo). Una vez terminado este ciclo, la solución fue decantada y al sedimento remanente se le agregó nuevamente 10 ml de diclorometano y colocado en el baño ultrasónico por 15 minutos más. Los extractos obtenidos fueron filtrados y reducidos hasta sequedad. Luego se le añadieron 5 ml de dimetilsulfoxido (DMSO) al 5% en agua de mar artificial.

Los huevos de *Artemia sp.* Fueron hidratados mediante inmersión en agua de mar artificial durante 2 h, transcurrido este tiempo, los huevos que flotaban fueron descartados y el resto fue transferido a un embudo de separación que contenía 500 ml de agua de mar artificial. A continuación, los huevos se agitaron con aireación continua durante 24 h para asegurar una eclosión eficiente.

Con cada uno de los extractos disueltos en DMSO se prepararon una

serie de diluciones que contenían 1 ml, 0,5 ml y 0,25 ml de extracto, equivalentes a 1g, 0,5 g y 0,25 g de sedimento y completando con agua de mar hasta 2 ml. Como controles negativos se utilizó agua de mar artificial y DMSO al 5 % en agua de mar y como control positivo se utilizaron concentraciones de $ZnSO_4$ entre 0 μ g/g a 50 μ g/g y LC50 de 35 μ g/g

En cada una de las diluciones y en los controles positivo y negativo, se colocaron con ayuda de una pipeta Pasteur 10 nauplios dejándose permanecer allí durante 24 h de iluminación, terminado este periodo se procedió a contar los organismos vivos y muertos en cada muestra.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la certificación del método de totales y la comparación de los métodos de extracción secuencial, fue realizado, un análisis de varianza con un 95 % de confiabilidad $\alpha = 0,05$, también se calculó la matriz de correlación de Pearson, utilizando el programa estadístico Statgraphics Centurion XV.

RESULTADOS

Certificación del método de metales totales propuesto Rojas de Astudillo *et al.*, 2002

Para la verificación de la exactitud del método utilizado en la determinación de la concentración total de los metales fue utilizado un material de referencia de sedimento marino (HISS-1). Los valores de concentración obtenidos fueron comparados con los valores tabulados por el fabricante. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Concentración de los metales extraídos y porcentaje de recuperación obtenido con el material de referencia de sedimento marino (HISS-1) empleando el método de Rojas de Astudillo *et al.* (2002)

Muestra	Concentración ($\mu\text{g/g}$)					
	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Réplica 1	0,024	3,12	2,14	2,19	4,62	61,8
Réplica 2	0,024	2,97	2,08	1,96	4,43	64,0
Réplica 3	0,024	3,15	2,18	1,80	4,49	64,3
Promedio	0,024	3,08	2,13	1,98	4,51	63,4
D.E.	0	0,09	0,05	0,19	0,09	1,3
Varianza	0	0,0093	0,0025	0,04	0,009	1,7
Rango aceptación %	0,024	3,13	2,29	2,16	4,94	66,1
Recuperación	100,00	98,40	93,01	91,67	91,41	95,91

Los resultados demuestran que método de digestión propuesto por Rojas de Astudillo *et al.* (2002) es aceptable, debido a que no existieron diferencias significativas entre el promedio de la concentración de cada metal

y los valores tabulados por el fabricante: Además, los valores de las replicas indican que el método es reproducible.

Parámetros utilizados en la medición de la concentración total y fraccionada de los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Al, Pb, Cr, Mn y Ni mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

La determinación de las concentraciones de los metales en cada uno de los extractos se utilizó un espectrómetro de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma, marca Perkin Elmer, modelo Optima 5300DV, utilizando las siguientes condiciones: flujo de gas exterior de argón de 15 l/min, flujo de gas al nebulizador de 0,5 l/min, flujo de gas auxiliar de 0,2 l/min, radio frecuencia de 1300 watt, flujo de la bomba peristáltica de 1,5 ml/min. Cada metal fue medido a una longitud de onda característica. Además fueron determinados sus límites de detección (Tabla 3).

Tabla 4. Valores de longitud de onda y límites de detección en $\mu\text{g/g}$ para los metales Fe, Cu, Cd, Zn, Cr, Al, Ni, Mn y Pb obtenidos utilizando el ICP-OES Optima 5300DV.

Metal	Longitud de onda (nm)	LD
Hierro	238,204	0,08
Cobre	327,393	0,05
Cadmio	228,802	0,04
Zinc	206,200	0,10
Cromo	267,716	0,05
Aluminio	396,153	0,09
Níquel	231,604	0,03
Manganeso	257,610	0,02
Plomo	220,353	0,01

LD: Límite de detección.

Textura

A partir de la composición granulométrica y utilizando los fundamentos del triangulo de Sheppard (1954), se obtuvieron en el área estudiada, tres clases de textura: arena, arena limosa y limo arenosa.

El porcentaje de arenas en la zona estudiada estuvo entre 44,24% (estación 4) y 90,24% en las estaciones 9 y 12, encontrando mayores porcentajes de arenas en las estaciones mas profundas hacia el oeste del saco, mientras que, los porcentajes más bajos fueron encontrados en las estaciones menos profundas a excepción de la estación 2, que presentó 85,52% de arenas en su composición. El porcentaje de limo en el área de estudio estuvo comprendido entre 6% en las estaciones 9 (Guacarapo) y 12 (Pericantar), y 50% en la estación 4, mientras que, las arcillas presentes en estos sedimentos, se presentan con valores comprendidos entre 3,76 y 8,48%. Con distribución muy uniforme de arcilla en todo el saco.

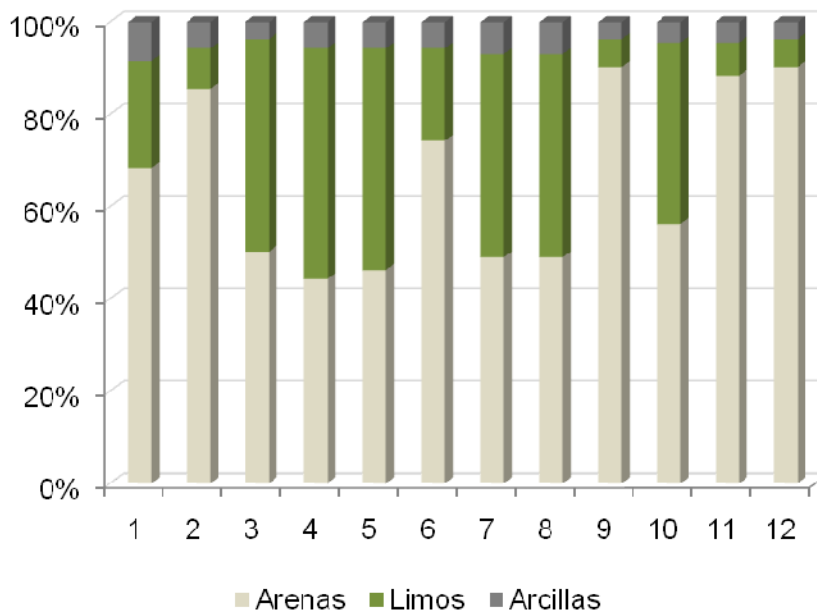


Figura 3. Distribución de arenas, limos y arcillas en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

Carbono orgánico

Las concentraciones de carbono orgánico total (COT) estuvieron entre 0,13% (estación 11) y 4,73% (estación 8). Las estaciones 3, 4, 5, 7 y 8 fueron las que presentaron los mayores porcentajes de COT (figura 4).

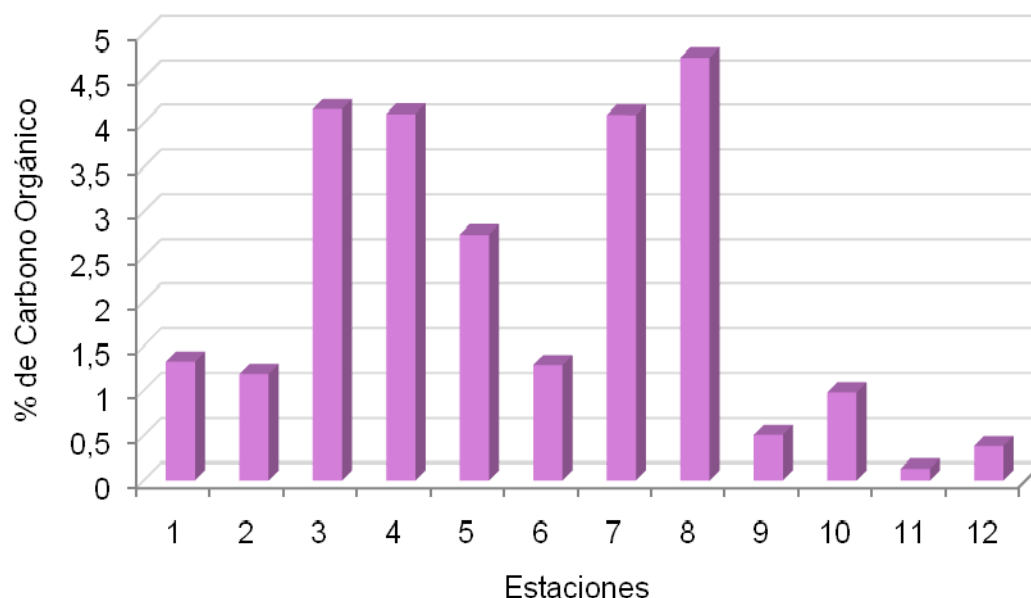


Figura 4. Distribución del carbono orgánico en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

Carbonatos

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 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, otra fuente de carbonatos en los sedimentos es la acumulación de carbonatos, es proveniente de las conchas de muchos organismos que viven en ellos.

El mayor porcentaje de carbonato (figura 5), fue de 4,38% (estación 7), seguida de la estación 8 con 3,88% y la estación 4 con 3,45%. Las estaciones 1, 2, 3 y 5 presentaron porcentajes de carbonatos comprendidos entre 2,62 y 2,96%; la estación con menor porcentaje de carbonato fue la 11, con 0,67%, y las estaciones 6, 9, 10 y 12 presentaron también un bajo contenido (0,73 a 0,91%).

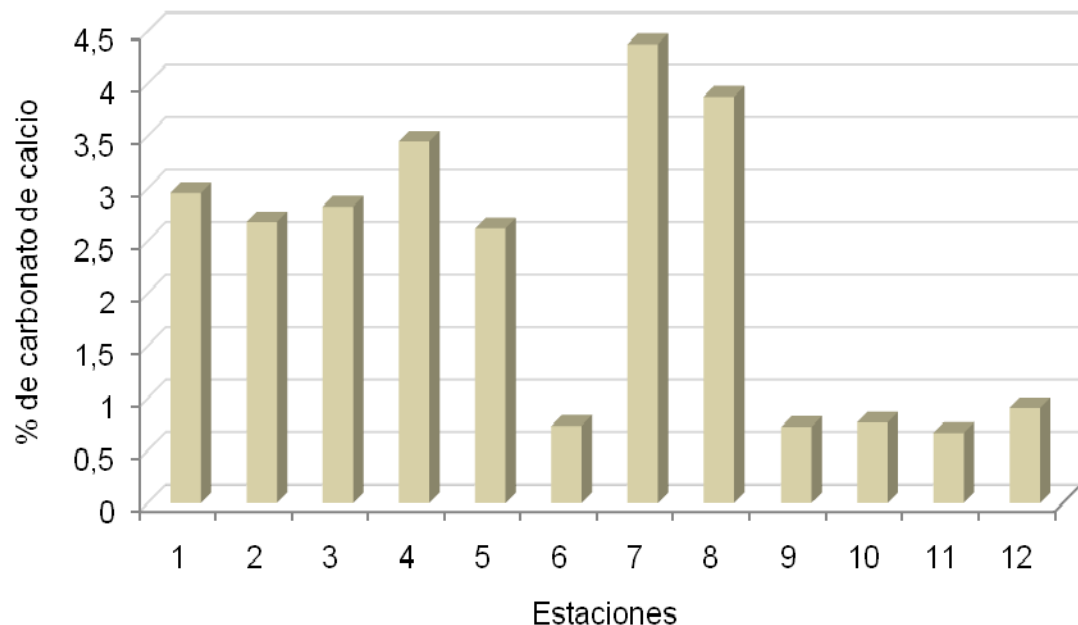


Figura 5. Distribución del carbonato en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.

Hierro

El hierro es el segundo metal en abundancia y cuarto de todos los elementos en la corteza terrestre, solo superado por: el oxígeno, silicio y el aluminio. Los minerales de hierro más comunes son: la hermatita o mineral de hierro rojo (Fe_2O_3), que contiene un 70% de Fe, la limonita o mineral de hierro marrón ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$), y la pirita (FeS_2) que es el mineral azufrado más común (Nordberg, 1998).

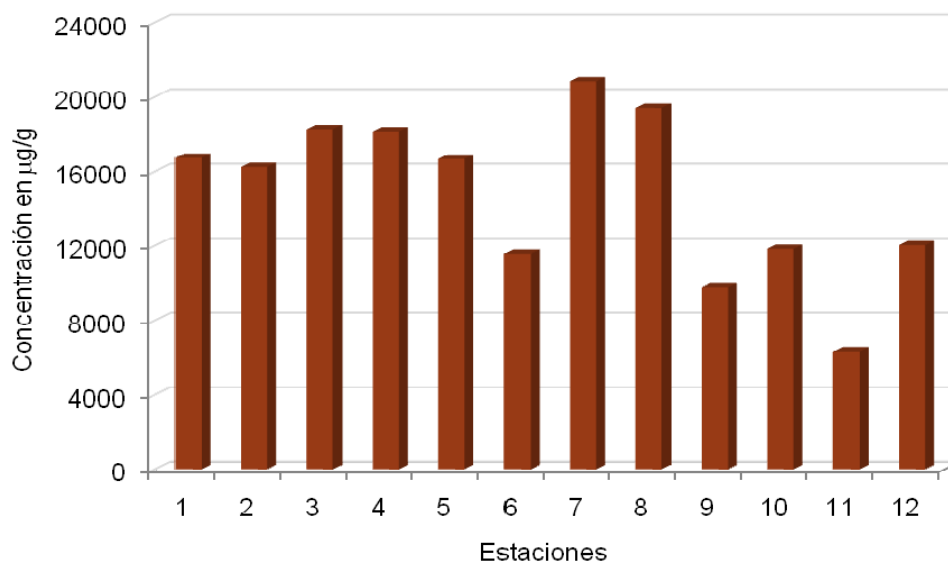


Figura 6. Concentración total de Fe en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

En el Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, fueron encontradas concentraciones de hierro entre 6.301,91 y 20.823,36 $\mu\text{g/g}$, cerca de las poblaciones de Rincón Hondo (estación 11) y San Rafael (estación 7), ambas en la costa norte (figura 6). Las concentraciones más altas fueron encontradas en las estaciones 7 (San Rafael) y 8 (centro-occidente), dichas estaciones están relativamente cercanas entre sí, seguido de las estaciones

1 a 5; mientras que las concentraciones más bajas se obtuvieron en las estaciones del oeste del saco, las cuales son más profundas y de aguas, relativamente, más dinámicas.

La especiación del Fe utilizando el método BCR (Figuras 7), las concentraciones en la fracción intercambiable y asociada a carbonato (Fracción 1) estuvieron entre menores que el límite de detección, en la estación 2 y 378 $\mu\text{g/g}$ en la estación 7.

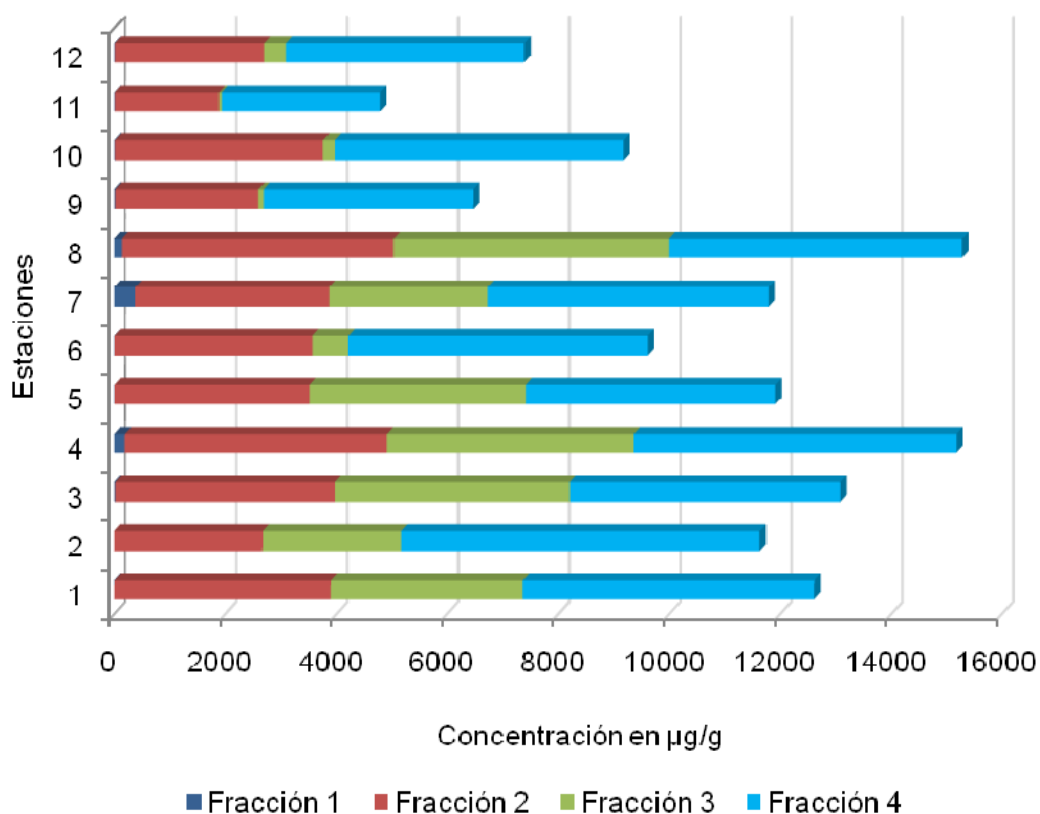


Figura 7. Distribución de las diferentes fracciones de Fe en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

En la fracción 2 perteneciente a metales asociados con oxihidróxidos de Fe, las concentraciones variaron entre 1.878 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) y 4.896 $\mu\text{g/g}$

(estación 8); en la fracción 3 (Fe asociado a la materia orgánica y azufre), las concentraciones estuvieron comprendida entre 46 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) y 4.963 $\mu\text{g/g}$ (estación 8), y en la fracción residual (Fracción 4) se consiguieron concentraciones desde 2.856 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) hasta 6.459 $\mu\text{g/g}$ (estación 2).

Con el método de Campanella *et al.* (Figura 8) el Fe quedó distribuido de la siguiente manera: En la fracción 1, las concentraciones estuvieron entre 50,31 (estación 2) y 349,86 $\mu\text{g/g}$ (estación 7), en la fracción 2 la menor concentración fue de 2.152 $\mu\text{g/g}$ (estación 12) y la mayor fue de 6.785 $\mu\text{g/g}$ (estación 2).

