

METALES TOTALES Y BIODISPONIBLES EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE TRES ZONAS DEL GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA

AHIESKA LISCANO^{1*}, IVIS FERMIN² & MAIRIN LEMUS^{1,3}

¹ *Universidad de Oriente-Sucre, Departamento de Biología*
*Autor de correspondencia: aye27le@hotmail.com

² *Universidad de Oriente-Sucre, Instituto Oceanográfico de Venezuela*
ivismarina@gmail.com

³ *ISFODOSU, Instituto Superior de Formación Docente Salomé Ureña, República Dominicana*
mlemus88@gmail.com

RESUMEN: Este trabajo de investigación tuvo como principal objetivo evaluar las variaciones espacio-temporales de metales totales (T) y biodisponibles (B) en los sedimentos superficiales de tres localidades del Golfo de Cariaco y relacionarlos con algunos parámetros geoquímicos. Los sedimentos fueron colectados en las localidades de Manicuaire, Los Cachicatos y Guacarapo durante los meses de octubre, diciembre 2011 y marzo 2012, los mismos se caracterizaron por ser de tipo arenosos. Las distribuciones temporales de los parámetros geoquímicos solo presentaron diferencias estadísticas significativas para la temperatura y pH, demarcándose el período estacional de muestreo. Para los carbonatos se encontraron diferencias significativas entre estaciones. El comportamiento de los metales en el tiempo fue homogéneo, exceptuando Fe T, Fe B, Cu T y Pb B; se observaron diferencias significativas en los metales entre estaciones salvo para Fe T, Fe B, Cr T, Pb T y Pb B. Las concentraciones de metales totales presentaron un promedio de Fe (3014,82 µg/g), Mn (12,58 µg/g), Ni (7,80 µg/g), Zn (54,69 µg/g), Cu (3,39 µg/g), Cr (9,28 µg/g), Cd (1,79 µg/g), Pb (15,77 µg/g). Para los metales biodisponibles determinados se obtuvieron promedios de Fe (169,99 µg/g), Mn (7,64 µg/g), Ni (5,28 µg/g), Zn (7,13 µg/g), Cu (1,49 µg/g), Cr (5,24 µg/g), Cd (1,37 µg/g), Pb (6,70 µg/g); mostrándose contaminación principalmente por Cd en las tres localidades y de Pb en Manicuaire y Los Cachicatos (8,80 y 8,10 µg/g masa seca; respectivamente) de acuerdo a las referencias para sedimentos marinos no contaminados.

Palabras claves: metales, Golfo de Cariaco, granulometría, sedimento superficial.

ABSTRACT: The main objective of this research work was to evaluate the spatio-temporal variations of total (T) and bioavailable (B) metals in the surface sediments of three locations in the Cariaco Gulf and relate them to some geochemical parameters. The sediments were collected in the localities of Manicuaire, Los Cachicatos and Guacarapo during the months of October, December 2011 and March 2012, they were characterized by being sandy. The temporal distributions of the geochemical parameters only presented statistically significant differences for temperature and pH, demarcating the seasonal sampling period. For carbonates significant differences were found between stations. The behavior of the metals over time was homogeneous, except for Fe T and Fe B, Cu T and Pb B; Significant differences were observed in metals between stations except for Fe T and Fe B, Cr T and Pb T and Pb B. The concentrations of total metals presented an average of Fe (3014,82 µg/g), Mn (12,58 µg/g), Ni (7,80 µg/g), Zn (54,69 µg/g), Cu (3,39 µg/g), Cr (9,28 µg/g), Cd (1,79 µg/g), Pb (15,77 µg/g). In the content of the determined bioavailable metals, were obtained averages of Fe (169,99 µg/g), Mn (7,64 µg/g), Ni (5,28 µg/g), Zn (7,13 µg/g), Cu (1,49 µg/g), Cr (5,24 µg/g), Cd (1,37 µg/g), Pb (6,70 µg/g); showing contamination mainly by Cd in the three localities and by Pb in Manicuaire and Los Cachicatos (8,80 and 8,10 µg/g dry mass, respectively) according to the references for uncontaminated marine sediments.

Key words: metals, Cariaco Gulf, granulometry, surface sediment.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados, son elementos químicos que se encuentran de manera natural en muy bajas concentraciones en el ambiente y debido a su amplio uso industrial, el hombre se encuentra expuesto a ellos cotidianamente. Estos elementos, también pueden transportarse por medio de agentes naturales y antrópicos hasta los ríos, aguas subterráneas y finalmente llegar al

mar en el cual se depositan en los sedimentos marinos por procesos de precipitación, adsorción y/o absorción, quedando en ellos los registros de cambios temporales de sus aportes. En las zonas marino-costeras las variaciones en los niveles de agentes tóxicos ocurren constantemente (FERGUSON 1990; RUBIO *et al.* 2000; AHUMADA *et al.* 2002).

Los sedimentos marinos, son un sumidero de diferentes compuestos químicos como los metales

pesados; estos, no sufren ningún tipo de biodegradación, y no todas las fracciones de metales que forman parte del sedimento se mantienen en el complejo metal-sedimento, donde algunas reaccionan por cambios en las condiciones del medio (pH, salinidad, condición redox), pudiendo liberarse y hacerse biodisponibles (RUBIO *et al.* 2000; AHUMADA *et al.* 2004; FRANKOWSKI *et al.* 2008).

La tendencia y tasa por la cual un metal participa en un proceso geoquímico o biológico depende de la forma fisicoquímica en que ese metal se encuentre disuelto en el medio acuático marino. La especiación de un elemento puede presentar diferentes límites de toxicidad, porcentaje de biodisponibilidad debido a diferentes grados de desorción de la superficie de las partículas suspendidas, tasas de transferencia a los sedimentos, así como de la hidrodinámica del sistema marino (FERGUSON 1990).

La evaluación de metales pesados es de gran interés debido a su toxicidad, persistencia y daños a nivel celular, dada su capacidad para desnaturar proteínas, ser asimilados por el fitoplancton y organismos filtradores e incorporados a la cadena alimentaria (BURATINI & BRANDELLI 2006). La determinación de metales totales en el sedimento permite reconocer alteraciones y enriquecimiento ambiental. Sin embargo, no aporta información sobre la fracción disponible para los organismos. La biodisponibilidad, va a depender de la especie química en la que los organismos puedan asimilarlo (GONZÁLEZ *et al.* 2009).

La región oriental de Venezuela y entre ella la zona costera de la Península de Araya se caracteriza por tener una alta productividad debido a los focos de surgencia que ocurre por los procesos de convección y afloramiento que tienden a desarrollar fenómenos de renovación de las aguas superficiales pobres por aguas frías más profundas y ricas en sustancias nutritivas como nitritos, nitratos y fosfatos, estimulando el desarrollo fitoplanctónico junto a diferentes partículas de sedimentos que se depositan y se acumulan sobre la Plataforma Continental, constituyendo de esa manera la riqueza del fondo marino (BONILLA 1982; VARELA *et al.* 2003; MÁRQUEZ *et al.* 2005; HANSEN & MÁRQUEZ-PACHECO 2012). Esta región ha tenido escasa actividad antrópica, por lo que se consideraba un área poco impactada por la contaminación de metales pesados, la mayoría de los estudios de caracterización de sedimentos en el Golfo de Cariaco se han centrado en determinar metales totales

