

BIODISPONIBILIDAD DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL ECOSISTEMA LAGUNAR COSTERO BOCARIPO-CHACOPATA (PENÍNSULA DE ARAYA, ESTADO SUCRE).

MARILÚ PÉREZ¹, GREGORIO MARTÍNEZ² & IVIS FERMÍN¹

¹*Centro de Investigaciones Ecológicas Guayacán, Venezuela.
mpl_ciegudo@hotmail.com.*

²*Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.*

RESUMEN: se evaluaron los contenidos biodisponibles de zinc, hierro, manganeso, cobre, cromo, cadmio, plomo y níquel en sedimentos superficiales entre 10-20 cm. de profundidad en 10 estaciones de muestreo de la laguna Bocaripo y 10 estaciones de muestreo de la laguna Chacopata, usando espectrofotometría de absorción atómica. Además, se evidenció la importancia de la influencia que pueden tener los contenidos de las partículas, según sus diámetros; el contenido de materia orgánica total y el pH de los sedimentos sobre las concentraciones biodisponibles de metales traza en los periodos climáticos: finales de lluvia (Nov. 2003), sequía (Mar. 2004) y lluvia (Jul. 2004). Para sedimentos superficiales de la laguna Bocaripo se determinaron contenidos promedios de metales traza biodisponibles (mg/kg. masa seca) de Fe (62,15), Zn (5,13), Cd (0,05), Cr (0,15) y Ni (0,04) que fueron mayores a los obtenidos para la laguna Chacopata, la cual presentó concentraciones más elevadas de Pb (6,30), Mn (5,72) y Cu (0,32). Se observaron diferencias estadísticas significativas para Fe, Pb y Mn entre los periodos climáticos estudiados en la laguna Bocaripo; no obstante, Cr y Mn fueron estadísticamente diferentes entre estaciones de muestreo, lo que también fue observado en la laguna Chacopata para las concentraciones de Fe, Cu, Mn y Zn. El contenido biodisponible de hierro en la laguna Bocaripo puede representar un riesgo potencial de contaminación, ya que en ambientes muy reductores pueden afectar la movilidad de otros metales hacia la solución por crear condiciones más oxidantes que conllevan a acidificar fuertemente el ambiente.

Palabras claves: Metales traza, sedimentos, laguna costera.

ABSTRACT: Atomic absorption spectrophotometry was used to assess the bioavailable contents of zinc, iron, manganese, copper, chromium, cadmium, lead, and nickel in surface sediments taken at a depth between 10 and 20cm from 10 sampling stations at Laguna de Caripo and 10 sampling stations at Laguna de Chacopata. The diameter of the particles, the total organic content, and the pH of the sediments have an important influence on the bioavailable levels of trace metals, as evidenced at the end of the rainy season in November 2003, at the peak of the dry season in March 2004, and at the onset of the rainy season in July 2004. The mean concentration of Fe, Zn, Cd, Cr, and Ni (62.15, 5.13, 0.05, 0.15, and 0.04 mg/kg of dried mass, respectively) was higher in Bocaripo than that of the same elements in Chacopata, where Pb, Mn, and Cu yielded higher concentrations (6.30, 5.72, and 0.32 mg/kg of dried mass, respectively). Significant statistical differences were observed for the Fe, Pb, and Mn of the Bocaripo Lagoon as seen from one climatic period to another, whereas Cr and Mn were statistically different among sampling stations, a phenomenon also observed in the Chacopata Lagoon for the concentrations of Fe, Cu, and Zn. The bioavailable content of Fe in the Bocaripo Lagoon could represent a potential polluting risk as, in very reducing environments, it can affect the mobility of other metals towards the solution by creating oxidizing conditions that prompt a strong acidification response.

Key words: Trace metals, silts, coastal lagoon.

INTRODUCCIÓN

Los metales traza son cationes divalentes que tienen peso molecular entre 63,55-200,6 y se encuentran naturalmente en concentraciones basales bastante bajas (VIARENGO, 1985; FERGUNSSON, 1990; SADIQ, 1992; KENNISH, 1994; AHUMADA *et al.* 2002 GARCÍA & DORRONSORO, 2004). No obstante, acciones antropogénicas como la minería,

procesos industriales, el desarrollo urbanístico y los residuos domésticos aportan metales trazas al ambiente que pueden aumentar los niveles naturales y alcanzar concentraciones contaminantes, por el exceso y la rapidez de su introducción, ya que no pueden ser degradados fácilmente por los microorganismos (SADIQ, 1992; KENNISH, 1994; PAIN, 1995; WREN *et al.* 1995; WALDICHUK, 1980).

En las investigaciones relacionadas con los problemas ambientales suelen evaluarse los sedimentos, restos de materia orgánica e inorgánica depositados sobre los continentes, debido a que actúan como sumideros de contaminantes y cuando las condiciones ambientales cambian se convierten en fuente importante de metales que pueden ser incorporados por la biota (AHUMADA *et al.* 2002; AMBROSETTI *et al.* 2003; CIFUENTES *et al.* 2004).

Para el estudio del comportamiento químico, removilización y biodisponibilidad de los metales se han empleado técnicas de extracción que usan sustancias químicas apropiadas y permiten obtener las diferentes especies físico-químicas de los metales como fracciones intercambiables, asociadas a carbonatos, unidas a óxidos de manganeso y hierro, incorporadas a la materia orgánica y las residuales. En este sentido, se ha descrito que las dos primeras fracciones de metales, intercambiables y asociadas a carbonatos, pueden ser fácilmente liberadas al agua bajo condiciones naturales, representando un riesgo real de contaminación (TESSIER *et al.* 1979; IZQUIERDO *et al.* 1997; TOKALIOGLU *et al.* 2000).