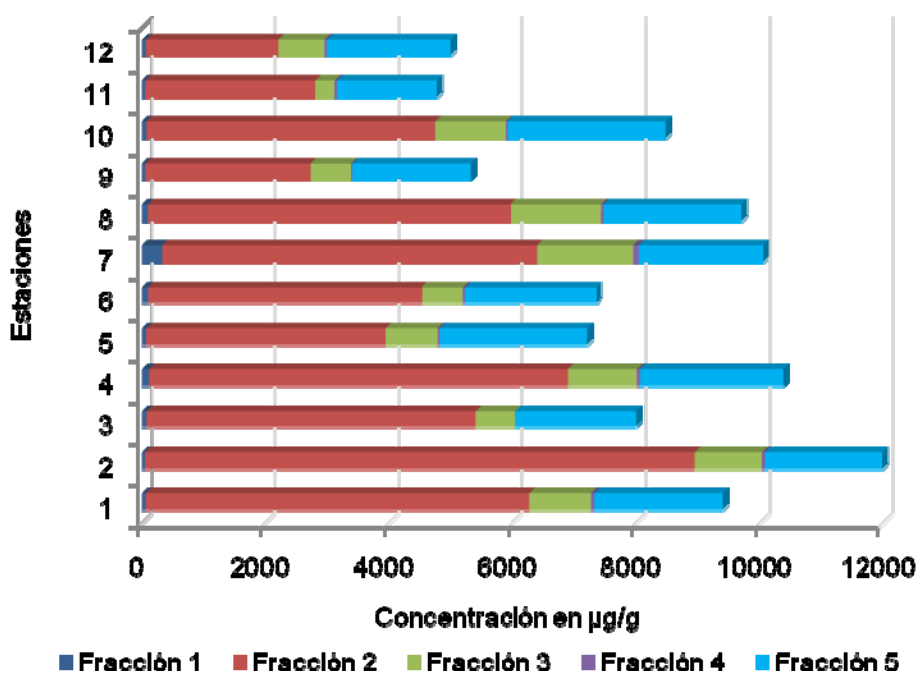


Figura 8. Distribución de las diferentes fracciones de Fe en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

En la fracción 3, los valores oscilaron entre 329,38 (estación 11) a 1.549,20 $\mu\text{g/g}$ (estación 7); en la fracción asociada a las sustancias húmicas

(fracción 4), las concentraciones fueron 4,29 $\mu\text{g/g}$ (estación 3) y 86,85 $\mu\text{g/g}$ (estación 7), y en la fracción 5 las concentraciones estuvieron comprendidas entre 1.615 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) y 2.562 $\mu\text{g/g}$ (estación 10).

Cobre

El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre estimándose en el rango de 24 a 55 $\mu\text{g/g}$. Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, sulfuros de hierro y cobre (calcopirita CuFeS_2 , bornita Cu_5FeS_4 , cuprita (óxido de cobre), malaquita y azurita (carbonato de cobre). Estas especies son insolubles y solo pueden ser removidas en condiciones extremas (Adriano, 1986), El cobre 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). En los ambientes marinos, se presenta en muchas formas químicas, orgánicas e inorgánicas. 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).

Las concentraciones más altas de este metal se encontraron en la estación 4 (90,51 $\mu\text{g/g}$), en la estación 1 (89,57 $\mu\text{g/g}$) y la estación 8 (83,93 $\mu\text{g/g}$), mientras que la concentración más baja se encontró en la estación 12 (29,12 $\mu\text{g/g}$, Pericantar). Esta distribución se muestra en la figura 9.

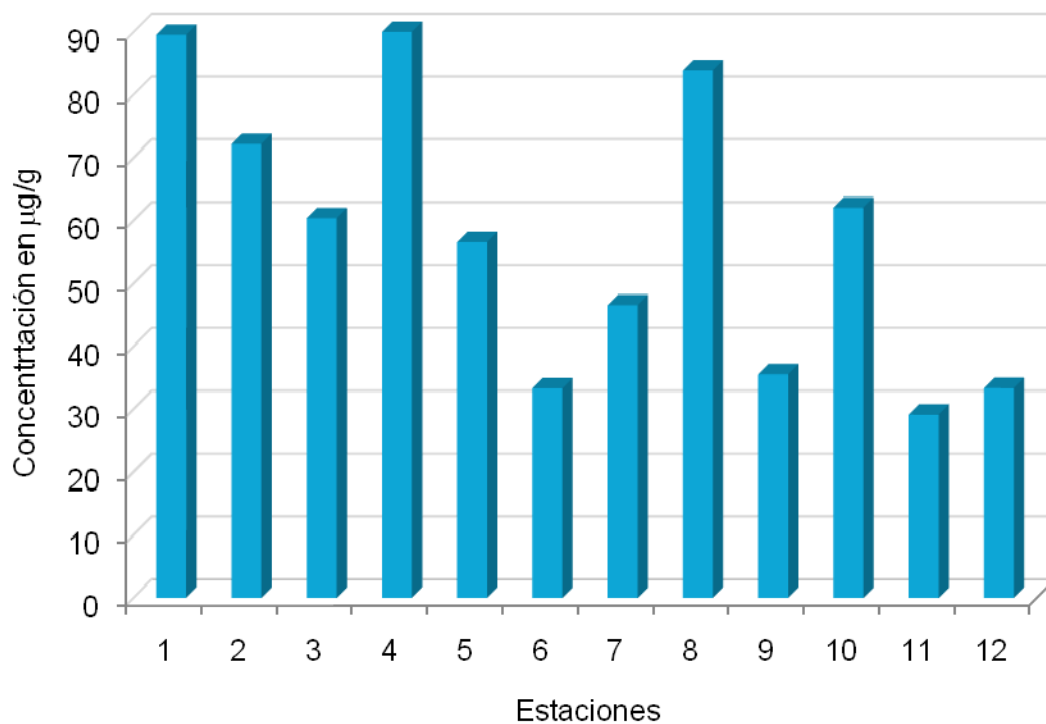


Figura 9. Concentración total de Cu en sedimentos superficiales del saco Del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

El contenido de cobre en cada una de las fracciones extraídas utilizando el método BCR (figura 10) fue, desde no detectado hasta 2,40 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) para los iones intercambiables y unidos a carbonatos, no detectado a 19,56 $\mu\text{g/g}$ en la fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn. En la fracción asociada la materia orgánica, el contenido de este metal estuvo entre 7,52 y 34,30 $\mu\text{g/g}$. Por último en la fracción residual la mayor concentración fue de 97,93 $\mu\text{g/g}$ y la menor fue de 4,84 $\mu\text{g/g}$.

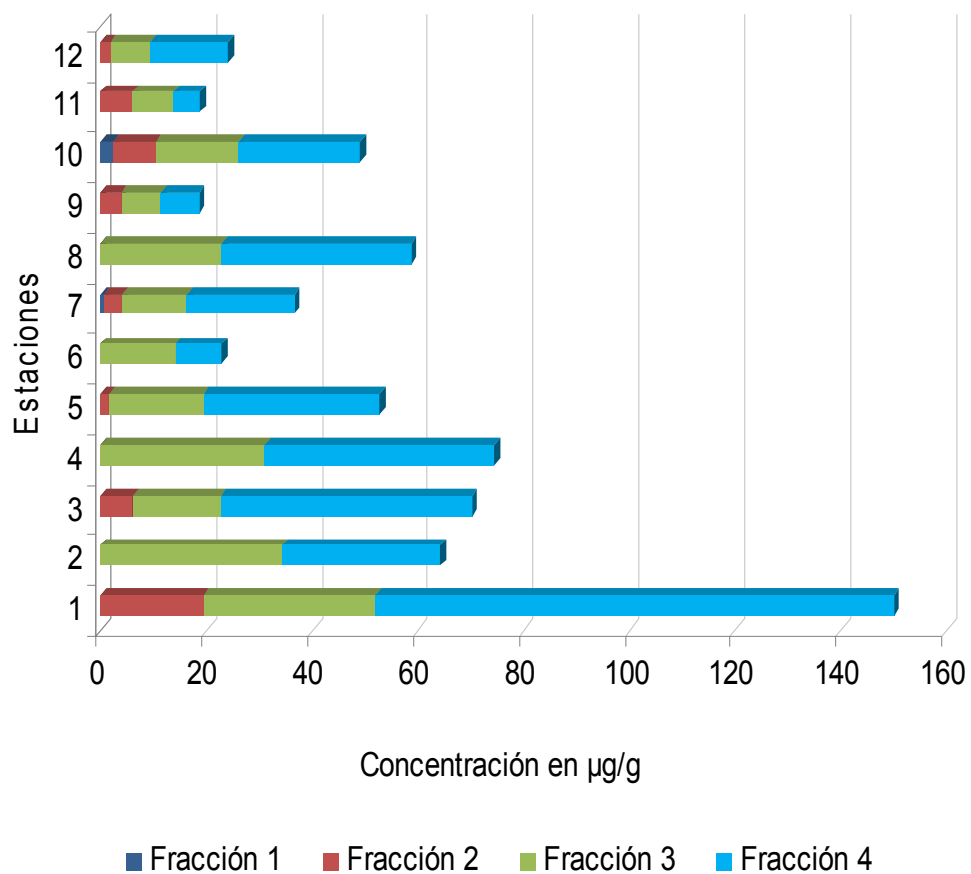


Figura 10. Distribución de las diferentes fracciones de Cu extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

Mientras que, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995), la distribución del Cu (figura 11) fue la siguiente: en la fracción 1, los valores estuvieron entre no detectado y 7,80 $\mu\text{g/g}$; en la fracción 2 (Cu asociado a oxihidróxidos de Fe y Mn), la concentración varió desde no detectado hasta 9,86 $\mu\text{g/g}$, el cobre asociado a la materia orgánica no fue detectado en algunas estaciones y la mayor concentración obtenida para esta especie fue de 1,80 $\mu\text{g/g}$, y en la fracción asociada a sustancias húmicas (fracción 4) se encontraron concentración de Cu desde 3,63 hasta 16,58 $\mu\text{g/g}$. Por último la fracción donde fue encontrado el mayor porcentaje

de este metal fue la fracción 5 (Cu asociado al azufre), donde el contenido varió de 6,47 a 74,55 $\mu\text{g/g}$.

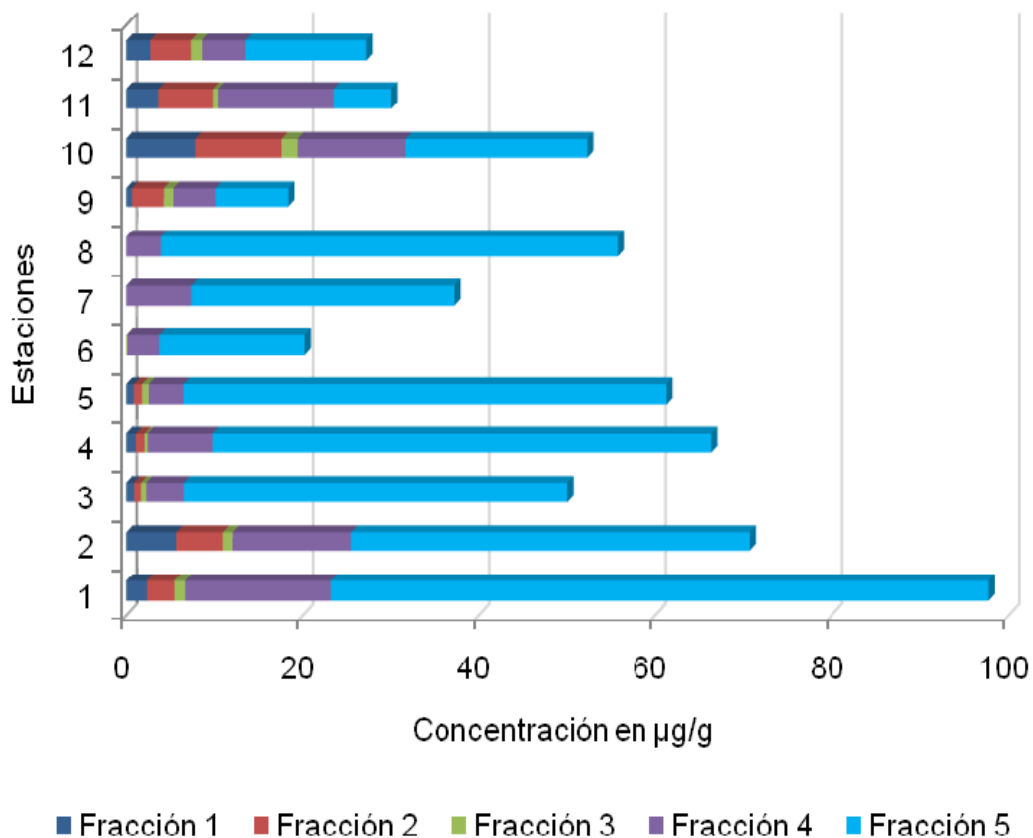


Figura 11. Distribución de las diferentes fracciones de Cu extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

Zinc

El zinc se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y constituye aproximadamente un 0,02 % de la corteza terrestre. Adopta las formas de: sulfuro, carbonato, óxido o silicato de zinc, combinado con muchos minerales. La esfalerita es el principal mineral del zinc y es la fuente de al menos el 90 % del zinc metálico, este mineral contiene hierro y cadmio

como impurezas, casi siempre aparece asociado a sulfuro de plomo y a otros minerales básicos. (Nordberg, 1998)

Este metal en los sedimentos analizados (figura 12), presentó concentraciones totales desde 31,83 $\mu\text{g/g}$ en sedimentos obtenidos en las cercanías de la población de Rincón Hondo (estación 11), hasta 112,68 $\mu\text{g/g}$ al frente a la población de San Rafael (estación 7).

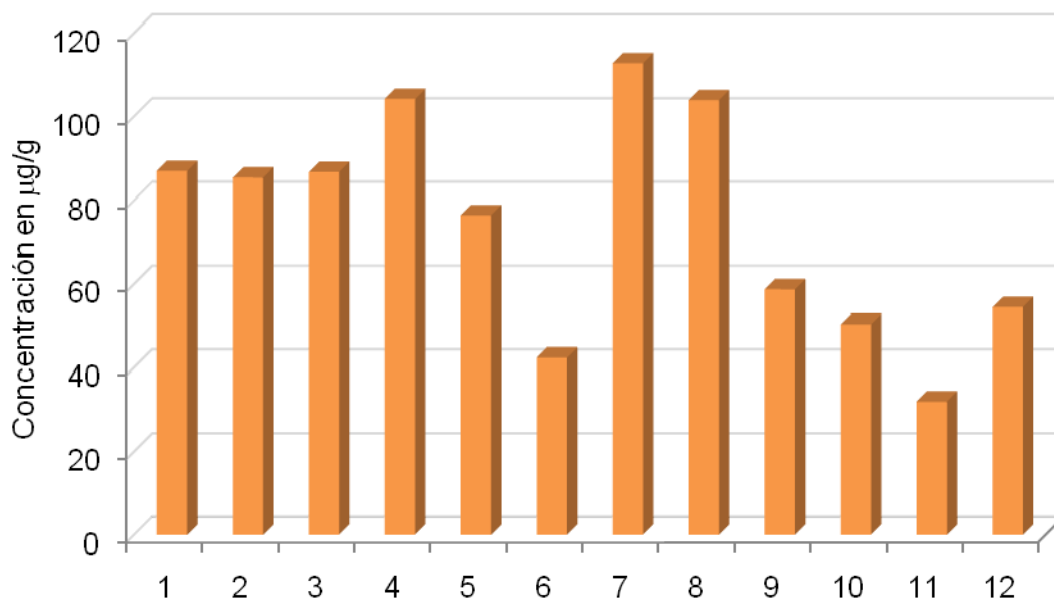


Figura 12. Concentración total de Zn en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

Al realizar la extracción secuencial de este metal utilizando el método propuesto por BCR mostrado en la figura 13, se obtuvo la siguiente distribución: para la fracción 1, el contenido de este metal estuvo desde no detectado (estación 2) hasta 42,12 $\mu\text{g/g}$ (estación 7); en la fracción 2, la concentración mínima fue 7,63 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) y la más alta fue 36,03 $\mu\text{g/g}$ (estación 1). En la fracción 3, la máxima concentración fue 26,99 $\mu\text{g/g}$

(estación 4) y la mínima fue 2,19 $\mu\text{g/g}$ (estación 11), y en la fracción residual, el contenido de este metal varió desde 4,88 $\mu\text{g/g}$ hasta 27,93 $\mu\text{g/g}$ en las estaciones 11 y 2, respectivamente.

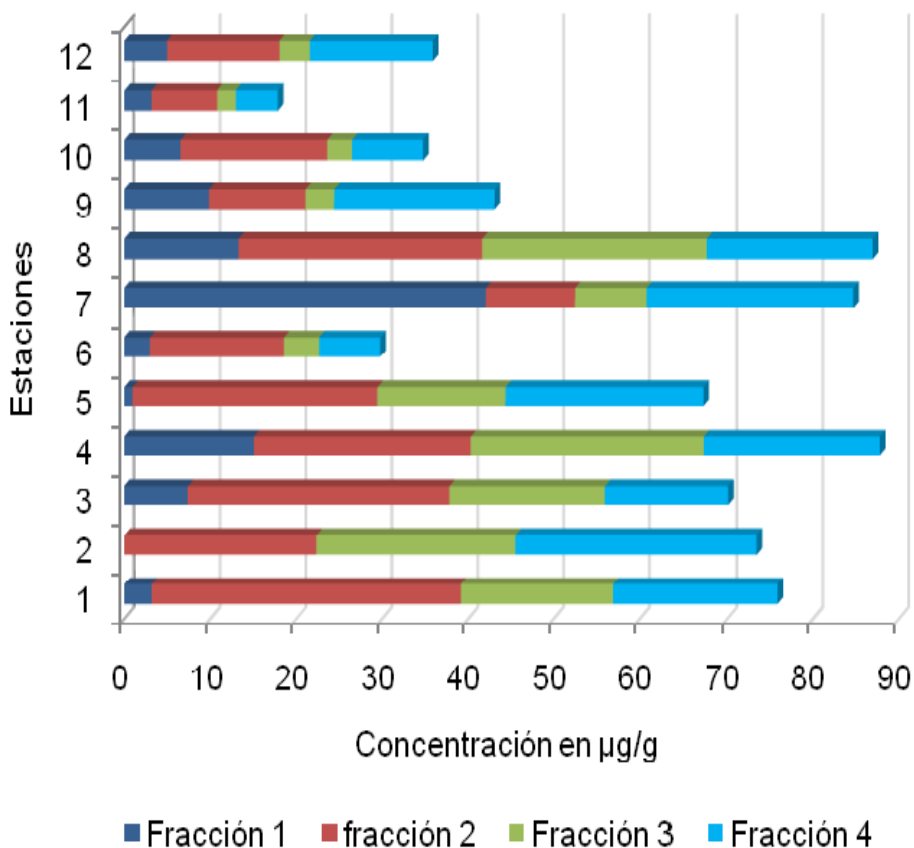


Figura 13. Distribución de las diferentes fracciones de Zn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

Utilizando el método de extracción secuencial propuesto por Campanella *et al.* (1995) mostrado en la figura 14, el Zn se distribuyó de la siguiente manera: en la fracción 2, fue encontrada la mayor cantidad de este metal, con concentraciones que variaron desde 32,93 $\mu\text{g/g}$ (estación 6) hasta 108,91 $\mu\text{g/g}$ en la estación 2, seguido de la fracción 4 con una

concentración máxima de 101,98 $\mu\text{g/g}$ en la estación 9 y una mínima concentración de 0,25 $\mu\text{g/g}$ en la estación 6. La fracción 1 fue la tercera en abundancia con concentraciones entre 3,50 y 26,50 $\mu\text{g/g}$, en las estaciones 12 y 7, respectivamente; para la fracción residual (fracción 5) las concentraciones encontradas para este metal variaron desde 0,99 $\mu\text{g/g}$ hasta 18,94 $\mu\text{g/g}$ (estaciones 5 y 4, respectivamente), por último la fracción con el menor contenido de Zn, utilizando este método, fue la perteneciente a Zn asociado a la materia orgánica (fracción 3), con valores entre 0,34 $\mu\text{g/g}$ (estación 6) y 6,52 $\mu\text{g/g}$ (estación 8).