en las zonas de localidades más pobladas hacia el centro y sur del mismo, encontrándose en algunas alteraciones en el medio por los metales pesados (cobre, níquel, cadmio y plomo), tanto en el sedimento superficial del fondo marino como la acumulación de los mismos por ciertas especies de bivalvos (FUENTES 1998; MARTÍNEZ 2002; ROJAS DE AS *et al.* 2002; BONILLA *et al.* 2003a; MÁRQUEZ *et al.* 2005; PÉREZ *et al.* 2006; BARCELÓ *et al.* 2008; JIMÉNEZ *et al.* 2008); de allí que en este trabajo se tomaron en cuenta los sedimentos superficiales de las zonas costeras de localidades poco estudiadas a lo largo de la costa norte del Golfo de Cariaco para evaluar las variaciones espacio-temporales de los metales totales y biodisponibles.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se hicieron tres muestreos durante octubre 2011, diciembre 2011 y marzo 2012. Correspondiente a los períodos ya pre-establecidos para esta zona de baja intensidad, transición y alta intensidad de surgencia, respectivamente, por GÓMEZ & CHANUT (1993), APARICIO (2003), APARICIO & CONTRERAS (2003), CASTAÑEDA (2006), RIVAS-ROJAS *et al.* (2007), PIRELA-OCHOA *et al.* (2008), colectándose los sedimentos superficiales aproximadamente a los 100 y 200 m dentro de la línea de costa en cada localidad, entre las 0700 h y 1300 h en las localidades de Manicuare (N 10°33'13,7" WO 64°11'58,8" y N 10° 33'11,9" WO 64°11'59,0"), Los Cachicatos (N 10°32'58,7" WO 63°49'37,0" y N 10°32'57,1" WO 63°49'37,5") y Guacarapo (N 10°29'41,6" WO 63°44'12,4" y N 10°29'40,8" WO 63°44'12,2") (Fig. 1). Los sedimentos superficiales se colectaron con la ayuda de una draga Dietz Lafond de 0,02 m², se resguardaron en bolsas de plástico rotuladas y se colocaron en cavas con hielo para ser trasladadas al laboratorio del Centro de Investigaciones de Guayacán y congeladas hasta su posterior traslado y procesamiento en los laboratorios del Instituto Oceanográfico de Venezuela.

Las muestras de sedimento se secaron en una estufa entre 50 y 60°C hasta masa constante (24 a 72 h), que luego se usaron para determinar los metales, granulometría, carbonatos, nitrógeno y fósforo total. Con la finalidad de evitar la contaminación de las muestras se tomó la previsión de lavar el material de vidrio y plástico con solución ácida (HNO₃ 0,5%) y agua desionizada (conductividad de 18 µS/cm), obtenida con un sistema NANOPURE UV, Marca Barnstead (USA).

El pH se midió en un pHmetro Basic 20 marca Crison por el método 9045D de la EPA 2004 para sedimentos, y detritus.

La granulometría se realizó con la técnica del hidrómetro de Bouyoucos (BOUYOUCOS 1962), los resultados se interpretaron con el triángulo textural de Shepard (SHEPARD 1954); el contenido de materia orgánica se realizó por pérdida de peso (DE LA LANZA 1980); los carbonatos de calcio fueron determinados por titulación con solución de hidróxido de sodio estandarizado (VOGEL 1960); Para la determinación del nitrógeno y fósforo total, la metodología descrita por VALDERRAMA (1981) se adaptó al análisis de los sedimentos, la cual consiste en la oxidación simultánea de nitrógeno orgánico y fósforo orgánico a nitrato y fosfato, respectivamente, con un reactivo oxidante. Posteriormente el nitrógeno total se determinó por el método de TRÉGUER & LE CORRE (1975) y el fósforo total según el método de MURPHY & RILEY (1962).

Para la extracción de los metales totales y biodisponibles (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb) el sedimento total seco se digirió con una mezcla de agua regia (mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico en una proporción 3:1:1) y ácido acético 10% para disolver los metales asociados a los carbonatos, determinados por espectrometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer modelo 3110 con llama de aire

acetileno y corrector de fondo de Deuterio (IZQUIERDO *et al.* 1997). Para el control de la calidad de los reactivos usados, se prepararon tres blancos y para el control de la precisión del método se utilizaron patrones de referencia certificados para los sedimentos marinos por la National Research Council (HISS-1), todos estos tratados bajo las mismas condiciones que las muestras (Tabla 1). Para determinar diferencias espaciales y temporales se aplicó un análisis de Kruskal Wallis, ya que los datos no se ajustaron a los supuestos de homogeneidad de varianzas y normalidad de los datos; en los parámetros que tuvieron diferencias significativas se les realizó la prueba *a posteriori* de rangos múltiples (LSD), aplicando el paquete estadístico STATGRAPHICS 5.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros geoquímicos en el tiempo no presentaron diferencias significativas salvo para el pH (KW: 8,74, $p < 0,05$) (Tabla 2), correspondiendo el pH más alto a octubre con promedios de 8,01; los valores de pH en las tres localidades muestreadas en el Golfo de Cariaco son en general alcalinos, con valores cercanos a 8,00 (Tabla 3), posiblemente al contenido de CaCO_3 favoreciendo la precipitación de metales como hidróxidos con una fuerte tendencia a ser adsorbidos y disminuyendo su biodisponibilidad en el agua (SADIQ 1992; FUENTES *et al.* 1997, 2019; MARTÍN *et al.* 2007).

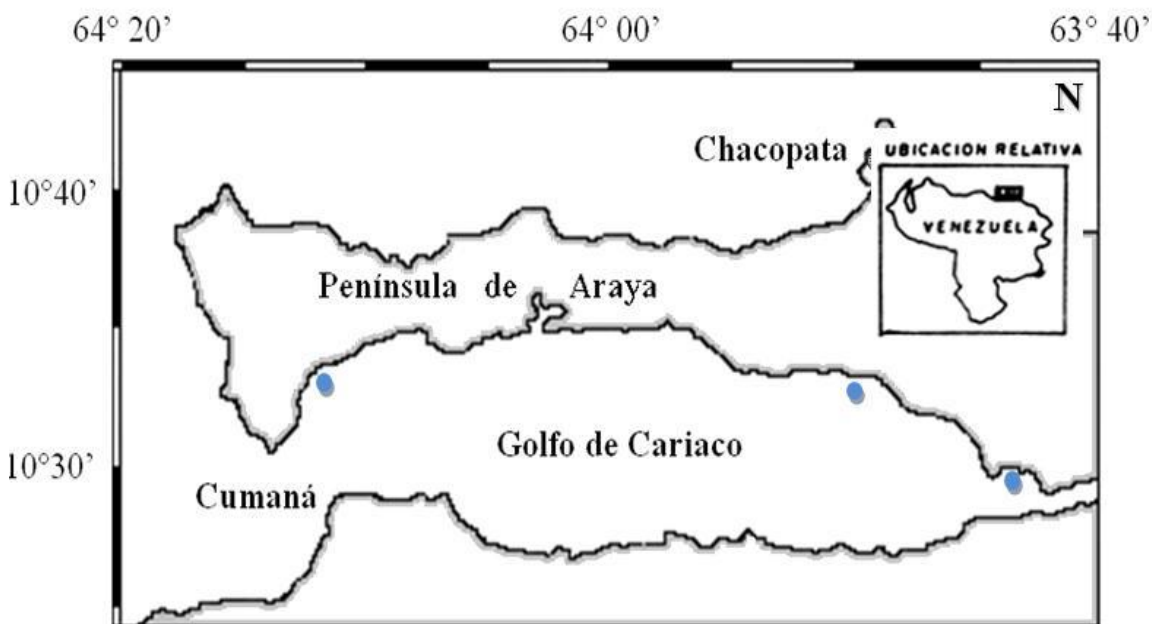


Fig. 1. Representa la ubicación de las tres localidades de muestreo en la costa norte del Golfo de Cariaco, Edo. Sucre, Venezuela.

Granulometría

La distribución del tamaño del grano de un sustrato es una de las variables más importantes para determinar la capacidad del mismo de retener elementos traza; es bien conocido que los elementos no están distribuidos homogéneamente en las distintas fracciones del tamaño del grano y hay una gran relación entre el incremento de la concentración de metales y la disminución del tamaño del grano (RUBIO *et al.* 2000; OTERO *et al.* 2013; AL-EDRESY *et al.* 2019); sin embargo, otros estudios han demostrado que las concentraciones de metales traza, no siempre incrementa cuando disminuye el tamaño del

grano (TESSIER *et al.* 1982; RIVARO *et al.* 2004; PÉREZ *et al.* 2006; FRANKOWSKY *et al.* 2008).

El sedimento de las tres localidades es principalmente arenoso y de acuerdo a su clasificación por el tamaño del grano son de arena fina a gruesa (Tabla 4), coincidiendo estos resultados con los reportados por MARTÍNEZ (2002) quien clasificó los sedimentos de la costa norte del golfo con predominancia de arenas, MÁRQUEZ *et al.* (2005) tipificaron de textura arenosa gruesa a fina-limosa los sedimentos del litoral nororiental del Golfo, característica típica de sedimentos biogénicos calcareníticos. Sin embargo, QUINTERO *et al.* (2006) establecieron para dos

TABLA 1. Concentraciones de metales pesados presentes en el material de referencia (HISS-1).