En los sedimentos de zonas muy poco pobladas se pueden establecer valores de referencia de línea base, los cuales son útiles para examinar los impactos de las actividades antrópicas (AHUMADA *et al.* 1998; AHUMADA & CONTRERAS, 1999; STANIMIROVA *et al.* 1999; AHUMADA *et al.* 2002) y se ha llegado a reconocer que zonas bastante cercanas pueden contener metales en niveles muy diferentes, principalmente afectados por mecanismos de sorción-desorción y precipitación-disolución, dependientes del estado de oxidación y del radio iónico hidratado de metales específicos que pueden asociarse con las capas superficiales de partículas coloidales orgánicas e inorgánicas y también por condiciones físico-químicas como pH, condición redox, salinidad, temperatura y dureza (RUBIO *et al.* 1995; GUNDERSEN *et al.* 2001; MARTÍNEZ & SENIOR, 2001; MORRISON *et al.* 2001; TUNCER *et al.* 2001; ACOSTA *et al.* 2002; FAN *et al.* 2002; MARTÍNEZ *et al.* 2002).

Las lagunas Bocaripo y Chacopata son humedales sensitivos y frágiles que deben ser preservados; además, tienen una gran utilidad económica y práctica, ya que funcionan como criaderos naturales de fases larvales y alevines de numerosas especies que son explotados comercialmente.

Las condiciones topográficas de las lagunas antes

mencionadas podrían conferirles características particulares que les permitirían funcionar como sumidero de nutrientes y metales en forma distinta; no obstante, a pesar de que en los últimos años a lo largo de la costa norte del estado Sucre se han establecido pequeñas y medianas industrias de conservas pesqueras, son pocos los estudios realizados sobre la calidad ambiental de estos ecosistemas (KRISHNA & MORALES, 1987; FUENTES *et al.* 1997; ANDRADE *et al.* 1997; FUENTES, 1998; 1999; 2001; CHARZEDDINE *et al.* 2002; DE ASTUDILLO, 2002; ZORRILLA, 2003; PÉREZ *et al.* 2004); además, se espera que el desarrollo industrial aumente en los próximos años, debido a la explotación petrolera al norte de la península de Paria. Por ello, para ampliar la información base sobre las condiciones ambientales en que se encuentran las lagunas Bocaripo y Chacopata, se determinaron las concentraciones biodisponibles de metales trazas en sedimentos superficiales y se estableció la importancia que pueden tener los contenidos de las partículas de los sedimentos, según sus diámetros, la materia orgánica total y algunos factores físico-químicos como pH, temperatura, salinidad y concentración de oxígeno disuelto en la biodisponibilidad de metales traza.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

Las lagunas Bocaripo y Chacopata (Fig. 1) se localizan en la región nororiental de Venezuela, en la península de Araya, estado Sucre, ubicadas entre las poblaciones de Guayacán y Chacopata (10°39' y 10°41' Lat. N 63°47'30" y 63°49'50" Long. W, respectivamente). Estas lagunas sólo reciben aporte de agua dulce pluviométrico. A través de sus bocas se comunican con el mar Caribe y pueden llegar a intercomunicarse a través de la franja arenosa que las separa, cuando se llenan durante las mareas vivas (septiembre-octubre-noviembre). En ambas lagunas se localizan poblaciones de mangle *Rizophora* sp., las cuales las bordean con algunas interrupciones. La laguna Chacopata ha sido caracterizada por poseer sedimentos de textura arenosa hacia la "bocana" y areno-limosa en casi toda la cuenca; sin embargo, hacia el nor y sur-occidente se pueden encontrar sedimentos de textura limo-arenosa y hacia las zonas sur-central y sur-oriental se localizan sedimentos arenosos; además, se ha referido que la zona oriental asienta, más profusamente, extensas praderas de fanerógamas (*Thalassia testudinum* y *Syrigodium filiforme*); abundantes macroalgas (*Cladophora* sp. y *Chaetomorpha* sp.) e infauna que