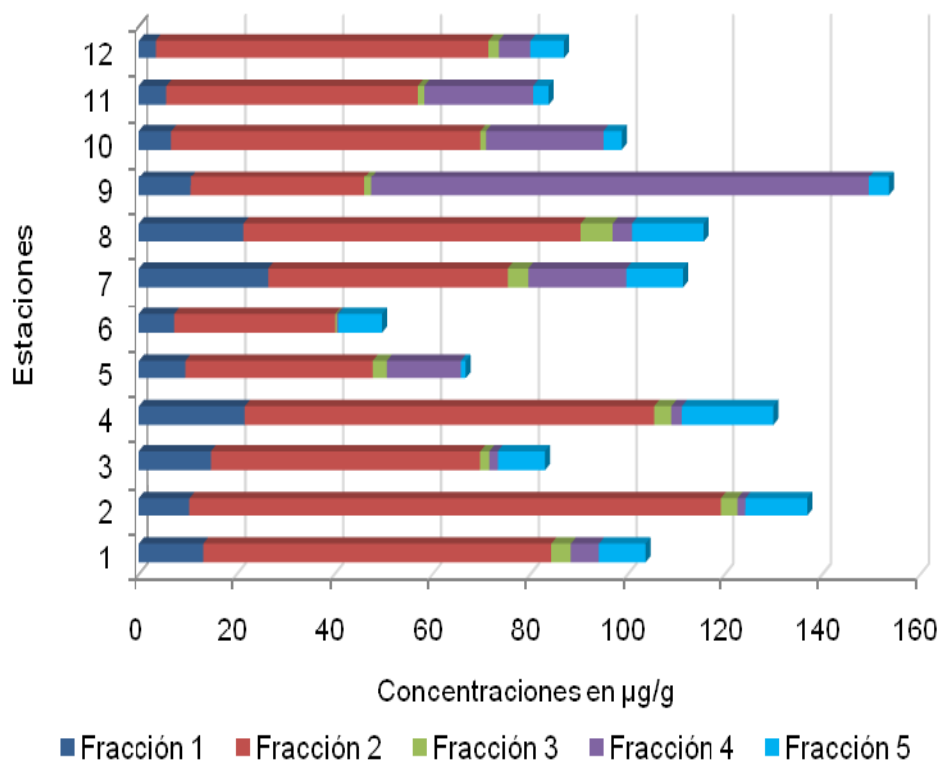


Figura 14, Distribución de las diferentes fracciones de Zn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

Cromo

El cromo elemental (Cr) no se encuentra en la naturaleza; el único

mineral de cromo importante es la espinela cromita o piedra de cromo hierro, (FeOCr_2O_3) y está ampliamente distribuida en la corteza terrestre. La aplicación más importante del cromo 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).

El contenido total de cromo, en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco (figura 15), varió desde 4 $\mu\text{g/g}$ (estación 12) hasta 36,30 $\mu\text{g/g}$ (estación 8).

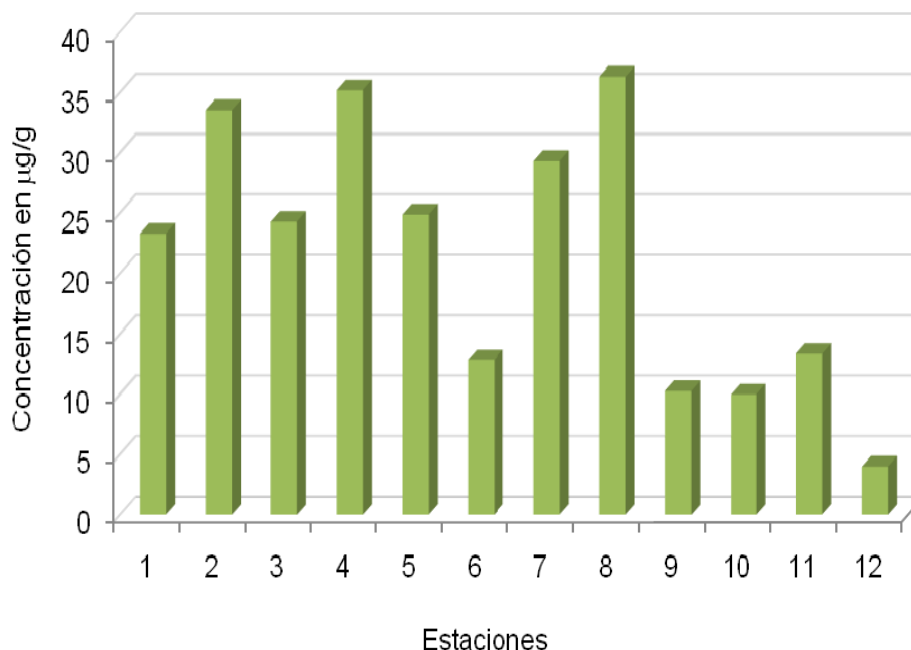


Figura 15. Concentración total de Cr en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

Observándose prácticamente dos grupos de concentraciones, el primero con concentraciones por debajo de 14 $\mu\text{g/g}$, para las estaciones 6, 9, 10 11 y 12, y el resto de las estaciones analizadas presentan

concentraciones superiores a los 23 $\mu\text{g/g}$. Este comportamiento también fue observado en los metales hierro y zinc.

En la distribución mostrada en la figura 16, no se encontró en ninguna estación concentraciones de cromo para la fracción 1, en la fracción 2 el contenido de cromo varió desde menor que el límite de detección (estaciones 2 y 12) hasta 1,33 $\mu\text{g/g}$ en la estación 11. En la fracción 3, la concentración de cromo varió desde menor que el límite de detección (estaciones 9, 11 y 12) hasta 20,02 $\mu\text{g/g}$ (estación 4).

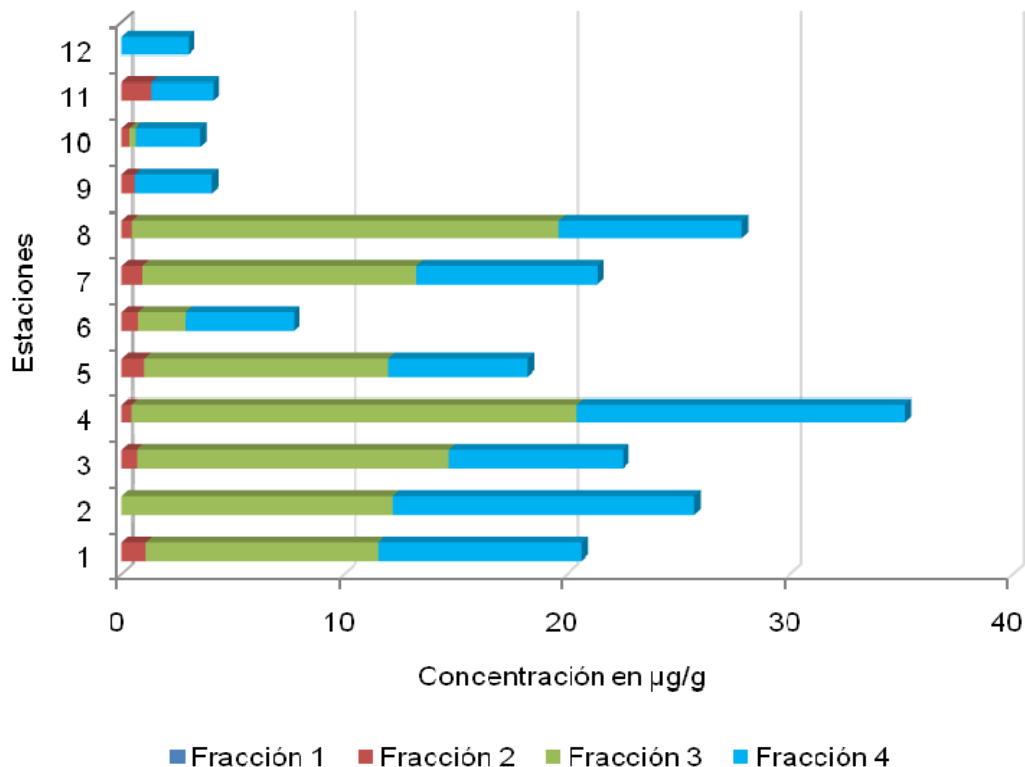


Figura 16. Distribución de las diferentes fracciones de Cr extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

Por último para la fracción 4, se consiguieron concentraciones desde 3 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) hasta 14,78 $\mu\text{g/g}$ (estación 4), siendo esta fracción la que posee el mayor porcentaje de este metal.

Con el método de extracción secuencial propuesto por Campanella *et al.* (1995), mostrado en la figura 17; la fracción 1, presenta un intervalo de concentración menor que el límite de detección (estaciones 2, 4, 6, 8, 10, 11 y 12) a 0,64 $\mu\text{g/g}$ en la estación 7, concentraciones desde 4,03 $\mu\text{g/g}$ en la estación 12, hasta 12,12 $\mu\text{g/g}$ en la estación 2, fueron encontradas en la fracción 2; mientras que.

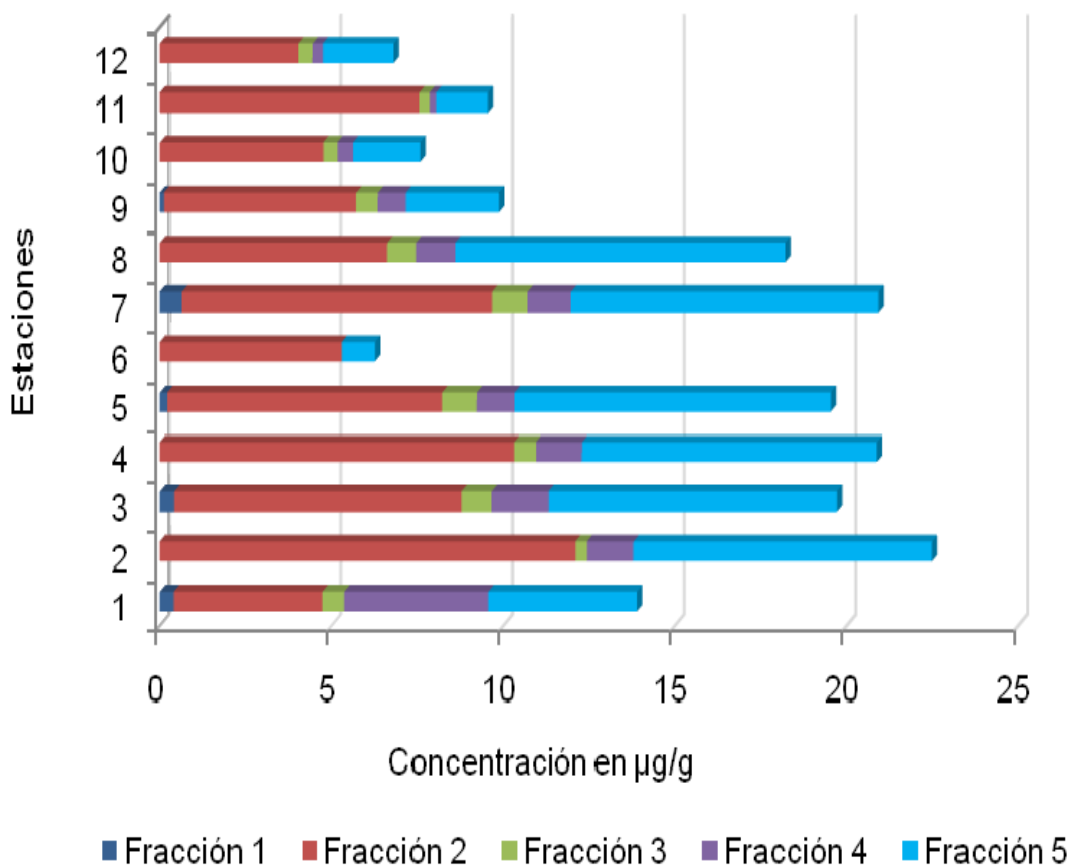


Figura 17. Distribución de las diferentes fracciones de Cr extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

El contenido de cromo en la fracción 3 varió desde menor que el límite de detección (estación 6) hasta 1,04 $\mu\text{g/g}$ (estación 7). En la fracción correspondiente a las sustancias húmicas (fracción 4) fueron encontradas

concentraciones de cromo desde 0,19 $\mu\text{g/g}$ hasta 4,19 $\mu\text{g/g}$ en las estaciones 11 y 1, respectivamente, y en la estación 6 la concentración fue menor que el límite de detección, mientras que en la fracción residual fueron encontradas concentraciones entre 0,98 $\mu\text{g/g}$ y 9,61 $\mu\text{g/g}$, (estaciones 6 y 8, respectivamente).

Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. La principal fuente de aluminio es la bauxita, constituida por una mezcla de minerales formados sobre las rocas que contienen aluminio. Las bauxitas constituyen la forma más rica de estos depósitos y contienen hasta un 55 % de alúmina. Algunos yacimientos latéricos los cuales poseen porcentajes de hierro más elevados, poseen hasta un 35 % de Al_2O_3 . Este metal tiene múltiples aplicaciones industriales y se utiliza en cantidades mucho mayores que cualquier otro metal no ferroso (Nordberg, 1998).

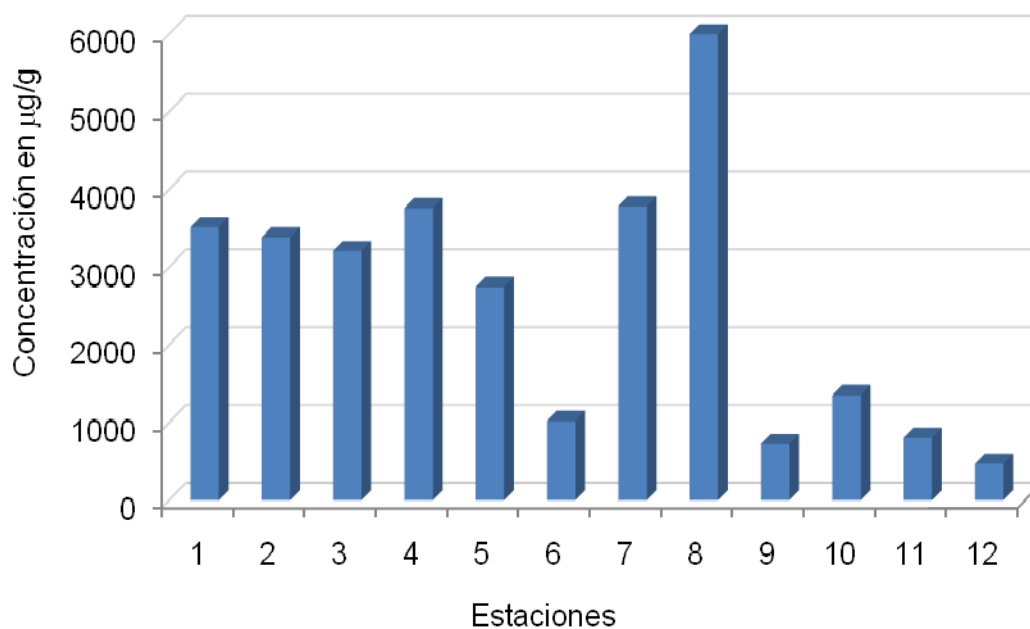


Figura 18. Concentración total de Al en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

El aluminio fue el segundo metal en abundancia entre los metales estudiados en esta investigación (figura 18), cuyas concentraciones estuvieron desde 472,67 $\mu\text{g/g}$ en la estación 12, hasta 6.046,76 $\mu\text{g/g}$ en la estación 8. Al igual que los metales anteriores (Fe, Zn y Cr) se observa una distribución de la concentración de este metal en dos grupos. Y comparando la distribución de este metal con la textura del sedimento, se puede notar que las concentraciones altas están en las estaciones limo – arenoso y areno limoso, con porcentajes de limo mayor a 40%, mientras que, las estaciones con textura arenosa tienen concentraciones bajas del metal.