HISS-1	Metales			
	Ni	Cu	Zn	Pb
1	1,94	1,54	3,48	5,82
2	3,15	1,89	3,99	8,06
Prom	2,55	1,72	3,74	6,94
Desv. est.	0,86	0,25	0,36	1,58
V. certif.	2,16 ± 0,29	2,29 ± 0,37	4,94 ± 0,79	3,13 ± 0,40

TABLA 2. Variación temporal de los parámetros geoquímicos en sedimentos superficiales de tres localidades del Golfo de Cariaco.

Factores	Oct-2011	Dic-2011	Mar-2012	KW
pH	8,01 ± 0,10 ^b	7,78 ± 0,04 ^a	7,89 ± 0,14 ^{ab}	8,74 *
% Hum	22,77 ± 1,35	28,77 ± 4,17	28,14 ± 6,48	4,83
% MO	3,33 ± 2,58	5,83 ± 3,76	5,00 ± 0,00	2,63
%CaCO ₃	52,05 ± 19,76	47,01 ± 34,07	45,49 ± 27,08	0,08
NT (mg/kg)	253,51 ± 68,41	202,16 ± 81,11	195,22 ± 61,87	2,67
PT (mg/kg)	193,19 ± 200,85	481,89 ± 435,23	299,65 ± 317,95	3,42

TABLA 3. Variación de los parámetros geoquímicos en sedimentos superficiales de tres localidades del Golfo de Cariaco.

Factores	Guacarapo	Los Cachicatos	Manicuare	KW
pH	7,89 ± 0,17	7,88 ± 0,14	7,92 ± 0,11	0,18
% Hum	26,70 ± 6,77	29,09 ± 4,93	23,89 ± 0,94	2,14
% MO	5,83 ± 2,04	4,17 ± 2,04	4,17 ± 3,76	1,56
% CaCO ₃	19,77 ± 13,09 ^a	57,77 ± 15,31 ^b	67,01 ± 20,07 ^b	11,56 ***
NT (mg/kg)	254,81 ± 87,89	231,63 ± 46,08	164,45 ± 48,84	5,35
PT(mg/kg)	618,47 ± 446,32	233,13 ± 141,16	123,13 ± 22,71	3,38

puntos en las localidades de Guacarapo, sedimentos de arena muy fina limosa y grava arenosa, Los Cachicatos con arena muy fina limosa y arena media a muy fina y en Manicuaire arena fina a media y muy fina a media limosa, estableciendo que en la costa norte el mecanismo de transporte de sedimentos es la sedimentación, pues las corrientes en la zona son débiles y favorecen este proceso. HERNÁNDEZ (2013) clasificó los sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco como arenosos y areno-limosos.

Contenido de Humedad

La humedad o contenido hídrico en los sedimentos expresada en porcentaje (%) indica el grado de permeabilidad de los mismos, así como una estrecha relación con su textura (BONILLA *et al.* 2003a), presentando un valor mínimo de 20,36% y un máximo de 35,93% en Guacarapo durante marzo, con un promedio general de 26,56% sin encontrar diferencias significativas entre los meses de muestreos ni entre las localidades (KW: 4,83, $p>0,05$; KW: 2,14, $p>0,05$, respectivamente), identificándose los sedimentos de esta zona como permeables (Tabla 2 y 3). Estos resultados son comparables a los obtenidos por FUENTES *et al.* (1997) de 30,88%, caracterizándolos como altamente permeables en varios sectores de la laguna de Chacopata siendo típico de sedimentos no reductores y con los menores valores de carbonatos; en la Ensenada Grande del Obispo se obtuvieron porcentajes de humedad de 33,90 con tendencia a la permeabilidad (BONILLA *et al.* 2003a); sin embargo, la humedad en los sedimentos del Archipiélago de los Roques obtuvo una tendencia uniforme de 24,54% (BONILLA *et al.* 2003b); hacia la costa nororiental del Golfo los porcentajes variaron de bajos a moderados con un promedio de 22,44% (MÁRQUEZ *et al.* 2005).

Materia orgánica

El porcentaje de materia orgánica (MO) determinado en las distintas localidades osciló entre valores no

detectables por el método analítico usado, en octubre y diciembre en las localidades de Los Cachicatos y Manicuaire, y un máximo de 10% en Guacarapo y Manicuaire durante octubre, con un promedio de 4,72% (Tabla 2 y 3). El análisis estadístico no indicó diferencias significativas respecto a los períodos de muestreo ni a las localidades (KW: 2,63, $p>0,05$; KW: 1,56, $p>0,05$, respectivamente); siendo característicos estos valores de sedimentos en condiciones no reductoras. Sin embargo, en condiciones reductoras en el fondo o cuencas semicerradas con escasa circulación del agua, se pueden encontrar valores superiores al 10%; demostrándose que este parámetro se comporta como un constituyente importante, ya que demuestra la tasa de recambio del material orgánico entre el sedimento y el agua circundante, que es lo que mantiene la productividad y dinámica del sistema (BONILLA *et al.* 2003b; SILVA 2006; GUIÑEZ *et al.* 2010).

GÓMEZ & AZEVEDO (2003) señalaron que los sedimentos son considerados pobres en MO cuando el porcentaje es menor a 0,5%. RAMÍREZ (1999), reportó valores 13,11% para sedimentos de Punta Arenas; ARANDA (1999), reportó valores de 19,35% en la Ensenada Grande del Obispo; BONILLA *et al.* (2003b) encontraron un porcentaje promedio de 7,08 en los sedimentos del Archipiélago los Roques; de tal manera que estos reportes son comparables con los de esta investigación, y a su vez estos valores no son considerados como contaminantes debido a que, PÁEZ-OSUNA *et al.* (1992) señaló que contenidos superiores al 20% representan a zonas de alta contaminación.

Carbonatos

La disolución y precipitación de minerales autogénicos, como los carbonatos controlan la concentración de calcio en el agua de mar y los sedimentos. El carbonato se encuentra en numerosos ambientes sedimentarios marinos, pero es en los ecosistemas marinos tropicales donde presenta su mayor

TABLA 4. Evaluación granulométrica de los sedimentos superficiales en tres localidades del Golfo de Cariaco

Estaciones	Grava			Arena			Limo	Arcilla	Textura
	AMG	AG	AM	AF	AMF				
Guacarapo	1,47	7,03	16,91	15,95	48,08	8,39	1,29	0,88	arena fina a gruesa
Los Cachicatos	3,50	8,36	23,21	22,26	36,22	5,44	0,57	0,43	arena fina a gruesa
Manicuaire	7,07	6,80	24,47	23,49	35,43	2,41	0,24	0,09	arena fina a gruesa

abundancia, se forman por precipitación química de aguas sobresaturadas en ambientes someros, de alta evaporación y baja presión (MUCCI *et al.* 2000).

En la variación de los porcentajes de CaCO_3 se obtuvo un valor mínimo de 5,74% y un valor máximo de 96,35% en diciembre en Guacarapo y Manicuaire, respectivamente con un promedio general de 48,19%. Por otra parte, el análisis estadístico demostró que no existen diferencias entre los meses de muestreo, mientras que sí se presentó para la distribución entre localidades (KW: 0,08, $p>0,05$; KW: 11,56, $p<0,01$, Tabla 2 y 3, respectivamente), formándose para este último dos grupos representados por las localidades de Los Cachicatos y Manicuaire con los valores más altos; donde, el contenido de calcio en la zona podría estar incidiendo con la basicidad del medio.

Comparando los resultados presentados en este trabajo con estudios similares, son mayores a los encontrados por VELÁSQUEZ (2005), quien reportó promedios de 13,26% y 19,33% de CaCO_3 para muestreos de marzo y octubre, respectivamente del año 2005 en el sector oriental del Golfo de Cariaco. MÁRQUEZ *et al.* (2005) por su parte, encontró valores promedios de 21,97% en sedimentos del Litoral nororiental del golfo de Cariaco y HERNÁNDEZ (2013) reportó 14,16% en el sector oriental de esta misma región. Sin embargo, en ciertas zonas se observaron valores que van desde 45% hasta un 89%. Estas altas concentraciones pueden ser debidas a aportes terrígenos de rocas carbonatadas transportadas por escorrentías continentales o también podrían ser atribuidas a la acumulación de una gran cantidad de fragmentos blanqueados de conchas en el fondo de los sedimentos (AL-EDRESY *et al.* 2019). BONILLA *et al.* (2003b) encontraron porcentajes de 99,02 en los Archipiélagos de los Roques. FERMÍN (2002) en la Laguna de Unare reportó un promedio de 5,61%. RUBIO *et al.* (2000) en las Rías Baixas de Vigo encontraron porcentajes entre 13,35 a 22,00% de carbonatos.