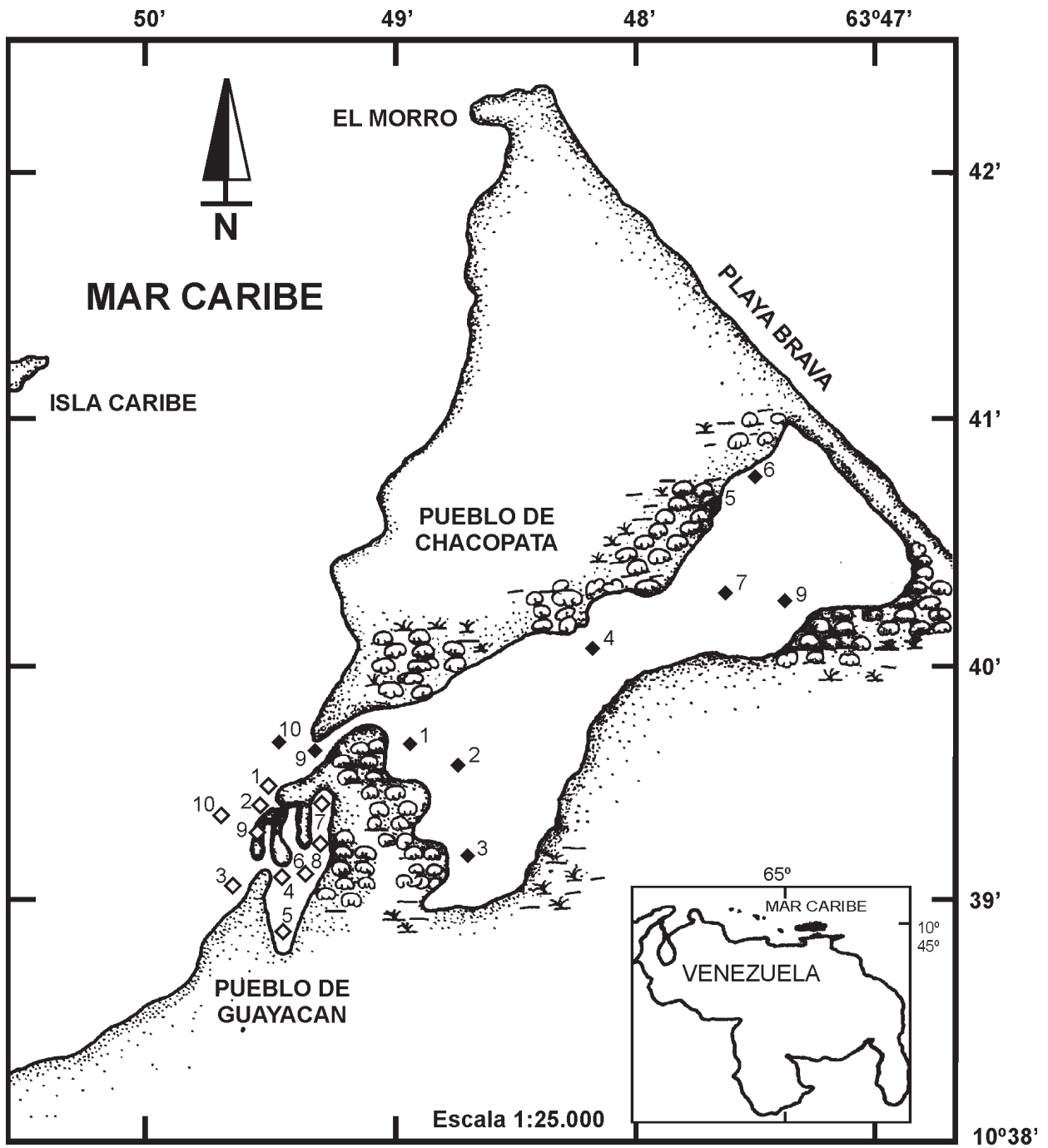


Fig. 1.- Situación geográfica relativa del complejo lagunar Bocaripo y Chacopata, en el noreste de la Península de Araya.

aportan una importante cantidad de materia orgánica que son acumuladas en las costas cercanas (FUENTES, 1998).

Recolección de muestras y procesamiento

En las lagunas Bocaripo y Chacopata, en los períodos climáticos correspondientes a finales de lluvia (noviembre 2003), época de sequía (marzo 2004) (julio 2004) se recolectaron sedimentos en 10 estaciones de muestreo en cada laguna, seleccionadas al azar (Fig. 1), las cuales no sobrepasaron los dos metros de profundidad, con nucleadores de plástico de 20 cm de largo y 6,5 cm de diámetro. Es importante acotar que en la laguna de Bocaripo, 5 estaciones quedaron ubicadas fuera de la misma, en el litoral externo de la laguna; en el caso de la laguna Chacopata, solo dos estaciones se situaron fuera. Adicionalmente, con equipos portátiles, se midieron el pH del sedimento superficial, la temperatura del agua cercana al sedimento, la concentración de oxígeno disuelto en el agua próxima al sedimento y la salinidad del agua superficial. Las muestras se colocaron en bolsas plásticas, rotuladas según la época y estaciones de muestreo, y se colocaron en cavas con hielo para ser trasladadas al laboratorio. En la laguna Bocaripo no se obtuvieron muestras en julio 2004 en las estaciones de muestreo 6, 7 y 8 debido a la bajamar existente.

Los sedimentos húmedos recolectados en cada estación de muestreo (± 2 Kg) se mezclaron para homogenizarlos; luego, se extrajeron los restos de conchas y vegetales grandes y se pesaron 300 g que se secaron a 60 °C/72 h para determinar la humedad, por pérdida de peso; posteriormente, el sedimento seco fue disgregado manualmente en morteros de porcelana (CHARZEDDINE *et al.* 2002), para homogeneizar las masas compactas formadas al momento del secado.

Se tomaron previsiones para no contaminar las muestras como el lavado del material de vidrio y plástico con solución nitrosa (0,5 %) y agua desionizada (conductividad de 18 μ S/cm), obtenida con un sistema NANOPURE UV, Marca Barnstead (USA).

Procedimiento analítico y precisión del método

El contenido porcentual de las partículas del sedimento se realizó en 100 g de sedimentos secos disgregados que se tamizaron en un Ro-Tap mecánico durante diez minutos en tamices con diámetros de malla: 3; 2; 1; 0,5; 0,250; 0,125 y 0,063 mm y se clasificaron según la escala de Wentworth (ROA & BERTHOIS, 1975). El contenido de materia orgánica total se determinó por pérdida de peso (HOLME & McINTYRE, 1971) en 2 g de sedimento seco disgregado a 450 °C hasta peso constante.

Tabla 1.- Contenido de metales trazas biodisponibles (mg Kg⁻¹ ms) en sedimentos superficiales de las lagunas Bocaripo y Chacopata.