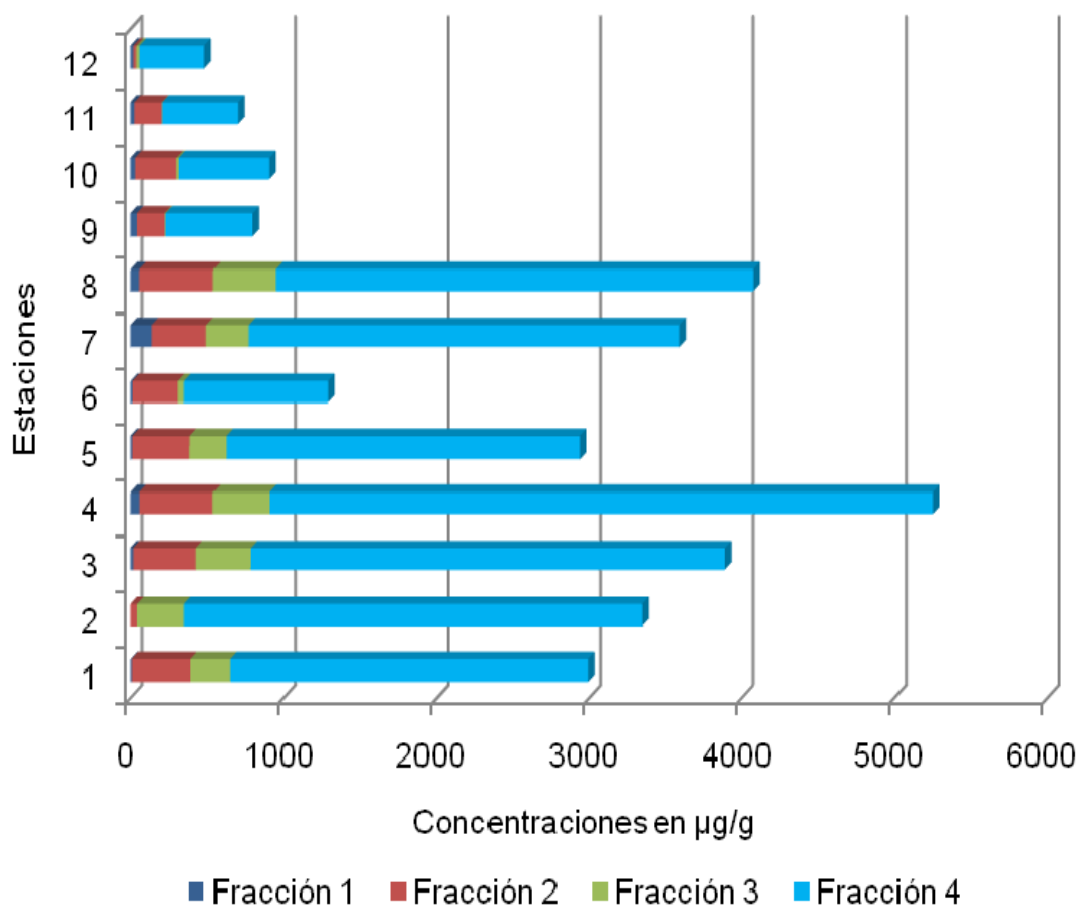


Figura 19. Distribución de las diferentes fracciones de Al extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

La distribución de este metal utilizando el protocolo BCR (figura 19) fue la siguiente: la fracción con menos contenido de aluminio fue la fracción 1, con concentraciones entre 0,61 y 133,04 $\mu\text{g/g}$, en las estaciones 2 y 7, respectivamente, para la fracción 2 las concentraciones estuvieron en el intervalo 20,59 $\mu\text{g/g}$ (estación 12) - 482,17 $\mu\text{g/g}$ (estación 8), siendo esta fracción la segunda en abundancia para este metal. Para la fracción 3 las concentraciones encontradas estuvieron entre 3,89 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) y 410,83 $\mu\text{g/g}$ (estación 8). En la última fracción (fracción 5), la cual presenta

las mayores concentraciones de aluminio, las concentraciones variaron desde 423,25 $\mu\text{g/g}$ hasta 4.344 $\mu\text{g/g}$ (estación 4).

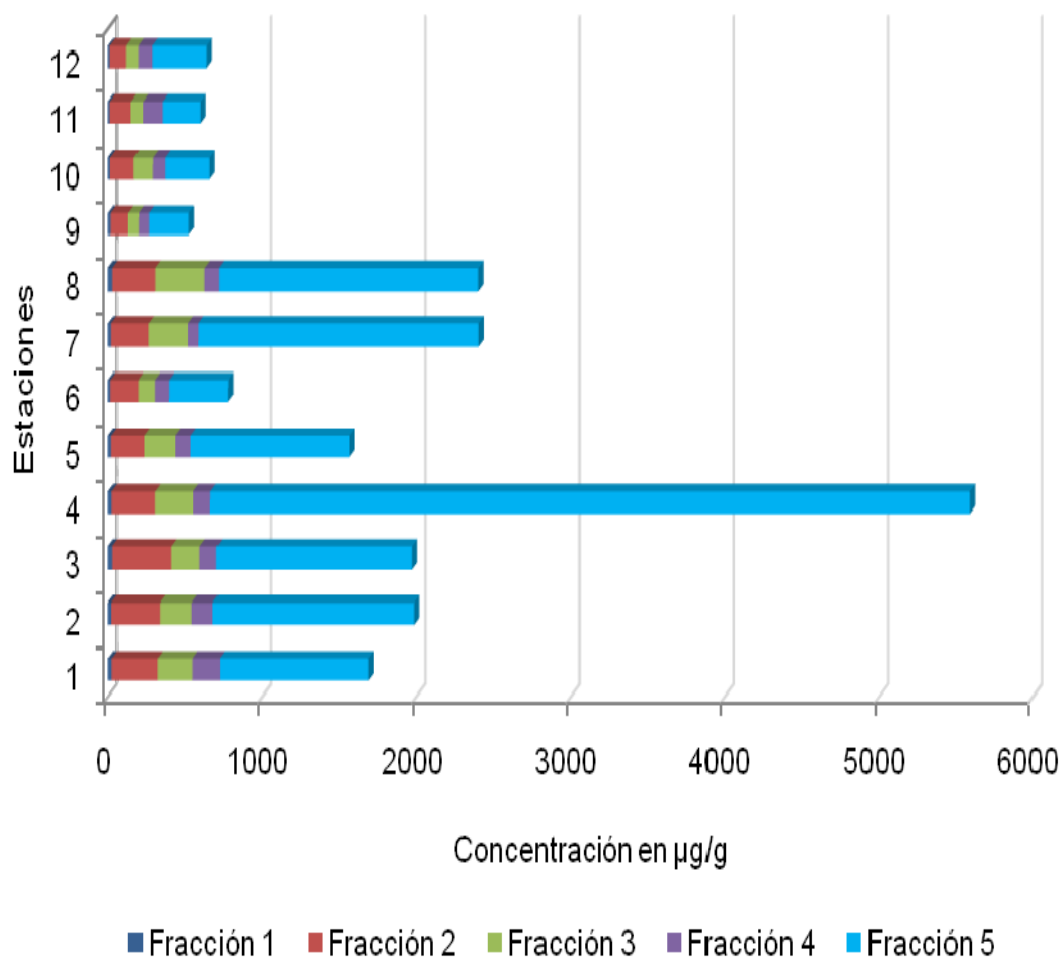


Figura 20. Distribución de las diferentes fracciones de Al extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

La distribución del aluminio (figura 20) utilizando este método fue: en la fracción 1, el contenido de aluminio estuvo entre 14,09 $\mu\text{g/g}$ y 29,53 $\mu\text{g/g}$ en las estaciones 12 y 8, respectivamente, mientras que, la fracción 2 presentó concentraciones de aluminio desde 107,51 $\mu\text{g/g}$ (estación 12), hasta 381,51

□g/g (estación 3); en la fracción 3, este metal fue encontrado en concentraciones entre 65,68 □g/g y 324,07 □g/g en las estaciones 9 y 8, respectivamente. El aluminio asociado a sustancias húmicas (fracción 4) presentó concentraciones que estuvieron entre 67,44 □g/g (estación 9) y 172,58 □g/g (estación 1). Las concentraciones más altas de este metal fueron encontradas en la fracción residual (fracción 6), con concentraciones desde 248,87 □g/g hasta 4.925 □g/g en las estaciones 11 y 4, respectivamente.

Níquel

Entre los compuestos de níquel, se encuentran el óxido (NiO), hidróxido (Ni(OH)₂), sulfuro (Ni₃S₂), sulfato (NiSO₄) y cloruro (NiCl₂) (Nordberg, 1998). El níquel es un elemento relativamente abundante y ampliamente distribuido en la corteza terrestre; está presente en los organismos marinos, mares y océanos y considerado un componente común de los tejidos vegetales y animales (Morales y Avila, 1999). Este metal es ampliamente utilizado como óxido de níquel-zinc para estabilizar la solución ácida del plomo en las baterías y, recientemente, se ha venido utilizando en la producción de fertilizantes de fosfato con fines agrícolas (Moore y Ramammorthy, 1984).

Las fuentes principales 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 antropogénica (Velásquez, 2005).

En los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, las concentraciones totales del níquel (figura 21), encontradas variaron desde

2,99 $\mu\text{g/g}$, en la estación 11 hasta 12,99 $\mu\text{g/g}$, en la estación 2.

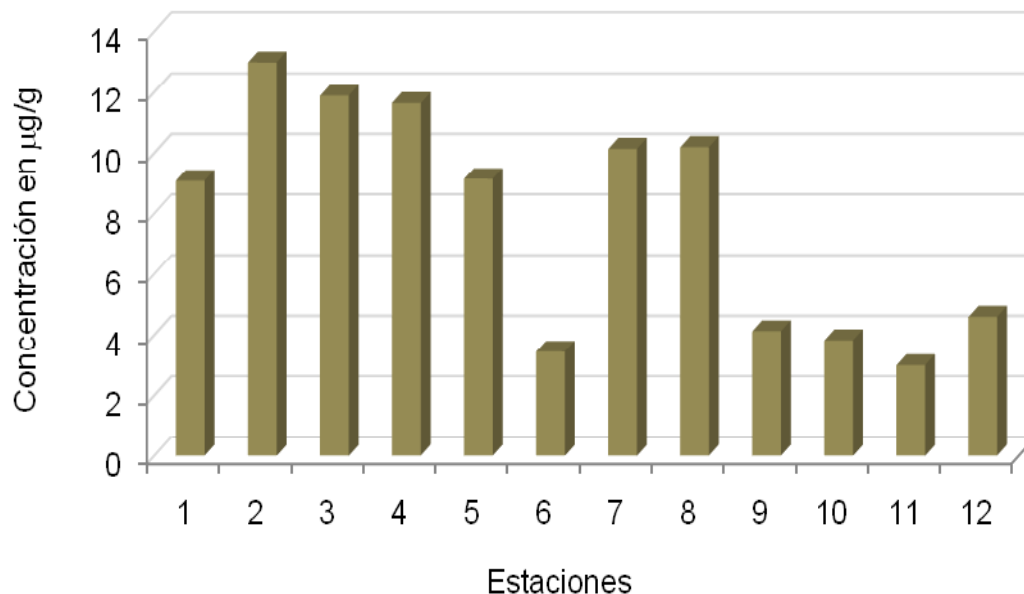


Figura 21. Concentración total de Ni en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

La distribución de este metal (figura 22), en las diferentes fracciones propuestas por BCR, fue desde menor que el límite de detección, hasta 4,28 $\mu\text{g/g}$ (estación 7) para la fracción 1; desde menor que el límite de detección hasta 2,86 $\mu\text{g/g}$ (estación 2), en la fracción asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso (fracción 2). En la fracción 3, la distribución de este metal varió entre menor que el límite de detección para las estaciones 6, 10 y 11, y 4,13 $\mu\text{g/g}$ en la estación 3; mientras que en la fracción residual la concentración mayor fue de 3,56 $\mu\text{g/g}$ (estación 5) y en las estaciones 10 y 6 respectivamente, la concentración estuvo por debajo del límite de detección. En las estaciones 6 y 10 las concentraciones de este metal en las cuatro fracciones fue menor que el límite de detección.

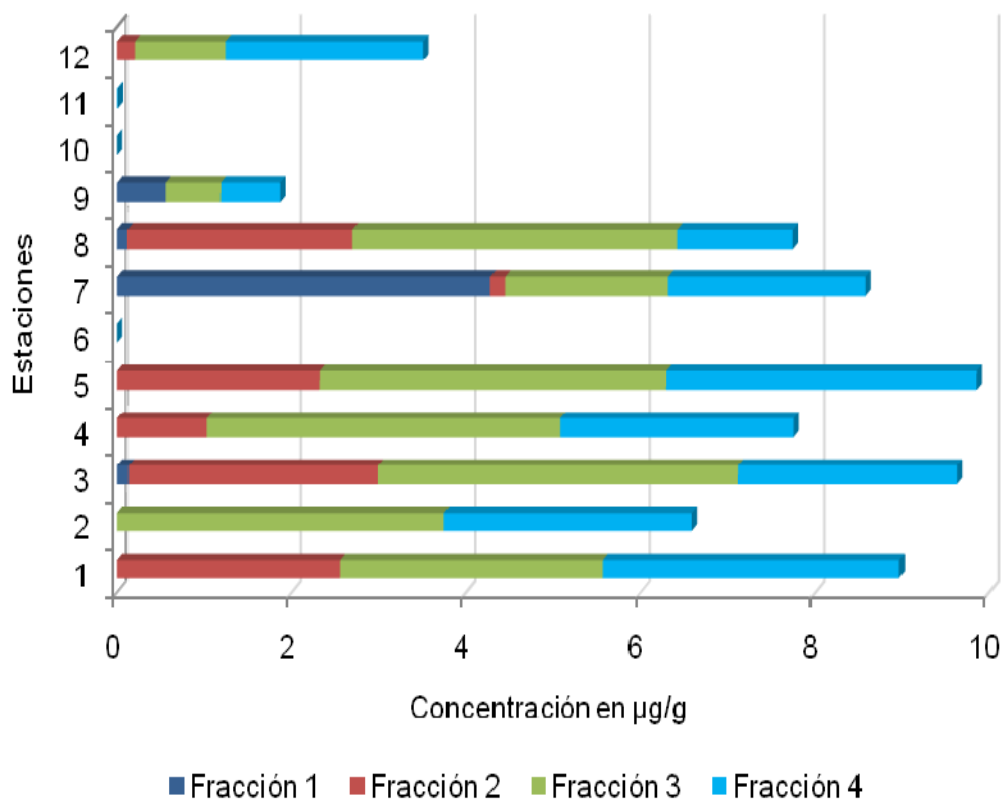


Figura 22. Distribución de las diferentes fracciones de Ni extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

La distribución del níquel (figura 23) utilizando el método propuesto por Campanella et al. (1995) fue: en la fracción 1 la mayor concentración fue de 1,23 $\mu\text{g/g}$ en la estación 7 y menor que el límite de detección en las estaciones 2, 4, 6, 8, 10 y 11. En la fracción 2, el contenido de níquel varió entre 1,53 $\mu\text{g/g}$ (estación 10) y 6,25 $\mu\text{g/g}$ (estación 2), en la fracción 3, las concentraciones variaron desde menor que el límite de detección hasta 0,63 $\mu\text{g/g}$ (estación 1), en la fracción 4, la mayor concentración fue de 10, 21 $\mu\text{g/g}$ (estación 11); mientras que en la estación 7 la concentración fue menor que el límite de detección, por último, para la fracción 5, el contenido de este metal varió desde 2,07 $\mu\text{g/g}$ hasta 4,94 $\mu\text{g/g}$ en las estaciones 11 y 5,

respectivamente.

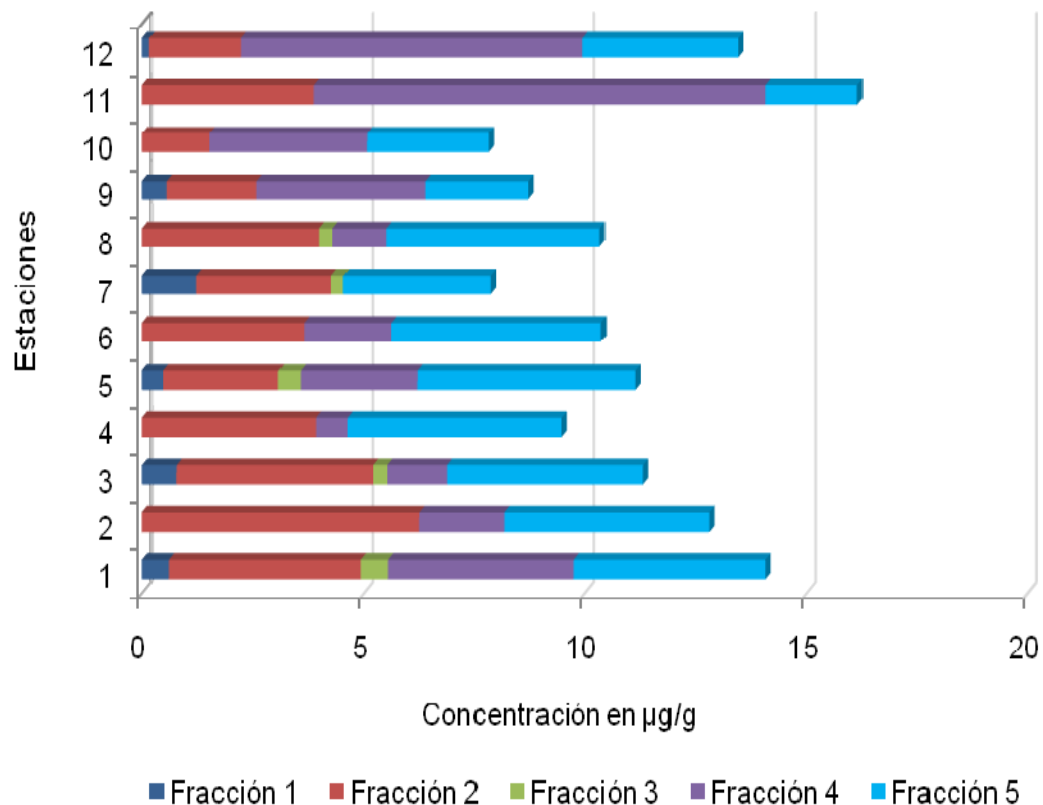


Figura 23. Distribución de las diferentes fracciones de Ni extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

Manganeso

Es uno de los elementos más abundantes de 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). El manganeso es de singular importancia en los ambientes acuáticos, debido a que, es altamente

reactivo, especialmente en sistemas estuarinos. Por lo tanto, comprender la química marina de este metal puede ayudar a explicar la conducta química de muchos elementos trazas en el ambiente marino (Sadiq, 1992). En estos ambientes la geoquímica del Mn, está fuertemente influenciada por fluctuaciones en los proceso redox, en zonas donde el oxígeno es mínimo (Martin y Knauer, 1984; Hastings y Emerson, 1986).

El contenido total de manganeso en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco estuvo comprendido entre 12,37 $\mu\text{g/g}$ y 62,87 $\mu\text{g/g}$ en las estaciones 11 y 8, respectivamente (figura 24). De manera similar a los anteriores metales citados se diferencian dos grupos, uno con concentraciones altas mayores a 40 $\mu\text{g/g}$ y el otro con concentraciones bajas y menores a los 20 $\mu\text{g/g}$.

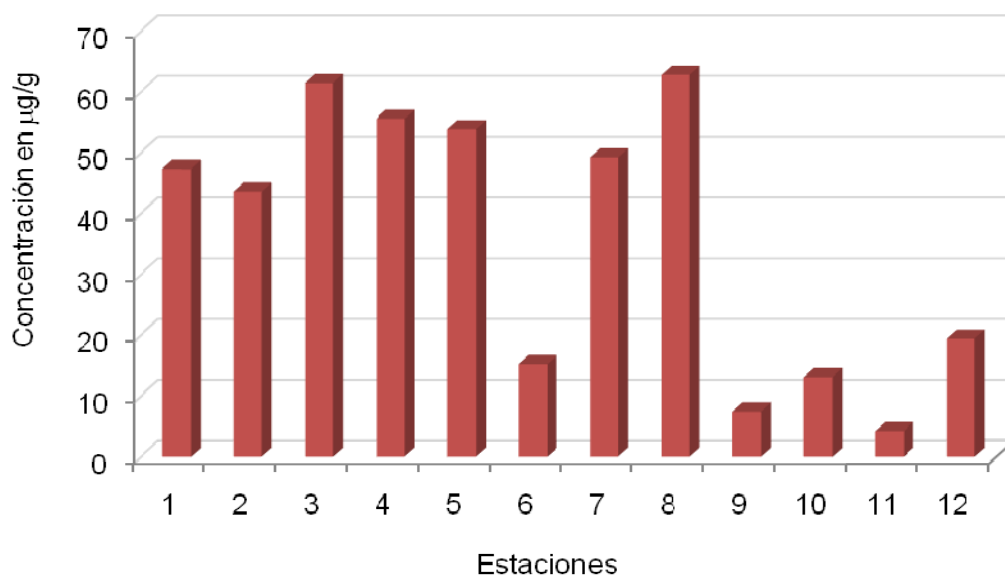


Figura 24. Concentración total de Mn en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

De las cuatro fracciones mostradas en la figura 25, la fracción 3 es la que posee el mayor porcentaje de manganeso, con concentraciones entre no detectado hasta 27,31 $\mu\text{g/g}$ en las estaciones 11 y 3, respectivamente;

mientras que en la fracción 1 las concentraciones variaron desde menor que el límite de detección (estación 2) hasta 15,71 $\mu\text{g/g}$ (estación 3), observándose en esta fracción que la estación 11 presentó el 100 % del contenido extraído.