Nitrógeno total

El nitrógeno es un elemento indispensable en todos los seres vivos, estando incorporado en la estructura de todas las proteínas y ácidos nucleicos, cumpliendo un papel fundamental en todos los procesos metabólicos (DUURSMA & DAWSON 1981). Su importancia y distribución son similares al fósforo y entre las diferentes concentraciones reflejadas en el medio marino, existe un gran paralelismo entre dichas concentraciones

y sus variaciones. Este detalle es bastante normal considerando que los compuestos del P y N cumplen funciones similares en el medio marino y; por lo tanto, sus consumidores y fuentes son las mismas. Ingresa al medio ambiente acuático a través de las excreciones de animales y plantas, durante la descomposición de la materia orgánica y por el uso de fertilizantes principalmente (GERLACH 1981).

La distribución de las concentraciones de nitrógeno total presentó un valor mínimo de 78,80 mg/kg durante diciembre frente a Manicuaire y un valor máximo de 377,10 mg/kg durante octubre frente a Guacarapo con un promedio de 216,96 mg/kg; sin diferencias entre los meses de muestreos ni entre localidades (KW: 2,67, $p>0,05$; KW: 5,35, $p>0,05$, Tabla 2 y 3, respectivamente).

Las concentraciones detectadas en el ecosistema, son inferiores a las reportadas por MÁRQUEZ *et al.* (2005) de 396,29 $\mu\text{g/g}$ en el litoral nororiental del Golfo de Cariaco, atribuyendo este contenido a la intensidad de procesos biogeoquímicos que prevalecen por la descomposición del material orgánico y por el aporte de diversos flujos de origen antropogénicos que provienen del litoral sur del Golfo y que son transportados por las escorrentías límnicas; y son superiores a los de BARCELÓ *et al.* (2008) de 1 mg/g en la zona marino costera de Punta de Piedra y a los de FERMÍN (2002) de 7,19 mg/g en la Laguna de Unare señalando estos valores como resultados de aportes de los ríos Unare, Chávez y Cautaro.

Fósforo total

El valor mínimo de las concentraciones de fósforo total fue de 49,41 mg/kg durante marzo frente a Guacarapo y un máximo de 1142,15 mg/kg durante diciembre frente a la misma localidad, con un promedio 324,41 mg/kg, sin establecerse diferencias significativas entre los tiempos de muestreos ni las localidades (KW: 3,42, $p>0,05$; KW: 3,38, $p>0,05$, Tabla 2 y 3 respectivamente). Este comportamiento podría deberse a la intensidad de las corrientes marinas propias de cada localidad, así como a su dinámica y a los grados de intensidad de los procesos bióticos y abióticos.

En el medio acuático, el fósforo es un nutriente esencial que se encuentra en forma disuelta (90%) y en forma particulada. Los organismos acuáticos satisfacen su necesidad mediante la asimilación directa de fosfato (principalmente HPO_4^{3-}). En la columna de agua, este se encuentra normalmente en menor proporción que el nitrógeno en una relación de 1P:16N siendo el elemento

limitante; sin embargo, su permanencia en el medio acuático es breve, debido a que existe una importante pérdida de fósforo hacia los sedimentos por adsorción hasta un 60% (DUURSMA & DAWSON 1981; CONTRERAS 1994; DE LA LANZA 1994; HANSEN & MARQUEZ-PACHECO 2012), explicando posiblemente las altas concentraciones encontradas en esta investigación, así como se evidencia que se encuentra en mayor proporción que el NT.

Por otra parte, HERNÁNDEZ (2013) reportó valores promedios de 601,26 mg/kg en el sector oriental del Golfo de Cariaco, señalando diversos orígenes, como las descargas del río Carinicua, los aportes desde las poblaciones aledañas, la alta productividad primaria y los posibles aportes litogénicos de fósforo mineral contenidos en rocas, puntualizando que el golfo tiene una alta productividad biológica, contribuyendo en el aporte de fósforo a los sedimentos por la muerte y descomposición de organismos. No todo el fósforo total contenido en los sedimentos tiene la capacidad de ser asimilado por los organismos o de pasar a la columna de agua. MÁRQUEZ *et al.* (2005) en el litoral nororiental del Golfo encontraron concentraciones de 360,03 µg/g BONILLA *et al.* (2003b) en el Archipiélago los Roques reportaron un promedio de 1,90% debido posiblemente, a que esta zona es un biotopo de mar abierto con áreas, donde es alto y floreciente el aporte de plancton rico en fósforo, el cual es removido posterior a la deposición de la materia orgánica de origen natural favoreciendo los mecanismos abióticos y de menor intensidad hacia el sur, mientras que FERMÍN (2002) en la Laguna de Unare con un promedio de 0,10 mg/g influenciado por los aportes de los ríos Unare, Chávez y Cautaro en los cuales es vertida agua servida sin tratamiento de las poblaciones cercanas, así como por la presencia de aves migratorias en la región central y occidental de la laguna que contribuyen con sus desechos al incremento de fósforo.

Metales

Hierro

Las concentraciones de Fe fluctuaron en el tiempo (Fe T KW: 6,54, $p < 0,05$; Fe B KW: 13,66, $p < 0,001$) teniendo las mayores concentraciones en diciembre para Fe T (4 918,45 µg/g) y en marzo para Fe B (351,23 µg/g); sin embargo no se encontraron diferencias significativas entre las localidades (Fig. 2); las concentraciones de hierro total registradas en este trabajo son semejantes a las de MÁRQUEZ *et al.* (2005) en la zona frente a Guacarapo; y las concentraciones biodisponibles se

asemejan a los reportados por BONILLA *et al.* (2003a) en la Ensenada Grande del Obispo (Golfo de Cariaco).

El Fe por encontrarse en grandes proporciones en la corteza terrestre, además de ser considerado micro elemento metálico esencial ya que es requerimiento de varias metalo-enzimas, suele aumentar sus concentraciones en periodos de lluvia en los ambientes acuáticos influenciados por los aportes de ríos; los cuales constituyen una de las principales vías de transporte del hierro hacia los ecosistemas estuarinos y marinos, en donde es un micro nutriente esencial, llegando a ser un factor limitante para el crecimiento del fitoplancton (RUBIO *et al.* 2000); correspondiendo las concentraciones más altas registradas en este estudio al periodo de transición y de relajación de la surgencia, situación explicada por MARTÍN *et al.* (1993) quienes indican que la remoción del Fe a bajas salinidades ocurre por la floculación y precipitación de los oxihidróxidos coloidales debido a los cambios en el pH y la fuerza iónica. El comportamiento del hierro particulado está asociado al pH, sugiriendo que los procesos de adsorción, floculación o formación de coloides tienen influencia en los procesos de precipitación a pH mayores de 7, puesto que, a valores menores, este elemento permanece en solución; resaltando que los valores de pH en este estudio estuvieron muy cercanos a 8 (Tabla 2).