METAL	LAGUNA BOCARIPO			LAGUNA CHACOPATA		
	NOVIEMBRE	MARZO	JULIO	NOVIEMBRE	MARZO	JULIO
	2003 (X \pm S)	2004 (X \pm S)	2004 (X \pm S)	2003 (X \pm S)	2004 (X \pm S)	2004 (X \pm S)
Cu	nd	nd	nd	0,32 \pm 1,01	0,10 \pm 0,32	0,30 \pm 0,57
Zn	1,70 \pm 1,26	5,13 \pm 8,01	2,16 \pm 1,40	2,65 \pm 3,94	2,62 \pm 3,35	2,09 \pm 1,64
Fe	19,60 \pm 17,66	30,81 \pm 15,10	62,15 \pm 30,82	7,78 \pm 11,82	9,81 \pm 10,41	4,10 \pm 7,75
Mn	4,52 \pm 2,30	3,85 \pm 2,54	5,02 \pm 2,27	5,13 \pm 2,89	5,72 \pm 3,57	4,02 \pm 2,15
Cr	0,03 \pm 0,10	0,07 \pm 0,23	0,15 \pm 0,36	nd	nd	0,01 \pm 0,04
Ni	0,04 \pm 0,13	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	1,00 \pm 2,14	3,76 \pm 1,34	4,6 \pm 0,88	6,30 \pm 8,66	3,11 \pm 1,56	2,14 \pm 2,41
Cd	nd	0,05 \pm 0,12	nd	0,03 \pm 0,06	nd	0,02 \pm 0,08

nd: no detectado

La extracción de los metales se realizó en muestras de sedimentos totales, sin separar las partículas según sus diámetros. El sedimento seco disgregado se pulverizó en morteros de porcelana; luego, se pesó un gramo, por duplicado, en un erlenmeyer (125 ml) y se usó una metodología de extracción, la cual consistió en agregar 15 mL de una solución buffer preparada con acetato de sodio (1 mol/l) llevada a pH 5 con ácido acético glacial 25 v/v, reactivos referidos por TESSIER *et al.* (1979) como adecuados para extraer los iones de metales fácilmente intercambiables y asociados a carbonatos. La extracción de los metales se realizó a temperatura ambiente en un agitador mecánico ajustable, durante cinco horas. Posteriormente, los iones extraídos se filtraron en embudos plásticos con papel Watman 42 en balones aforados (25 ml) y se trasvasaron a viales plásticos que se refrigeraron a 4°C. Para el control de la calidad de los reactivos usados, se prepararon tres blancos, bajo las mismas condiciones que las muestras. La precisión del método se realizó con dos muestras triplicadas de sedimentos (1g) correspondientes a cada laguna, cuyos coeficientes de variación fueron bastante bajos. Las lecturas de los metales zinc (Zn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cobre (Cu), cromo (Cr), cadmio (Cd), plomo (Pb) y níquel (Ni) se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer 3110 con flujo de aire-acetileno y corrector de fondo de Deuterio.

Análisis estadísticos

Los datos cumplieron con los supuestos de normalidad y homocedasticidad. Se realizaron correlaciones de Pearson, Análisis de Varianza (ANOVA), de doble vía tipo III, y pruebas de rango múltiple de Duncan (*a posteriori*), en los casos necesarios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En sedimentos superficiales de las lagunas Bocaripo y Chacopata se determinaron los contenidos de metales trazas biodisponibles (Tabla 1), los cuales no superaron los niveles de referencia (Cr: 100, Ni: 50, Cu: 50, Zn: 200, Cd: 1 y Pb: 50 mg/Kg.m.s.) citados por García & Dorronsoro (2002).

Los sedimentos superficiales de la laguna Bocaripo mostraron diferencias estadísticas significativas entre las períodos climáticos estudiados para hierro (F= 6,51; P= 0,0092) y plomo (F= 15,37; P= 0,0002;); entre estaciones de muestreo para cromo (F= 10,27; P= 0,0001) y entre períodos climáticos (F= 8,55; P= 0,0033) y estaciones de muestreo

(F= 27,89; P= 0,0000;) para manganeso; sin embargo, en los sedimentos de la laguna Chacopata solamente se detectaron diferencias significativas entre estaciones de muestreo para los metales hierro (F= 4,32; P= 0,0040), cobre (F= 5,81; P= 0,0008), manganeso (F= 4,39; P= 0,0037) y zinc (F= 7,76; P= 0,0001).

Ferguson (1990) señaló que las variaciones observadas en el contenido de metales trazas biodisponibles en sedimentos superficiales pueden ser producto de la disolución de los sedimentos al mezclarse con sedimentos marinos menos contaminados; al efecto de la acción de masa que puede incrementar la concentración de cationes en el agua salada; la producción de ligandos orgánicos, los cuales pueden movilizar los metales desde los sedimentos hasta la solución cuando ocurre el decaimiento de la materia orgánica; la alteración de la mezcla de especies sólidas (arcillas y materia orgánica) y por cambios en la distribución del grano o partículas, dependiente de la batimetría y las corrientes superficiales y profundas.

El tipo de partícula predominante en los sedimentos determina el contenido hídrico; así, los sedimentos presentan mayor humedad donde predominan las partículas más finas (BONILLA *et al.* 2003). En este sentido, los sedimentos superficiales en las lagunas Bocaripo y Chacopata mostraron diferencias estadísticas significativas para la humedad. En sedimentos de la laguna Bocaripo la humedad mostró diferencias estadísticas importantes entre estaciones de muestreo (P= 0,0262) con tres grupos notablemente distintos, de los cuales las estaciones 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 y 10 formaron un grupo homogéneo con los valores de humedad más bajos y similares entre sí; mientras que la estación 5 mostró valores particularmente altos y la estación 6 presentó valores intermedios. La humedad de los sedimentos superficiales de la laguna Chacopata exhibió diferencias estadísticas significativas entre meses (F= 9,65; P= 0,0014), observándose los contenidos más bajos en marzo y julio y más elevados en noviembre; además, hubo diferencias estadísticas significativas entre estaciones de muestreo (F= 7,08; P= 0,0002) con dos grupos estadísticamente homogéneos, de los cuales las estaciones 1, 5, 8, 9 y 10 mostraron los niveles de humedad más bajos; mientras que en las estaciones de muestreo 2, 3, 4, 6 y 7 los valores fueron mayores; además, al comparar las estaciones de muestreo que quedaron ubicadas externas a la laguna Chacopata y las localizadas en el interior de esta laguna

Tabla 2.- Contenido porcentual de partículas (diámetro en mm) gránulos (Grá), arena muy gruesa (AMG), arena gruesa (AG), arena media (AM), arena fina (AF), arena muy fina (AMF), lodos (L) y materia orgánica total (MOT) en sedimentos superficiales de las lagunas Bocaripo y Chacopata.