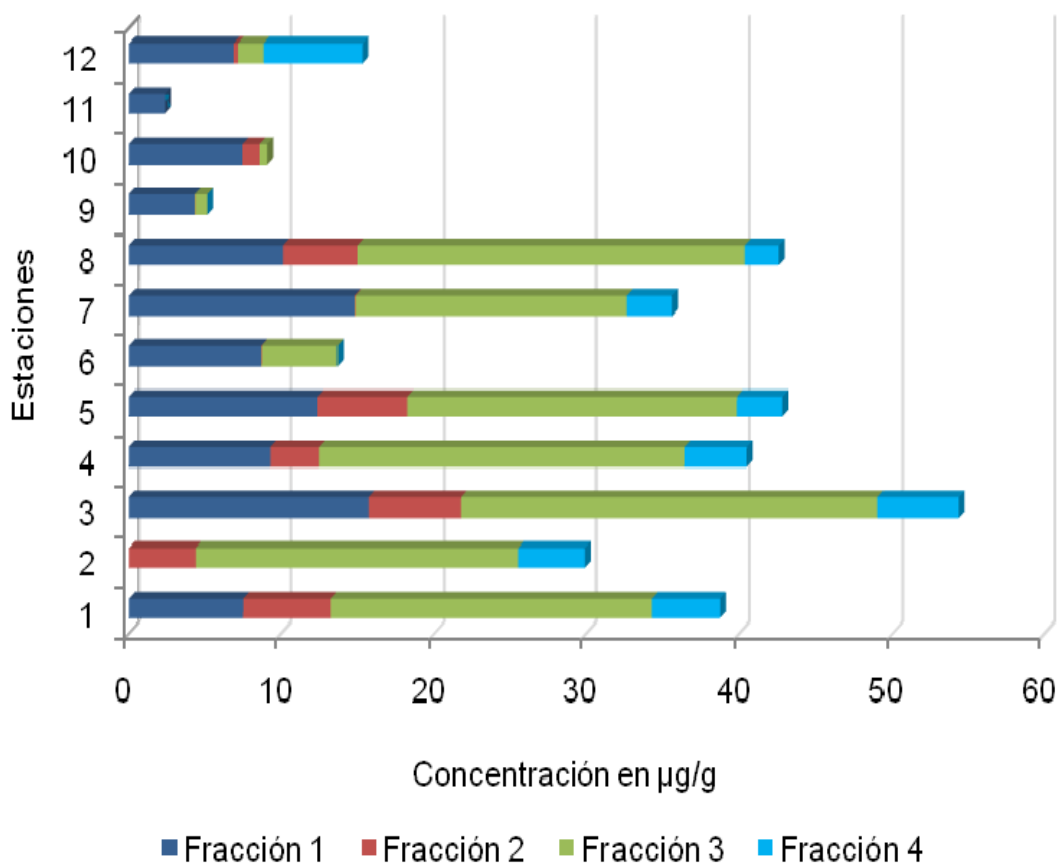


Figura 25. Distribución de las diferentes fracciones de Mn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

En la fracción 2 la mayor concentración fue de 6,08 $\mu\text{g/g}$ (estación 3) y la menor fue encontrada en la estación 11, estando por debajo del límite de detección. En la fracción 4 hubieron cuatro estaciones (6, 9, 10 y 11) con

concentraciones por debajo del límite de detección, y la mayor concentración fue de 6,43 $\mu\text{g/g}$, en la estación 12.

En la distribución mostrada en la figura 26, no se detectó Mn en la fracción 4 y en la fracción 3, relacionada con la fracción asociada a la materia orgánica solo fueron encontradas concentraciones de manganeso en las estaciones 1, 2 y 5, con concentraciones de 0,53; 0,25 y 0,22 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, en la fracción 1 las concentraciones estuvieron entre 2,74 $\mu\text{g/g}$ (estación 7) y 12,67 $\mu\text{g/g}$ (estación 3).

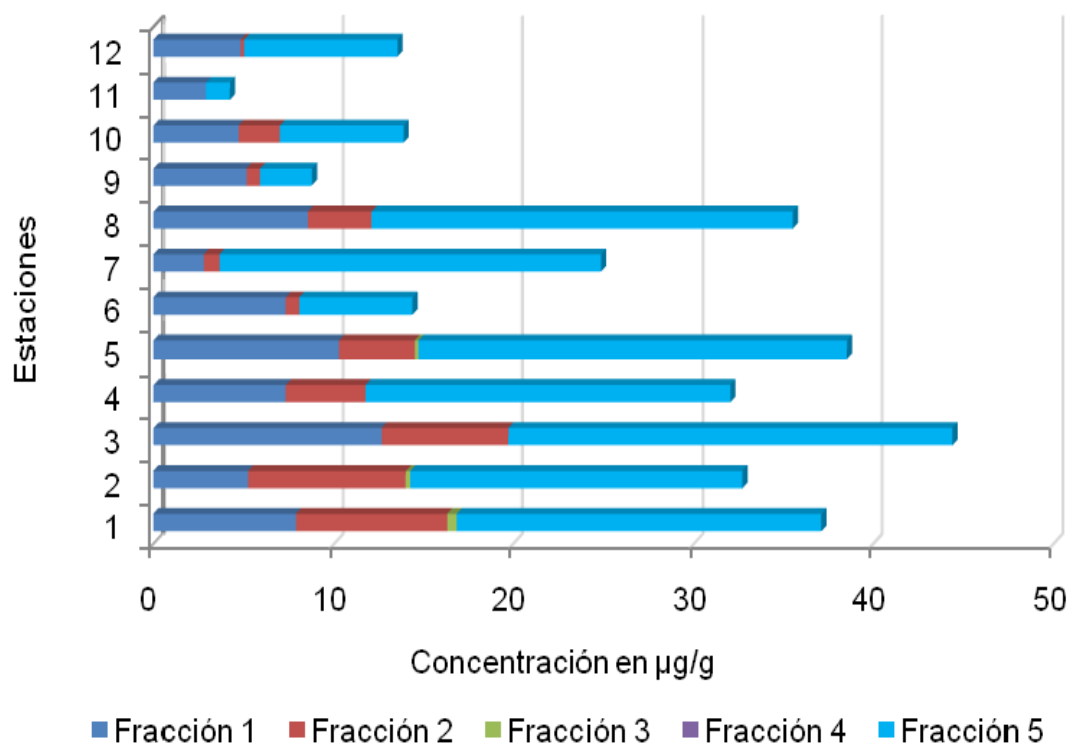


Figura 26. Distribución de las diferentes fracciones de Mn extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

En la fracción 2, el contenido de este metal varió desde menor que el límite de detección, hasta 8,79 $\mu\text{g/g}$ en la estación 2. El mayor contenido de manganeso fue encontrado en la fracción 5, con concentraciones desde 1,33

□g/g hasta 24,70 □g/g (estaciones 11 y 3, respectivamente).

Plomo

Los minerales de plomo se encuentran en muchos lugares del mundo. El mineral más rico en Pb es la galena (PbS) y constituye la fuente principal de producción de este metal (Nordberg, 1998). El plomo está presente en los ecosistemas acuáticos y generalmente no es bioacumulado por los organismos acuáticos, este metal es altamente tóxico para los humanos, no desempeña ninguna función biológica y, por lo tanto, puede alterar el metabolismo de los organismos vivos (Rainbow, 1995).

La mayor concentración de plomo en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco (figura 27), fue encontrada en la estación 7 con un valor de 8,84 □g/g, además las estaciones 1, 4 y 8 tuvieron concentraciones entre 8,00 y 8,80 □g/g, mientras que la menor concentración fue encontrada en la estación 11 con un valor de 2,54 mg/g. seguida de las estaciones 3 y 10, con concentraciones de 3,91 y 3,95 □g/g, respectivamente. La distribución del plomo fue similar a los otros metales, respecto a las estaciones con mayor contenido de metal y las estaciones con menor porcentaje de ellos.

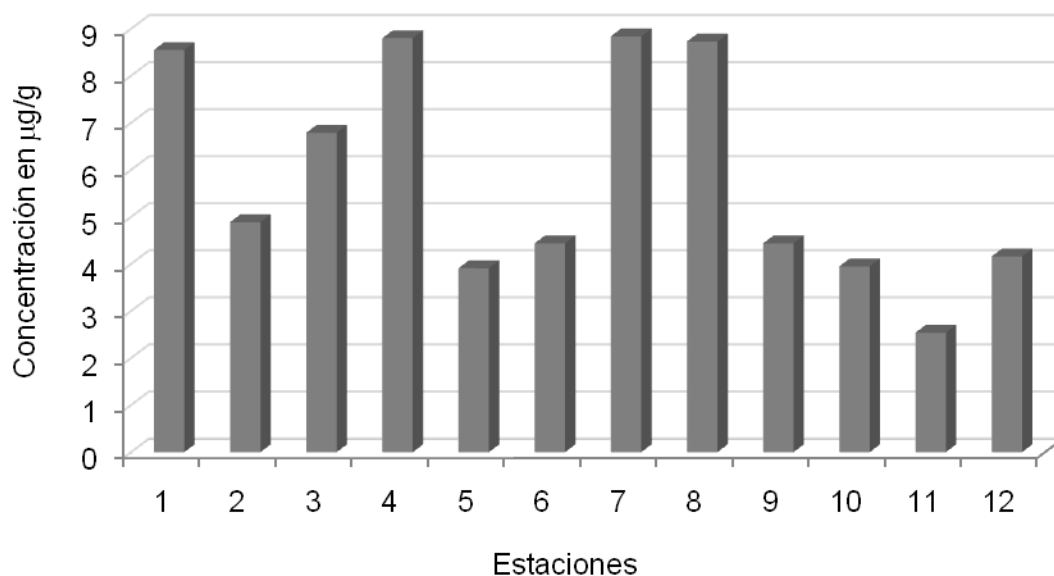


Figura 27. Concentración total de Pb en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

En la figura 28, la distribución de este metal fue: menor que el límite de detección en toda la fracción 1; en la fracción 2 las concentración mayor fue 3,26 $\mu\text{g/g}$ (estación 12), mientras que en las estaciones 2 y 7 estuvieron por debajo del límite de detección, para la fracción 3, este metal sólo mostró este tipo de asociación en la estación 8 con una concentración de 0,35 $\mu\text{g/g}$ y en todas las demás estaciones no fue detectado. En la fracción residual (fracción 4) fue encontrado el contenido más alto de este metal, con concentraciones entre 9,41 $\mu\text{g/g}$ (estación 7) y 0,26 $\mu\text{g/g}$ (estación 11), a excepción de las estaciones 6 y 11. Las concentraciones de plomo en esta última fracción fueron mayores que en la fracción 2.

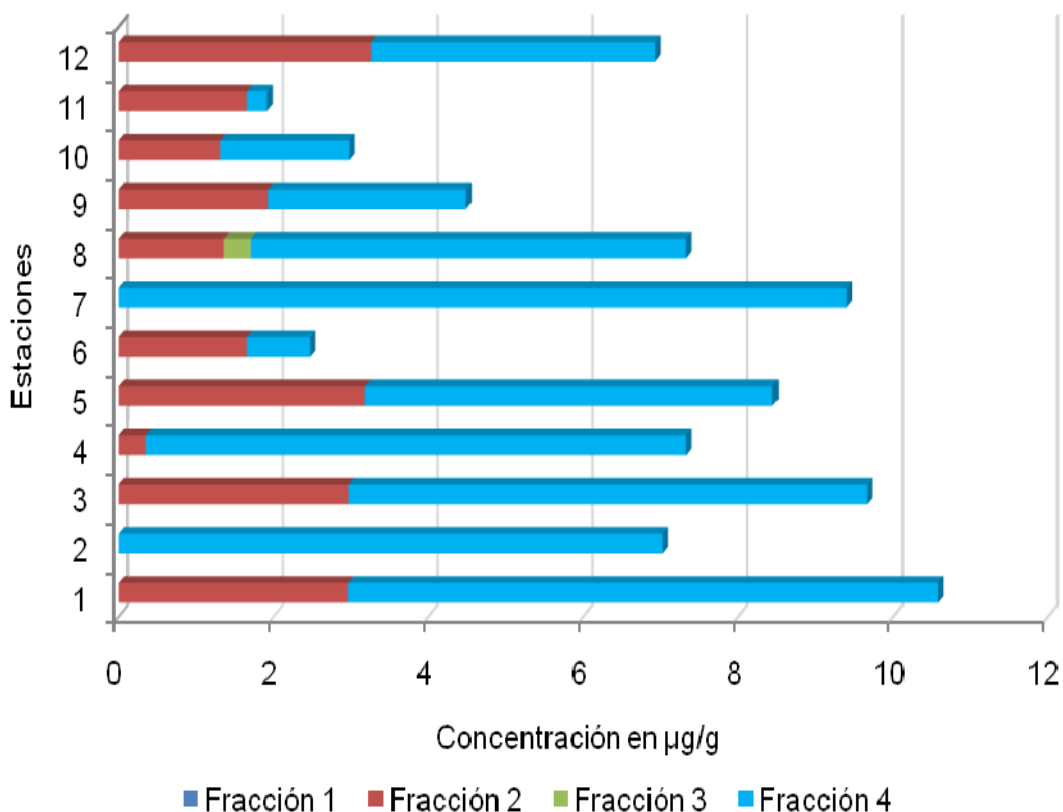


Figura 28. Distribución de las diferentes fracciones de Pb extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por BCR (1990).

Mientras que, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995) la distribución fue la siguiente; en la fracción 1, las concentraciones estuvieron bajo el límite de detección, en la fracción 2 el contenido de plomo estuvo entre 2,93 $\mu\text{g/g}$ (estación 9) y 11, 21 $\mu\text{g/g}$ (estación 2), en la fracción 3 la mayor concentración encontrada para este metal fue de 0,44 $\mu\text{g/g}$ en la estación 5; mientras que en las estaciones 2, 4, 6, 8, 9 y 10 fueron menores que el límite de detección. En la fracción 4 la mayor concentración fue de 3,19 $\mu\text{g/g}$ en la estación 12, seguida de la estación 4 con 2,73 $\mu\text{g/g}$ y las estaciones 7 y 1 con 0,05 y 0,03 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, en el resto de las

estaciones las concentraciones estuvieron bajo el límite de detección. En la fracción residual el contenido varió desde 0,05 $\mu\text{g/g}$ (estación 11), hasta 5,07 $\mu\text{g/g}$ (estación 2). Distribución mostrada en la figura 29.

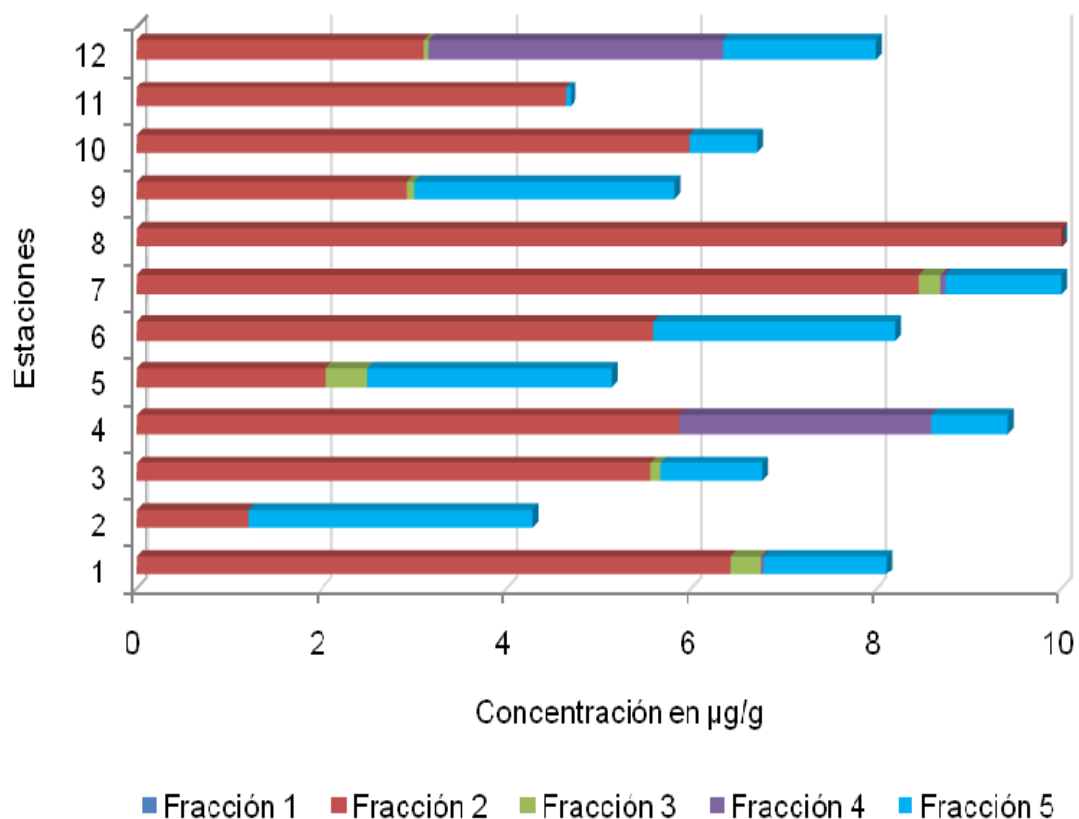


Figura 29. Distribución de las diferentes fracciones de Pb extraídas en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, utilizando el método propuesto por Campanella *et al.* (1995).

Cadmio

Las propiedades del cadmio son muy similares a las del zinc, y con frecuencia coexiste con este metal en la naturaleza (Nordberg, 1998).

En los sedimentos, este metal se adsorbe fuertemente en la materia orgánica y puede ser muy tóxico, cuando es ingerido por los organismos

bentónicos, ya que no se le conoce ninguna función biológica y puede biocumularse en ellos. Aunque la susceptibilidad al cadmio puede variar ampliamente entre organismos acuáticos, se sabe que los organismos de agua salada son más resistentes al envenenamiento por cadmio que organismos de agua dulce (Andres *et al.*, 2000).