Manganeso

El manganeso total (Mn T) y biodisponible (Mn B) no presentaron diferencias significativas entre los meses de muestreos (KW: 2,56, $p > 0,05$; KW: 0,33, $p > 0,05$, respectivamente) y sus valores oscilaron entre un mínimo de 6,26 µg/g (Mn T) y 2,91 µg/g (Mn B) en diciembre y un máximo de 46,52 µg/g (Mn T) y 15,64 µg/g (Mn B) en marzo y diciembre, respectivamente; con un promedio general de 12,58 µg/g (Mn T) y 7,64 µg/g (Mn B). Sin embargo, se encontraron diferencias significativas entre localidades para Mn T (KW: 7,40, $p < 0,05$), encontrándose las concentraciones más altas frente a Guacarapo y Los Cachicatos (14,59 y 14,72 µg/g, respectivamente), así como se encontraron diferencias significativas para Mn B (KW: 11,31, $p < 0,01$) con las concentraciones más altas frente a Los Cachicatos (11,71 µg/g). El Mn está presente en cantidades apreciables en los sedimentos marinos, es esencial en las reacciones enzimáticas y es altamente reactivo, especialmente en sistemas acuáticos. Muchas investigaciones asocian la presencia del manganeso con las concentraciones de otros elementos como es

el caso del cobalto y níquel (MOORE & RAMAMMORTHY 1984). En el trabajo de PÉREZ *et al.* (2006) en las Lagunas de Bocaripo y Chacopata (5,02 y 5,72 $\mu\text{g/g}$, respectivamente), se señalan valores inferiores a los de esta investigación, sin embargo, los promedios hallados son semejantes a lo registrado por MÁRQUEZ *et al.* (2005) de 14,63 $\mu\text{g/g}$ en el litoral nororiental del Golfo de Cariaco. ACOSTA *et al.* (2002) registraron valores más altos de este elemento en Playa Güiria de 18,95 $\mu\text{g/g}$; FUENTES *et al.* (1997, 2010) registraron un promedio de 24,84 $\mu\text{g/g}$ en la Laguna de Chacopata, y de 66,31-80,29 $\mu\text{g/g}$ en el saco del Golfo de Cariaco,

respectivamente; AGUADO (2012) hacia el sector central del golfo halló valores de 32,90 mg/kg; BONILLA *et al.* (2003a) encontraron en la Ensenada Grande del Obispo concentraciones de 49,37 $\mu\text{g/g}$; MUJICA (2010) en la Periferia de la Cuenca de Cariaco reportó un promedio de 60 mg/kg; FERMÍN (2002) encontró altos valores de Mn en la Laguna de Unare (616,37 $\mu\text{g/g}$) y RUBIO *et al.* (2000) encontraron en la Ria de Vigo un promedio aproximado de 225 $\mu\text{g/g}$; tomando en cuenta que muchas de estas áreas tienen incidencia antrópica por parte del aporte de ríos, aguas servidas, así como desechos de industrias de la región.

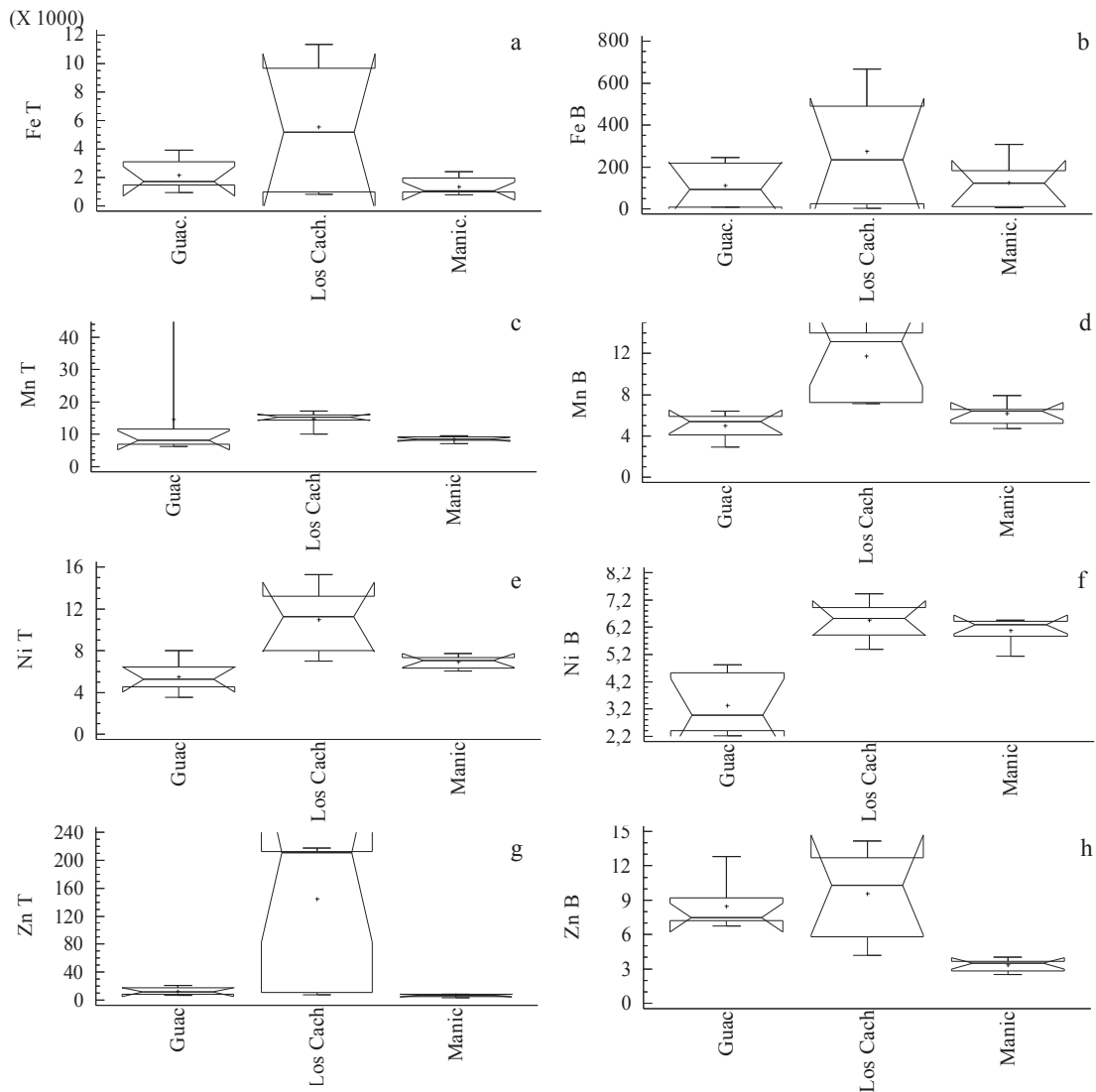


Fig. 2. Concentración de metales totales y biodisponibles ($\mu\text{g/g}$ sedimento seco) de los sedimentos superficiales en los tres meses de muestreo y las localidades del Golfo de Cariaco. a) Fe T, b) Fe B, c) Mn T, d) Mn B, e) Ni T, f) Ni B, g) Zn T, h) Zn B.

Níquel

Las concentraciones de Ni T oscilaron entre un mínimo de 3,54 $\mu\text{g/g}$ durante octubre frente a Guacarapo y un máximo de 15,28 $\mu\text{g/g}$ en diciembre frente a Los Cachicatos, con un promedio de 7,80 $\mu\text{g/g}$; no se encontraron diferencias significativas entre los meses de muestreo pero sí entre las localidades (KW: 4,35, $p > 0,05$; KW: 9,31, $p < 0,01$. Fig. 2) encontrándose en Los Cachicatos las concentraciones más altas (10,98 $\mu\text{g/g}$), este último valor en los límites para sedimentos no contaminados (10 $\mu\text{g/g}$), de acuerdo a lo planteado por SADIQ (1992); mientras que MOGOLLÓN & BIFANO (1989) indican como valor límite de 17 $\mu\text{g/g}$; por su parte, las concentraciones biodisponibles se encontraron entre 2,22-7,43 $\mu\text{g/g}$ no presentando riesgos para la biota en general, con un promedio general de 5,28 $\mu\text{g/g}$, sin encontrarse diferencias significativas entre los meses de muestreo pero sí entre localidades con las menores concentraciones frente a Guacarapo (KW: 5,28, $p > 0,05$; KW: 11,66, $p < 0,01$, respectivamente, Fig. 2). Es importante destacar, que este elemento solo se encuentra en la corteza terrestre en 0,01% en forma de óxidos, carbonatos, silicatos de Fe y Mn, así como sulfuros de arsénico y telurio y a pesar de que es un metal esencial en nuestro organismo, en concentraciones relativamente altas puede ser perjudicial, ya que se ha relacionado con diversas enfermedades, incluyendo el cáncer (ROSAS 2001).

Las concentraciones de Ni en general se encuentran por debajo a las señaladas por MARTÍNEZ (2002) de 22,80 $\mu\text{g/g}$ para la costa norte del Golfo de Cariaco; así como a las de BONILLA *et al.* (2003a) entre 11,78-40,56 $\mu\text{g/g}$ en la Ensenada Grande del Obispo y a los de MÁRQUEZ *et al.* (2005) de 13,68 $\mu\text{g/g}$ en el sector nororiental del Golfo de Cariaco, aún cuando estos atribuyen las altas concentraciones a la hidrodinámica del Golfo, en esta investigación no se ve reflejada esta situación, pudiéndose asociar a las características propias de las zonas de muestreo.