Epoca	Guijas >3	Grá 2-3	AMG 1-2	AG 0,5-1	AM 0,25-0,25	AF 0,125-0,25	AMF 0,125-0,063	L <0,063	MOT
Laguna Bocaripo									
Nov.2003	2,0	3,8	15,4	23,3	30,4	21,7	2,4	0,4	5,9
Mar.2004	1,1	3,1	11,1	25,0	28,3	27,4	4,4	0,5	3,1
Jul.2004	2,4	3,7	12,9	26,1	29,7	23,0	2,1	0,0	2,9
Laguna Chacopata									
Nov.2003	5,6	6,3	10,3	16,2	27,0	26,4	6,8	1,0	7,8
Mar.2004	5,6	6,2	11,4	19,2	20,8	26,4	7,9	1,2	6,6
Jul.2004	5,8	7,1	15,2	21,3	28,4	16,7	4,8	1,8	4,7

se observaron diferencias significativas ($F= 11,85$; $P= 0,0020$), con los mayores contenidos de humedad en las estaciones internas.

FUENTES (1998) indicó que en las zonas central y nororiental de la laguna Chacopata predominaron las arcillas illitas y esmercitas, las cuales son expansibles y pueden retener agua y materia orgánica; no obstante, hacia la zona sur oriental predominaron las arcillas caolinitas, no expansibles; además, determinó que los sedimentos del litoral externo de la laguna Chacopata presentan el contenido más bajo de materia orgánica y de parámetros reductores donde prevalecen los granos arenosos con un alto contenido calcarenítico de incidencia biogénica. También, CHARZEDDINE *et al.* (2002) refirieron que en la laguna Chacopata el mayor contenido de arena fina puede traer como consecuencia el aumento de la deposición de la materia orgánica.

Los contenidos de materia orgánica en ambas lagunas siempre fueron mayores que las partículas de diámetro 0,063 mm., clasificadas como lodos (Tabla 2). La materia orgánica total determinada para la laguna Bocaripo mostró correlación lineal positiva con la arena muy gruesa ($r=$

0,7540; $P= 0,0000$), sugiriendo que es alóctona; además, se puede inferir que las diferencias encontradas, entre ambas lagunas, para los contenidos de algunos metales biodisponibles entre las estaciones y los períodos climáticos estudiados es producto del contenido de partículas muy finas de origen orgánico. En este sentido, para manganeso se evidenció una correlación lineal positiva y significativa con el cromo ($r= 0,7348$; $P= 0,0000$) y también entre manganeso-materia orgánica total ($r= 0,65$; $P= 0,0002$) y cromo-humedad ($r= 0,6963$; $P= 0,0001$).

La interacción de las corrientes y las características batimétricas de una laguna conducen la deposición de las partículas y se ha indicado que los sedimentos más finos se depositan en ambientes que no son afectados por corrientes fuertes de transporte (ROA & BERTHOIS, 1975; LONGA & BONILLA, 1987; FUENTES, 1999; FERMÍN, 2002), lo que explicaría las diferencias estadísticas (significativas) observadas entre estaciones de muestreo. En los sedimentos superficiales de la laguna Chacopata (Tabla II) se observaron en mayor cantidad las partículas clasificadas como guijas (>3 mm.), gránulos (2-3 mm.), arena muy fina (0,125-0,063 mm.) y lodos (<0,063 mm.). En áreas adyacentes a estas lagunas, la extracción de organismos

bentónicos (pepitonas, tripa de perla, caracoles, etc.) con rastras artesanales, se realiza con mayor intensidad en el Morro de Chacopata, ubicado aguas arriba, lo que produce resuspensión de las partículas y organismos enterrados que pueden ser transportados por las corrientes marinas y depositados, principalmente en la laguna Chacopata.

Los sedimentos superficiales de la laguna Bocaripo (Tabla 2) presentaron las mayores concentraciones de arenas media (0,250-0,5 mm) y fina (0,125-0,250 mm); no obstante, no mostraron diferencias estadísticas significativas entre los períodos climáticos estudiados, lo que puede ser producto de una menor fuerza de transporte del flujo de marea, provocada por la poca profundidad; además, la marea tarda poco tiempo en llenar toda la laguna, debido a su tamaño pequeño; por lo que la renovación del agua y de los sedimentos puede ocurrir en toda la cuenca, similarmente, en cualquier época del año.

FUENTES (1998) determinó que en la laguna Chacopata las corrientes son más débiles desde la “bocana” hacia la parte más oriental donde se encuentran sedimentos superficiales biogénicos de textura areno-limosa y limo-arenosa con deposición clástica y bioclástica.

También, se ha observado que durante la bajamar pueden quedar expuestas muchas áreas poco profundas, principalmente hacia las zonas sur-oriental y sur-occidental, donde puede disminuir la fuerza de transporte del flujo de marea y pueden coprecipitar los metales con las partículas más finas, lo que puede ser más acentuado en épocas de calma de los vientos Alisios; por ello, la menor deposición de partículas clasificadas como arenas media (0,250-0,5 mm.) y fina (0,125-0,250 mm.) observadas en la laguna Chacopata, principalmente en marzo (Tabla 2), pueden ser explicadas por el efecto de los focos de surgencia que tienen una mayor permanencia y área de influencia en la región oriental de Venezuela, los cuales son afectados por la acción de los vientos Alisios que son más fuertes desde febrero hasta mayo (CASTELLANOS *et al.* 2002).