Las concentraciones de cadmio en los sedimentos estudiados (figura 30) estuvieron comprendidas entre 1,88 $\mu\text{g/g}$ (estación 11) y 4,94 (estación 2) siendo este metal el de menor contenido en los sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco.

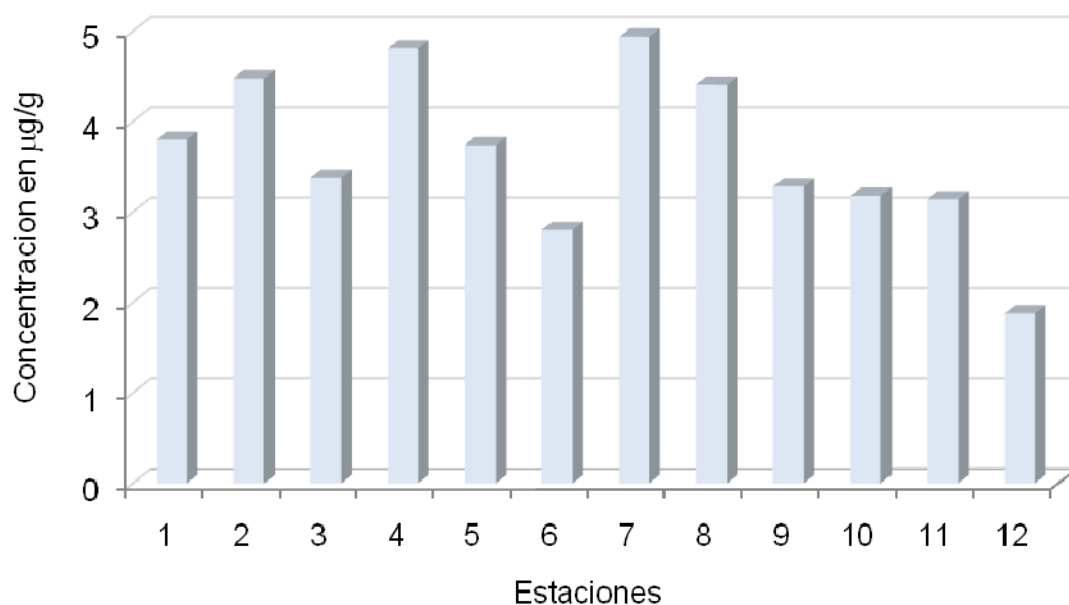


Figura 30. Concentración total de Cd en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

Análisis de varianza

A continuación se muestran los valores del factor F para un intervalo de confianza de los 95 % para la comparación de los dos métodos de extracción secuencial utilizados en esta investigación.

Tabla 5. Valores crítico de F utilizado en el análisis de varianza de los métodos propuestos por BCR, 1990 y Campanella *et al.*, 1995.

Metal	F	Valor crítico de F
Hierro	1,9119	5,3300
Cobre	0,4163	5,3300
Zinc	0,6991	5,3300
Cromo	3,1735	5,3300
Aluminio	0,3082	5,3300
Níquel	2,4017	5,3300
Manganeso	1,6854	5,3300
Plomo	0,7767	5,3300

Todos estos resultados indican que no existen diferencias significativas en la distribución conseguida con ambos métodos de extracción secuencial.

Principales Correlaciones

El grado de correlación entre los metales pesados y otros parámetros importantes es con frecuencia, utilizado para indicar el origen de dichos elementos y el nivel de asociación que existen entre ellos (Windom *et al.*, 1989).

Para el estudio de la matriz de correlación de Pearson, se utilizó el contenido total de los metales Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb y Cd, y el contenido de arenas, limos, arcillas, carbono orgánico y carbonatos (tabla

6).en este análisis se observan niveles de correlación mayores a 0,500 entre varios pares de variables.

Entre los metales pesados se observó una alta correlación significativa entre todos ellos, con valores entre 0,600 y 0,951. Además, también se observan correlaciones significativas y positivas entre los metales, las partículas finas del sedimento (limo y arcilla), el carbono orgánico y los carbonatos. Mientras que las arenas mostraron correlaciones negativas con respecto a los demás parámetros estudiados. Esto nos refleja la fuerte relación de los metales con el grano fino de los sedimentos. Además de que las arenas presentes en estos sedimentos no son carbonáticas.

Tabla 6. Matriz de correlación de Pearson entre los metales pesados Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb, Cd y las diferentes características del sedimento analizadas en esta investigación.

	Arena	Limo	Arcilla	COT	CO3	Fe	Cu	Zn	Cr	Al	Ni	Mn	Pb	Cd
Arena	1,000													
Limo	-0,997	1,000												
Arcilla	-0,380	0,309	1,000											
COT	-0,864	0,859	0,367	1,000										
CO3	-0,697	0,663	0,661	0,855	1,000									
Fe	-0,752	0,726	0,577	0,864	0,944	1,000								
Cu	-0,565	0,531	0,606	0,532	0,669	0,652	1,000							
Zn	-0,661	0,633	0,576	0,835	0,969	0,951	0,690	1,000						
Cr	-0,608	0,575	0,604	0,777	0,897	0,810	0,762	0,860	1,000					
Al	-0,681	0,652	0,585	0,858	0,868	0,807	0,621	0,827	0,844	1,000				
Ni	-0,542	0,523	0,426	0,723	0,871	0,871	0,715	0,881	0,894	0,680	1,000			
Mn	-0,818	0,798	0,524	0,897	0,875	0,927	0,734	0,855	0,850	0,802	0,867	1,000		
Pb	-0,623	0,588	0,641	0,792	0,868	0,842	0,679	0,898	0,723	0,774	0,683	0,757	1,000	
Cd	-0,574	0,540	0,612	0,674	0,842	0,714	0,669	0,825	0,909	0,762	0,753	0,679	0,701	1,000

Supervivencia de *Artemias sp.* en extracto de la fase sólida de sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.

La siguiente tabla muestra la cantidad de *Artemias sp.* vivas en cada una de las concentraciones de extractos de la fase sólida del sedimento desde 1 ml hasta 0 ml de extracto por cada 2ml de solución final.

Tabla 7. *Artemias* vivas en el ensayo de toxicidad de los extractos de la fase sólida del sedimento.

Estaciones	Volumen de extracto utilizado			
	1 ml	0,5 ml	0,25 ml	0 ml
1	10	10	10	10
2	10	10	10	10
3	9	10	10	10
4	10	10	10	10
5	10	10	10	10
6	10	10	10	10
7	10	10	10	10
8	10	10	10	10
9	10	10	10	10
10	10	10	10	10
11	10	10	10	10
12	10	10	10	10

DISCUSIÓN

Textura

Las texturas presentes en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco fueron: arenosa, arenolimsa y limoarenosa, con predominio de la limoarenosa. En todas ellas, los porcentajes de arena fueron superiores al 40%. Particularmente las estaciones 1, 2, 6, 9-12 presentaron los contenidos más altos de arena (mayores de 50%), siendo las cuatro últimas estaciones nombradas las más profundas en toda el área estudiada, mientras que las tres primeras estaciones están ubicadas en las cercanías de la desembocadura del río Carinicaño y de las quebradas que bajan de los cerros cercanos al Saco, esto ocasiona corrientes de aguas que remueven las partículas finas (limos y arcillas), hacia otras zonas del Golfo. Sin embargo, los limos mostraron contenidos superiores a 40% en la costa norte y cerca de las poblaciones de la Peña y Muelle Cariaco, en estas zonas se observan la presencia de muchos mangles. Quintero *et al.* (2006), señalaron que los sedimentos marinos del área costera sur del Golfo de Cariaco están conformados principalmente por granos medios y en menor grado por granos finos, repitiéndose esta distribución granulométrica tanto en la costa norte, como en el saco del Golfo, con proporciones de arenas medias y finas muy parecidas, salvo que en el saco aumenta la cantidad de limo y arcillas. En esta investigación fue encontrada la misma tendencia. Senior *et al.* (1999), señalan que la distribución de limos en los sedimentos está directamente relacionada con la presencia de mangles en la región.

Velásquez (2005), realizó un estudio granulométrico en la zona del

Saco del Golfo de Cariaco, registrándose la misma tendencia obtenida en esta investigación. Con contenidos promedios de 69,11% para arenas, 26,03% para limos y 4,83% para arcillas, durante la época de sequía, encontrando altos contenidos de arenas tanto para las estaciones al oeste del Saco, como en las estaciones cercanas a la desembocadura del río Carinicuaao, y explica que en la época de lluvia, las fracciones de limo y arcillas son transportadas mas lejos, y las arenas se depositan en las áreas cercanas al río.

Carbono orgánico total

La mayor cantidad de carbono orgánico total (COT) en los sedimentos del saco coincidió con los mayores porcentajes de limos, sitios donde predominan los manglares y en son zonas menos profundas, mientras que en las estaciones 9-12, con profundidades superiores a 10 m, el contenido de carbono orgánico fue menor. A este respecto, Suess (1980) explicó que el flujo de COT disminuye rápidamente conforme aumenta la profundidad en la columna de agua, debido a su remineralización.

En el Golfo de Cariaco desde hace más de 20 años, se han hecho análisis de carbono orgánico. Entre ellos, Bonilla y Lin (1979) reportaron un promedio de 4,18%, Bonilla (1982) una media de 5,56%, en la cuenca de Cariaco, y Velásquez (2005) obtuvo un promedio de 2,29%, con valores comprendidos entre 0,21% y 6,46%, durante la época de sequía. Estos valores fueron muy similares a los valores conseguidos en esta investigación.

Estos resultados coinciden con las primeras compilaciones de COT en sedimentos superficiales que se realizaron entre los años 60 y 70, y el patrón obtenido señaló valores de COT mayores que 5% a lo largo de los márgenes

continentales y menores que 0,5% en las grandes cuencas (Suess, 1980).

Carbonatos

El contenido de carbonatos en los sedimentos estudiados, 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).

Bonilla *et al.* (1986) reportaron un promedio de 34,73% de carbonatos en la bahía de Bergantín y 37,18% en la bahía de Pozuelos 37,18%. Velásquez (2005) en la misma área del Saco reportó valores promedio de carbonato de 13,26 % para la temporada de sequía y de 19, 33% para la temporada de lluvia. Mientras que, Caraballo (2005) reportó porcentajes de carbonatos entre 26 y 50% en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. Todos estos valores referenciales son superiores a los encontrados en la presente investigación.

Concentración total de los metales Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb y Cd

De todos los metales estudiados en los sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco, el hierro fue el más abundante, seguido por el aluminio, y ambos con concentraciones superiores a 1 000 $\mu\text{g/g}$. El hecho de encontrar valores elevados del contenido de Fe y Al en sedimentos es común, ya que estos dos metales son los más abundantes en la corteza terrestre. El resto de los metales tuvieron concentraciones menores a 200 $\mu\text{g/g}$, en el siguiente orden de abundancia: Zn > Cu > Mn > Ni > Cr > Pb > Cd.

Todos los metales tuvieron la misma distribución en los sedimentos estudiados, encontrándose que las estaciones que presentaron las mayores concentraciones de los mismos fueron la 1- 5, 7 y 8, en estas mismas estaciones fue alto el contenido de limo y son las menos profundas de toda la zona. Mientras que en las estaciones 6, 9-12, donde existe alto contenido de arenas y las profundidades son superiores a 10 m, fueron encontradas las menores concentraciones de todos los metales.

Al relacionar las concentraciones de los metales con el contenido de limos en los sedimentos, se obtuvieron correlaciones positivas y significativas, con valores superiores a 0,500, lo que evidencia que en esta zona los metales tienden a asociarse mejor al grano fino del sedimento. Respecto a esto, Campbell y Loring (1980) reportaron un incremento en las concentraciones de metales pesados asociados con la fracción de grano fino. Además, estudios realizados en la región nororiental de Venezuela, específicamente en la cuenca Tuy-Cariaco (Gamboa y Bonilla, 1983) y costa del estado Anzoátegui (Gamboa *et al.*, 1986), muestran dependencia entre los niveles de algunos metales pesados en sedimentos y sus características granulométricas.

La distribución de los metales en los sedimentos estuvo fuertemente relacionada con el contenido de COT, mostrando correlaciones positivas con valores comprendidos entre 0,532 para el cobre y 0,897 para el manganeso. Indicando que el contenido de carbono orgánico puede ser determinante en la distribución y en el contenido total de los metales, y evidenciando que gran parte de estos metales están asociados a la materia orgánica presente en los sedimentos. Jackson (1979) obtuvo una relación similar e indicó que los metales Fe, Zn, Cd y Cu están fuertemente relacionados con el contenido de carbono orgánico en el sedimento.

Todos los metales mostraron correlaciones positivas y significativas entre ellos, con valores entre 0,600 y 0,950. Förstner y Wittmann (1983) afirman que este tipo de correlaciones indican que los metales tienen un origen en común, procediendo todos de la misma fuente geoquímica.

Rubio *et al.* (1995) afirman que la correlación de los metales con el hierro es común en condiciones naturales, ya que el hierro es un metal definitorio de las características del sedimento. Este comportamiento también fue observado en las correlaciones de esta investigación.

En los sedimentos analizados, las concentraciones de hierro no superaron 41 000 $\mu\text{g/g}$ sugerido por el Grupo de Expertos sobre Asuntos Científicos para la Protección del Ambiente Marino (CCME, 2001) como valor máximo recomendado para sedimentos no contaminados. De igual forma, los metales cobre, zinc, níquel y plomo tampoco superaron los valores sugeridos por la Guía Canadiense de Calidad de Sedimentos (CEQS, 2001) para sedimentos no contaminados, sin embargo, el cadmio en algunas estaciones fue superior a 3,50 $\mu\text{g/g}$ que es el valor sugerido por esta misma guía. Las concentraciones de cromo en algunas estaciones (1 a 5, 7 y 8) también fueron superiores al valor sugerido por Sadiq (1992) para sedimentos no contaminados (20,00 $\mu\text{g/g}$).

Según Velásquez (2005), los altos valores de Cd pueden ser consecuencia de las actividades humanas desarrolladas en la zona, ya que en dicha región existe una gran actividad agrícola (cultivo de maíz, caña de azúcar, frutas), lo que supone la utilización de una gran cantidad de pesticidas, herbicidas y fertilizantes.

Martínez (2002), para sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco reportó concentraciones totales para: cadmio desde 0,52 $\mu\text{g/g}$ hasta 2,13 $\mu\text{g/g}$, para el zinc desde 16,02 $\mu\text{g/g}$ hasta 104,77 $\mu\text{g/g}$, para el cobre 3,70 – 26,55 $\mu\text{g/g}$, para cromo 19,56 – 41,66 $\mu\text{g/g}$, para el níquel 7,91 – 31,63 $\mu\text{g/g}$ y para el plomo 8,20 – 25,06 $\mu\text{g/g}$, todos estos valores fueron similares a los resultados obtenidos en esta investigación.

Velásquez (2005), en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, reportó concentraciones totales para el hierro 27018,29 $\mu\text{g/g}$, cobre 79,09 $\mu\text{g/g}$, zinc 58,93 $\mu\text{g/g}$, cromo 11,41 $\mu\text{g/g}$, níquel 14,48 $\mu\text{g/g}$, manganeso 42,20 $\mu\text{g/g}$, plomo 10,76 $\mu\text{g/g}$ y para el cadmio 2,35 $\mu\text{g/g}$. Estos valores a excepción del hierro fueron similares a los reportados en esta investigación.

Por otra parte, Díaz (2008), en sedimentos de la misma zona estudiada en esta investigación reportó las siguientes concentraciones totales promedios: cadmio (1,81 $\mu\text{g/g}$), plomo (13,15 $\mu\text{g/g}$), cobre (23,96 $\mu\text{g/g}$), zinc (58,86 $\mu\text{g/g}$), manganeso (80,29 $\mu\text{g/g}$) y níquel (12,97 $\mu\text{g/g}$), similares a la distribución y el contenido total de estos metales en la presente investigación.

Todos estos resultados en épocas y años distintos, sugieren que no hay aportes antropogénicos importantes en la zona estudiada.

Extracción secuencial de los metales pesados Fe, Cu, Zn, Cr, Al, Ni, Mn, Pb y Cd

Con el método propuesto por BCR (1990), se distinguen cuatro fracciones o especies con las cuales se asocian los metales pesados en los sedimentos. La primera fracción es la más disponible y corresponde a los

metales en forma de iones intercambiables y asociados a carbonatos. En esta fracción, el metal con mayor porcentaje fue el manganeso, aproximadamente el 40% de este metal, el segundo metal en abundancia fue el zinc, con un promedio del 10% del total; los otros dos metales presentes en todas las estaciones y en esta fracción fueron Al y Fe, con porcentajes menores al 2% en todas las estaciones; mientras que los metales Cu y Ni solo fueron encontrados en pocas estaciones. Los metales Cr, Pb y Cd no presentaron este tipo de asociación.

Con el método propuesto por Campanella *et al.* (1995), fue posible diferenciar cinco fracciones a las cuales se asocian los metales pesados en los sedimentos encontrándose similitud con respecto al método anterior, en la distribución de los metales en la fracción 1(fracción disponible), siendo Mn y Zn los metales con mayor contenido en esta fracción, seguidos del Fe y Al con porcentajes menores al 1%. Nordberg (1998), reporta que los carbonatos de Zn y Mn son minerales abundantes en la corteza terrestre.

Ambos métodos demuestran que a excepción de Mn y Zn; el resto de los metales se encuentran no disponibles, o poco disponibles dependiendo de los cambios fisicoquímicos que presenten los sedimentos.

El hierro, en ambos métodos, fue encontrado mayormente asociado a los minerales (fracción residual) y en forma de hidróxidos. Este comportamiento está acorde con la distribución de este metal en la corteza terrestre, puesto que las especies más abundante del Fe son: Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})\text{nH}_2\text{O}$ y la piritita FeS_2 . El zinc presentó similar distribución en las fracciones no disponibles. Velásquez (2005), en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, reportó una distribución similar a la conseguida en esta investigación para estos dos metales.

En otras partes del mundo se han hecho investigaciones en las cuales se han obtenido las mismas tendencias encontradas en esta. Izquierdo *et al.* (1997), en sedimentos superficiales de la bahía de Cádiz (España), reportaron hierro principalmente en las fracciones no disponibles, estando 50% en la fracción residual. El zinc, 50% en la fracción residual y 13,6% asociado a los carbonatos e iones intercambiables. Villaescusa *et al.* (1997), en sedimentos de la región fronteriza de Baja California (México) y California (Estados Unidos), reportaron alrededor de 80% de zinc asociado a la fracción residual y entre 36 y 61% asociado a oxihidróxidos de Fe y Mn; mientras que para el hierro reportaron más del 90% en las fracciones residual y oxihidróxidos.

Las mayores concentraciones de cobre, utilizando el método propuesto por BCR (1990), fueron encontradas en las fracciones residual y metales asociados a la materia orgánica. Mientras que con el método propuesto por Campanella *et al.* (1995), las mayores concentraciones fueron obtenidas en la fracción residual y asociados a las sustancias húmicas. El cobre es un metal afín con la materia orgánica y forma parte de los organismos vivos, por esta razón, es de esperarse una gran proporción de cobre asociado a esta fracción.