Zinc

Las concentraciones de Zn T para la costa norte del Golfo en general, se encuentran por encima de los parámetros (110,00 $\mu\text{g/g}$) de sedimentos no contaminados establecidos por SADIQ (1992), resaltando la localidad frente a Los Cachicatos que presentó valores elevados durante todo el muestreo (144,89 $\mu\text{g/g}$). Sin embargo, la biodisponibilidad de este metal se mantuvo

en concentraciones bastante bajas sin presentar un riesgo de toxicidad para la biota en general. No se encontraron diferencias significativas entre muestreos pero sí entre las estaciones (Zn T: KW: 9,31, $p < 0,05$ y Zn B: KW: 11,47, $p < 0,01$; Fig. 2), con un mínimo de 3,73 $\mu\text{g/g}$ (Zn T) y 2,51 $\mu\text{g/g}$ (Zn B) y un máximo de 217,56 $\mu\text{g/g}$ (Zn T) y 14,18 $\mu\text{g/g}$ (Zn B), reflejándose esto a lo que ocurre normalmente en los ecosistemas costeros, donde este elemento es relativamente abundante y es esencial para los seres vivos, concordando estos resultados con lo registrado por MARTÍNEZ (2002) de 222,42 $\mu\text{g/g}$ en la estación 21 del sector central del Golfo (muy cercano al área estudiada), con un valor menor para la costa norte con promedio de 50,82 $\mu\text{g/g}$, infiriendo que las altas concentraciones estaban asociadas a las características granulométricas y/o contenido de materia orgánica de la zona. Otras investigaciones como las de AGUADO (2012) que encontró en promedio 72,87 mg/kg en el sector central del Golfo; FUENTES *et al.* (2010) entre 25,13 a 104,57 $\mu\text{g/g}$ en el Saco del Golfo; MÁRQUEZ *et al.* (2005) en el Litoral nororiental de la misma zona encontró valores de 11,59 $\mu\text{g/g}$; BONILLA *et al.* (2003a) en la Ensenada Grande del Obispo mostraron promedios de 45,74 $\mu\text{g/g}$ y RUBIO *et al.* (2000) en la Ria de Vigo encontraron promedios aproximados de 105 $\mu\text{g/g}$.

Cobre

Los valores de Cu total entre los meses de muestreos reflejaron diferencias significativas (KW: 6,14, $p < 0,05$), siendo diciembre el que presentó las concentraciones más altas (4,42 $\mu\text{g/g}$); por otra parte, se obtuvieron diferencias significativas en las concentraciones de Cu T (Fig. 3) entre las localidades, (KW: 6,88, $p < 0,05$) presentando Los Cachicatos los valores más altos (5,16 $\mu\text{g/g}$), así como también en Cu B con concentraciones de 1,85 $\mu\text{g/g}$ (KW: 9,70, $p < 0,05$), indicando estos resultados que son característicos de sedimentos no contaminados (10 $\mu\text{g/g}$, SADIQ 1992). El Cu es un elemento esencial para la vida de los organismos, ya que juega un rol catalítico en muchos sistemas enzimáticos, el cual puede ser tóxico en altas concentraciones y poseer acción degradativa en los ecosistemas. Este metal tiene una amplia distribución en la naturaleza y posee una gran capacidad para formar complejos; es empleado en las industrias eléctricas, de construcción y automóviles (AL-EDRESY *et al.* 2019). La contaminación por Cu puede afectar la fotosíntesis y desarrollo de las algas, así como las primeras etapas de desarrollo de los animales marinos (huevos, larvas, entre otros) pudiendo

causar la muerte de los mismos (SADIQ 1992; ARANDA 1999; JARA & SALAMANCA 2003).

Los resultados de esta investigación son similares a los encontrados por MÁRQUEZ *et al.* (2005) en el Golfo de Cariaco (2,29 $\mu\text{g/g}$); sin embargo, son menores a los registrados por MARTÍNEZ (2002) en la costa norte del Golfo (17,99 $\mu\text{g/g}$); a los de FUENTES *et al.* (2010) en el Golfo de Cariaco con concentraciones de hasta 35 $\mu\text{g/g}$, a los de BONILLA *et al.* (2003a) que en la Ensenada Grande del Obispo encontraron valores promedio de 15,30 $\mu\text{g/g}$.

Cromo

El valor mínimo de cromo total (Cr T) fue de 3,42 $\mu\text{g/g}$ durante octubre, se presentó frente a Guacarapo, el de cromo biodisponible (Cr B) fue de 1,56 $\mu\text{g/g}$ en marzo en la misma localidad y el máximo de 15,79 $\mu\text{g/g}$ (Cr T) durante octubre frente a Los Cachicatos, y para Cr B de 9,87 $\mu\text{g/g}$ durante marzo en la misma localidad con un promedio de 9,28 $\mu\text{g/g}$. Los análisis estadísticos no arrojaron variaciones significativas entre los meses de muestreos. Sin embargo, entre localidades se encontraron diferencias en la biodisponibilidad de este metal (KW: 9,91, $p < 0,05$) (Fig. 3).

Aun cuando el Cr es un metal traza considerado como contaminante antropogénico, se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza bajo múltiples estados de oxidación, influenciado y controlado por los cambios redox (PAZOS 2007). Las principales descargas industriales provienen de los procesos de la pesca, curtiembres, metalurgia, entre otros, que al entrar al medio marino pueden experimentar reacciones químicas y biológicas dadas básicamente por la especiación, principalmente de tipo oxidación/reducción, precipitación/disolución y adsorción/desorción (SADIQ 1992; VELÁSQUEZ 2005; PAZOS 2007). Las concentraciones del mismo en las localidades del Golfo muestreadas se encuentran dentro de los límites establecidos para sedimentos no contaminados por SADIQ (1992) de 20,00 $\mu\text{g/g}$.

MÁRQUEZ *et al.* (2005) obtuvieron un promedio similar a los de esta investigación en el litoral nororiental del Golfo de 10,23 $\mu\text{g/g}$; sin embargo, existen reportes como los de MARTÍNEZ (2002) en la costa norte del Golfo con concentraciones de 36,89 $\mu\text{g/g}$; los de BONILLA *et al.* (2003a) con un promedio de 19,97 $\mu\text{g/g}$ en la Ensenada Grande del Obispo, atribuyendo las altas concentraciones a aportes de origen antrópicos y/o litogénicos, ya

que esta ensenada por su formación geomorfológica tectónica está compuesta granulométricamente por arenas de grano grueso a fino, capaces de retener metales pesados; AGUADO (2012) en el sector central del Golfo con 24,11 $\mu\text{g/g}$ y RUBIO *et al.* (2000) en la Ria de Vigo con 55,00 $\mu\text{g/g}$.

Cadmio

Los valores de Cd total y biodisponible fueron muy homogéneos en el tiempo, sin embargo, entre localidades (Fig. 3) se encontraron diferencias significativas (Cd T: KW: 9,51, $p < 0,05$; Cd B: KW: 6,88, $p < 0,05$), fluctuando las concentraciones totales entre 0,86-2,52 $\mu\text{g/g}$ y las biodisponibles entre 0,66-2,08 $\mu\text{g/g}$ siendo estos datos alarmantes, ya que se encuentran por encima del límite propuesto por SADIQ (1992) para sedimentos no contaminados de 1,00 $\mu\text{g/g}$, indicando una posible contaminación por Cd en las tres localidades de muestreo y se confirma los datos reportados por MARTÍNEZ (2002) en la costa norte de 1,54 $\mu\text{g/g}$; a los de FUENTES *et al.* (2010) con valores superiores a 1,00 $\mu\text{g/g}$ también en el sector oriental del Golfo de Cariaco y a los reportados por MÁRQUEZ *et al.* (2005) que en algunas localidades del Golfo las concentraciones de Cd superaron el valor de un 1,00 $\mu\text{g/g}$.