El cobre biodisponible en sedimentos superficiales no fue detectado en la laguna Bocaripo; sin embargo, para la laguna Chacopata se detectó en el mes de noviembre (Tabla 1). Además, entre las estaciones agrupadas ubicadas externa e internamente en la laguna Chacopata se observaron diferencias estadísticas significativas entre estaciones de muestreo para el contenido de este metal ($F=10,72$; $P=0,0030$), así como también para los contenidos de zinc ($F=10,87$; $P=$

$0,0028$) y cromo ($F=4,52$; $P=0,00431$), con los mayores contenidos promedios en las estaciones externas, lo que puede ser producto de la existencia de ligandos primordiales que forman complejos, como fue referido para el cobre de constitución de las aguas que recubren los poros que pueden tener una influencia significativa sobre la especiación de este metal (SKRABAL *et al.* 2000).

En la laguna Bocaripo el contenido biodisponible de níquel en los sedimentos superficiales sólo pudo ser determinado en el mes de noviembre, época de calma de los vientos Alisios, que es adecuada para la deposición de partículas finas. Por otra parte, cuando se compararon las estaciones de muestreo agrupadas, según su ubicación interna y externamente a esta laguna, se observaron diferencias estadísticas significativas entre las épocas climáticas estudiadas para los contenidos de hierro ($F=8,36$; $P=0,0019$) y plomo ($F=11,89$; $P=0,0003$) y entre las estaciones de muestreo para manganeso ($F=8,85$; $P=0,0068$) y cromo ($F=4,43$; $P=0,0465$), con los mayores contenidos en las estaciones ubicadas internamente; lo que indica su capacidad acumulativa, la cual podría ser determinada, principalmente, por el tiempo promedio de permanencia del agua (AMBROSETTI *et al.* 2003).

El carbono orgánico disuelto y los procesos óxicos del sedimento pueden tener un efecto importante sobre la biodisponibilidad de los metales trazas que en el ambiente puede ser afectada por la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, los cuales pueden retenerlos fuertemente en condiciones óxicas, o también por la materia orgánica y sulfatos, los cuales tienen la tendencia a formar enlaces fuertes muy estables en condiciones anóxicas; no obstante, los metales pueden ser liberados en la columna de agua (biodisponibles) bajo condiciones reductoras, desde los óxidos de hierro o manganeso, y bajo condiciones oxidantes, desde la materia orgánica y sulfatos (CIFUENTES *et al.* 2004). Por otra parte, la toxicidad de algunos metales se potencia, en gran medida, por su fuerte tendencia a formar complejos órgano-metálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión (GARCÍA & DORRONSORO, 2004).

El pH elevado del agua de mar favorece la floculación de los sedimentos (RUIZ, 1994). El litoral externo de la laguna Chacopata, con sedimentos arenosos, presenta un contenido elevado de carbonatos (FUENTES, 1998) que mantienen los valores de pH elevados y puede precipitar al cadmio con una fuerte tendencia a ser adsorbido, disminuyendo su biodisponibilidad en el agua (GARCÍA & DORRONSORO, 2004).

Las lagunas Bocaripo y Chacopata pueden funcionar de forma similar a otros ecosistemas de manglar. BADARUDEEN *et al.* (1996) informaron que tales ecosistemas pueden retener y estabilizar los depósitos sedimentarios provenientes de la erosión y la tasa de sedimentación del hierro puede ser reforzada en las zonas anóxicas que presentan un potencial redox bajo; además, la sedimentación del manganeso puede ocurrir por la precipitación de carbonatos y fosfatos (HONGVE, 1997). En este sentido, se ha explicado que los sedimentos de los manglares pueden actuar como filtros para muchos metales tóxicos que incluyen Zn, Cr, Ni y Cu, debido a que las raíces pueden retener la fracción fina de los sedimentos, ya que atrapan los detritus flotantes y reducen el flujo de marea, lo que crea ocasionalmente condiciones para el establecimiento de las partículas sílice y arcilla que reducen la biodisponibilidad (SOTO & PÁEZ, 2001); no obstante, las especies de metales que se asocian a sulfatos pueden pasar a ser más solubles cuando los sedimentos quedan expuestos al aire y oxidación parcial (CIFUENTES, 2004), lo que puede ocurrir durante la pleamar en las áreas más bajas de estas lagunas.

Es relevante resaltar que el plomo puede penetrar en el área de estudio producto de la combustión de la gasolina de embarcaciones pesqueras y turísticas que transitan por la zona, las cuales pueden realizar los cambios de aceite y llenado de combustible en la estación de servicio que se encuentra aguas arriba a la laguna Chacopata. Además, las embarcaciones que atracan en la boca de la laguna Chacopata para su resguardo, mantenimiento, cambios de aceites y llenado de combustibles pueden dejar desechos que yacen entre las raíces de los mangles y los sedimentos, los cuales podrían aumentar los niveles de cadmio, simultáneamente con los procedentes desde fuentes de incineración de desechos sólidos domésticos (basuras) en zonas adyacentes a estas lagunas. Por otra parte, aguas arriba se localizan sancochadores de pepitonas y una empresa procesadora de alimentos marinos, las cuales drenan al mar las aguas servidas directa o parcialmente tratadas y conjuntamente con las procedentes desde las poblaciones circunvecinas pueden aumentar los contenidos de materia orgánica.