El método propuesto por Campanella *et al.* (1995), indica que este metal está asociado a la materia orgánica soluble en medio básico (sustancias húmicas), es decir, asociado a los compuestos orgánicos de cadena de carbono extremadamente largas y a macrociclos, típicos de las estructuras de los organismos. La distribución del cobre descrita por ambos métodos, reflejan el origen natural de este metal, debido a que es consistente con su distribución en la corteza terrestre (Nordberg, 1998). Resulta

importante mencionar que el método propuesto Campanella *et al.* (1995), a diferencia del propuesto por BCR (1990), hace la distinción del tipo de materia orgánica a la cual está asociado el cobre.

Izquierdo *et al.* (1997), en sedimentos superficiales de la bahía de Cádiz (España), encontraron 50% del cobre en la fracción residual. Belzunce *et al.* (1997), en sedimentos superficiales de Ría Vega (España), reportaron 58% del metal incorporado a la materia orgánica y sulfuros, y 38% a la fracción residual. Tal distribución fue similar a la encontrada en la presente investigación. Velásquez (2005), en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, reportó más del 99% del cobre asociado a la materia orgánica y a los minerales (fracción residual). Este investigador sostiene que la distribución confirma el origen litogénico del cobre.

El cromo, utilizando el método BCR (1990), mostró estar asociado mayoritariamente a la materia orgánica y a la fracción residual; mientras que con el método Campanella *et al.* (1995), este metal presentó mayor asociación con los oxihidróxidos de Fe y Mn, y la fracción residual. La distribución del cromo en la corteza terrestre, indica que este se asocia frecuentemente con los óxidos de hierro, formando FeOCr_2O_3 y otros minerales, sugiriendo que es probable encontrarlo asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn. Sadiq (1992), corrobora esta afirmación, reportando que el Cr(III) es absorbido por las superficies de los óxidos de hierro, reaccionando químicamente y constituyendo la cromita, que es la forma más estable del cromo en los sedimentos.

El manganeso, en las fracciones no disponibles, presentó distribución similar al cromo, en ambos métodos de extracción. Encontrándose que para el método Campanella *et al.* (1995), este metal se encuentra asociado a los

oxihidróxidos de Fe y Mn, y a la fracción residual; mientras que con BCR (1990) se encuentra asociado a la materia orgánica y a los minerales.

Velásquez (2005), en sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco, reportó cromo asociado mayoritariamente a los oxihidróxidos de Fe y Mn. Y manganeso principalmente asociado a la materia orgánica (44,52%), a los oxihidróxidos (29,98%) y a los carbonatos (20,12%). Díaz (2008), en sedimentos de la misma área, reportó que el manganeso se encuentra asociado mayoritariamente a la materia orgánica en las fracciones no disponibles y además poseen un alto porcentaje asociado a los carbonatos e iones intercambiables. Estas distribuciones fueron similares a las encontradas en esta investigación.

El aluminio mostró igual distribución con ambos métodos de extracción, encontrándose asociado alrededor del 80% a la fracción residual, y en segundo lugar a la materia orgánica. Debido a que el aluminio es un elemento que forma parte de las arcillas, y está fuertemente asociado a los silicatos, es común encontrar tal distribución; ya que para disolver los minerales a los que el se encuentra asociados, se necesitan cambios extremos en las condiciones del sedimento.

El níquel mostró una distribución parecida al cobre en ambos métodos, estando asociado en mayor abundancia a la materia orgánica soluble en medio básico (sustancias húmicas) y a la fracción residual. Según Morales y Ávila (1999), el níquel está presente en los organismos marinos, y es considerado como un componente común de los tejidos vegetales y animales. Nordberg (1998) indica que el níquel se encuentra en la naturaleza en forma de sulfatos, sulfuros, hidróxidos y óxidos. Esto sugiere que la distribución encontrada en la investigación obedece un origen natural. En

otras investigaciones fueron encontradas similitudes con la distribución de este metal en los sedimentos analizados en la presente investigación. Velásquez (2005), en sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco, reportó níquel asociado en un 65% a la materia orgánica y un 30% asociado a oxihidróxidos de Fe y Mn. Díaz (2008), en sedimentos de esa misma zona encontró, níquel asociado en mayor proporción a la materia orgánica y azufre, y la fracción residual.

Con el método de extracción secuencial propuesto por BCR (1990), el plomo fue encontrado solamente asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn, y a la fracción residual, mientras que con el método propuesto por Campanella *et al.* (1995), además de presentar asociaciones importantes con los oxihidróxidos y los minerales, también se encontró asociado a la materia orgánica en algunas estaciones. El comportamiento presentado por ambos métodos, está acorde con la distribución de este metal en la corteza terrestre. Nordberg (1998) reporta que los principales minerales de plomo en la corteza terrestre son, PbS y $Pb(OH)_2$ asociados a otros minerales como los hidróxidos y sulfuros de hierro. Investigaciones realizadas en esta misma zona de estudio reportaron comportamientos similares en la distribución de este metal. Velásquez (2005), reportó que un 43% del plomo se asoció a los oxihidróxidos de Fe y Mn, y 36% a la fracción residual. Díaz (2008), reportó plomo asociado en un 60% a la fracción residual.

El cadmio en particular no fue detectado en ninguna de las fracciones propuestas por ambos métodos.

Con la extracción secuencial se observa que la mayoría de los metales estuvieron asociados a las fracciones menos disponibles, evidenciándose dos grupos de tendencias. El primero, en el cual se encuentran los metales

Fe, Zn, Cr, Pb y Al con las mayores concentraciones en las fracciones asociadas a los oxihidróxidos y residual, y un segundo grupo de los metales Cu, Ni y Mn asociados a la fracción residual, materia orgánica y a las sustancias húmicas.

Para comparar estadísticamente los dos métodos de extracción secuencial utilizados en esta investigación, se realizó un análisis de varianza con un nivel de confianza del 95%. Encontrándose que no existieron diferencias significativas en la distribución total de cada uno de los metales.

Supervivencia de *Artemia sp* en el extracto de la fase sólida del sedimento, para evaluación de la toxicidad de estos.

Al realizar la prueba con *artemias sp*, se encontró que en ninguna de las concentraciones de los extractos utilizados hubo mortalidad de los nauplios, indicando que los contaminantes presentes en los sedimentos del Saco del Golfo de Cariaco no representan un riesgo para los organismos que allí viven, además corrobora que independientemente de la concentración total de los metales en los sedimentos, es necesario que estos se encuentren biodisponibles para tener algún efecto letal a los organismos.

CONCLUSIONES

El orden de concentración de los metales estudiados fue: Fe>Al> Zn> Cu > Mn> Ni> Cr> Pb> Cd. El contenido total de los metales pesados en los sedimentos analizados fue menor a los valores sugeridos como límites para sedimentos no contaminados.

Todos los metales mostraron afinidad con las partículas finas del sedimento (limos y arcilla) y con el contenido de carbono orgánico, además la alta correlación entre ellos, indica el origen natural de los metales en los sedimentos analizados.

El Zn y el Mn fueron los metales, que presentaron la mayor afinidad hacia la fracción disponible (metales asociados a carbonatos e iones intercambiables), los metales Fe, Al y Pb mostraron gran afinidad con las fracciones asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn y con la fracción residual, mientras que los metales Ni, Cr y Cu mostraron una distribución más asociada a la materia orgánica.

El Cd no fue extraído por ninguno de los dos métodos de extracción secuencial.

El análisis de varianza realizado para comparar los dos métodos de extracción indicó que no existen diferencias significativas, con respecto a la extracción total realizada con ambos métodos.

La prueba de toxicidad realizada a la fase sólida del sedimento indicó

que estos no constituyen un riesgo para los organismos bentónicos, y por consiguiente al resto de la cadena trófica.

BIBLIOGRAFÍA

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

Acuña, J.; Vargas, J.; Gómez, E. y García, J. 2004. Hidrocarburos de petróleo, disueltos y dispersos, en cuatro ambientes costeros de Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.* 52 (2): 43-50.

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

Adriano, D. 2001. Ecological and health risks of metals. En: Trace elements in the terrestrial environments. *Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition.* Springer-Verlag. New York. 867.

Ahumada, R. 1998. Metales traza (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en los sedimentos del seno Aysén: línea base y alteraciones ambientales. *Cienc. Tecnol. Mar.* 21: 75-88.

Andres, 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). *Sci. Total Environm.,* 248: 11–25.

Baeyens, W.; Monteny, F.; Leermakers, M. y Bouillon, S. 2003. Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 376: 890–901.

Belzunce, M.; Bacon, J.; Prego, R. y Wilson, M. 1997. Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón inlet, Ria de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Health.* 32(5): 1271-1292.

Blaise, C. 1991. Microbiotests in aquatic ecotoxicology: characteristics, utility, and prospects. *Toxic. Assess.* 6:145-155.

Boluda, R.; Quintanilla, J.; Bonilla, J.; Sáez, E. y Gamón, M. 2002. Application of the Microtox® test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain). *Chemosph.* 46: 355-

369.

Bonilla, J. 1982. Algunas características geoquímicas de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente*, 21 (1y2): 133-155.

Bonilla, J.; Cedeño, J. y Gamboa, B. 1986. Características químicas en sedimentos de la bahía de Pozuelo y áreas adyacentes, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente*, 25 (1y2): 215-231.

Bonilla, J. y Lin, A. 1979. Materia orgánica en los sedimentos de los Golfos de Paria y Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente*, 18: 37-52.

Botello, A.; Ponce, G.; Toledo, A.; Díaz, G. y Villanueva, S. 1996. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México, 25-44. In A.V. Botello, J. Rojas-Galaviz, J. Benitez, D. Zárate-Lomelí (eds). Golfo de México, *Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico, y tendencias. universidad autónoma de campeche. EPOMEX serie científica*, 5: 666 p.

Brzezinska, A.; Trzosinska, A.; Zmijewska, W. y Wodkiewiesz, L. 1984. Trace metals in suspended matter and superficial bottom sediment from the Southern. *Baltic. Oceanolog*, 18: 59-77

Cambell, J. y Loring, D. 1980. Baseline levels of heavy metals in the waters and sediments of Baffin Bay. *Mar. Poll. Bull.* 11 (9): 257-261.

Campanella, L.; D'Orazio, D.; Petronio, B. y Pietrantonio, E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Anal. Chim. Acta* 309: 387-393.

Caraballo, L. 1982. El Golfo de Cariaco. Parte III. Contenido de carbonatos y constituyentes de las partículas de los sedimentos. Su distribución por el fondo. Fauna característica. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente*, 21 (1y2): 67-83.

Cho, J.; Park, K.; Ihm, H.; Park, J.; Kim, S.; Kang, I.; Lee, K.; Jahng, D.; Lee, D. y Kim, S. 2004. A novel continuous toxicity test system using a luminously modified freshwater bacterium. *Biosen. and Bioelect.* 20: 338-344.

Clark, R. 2001. *Marine pollution*. 5th edition. Oxford. New York.

Cochrane, T.; Salinas, J. Y Sánchez, P. 1980. An equation for liming acid mineral soils to compensate crops aluminium tolerance. *Tropic. Agricul.* 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 fetida*. *J. Soils y Seds.* 3: 13-20.

[CCME] Canadian Council of Ministers of the Environment. 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. In: Canadian environmental quality guidelines 1999, chapter 6. Canadian Council of Minister of the Environment. Winnipeg. Canadá.

CEQGS (Canadian Sediment Quality Guidelines Canadian) 2001. Summary Tables of the Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic. www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Ceqg/Sediment/default.t.cfm.

Dai, M.; Martin, J. y Cauwet, G. 1995. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France). *Mar. Chem.*, 51: 159-175.

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

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 Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Förstner, U. 1984. Effects of salinity on the metal sorption onto organic particulate matter. *Neth. Inst. Sea Res. Publ. Ser.* 10: 195-209.

Förstner, U. y Wittman, G. 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin.

Gamboa, B. y Bonilla, J. 1983. Distribución de metales pesados (Fe, Mn, Cu y Zn) en sedimentos superficiales de la cuenca Tuy-Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. univ. Oriente.* 22 (1-2): 103-110.

Gamboa, B.; Bonilla, J. y Cedeño, G. 1986. Concentración de algunos metales pesados en sedimentos superficiales de la bahía de Pozuelos y

areas adyacentes, edo. Anzoátegui, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*. 25 (1-2): 233-240.

García, J.; Acuña, J. y Vargas, J. 2004. Metales trazas en sedimentos costeros de Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.* 2: 51-60.

Gaudette, H. y Flight, W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Jour. Sed. Petrol.* 44: 249-253

Giesy, J. y Graney, R. 1989. "Recent developments in and intercomparisons of acute and chronic bioassays and bioindicators." *Hydrobiol* 188 (189): 21-60.

Gutiérrez, E.; Villaescusa, J. y Arreola, A. 1999. Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California. *Cienc. Mar.* 25(4): 557- 578.

Hastings, D. y Emerson, S. 1986. Oxidation of manganese by spores of a brine *bacillus*: Kinetics and thermodynamic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 1819-1824.

Izquierdo, C.; Usero, J. y García, I. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the Southern Atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 34(2): 123-128.

Jackson, T. 1979. Sources of heavy metals contamination in a River-Lakes system. *Envir. Pollut.* 18: 131-138.

Madureira, M.; Vale, C. y Fonseca, N. 2003. Distribución de metales traza en sedimentos de zonas de lodo de la plataforma costera norte de Portugal. *Cienc. Mar.* 29(4): 435-445.

Mahan, K.; Foderato, T.; Garza, T.; Martinez, R.; Maroney, G.; Trivisonno, M. y Willging, E. 1987. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments. *Anal. Chem. Acta.* 59: 938-945.

Martin, J. y Knauer, G. 1984. VERTEX: manganese transport through oxygen minima. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67: 35-47.

Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela Univ. Oriente*,

41(1-2): 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. *Intercien.* 27 (4): 173-179.

Martínez, G. y Senior, W. 2001. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares, Venezuela. *Intercien.* 26: 53-61.

Moore, J. y Ramammorthy, S. 1984. Heavy metals in natural waters. Springer-Verlog, New York.

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 Científ. Venezolana*, 50 (2): 85 paginas.

Morrison, R.; Narayan, J. y Gangaiya P. 2001. Trace element studies in Laucala Bay, Suva, Fiji. *Mar. Poll. Bull.* 42: 397-404.

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. *Anal. Chim. Acta.* 478: 111-118.

Nordberg, G. "Metales: propiedades químicas y toxicidad". *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo.* 1998 ed., Cap. 63: 2-51.

Norville, W. 2005. Spatial distributions of heavy metals in sediments from the Gulf of Paria, Trinidad. *Rev. Biol. Trop.* 1: 33-40

Okuda, T.; Benítez, J.; Bonilla, J. y Cedeño, G. 1978. Características hidrográficas del golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela Univ. Oriente*, 17(1-2): 68-88.

Páez, F. 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina, p. 297-308. In: A.V. Botello, J.; Rojas, L.; Benitez, J. y Zárata, D. (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico, y Tendencias. *Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie cient.*

Pardo, R.; Helena, B.; Cazurro, C.; Guerra, C.; Debán, L.; Guerra, C. y Vega, M. 2004. Application of two- and three-way principal component

analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure. *Anal. Chim. Acta.* 523: 125–132.

Persoone, G.; Janssen C. y de Coen W. (eds.). 2000. *New microbiotests for routine toxicity screening and biomonitoring*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.

Ponce, R.; Forja, J. y Gómez, A. 2000. Influencia de la actividad antropogenica en la distribucion vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en agua interticial y sedimentos marinos costeros (Bahia de Cadiz, España). *Cienc. Mar.* 26: 479-502.

Prego, R.; Cobelo, A.; Tubío, C. y Barciela, M. 2003. Presencia, distribución y niveles de contaminación de plomo en sedimentos superficiales de la Ría de Ferrol (norte de España). *Cienc. Mar.* 29(4): 561-571.

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

Quevauviller, P.; Ure, A.; Muntau, H. y Griepink, B. 1993. Improvement of analytical measurements with the BCR-Programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 129-134.

Quintero, A.; Caraballo, L.; Bonilla, J.; Terejova, G. y Rivadula, R. 2006. Sedimentos marino costeros del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanog.. Venezuela, Univ. Oriente* 45 (2): 127-139.

Rainbow, P. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, 31 (4-12): 183-192.

Rapin, F.; Tessier, A.; Campbell, G. y Carignan, R. 1986. Potencial artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 836-840.

Rojas de Astudillo, L.; Chang, I.; Agard, J.; Bekele, I. y Hibbard, R. 2002. Heavy metals in green mussel (*perna viridis*) and oysters (*crassostrea sp*) from Trinidad and Venezuela. *Arch. Environ. Contam. Toxic.* 42: 410-415.

Rojas de Astudillo, L.; Chang, I. y Bekele, I. 2005. Heavy metals in sediments, mussels and oysters from Trinidad and Venezuela. *Rev. Biol. Trop.* 53(1): 33-40.

Rubio, B.; Nombela, M.; Vilas, F.; Alejo, I.; García, S.; García, E. y Pazos, E. 1995. Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalas.* 11: 35-45.

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

Salomons, W.; de Rooij, N.; Kerdijk, H. y Bril, J. 1987. Sediments as a source for contaminants? *Hidrobiol.* 149: 13-30.

Ščancar, J.; Milacic, R. y Horvat, M. 2000. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. *Water, Air & Soil Poll.* 118: 87-99.

Senior, W.; Castañeda, J. y Martínez, G. 1999. Estudio oceanográfico y calidad de aguas y sedimentos nororiente de Venezuela: Caso del sistema lagunar Unare-Píritu. Dpto. de Oceanografía, Inst. Oceanog. de Venezuela.

Sheppard, F. 1954. Nomenclature based on the sand-silk-clay ratios. *Jour. Sed. Petrol.* 24(3): 151-158.

Suess, E. 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans—surface productivity and oxygen utilization. *Natu.* 288: 60–263.

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

Thomas R.; Ure, A.; Davidson, C.; Littlejohn, D.; Rauret, G.; Rubio, R. y López, J. 1994. Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta* 286: 423-429.

Ure, A.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H. y Griepink, B. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the European communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem. Acta* 51: 135-151.

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.

Villaescusa, J.; Gutiérrez, E. y Flores, G. 1997. Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Cien. Mar.*, 23 (1): 43-70.

Windom, H.; Schropp, S.; Calder, F.; Ryan, J.; Smith, R.; Burney, L.; Lewis, F. y Rawlinston, C. 1989, Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the south-eastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 314-320.

APENDICE

Tabla A1. Texturas de los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre.

Estación	Arenas (%)	Limos (%)	Arcilla (%)	Textura
1	68,24	23,28	8,48	Arena limosa
2	85,52	8,72	5,76	Arena
3	50,24	46,00	3,76	Arena limosa
4	44,24	50,00	5,76	Limo arenosa
5	46,24	48,00	5,76	Limo arenosa
6	74,24	20,00	5,76	Arena limosa
7	48,96	44,00	7,04	Arena limosa
8	48,96	44,00	7,04	Arena limosa
9	90,24	6,00	3,76	Arena
10	56,24	39,28	4,48	Arena limosa
11	88,24	7,28	4,48	Arena
12	90,24	6,00	3,76	Arena

Tabla A2. Contenido de carbono orgánico y carbonatos en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.