En general, el Cd entra al ambiente marino por deposición atmosférica, escorrentías límnicas y a través de las descargas de efluentes de origen antrópico, desde fuentes industriales y domésticas cercanas al litoral costero. El Cd en los ecosistemas marinos y lacustres se presenta como uno de los metales pesados más contaminantes, siendo altamente tóxico en su estado de oxidación Cd^{2+} . Los altos contenidos de Cd en los sedimentos de las tres localidades del Golfo de Cariaco estudiadas, evidencian aportes de alta incidencia antrópica. MARTÍNEZ (2002) señala que la costa norte del Golfo de Cariaco es la menos densa poblada y carente de actividades industriales; sin embargo, debido a la hidrodinámica del Golfo, los contaminantes provenientes de las empresas ubicadas en la costa sur son llevados hacia el centro y la costa norte. Igualmente, la circulación ciclónica presente en el Golfo, la cual ha sido señalada por GADE (1961), podría estar trasladando altos niveles de Cd desde la costa sur hacia la norte.

Plomo

El Pb es un metal que afecta seriamente a la biota marina en cantidades trazas, ya que es altamente tóxico y al igual que los demás metales se adhiere a los

sedimentos de textura fina con alto contenido orgánico. Se emplea en la fabricación de baterías, revestimiento de cables eléctricos, en pinturas y pigmentos. Las concentraciones de Pb con respecto al tiempo solo obtuvieron diferencias significativas (KW: 7,05, $p < 0,05$) en la fracción biodisponible con un promedio de 6,70 $\mu\text{g/g}$, reflejándose en el mes de marzo las mayores concentraciones (11,21 $\mu\text{g/g}$), siendo este valor muy elevado, indicando contaminación en los períodos de surgencia. No obstante, entre localidades no se encontraron diferencias significativas (Fig. 3), en la fracción total las concentraciones oscilaron entre 4,48-

26,82 $\mu\text{g/g}$ y aún cuando en la fracción biodisponible no hubo diferencias entre las estaciones, hay que resaltar que los valores en las localidades frente a Los Cachicatos y Manicuare (8,10 y 8,80 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) son considerados como indicativos de contaminación, ya que SADIQ (1992) propone un valor máximo de 5,00 $\mu\text{g/g}$ para sedimentos no contaminados. Estos datos son inferiores a los registrados por BONILLA *et al.* (2003a) de 19,01 $\mu\text{g/g}$ en la Ensenada Grande del Obispo, y a los de MARTÍNEZ (2002) de 17,99 $\mu\text{g/g}$ en la costa norte del Golfo y el señala que esto refleja una fuerte influencia antrópica en la acumulación de plomo en este

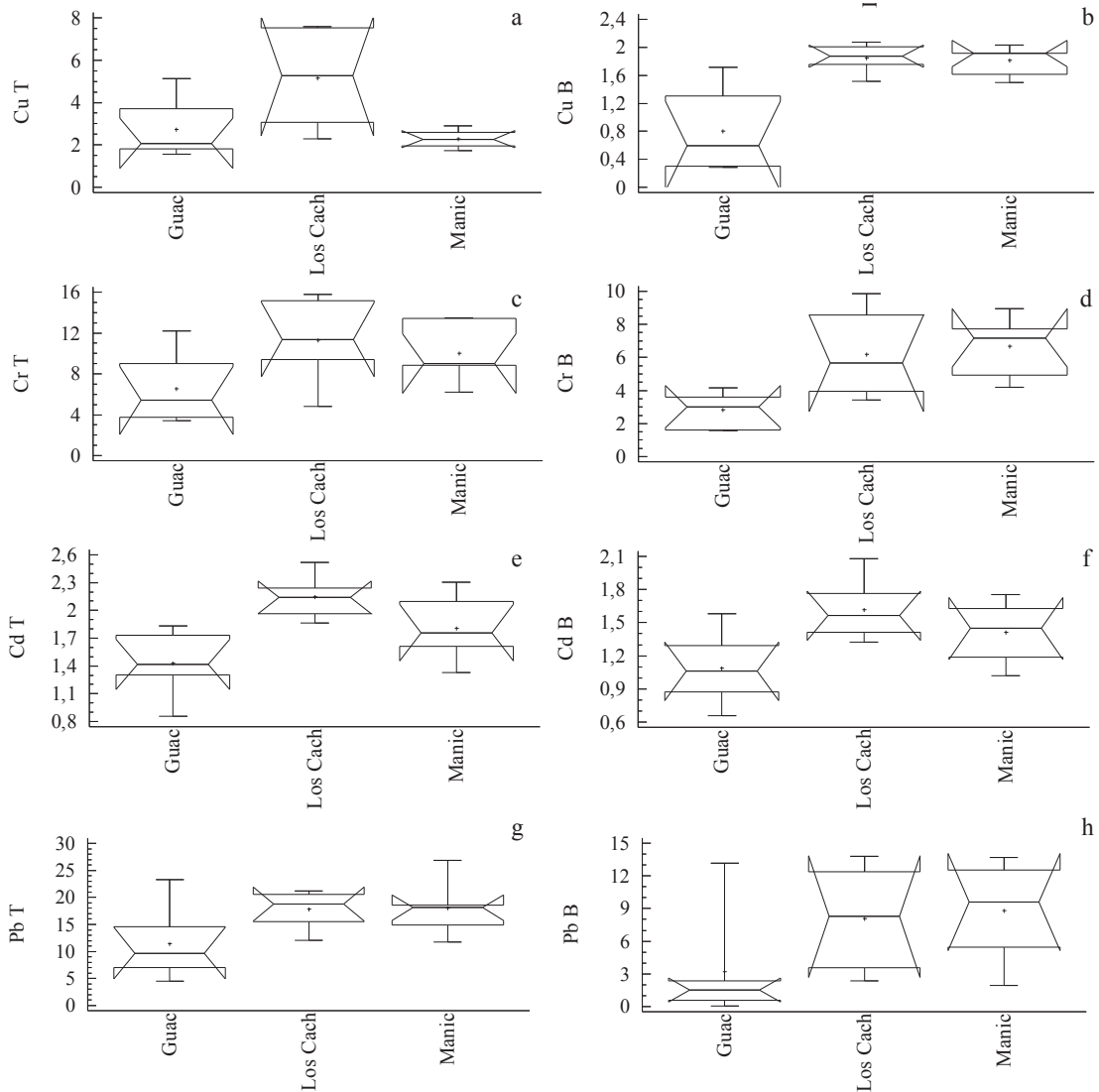


Fig. 3. Concentración de metales totales y biodisponibles ($\mu\text{g-g}^{-1}$ sedimento seco) de los sedimentos superficiales en los tres meses de muestreo y las localidades del Golfo de Cariaco. a) Cu T, b) Cu B, c) Cr T, d) Cr B, e) Cd T, f) Cd B, g) Pb T, h) Pb B.

ecosistema marino. En este caso, las fuentes principales de Pb a este medio marino son debidas a un importante tráfico de embarcaciones, mayormente con motores fuera de borda, que navegan por el Golfo, y se deposita y acumula en los sedimentos superficiales (MARTÍNEZ 2002). De igual manera, los pescadores de la zona utilizan el plomo como lastre en sus aparejos y redes para pescar, y gran cantidad de estos pedazos van a parar a los sedimentos del fondo (MARTÍNEZ 2002).

CONCLUSIÓN

La textura del sedimento en las tres localidades del Golfo de Cariaco es principalmente arenosa, los porcentajes de MO son característicos de sedimentos no reductores. Las concentraciones de MO, NT y PT son características de la alta productividad de la zona y los sedimentos superficiales de las zonas estudiadas presentan una posible contaminación principalmente por Cd en las tres localidades y Pb en las estaciones frente a Manicuare y Los Cachicatos, de acuerdo a lo propuesto por Sadiq (1992) para sedimentos marinos no contaminados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan un sincero agradecimiento al jefe (Prof. Gregorio Martínez Campos) y personal técnico (Deudedit Hernández y Edymir Parra) del Departamento de Oceanografía del Instituto Oceanográfico de Venezuela por su valiosa colaboración en la logística de muestreo, procesamiento y análisis de muestras; así mismo al personal del Centro de Investigaciones de Guayacán, a mis compañeras Alba Liscano y Gabriela Sánchez (†) y a todas aquellas personas que de una manera u otra contribuyeron en el desarrollo de esta investigación.