Los contenidos biodisponibles de hierro determinados más elevados en los sedimentos de la laguna Bocaripo (Tabla 1) pueden representar un riesgo potencial de contaminación, ya que igualmente se notó un aumento de la biodisponibilidad del plomo en los tres períodos

climáticos estudiados, aunque sin correlación importante. En ambientes muy reductores (zonas de manglares), los niveles de hierro disponibles en sedimentos pueden afectar la movilidad de otros metales hacia la solución, dado que el hierro puede combinarse con el azufre (S_2) y formar pirita (FeS), condiciones más oxidantes que conllevan a acidificar fuertemente el ambiente por la formación de ácido sulfúrico, H_2SO_4 (FERGUNSSON, 1990). En este sentido, es recomendable realizar estudios de metales en los distintos compartimientos (especiación físico-química) y su distribución espacial y temporal (sedimentos superficiales y profundos, respectivamente).

CONCLUSIONES

Los contenidos biodisponibles de metales trazas en sedimentos superficiales fueron determinados para la laguna Bocaripo: $Fe > Zn > Mn > Pb > Cd > Cr > Ni > Cu$ y para la laguna Chacopata: $Fe > Pb > Mn > Zn > Cu > Cd > Cr > Ni$ con valores promedios por debajo de los límites referidos como contaminantes.

La topografía y estructura de los sedimentos superficiales de la laguna Bocaripo les confiere características geoquímicas que favorecen los contenidos biodisponibles mayores de hierro, zinc, cadmio, cromo y níquel con variaciones significativas entre períodos climáticos en los contenidos biodisponibles de hierro, plomo y manganeso; en la laguna Chacopata, contribuyen con las concentraciones mayores de plomo, manganeso y cobre con notables variaciones entre estaciones de muestreo en los contenidos biodisponibles de los metales hierro, cobre, manganeso y zinc.

En el complejo lagunar costero Bocaripo-Chacopata son necesarias evaluaciones en sedimentos referidas a la especiación físico-química y su distribución espacial y temporal, para establecer los niveles de contaminación antropogénica.

AGRADECIMIENTO

A la coordinación del Postgrado en Biología Aplicada, por la aprobación del proyecto de tesis del cual forma parte la presente publicación; además, al Centro de Investigaciones Ecológicas "Guayacán" y al Instituto Oceanográfico de Venezuela, por permitir el uso de equipos, materiales, reactivos y el apoyo del personal técnico.

REFERENCIAS

- ACOSTA, V., C. LODEIROS, W. SENIOR & G. MARTÍNEZ. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia* 27 (12): 686-689.
- ANDRADE, J., C. MARTINS, L. CHARZEDDINE & G. MARTÍNEZ. 1997. Metales pesados en el poliqueto tubícola *Americonuphis magna* (ANDREWS, 1981) (Annelida: Polichaeta). *Saber* 9(1): 12-16.
- 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.
- _____ & S. CONTRERAS. 1999. Contenido de metales (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en sedimentos de los fiordos y canales adyacentes a Campos de Hielo Sur. *Cienc. Tecnol. Mar.* 22: 47-58.
- _____ A. RUDOLPH & S. CONTRERAS. 2002. Contenido de metales (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en los sedimentos marinos de la región patagónica, Chile. *Cienc. Tecnol. Mar.* 25 (2): 77-86.
- AMBROSETTI, W., L. BARBANTI & N. SALA. 2003. Residence time and physical processes in lakes. *J. Limnol.* 62 (Suppl. 1): 1-15.
- BADARUDEEN, A., K. T. DAMODARAN; K. SAJAN & D. PADMALAL. 1996. Texture and geochemistry of the sediments of a tropical mangrove ecosystem, southwest coast of India. *Environm. Geol.* 27:164-169.
- BONILLA, J., S. ARANDA, C. RAMÍREZ, J. MOYA & L. ESPINOSA. 2003. Calidad de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 42: 3-27.
- CASTELLANOS, P., R. VARELA & F. MULLER-K. 2002. Descripción de las áreas de surgencia al sur del Mar Caribe examinadas con el sensor infrarrojo AVHRR. *Mem. Fund. La Salle Cienc. Nat.* 154: 55-76.
- CHARZEDDINE, L., J. ANDRADE, C. MARTINS, S. CHARZEDDINE & M. PÉREZ. 2002. Variación de metales pesados en *Americonuphis magna* (Annelida: Polichaeta) y en sedimentos de la región nororiental de Venezuela. *Saber* 14(2):119-125.
- CIFUENTES L., J. L., G. TORRES & M. FRÍAS. 2004. Especiación de metales pesados en sedimentos. Disponible en <http://www.omega.ilce.edu.mx:3000/sitesciencia/volumen1/ciencia2/12/htm/oceano2.html>. (revisada marzo 2004).
- DE ASTUDILLO R, L., I. CHENG, J. AGARD, I. BEKELE & R. HUBBARD. 2002. Heavy metals in the green mussel (*Perna viridis*) and the oyster (*Crassostrea* sp.) from Trinidad and Venezuela. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42: 410-415.
- FAN, W., W. XIONG, J. CHEN, X. LI & Y. YEN. 2002. Cu, Ni and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China. *Mar Poll. Bull.* 44: 816-832.
- FERGUNSSON, J. E. 1990. *The Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press. Canterbury, New Zealand, 614 pp.
- FERMÍN, I. 2002. *Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Trab. Grad. M Sc. Ciencias Marinas. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 106 pp.
- FUENTES, M. V. 1998. *Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Edo. Sucre, Venezuela*. Trab. Grad. M. Sc. Ciencias Marinas. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 113 pp.
- _____. 1999. Estudio sedimentológico de la laguna de Chacopata, estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 38: 3-15.
- _____. 2001. Estudio geoquímico de carbohidratos, hidrocarburos, aceites y grasa en la laguna de Chacopata, estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 40: 31-37.
- _____. J. BONILLA & J. FERMÍN. 1997. Algunas características químicas de los sedimentos superficiales de la laguna de Chacopata, estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 36: 69-79.