Estación	% CO	% CaCO ₃
1	1,33	2,96
2	1,19	2,68
3	4,15	2,83
4	4,10	3,45
5	2,75	2,62
6	1,29	0,74
7	4,09	4,38
8	4,73	3,88
9	0,51	0,73
10	0,98	0,77
11	0,13	0,67
12	0,38	0,91

Tabla A3. Concentración total de los metales Fe, Cu, Zn, Cd, Al, Cr, Pb, Mn y Ni en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.

Estación	Fe	Cu	Mn	Cd	Ni	Pb	Al	Cr	Zn
1	16727	89,57	47,34	3,80	23,52	8,09	2002,82	23,29	87,06
2	16242	72,19	43,60	4,48	24,29	4,89	2428,85	33,53	85,46
3	18253	60,41	61,47	3,38	19,27	6,79	2445,12	24,29	86,80
4	18147	90,51	55,60	4,81	22,49	8,80	3026,23	35,18	104,29
5	16666	56,53	53,81	3,74	17,49	3,91	2277,35	24,88	76,40
6	11573	33,27	31,73	2,80	11,52	4,44	1021,18	12,80	42,41
7	20823	46,59	49,22	4,94	19,78	8,84	3990,26	29,30	112,68
8	19410	83,93	62,87	4,41	32,87	8,73	6046,76	36,30	104,00
9	9758	35,52	19,05	3,28	17,64	4,44	723,18	10,26	58,73
10	11831	62,09	28,20	3,18	13,82	3,95	1354,95	9,97	50,40
11	6301	33,31	12,37	3,14	9,99	2,54	805,16	13,35	31,83
12	12028	29,12	19,38	1,88	33,57	4,16	472,67	4,00	54,45
Mínimo	6301	29,12	12,37	1,88	9,99	2,54	472,67	4,00	31,83
Máximo	20823	90,51	62,87	4,94	32,87	8,84	6046,76	36,30	112,68

Tabla A4. Concentraciones de Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$) obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	5,03	3897	3463	5250	12615,03
2	<LD	2677	2498	6459	11634
3	22,4	3957	4235	4873	13087,4
4	192	4724	4453	5814	15183,13
5	6,13	3512	3897	4501	11916,13
6	10,69	3564	647	5398	9619,53
7	378,58	3494	2855	5064	11791,58
8	140,41	4896	4963	5284	15284,41
9	18,76	2583	92	3782	6475,89
10	15,43	3750	215	5199	9179,43
11	13,00	1878	46	2856	4793
12	14,00	2683	396	4301	7394
Mínimo	<LD	1878	46	2856	4793
Máximo	378,58	4896	4963	6459	15284,41

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A5: Concentraciones de Cu en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	<LD	19,56	32,36	97,93	149,85
2	<LD	<LD	34,30	30,04	64,34

3	<LD	6,32	16,43	47,42	70,17
4	<LD	>LD	31,05	43,38	74,43
5	<LD	1,75	17,73	33,43	52,91
6	<LD	>ND	14,15	8,77	22,92
7	0,75	3,48	12,22	20,23	36,68
8	<LD	>LD	22,99	35,70	58,69
9	<LD	4,02	7,52	7,10	18,64
10	2,40	8,11	15,76	22,98	49,25
11	<LD	6,21	7,88	4,84	18,93
12	<LD	1,98	7,63	14,68	24,29
Mínimo	<LD	<LD	7,52	4,84	18,64
Máximo	2,4	19,56	34,30	97,93	149,85

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A6: Concentraciones de Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	3,19	36,03	17,69	18,99	75,90
2	<LD	22,38	23,16	27,93	73,47
3	7,4	30,45	18,11	14,18	70,14
4	15,1	25,22	26,99	20,50	87,81
5	0,98	28,48	14,93	22,88	67,27
6	2,98	15,62	4,09	7,12	29,81
7	42,12	10,37	8,35	23,87	84,71
8	13,32	28,38	25,98	19,3	86,98
9	9,85	11,26	3,34	18,68	43,13
10	6,53	17,1	2,88	8,29	34,80

11	3,18	7,63	2,19	4,88	17,88
12	4,98	13,11	3,52	14,31	35,92
Mínimo	<LD	7,63	2,19	4,88	17,88
Máximo	42,12	36,03	26,99	27,93	87,81

<LD: menor al límite de detección.

ND: no detectado.

Tabla A7: Concentraciones de Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	<LD	1,09	10,41	9,15	20,65
2	<LD	<LD	12,17	13,52	25,69
3	<LD	0,67	14,01	7,81	22,49
4	<LD	0,42	20,02	14,72	35,16
5	<LD	1,03	10,94	6,26	18,23
6	<LD	0,76	2,1	4,87	7,73
7	<LD	0,95	12,29	8,12	21,36
8	<LD	0,44	19,17	8,23	27,84
9	<LD	0,57	<LD	3,47	4,04
10	<LD	0,33	0,28	2,93	3,54
11	<LD	1,33	<LD	2,78	4,11
12	<LD	<LD	<LD	3,00	3,00
Mínimo	<LD	<LD	<LD	2,78	3,00
Máximo	<LD	1,33	20,02	14,72	35,16

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A8: Concentraciones de Al en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	9,12	381,58	256,66	2348	2995,36
2	0,61	42,93	303,5	3000	3347,04
3	18,93	407,25	372,08	3106	3890,68
4	59,71	478,58	372,08	4344	5254,37
5	12,98	371,5	239,15	2317	2940,37
6	15,27	290,00	41,37	946,75	1293,39
7	133,04	361,75	276,00	2826	3596,79
8	58,58	482,17	410,83	3128	4079,66
9	42,88	176,13	5,51	571,63	769,15
10	30,38	266,49	17,29	593,92	908,08
11	25,97	173,37	3,89	497,31	700,54
12	18,90	20,59	19,95	423,25	482,69
Mínimo	0,61	20,59	3,89	423,25	482,69
Máximo	133,04	482,17	410,83	4344	5254,37

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A9: Concentraciones de Ni en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	<LD	2,56	3,01	3,40	8,97
2	<LD	>LD	3,75	2,84	6,59

3	0,13	2,86	4,13	2,51	9,63
4	>LD	1,03	4,05	2,68	7,76
5	<LD	2,32	3,98	3,56	9,86
6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
7	4,28	0,17	1,87	2,26	8,58
8	0,12	2,58	3,72	1,33	7,75
9	0,56	>LD	0,63	0,68	1,87
10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
11	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
12	<LD	0,2	1,04	2,27	3,51
Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Máximo	4,28	2,86	4,13	3,56	9,86

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A10: Concentraciones de Mn en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	7,54	5,75	20,97	4,49	38,75
2	<LD	4,42	21,12	4,40	29,94
3	15,71	6,08	27,31	5,26	54,36
4	9,32	3,21	23,87	4,10	40,50
5	12,41	5,83	21,62	2,98	42,84
6	8,72	0,03	4,94	<LD	13,69
7	14,79	0,04	17,77	2,98	35,58
8	10,15	4,83	25,40	2,23	42,61
9	4,34	0,03	0,80	<LD	5,17
10	7,48	1,13	0,51	<LD	9,12

11	2,4	<LD	<LD	<LD	2,40
12	6,91	0,28	1,68	6,43	15,3
Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	2,40
Máximo	15,71	6,08	27,31	6,43	54,36

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A11: Concentraciones de Pb en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando en método propuesto por BCR.

Estación	F1	F2	F3	F4	total
1	<LD	2,96	<LD	7,62	10,58
2	<LD	>LD	<LD	7,03	7,03
3	<LD	2,97	<LD	6,7	9,67
4	<LD	0,35	<LD	6,98	7,33
5	<LD	3,19	<LD	5,26	8,45
6	<LD	1,66	<LD	0,82	2,48
7	<LD	<LD	<LD	9,41	9,41
8	<LD	1,36	0,35	5,62	7,33
9	<LD	1,93	<LD	2,56	4,49
10	<LD	1,31	<LD	1,67	2,98
11	<LD	1,66	<LD	0,26	1,92
12	<LD	3,26	<LD	3,67	6,93
Mínimo	<LD	<LD	<LD	0,26	1,92
Máximo	<LD	3,26	0,35	9,41	10,58

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A12: Concentraciones de Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$) obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	64,91	4222,52	982,58	57,55	2086,25	9413,81
2	50,31	3914,32	1074,48	53,40	2523,66	12616,17
3	77,46	5332,20	651,88	4,29	1945,53	8011,36
4	117,53	6785,59	1117,39	55,22	2327,00	10402,73
5	70,85	3880,92	852,54	33,40	2370,08	7207,79
6	104,41	4433,57	667,57	36,37	2122,80	7364,72
7	349,86	6064,72	1549,20	86,85	2008,15	10058,79
8	100,52	5884,72	1467,54	39,10	2217,79	9709,67
9	58,93	2677,04	664,01	21,41	1912,23	5333,62
10	76,91	4689,13	1125,17	28,70	2562,42	8482,33
11	55,21	2753,93	329,38	37,14	1615,24	4790,90
12	69,67	2152,86	736,97	39,40	2012,88	5011,78
Mínimo	50,31	2152,86	329,38	4,29	1615,24	4790,90
Máximo	349,86	8914,32	1549,20	86,85	2562,42	12616,17

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A13: Concentraciones de Cu en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
----------	----	----	----	----	----	-------

1	2,34	3,09	1,21	16,58	74,55	97,77
2	5,64	5,24	1,10	13,51	45,22	70,71
3	0,87	0,80	0,60	4,23	43,5	50,00
4	1,09	0,97	0,35	7,31	56,66	66,38
5	0,85	0,95	0,75	3,89	54,88	61,31
6	<LD	<LD	0,11	3,63	16,52	20,26
7	<LD	<LD	<LD	7,34	29,94	37,28
8	<LD	<LD	<LD	3,91	51,79	55,7
9	0,63	3,61	1,07	4,75	8,35	18,40
10	7,80	9,86	1,80	12,16	20,64	52,26
11	3,61	6,18	0,56	13,17	6,47	29,99
12	2,72	4,59	1,23	5,05	13,61	27,2
Mínimo	<LD	<LD	<LD	3,63	6,47	18,40
Máximo	7,80	9,86	1,80	16,58	74,55	97,77

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A14: Concentraciones de Zn en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	13,22	71,12	3,98	5,77	9,57	103,66
2	10,36	108,91	3,42	1,61	12,64	136,94
3	14,77	55,02	1,88	1,76	9,63	83,06
4	21,68	83,74	3,46	2,19	18,94	130,01
5	9,55	38,32	2,86	15,14	0,99	66,86
6	7,25	32,93	0,34	0,25	8,99	49,76
7	26,50	48,97	4,19	20,04	11,60	111,3
8	21,39	68,98	6,52	4,01	14,58	115,48
9	10,63	35,48	1,43	101,98	4,14	153,65

10	6,63	63,21	1,17	24,03	3,73	98,77
11	5,64	51,45	1,30	22,27	3,15	83,81
12	3,50	68,00	2,16	6,41	6,88	86,95
Mínimo	3,50	32,93	0,34	0,25	0,99	49,76
Máximo	26,50	108,91	6,52	101,98	18,94	153,65

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A15: Concentraciones de Cr en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	0,41	4,33	0,63	4,19	4,33	13,89
2	<LD	12,12	0,34	1,33	8,72	22,51
3	0,42	8,36	0,88	1,68	8,38	19,72
4	<LD	10,33	0,64	1,34	8,58	20,89
5	0,22	7,99	1,02	1,11	9,20	19,54
6	<LD	5,31	<LD	<LD	0,98	6,28
7	0,64	9,04	1,04	1,27	8,95	20,94
8	<LD	6,64	0,81	1,15	9,61	18,21
9	0,12	5,61	0,64	0,82	2,69	9,88
10	<LD	4,77	0,41	0,45	1,94	7,57
11	<LD	7,55	0,30	0,19	1,51	9,55
12	<LD	4,03	0,42	0,312	2,07	6,82
Mínimo	<LD	4,03	<LD	<LD	9,61	6,28
Máximo	0,64	12,12	1,04	4,19	0,98	22,51

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A16: Concentraciones de Al en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	26,81	295,69	229,00	172,58	970,47	1694,55
2	23,01	315,45	207,78	136,56	1304,33	1987,13
3	29,42	381,51	185,01	109,42	1267,19	1972,55
4	25,56	279,83	249,84	111,55	4925,00	5591,78
5	21,35	213,20	203,14	100,48	1030,56	1568,73
6	17,87	179,30	106,69	92,79	382,05	778,67
7	22,69	239,24	259,65	69,28	1813,14	2404,01
8	29,53	276,77	324,07	88,19	1683,04	2401,60
9	19,64	114,79	65,68	67,44	258,96	526,51
10	15,89	153,59	121,44	80,63	291,71	663,27
11	14,14	136,10	75,90	128,63	248,87	603,64
12	14,09	107,63	75,15	90,09	356,75	643,71
Mínimo	14,09	107,63	65,68	67,44	4925,00	526,51
Máximo	29,53	381,51	324,07	172,58	248,87	5591,78

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A17: Concentraciones de Ni en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	0,60	4,33	0,63	4,19	4,33	14,08
2	<LD	6,25	<LD	1,94	4,64	12,82

3	0,77	4,45	0,33	1,35	4,43	11,32
4	<LD	3,93	<LD	0,70	4,84	9,47
5	0,47	2,61	0,50	2,63	4,94	11,15
6	0,00	3,67	<LD	1,97	4,73	10,37
7	1,23	3,05	0,28	<LD	3,32	7,87
8	<LD	4,00	0,30	1,22	4,82	10,34
9	0,55	2,04	<LD	3,81	2,34	8,74
10	<LD	1,53	<LD	3,55	2,74	7,83
11	<LD	3,88	<LD	10,21	2,07	16,16
12	0,17	2,07	<LD	7,72	3,50	13,46
Mínimo	<LD	1,53	<LD	<LD	2,07	7,83
Máximo	1,23	6,25	0,63	10,21	4,94	16,16

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A18: Concentraciones de Mn en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	7,87	8,45	0,53	<LD	20,27	37,12
2	5,21	8,79	0,25	<LD	18,46	32,71
3	12,67	7,06	<LD	<LD	24,70	44,43
4	7,30	4,46	<LD	<LD	20,28	32,04
5	10,27	4,23	0,22	<LD	23,82	38,55
6	7,29	0,77	<LD	<LD	6,32	14,38
7	2,74	0,87	<LD	<LD	21,21	24,82
8	8,54	3,55	<LD	<LD	23,44	35,52
9	5,12	0,75	<LD	<LD	2,89	8,76

10	4,68	2,29	<LD	<LD	6,92	13,88
11	2,86	<LD	<LD	<LD	1,33	4,19
12	4,79	0,21	<LD	<LD	8,55	13,54
Mínimo	2,74	<LD	<LD	<LD	1,33	4,19
Máximo	12,67	8,79	0,53	<LD	24,70	44,43

<LD: menor al límite de detección.

Tabla A19: Concentraciones de Pb en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenidas en la extracción secuencial utilizando el método propuesto por Campanella et al. 1995.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	total
1	<LD	8,42	0,33	0,03	1,34	10,11
2	<LD	11,21	<LD	<LD	5,07	16,28
3	<LD	8,55	0,12	<LD	1,09	9,76
4	<LD	10,86	<LD	2,73	0,83	14,42
5	<LD	5,05	0,44	<LD	3,65	9,14
6	<LD	5,58	<LD	<LD	2,62	8,20
7	<LD	8,46	0,24	0,05	1,55	10,3
8	<LD	10,09	<LD	<LD	0,67	10,76
9	<LD	2,93	0,08	<LD	2,81	5,81
10	<LD	5,98	<LD	<LD	0,73	6,71
11	<LD	4,64	<LD	<LD	0,05	4,69
12	<LD	3,10	0,05	3,19	1,65	7,99
Mínimo	<LD	2,93	<LD	<LD	0,05	4,69
Máximo	<LD	11,21	0,44	3,19	5,07	16,28

<LD: menor al límite de detección.

HOJA DE METADATOS

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

Título	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
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Sanguinetti Gamboa, Octavio Antonio	CVLAC	18242736
	e-mail	oasg868@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Metales pesados, sedimentos, contaminación.

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se determinó el contenido total de metales pesados en sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre, recolectados en doce (12) estaciones durante el mes de abril de 2008. Las mediciones fueron realizadas con un equipo de espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplado a un plasma (ICP_OES) modelo 5300 DV. El contenido total de metales fue: para el hierro entre 6301 y 20823 $\mu\text{g/g}$, cobre 29,12 y 90,51 $\mu\text{g/g}$, zinc 31,83 y 112,68 $\mu\text{g/g}$, cromo 4,00 y 36,30 $\mu\text{g/g}$, aluminio 472,67 y 6046,76 $\mu\text{g/g}$, níquel 9,99 y 42,87 $\mu\text{g/g}$, manganeso 12,37 y 62,87 $\mu\text{g/g}$, plomo 2,54 y 8,84 $\mu\text{g/g}$ y cadmio 1,88 y 4,94 $\mu\text{g/g}$. El contenido de todos los metales estuvo por debajo de los valores sugeridos como límites para sedimentos contaminados. En estos sedimentos, se presentaron tres tipos de texturas: areno limosa, limo arenosa y arenas según orden de predominancia, además, porcentajes COT entre 0,13 y 4,73 % y de carbonato entre 0,67 y 4,38 %. La correlación entre los metales pesados analizados y las características del sedimento mostró el origen natural de todos los metales analizados. Las extracciones secuenciales mostraron que la acumulación de esos metales se da mayormente en las fracciones no disponibles, para BCR. La fracción con mayor contenido de metales fue la residual, mientras que las fracciones asociados a oxihidróxidos y a materia orgánica variaron en abundancia dependiendo del metal. Para Campanella, la fracción residual fue la que tuvo mayor contenido de los metales, seguida de la fracción asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn, y posteriormente asociado a sustancias húmicas. El análisis de varianza indicó que no existían diferencias significativas entre estos dos métodos. La toxicidad de los sedimentos fue medida utilizando *Artemias sp.* indicando que las concentraciones de los metales presentes en estos sedimentos no representan riesgo para los organismos.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
MSc. María Valentina Fuentes	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	mvfuentesh@gmail.com
	e-mail	
Dra. Luisa Rojas	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	Lrojas40@yahoo.com
	e-mail	
MSc. Gregorio Martínez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

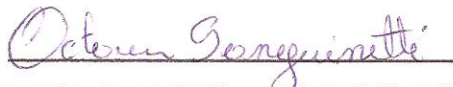
2009	12	11
------	----	----

Lenguaje: spa

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

Derechos:

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



Octavio Antonio Sanguinetti Gamboa



MSc. Maria Valentina Fuentes

Asesora



Dra. Luisa Rojas
Jurado principal



MSc. Gregorio Martínez
Jurado principal



Sub Comisión de Tesis