- GARCÍA, I. & C., DORRONSORO. Contaminación por metales pesados (Tema 15). Disponible en <http://badarsle.com/the-uniform-slut-zone1.html>. (revisada diciembre 2004).
- GUNDERSEN, P. P., A. OLSVIK & E. STEINNES. 2001. Variations in heavy metal concentrations and speciation in two mining-polluted streams in central Norway. *Environ. Toxicol. Chem.* 20: 978-984.
- HOLME, N. & A. D. MCINTYRE. 1971. *Methods for the study of marine benthos*. IBP Handbook N° 16. Blackwell, Oxford. EE.UU. 334 pp.
- HONGVE, D. 1997. Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 42: 635-647.
- IZQUIERDO, C., J. USERO & I. GRACIA. 1997. Speciation of metals in sediments from salt marshes on the Southern Atlantic Coast of Spain. *Mar. Poll. Bull.* 34(2): 123-128.
- KENNISH, M. 1994. *Practical handbook of marine science*. 2ª edit. Eds. M.J., Kennish. CRC Press. New Jersey, EE.UU. 566 pp.
- KRISHNA, P. & E. MORALES. 1987. Seasonal variation of iron, copper and zinc in *Penaeus brasiliensis* from two areas of the Caribbean sea. *Sci. Total Environm.* 65: 175-180.
- LONGA, I. & J. BONILLA. 1987. Caracterización química de los sedimentos de la interfase de la laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela.* 26: 81-89.
- MARTÍNEZ, G. & W. SENIOR. 2001. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares, Venezuela. *Interciencia* 26: 53-61.
- _____, L. RODRÍGUEZ & W. SENIOR. 2002. Especiación de Cd, Zn, Cr y Pb en núcleos de sedimentos de la Bahía de Bergantín, Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Interciencia* 27 (4): 173-179.
- MORRISON, R. J., S. P. NARAYAN & P. GANGAIYA. 2001. Trace element studies in Laucala Bay, Suva, Fiji. *Mar. Poll. Bull.* 42 : 397-404.
- PAIN, D. J. 1995. *Lead in the environment*. In: *Handbook of Ecotoxicology* / David J. Hoffman et al. Lewis Publishers. U. S. 356-391.
- PÉREZ L., M., J. ANDRADE & G. MARTÍNEZ. 2004. Metales pesados en *Callinectes* sp. del ecosistema lagunar costero "Bocaripo-Chacopata, península de Araya, estado Sucre, Venezuela. *Saber*. 16: 162-165.
- RUBIO, B., M. NOMBELA, F. VILAS, I. ALEJO, S. GARCÍA-GIL, E. GARCÍA-GIL & O. PAZOS. 1995. Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalassa*, 11: 35-45.
- ROA, P. & L. BERTHOIS. 1975. *Manual de sedimentología*. Manual para el estudio de los sedimentos no consolidados. Caracas. Venezuela. Tip. Sorocaima. 1ª edic. 303 pp.
- RUIZ, M. R. 1994. Contaminación en sedimentos marinos. *Rev. Obras Públicas*. 141: 21-30.
- SADIQ, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, Inc. New York. EE. UU. 390 pp.
- SEGUINOT B., J. Concentración de metales en el área de manglar de Mar Negro, Reserva Nacional de Investigación Estuarina (Guayama-Salinas), Puerto Rico. Disponible en <http://www.COCyTEN.gob.mx/desc/pdf>. (revisada abril 2006)
- SKRABAL, S. A., J. R. DONAT & D. J. BURDILLE. 2000. Pore water distributions of dissolved copper-complexing ligands in estuarine and costal marine sediments. *Geochi. Cosmochi. Act.* 64: 857-1843.
- SOTO J., M. F. & F. PÁEZ O. 2001. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Est. Coast. Shelf Sci.* 53: 259-274.
- STANIMIROVA, I., S. TSAKOVSKI & V. SIMEONOV. 1999. Multivariate statistical analysis of coastal sediment data. *Fresenius J. Anal. Chaem.* 365: 489-493.
- TESSIER, A., P. CAMPBELL & M. BISSON. 1979. Sequential

- extraction procedure for the speciation of trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- TOKALIOGLU, S., S. KARTAL & L. ELÇI. 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chem. Act.* 413: 23-40.
- TUNCER, G., G. TUNCEL & B. TURGUT. 2001. Evolution of metal in the Golden Horn (Turkey) sediments between 1912 and 1987. *Mar. Pollut. Bull.* 42: 350-360.
- VIARENGO, A. 1985. Biochemical effects of trace metals. *Mar. Pollut. Bull.* 16: 153-158.
- WALDICHUK, M. 1980. Acid rain. *Mar. Pollut. Bull.* 11: 273-274.
- WREN, C. D., S. HARRIS & N. HARTTRUP. 1995. *Ecotoxicology of mercury and cadmium. In: Handbook of Ecotoxicology.* Eds. DAVID J. HOFFMAN *et al.* Lewis Publishers. EE.UU. 392-423.
- ZORRILLA, N. 2003. *Presencia y variación de metales pesados esenciales y no esenciales en el oligoqueto intermareal Pontodrilus litoralis Grube, 1855 (Oligochaeta: Acanthodrilidae) y en el sedimento donde habita.* Trab. Grad. Lic. Biología. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 86 pp.

RECIBIDO: Marzo 2006
ACEPTADO: Octubre 2006