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: 686-690.
- AGUADO, B. 2012. *Especiación de metales pesados en sedimentos superficiales del sector central del Golfo, Estado Sucre, Venezuela*. Trab. Grad. Lic. Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 88 pp.
- AHUMADA, R.; 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 (52°-56° S), Chile. *Cienc. Tecnol. mar.*, 25: 77-86.
- AHUMADA, R., E. GONZÁLEZ, & J. NEIRA. 2004. Especiación de zinc en sedimentos marinos del fiordo Aysén. *Invest. Marinas*, 32(1): 3-10.
- AL-EDRESY, M., S. WASEL & H. AL-HAGIBI. 2019. Ecological risk assessment of heavy metals in coastal sediments between Al-Haymah and Al-Mokha, south red sea, Yemen. *Intern. Journ. Hydrology*. 3(2): 159-173.
- APARICIO, R. 2003. *Medio ambiente físico y biológico*. En: *La sardina (Sardinella aurita), su medio ambiente y explotación en el Oriente de Venezuela*. Eds. P. Fréon & J. Mendoza. IRD Editions. 71-206.
- APARICIO, R. & R. CONTRERAS. 2003. *Índices de surgencia costera inducida por el viento para la región nororiental de Venezuela*. En: *La sardina (Sardinella aurita), su medio ambiente y explotación en el Oriente de Venezuela*. Eds. P. Fréon & J. Mendoza. IRD Editions. 207-232.
- ARANDA, S. 1999. *Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo*. Trab. Grad. Lic. Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 93 pp.
- BARCELÓ, A., M. LEMUS, & E. IZAGUIRRE. 2008. Parámetros geoquímicos en sedimentos superficiales de la región marino-costera de Punta de Piedras, Isla de Margarita, Estado Nueva Esparta. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 47(1): 33-40.
- BONILLA, J. 1982. Algunas características geoquímicas de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 18(1 & 2): 133-155.
- BONILLA, J.; J. MOYA, & A. QUINTERO. 2003b. Contenido orgánico y parámetros reductores de sedimentos del Archipiélago los Roques, Venezuela, *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 42 (1 y 2): 47-63.
- BONILLA, J., S. ARANDA, C. RAMÍREZ, J. MOYA & A. MÁRQUEZ. 2003a. Calidad de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre – Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 42 (1 & 2): 3-27.
- BOUYOUCOS, G. 1962. Hydrometer method improved for making particule size analyses in soils. *Agron. Journal*. 54: 464-465.

- BURATINI, S. & A. BRANDELLI. 2006. *Bioacumulação* En: *Ecotoxicología Acuática Principios e Aplicações*. Eds. P. Zagatto & A. Bertoletti. RiMa Editora. São Carlos, SP. 55-88 pp.
- CASTAÑEDA J. 2006. *Hidrografía y aspectos dinámicos de la plataforma norte de la Península de Paria, durante 2005*. Trab. Asc Prof. Asociado, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- CONTRERAS, F. 1994. *Manual de Técnicas Hidrobiológicas*. Editorial Trillas, S.A. México.
- DUURSMAN, E. & R. DAWSON. 1981. *Marine Organic Chemistry. Evolution, composition and chemistry of organic matter in seawater*. Elsevier Oceanography Series, 31. Amsterdam, Holanda. 521 pp.
- DE LA LANZA, G. 1994. *Química de las lagunas costeras y el litoral mexicano*. En *Lagunas costeras y el litoral mexicano*. Eds. De La Lanza, G. y Cáceres. Publicación de la Universidad Autónoma de Baja California. 127-198.
- FERGUSON, J. 1990. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press., Oxford. 614 pp.
- FERMÍN, I. 2002. *Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, Venezuela*. Trab. Grad. M. Sc. Ciencias Marinas, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, 106 pp.
- FRANKOWSKI, M., A. ZIOLA, M. SIEPAK, & J. SIEPAK. 2008. Analysis of heavy metals in particular granulometric fractions of bottom sediments in the Mala Welna River (Poland). *Polish. Journ. Environm. Study.*, 17: 343-350.
- 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, Venezuela, 113 pp.
- FUENTES, M.V., J. BONILLA & J. FERMÍN. 1997. Algunas características químicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 36(1&2): 69-79.
- FUENTES, M.V., L. ROJAS DE ASTUDILLO, A. DÍAZ & G. MARTÍNEZ. 2010. Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela. *Rev. Biol. Trop.* 58(3): 129-140.
- FUENTES, M.V., O. SANGUINETTI & L. ROJAS DE ASTUDILLO. 2019. Evaluación del riesgo ambiental de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco. *Rev. Intern. Contam. Amb.* 35(1): 101-114.
- GADE, H. 1961. Further hydrographic observations in the Gulf of Cariaco, Venezuela. The circulations and water exchange. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 1(2): 356-395.
- GERLACH, S. 1981. *Marine Pollution. Diagnosis and Therapy*. Springer Verlag, Berlín.
- GÓMEZ, A. & D. AZEVEDO. 2003. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos de Goytacazes, RJ, Brazil. *Journ. Brazil Chem. Soc.* 14(3): 358-368.
- GÓMEZ, A. & J. CHANUT. 1993. Hidrografía, producción y abundancia planctónica al sur de la Isla de Margarita, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 32(1 & 2): 27-44.
- GONZÁLEZ, E., M. RETAMAL, V. MEDINA, & R. AHUMADA. 2009. Enriquecimiento, disponibilidad y contaminación de metales traza (Cd, Cu, Pb y Zn) en sedimentos de lagunas urbanas de Concepción-Chile. *Quim. Nova.*, 32: 902-907.
- GUÍÑEZ, M., J. VALDÉS, & A. SIFFEDINE. 2010. Variabilidad espacial y temporal de la materia orgánica sedimentaria, asociada a la zona de mínimo oxígeno (ZMO), en un ambiente costero del norte de la corriente de Humboldt, Bahía de Mejillones, Chile. *Lat. Amer. Journ. Aquat. Res.* 38(2): 242-253.
- HANSEN, A. & H. MÁRQUEZ-PACHECO. 2012. Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. *Rev. Mex. Cien. Geol.* 29(1): 265-275.
- HERNÁNDEZ, D. 2013. *Fraccionamiento de fósforo en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela*. Trab. Grad. Lic. Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 78 pp.
- IZQUIERDO, C.; J. USERO, & I. GRACIA. 1997. Speciation of metals in sediments from salt marshes on the Southern Atlantic Coast of Spain. *Mar. Poll. Bulletin*. 34(2): 123-128.
- JARA, B. & M. SALAMANCA. 2003. Disponibilidad ambiental de cobre en aguas de Bahía Coliumo. *Cienc. Tecn. Mar.* 26 (1): 33-44.
- JIMÉNEZ, I., L. ROJAS DE ASTUDILLO, G. MARTÍNEZ, & A. RAMÍREZ. 2008. Fraccionamiento de mercurio en

- sedimentos superficiales de la costa norte y golfo de Paria del estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 47(2): 141-147.
- MÁRQUEZ, A., J. BONILLA, G. MARTÍNEZ, W. SENIOR, D. AGUILERA, & A. GONZÁLEZ. 2005. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 44(2): 89-103.
- MARTÍN, A., L. MALAVÉ, D. SÁNCHEZ, R. APARICIO, F. AROCHA, D. BONE, J.A. BOLAÑOS, J. BOLAÑOS-JIMÉNEZ, J. CASTAÑEDA, J.J. CÁRDENAS, A.K. CARBONINI, Y.J. DÍAZ, H.J. GUADA, E. KLEIN, R. LAZO, A. LEMUS, M. LENTINO, C. LIRA, C. LODEIROS, R. LÓPEZ, B. MARÍN, G. MARTÍNEZ, B. MÁRQUEZ, A. MÁRQUEZ, R. MOLINET, F. MORALES, J. POSADA, A. PRIETO, A. RIERA, C.T. RODRÍGUEZ, A. RAMÍREZ, W. SENIOR, P. SOLANA, H. SEVEREYN, P. SPINIELLO, E. VALERA, C. YANES & E. ZOPPI. 2007. *Línea Base Ambiental Plataforma Deltana*. Eds. A. Martín & D. Bone. Petróleos de Venezuela, S. A. - Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. 176 pp.
- MARTÍN, J., D. GUAN., F. ELBAZ-POULICHET., A. THOMAS & V. GORDEV. 1993. Preliminary assessment of the distribution of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn) in a pristine aquatic environment in the Lena river estuary (Russia). *Mar. Chem.* 43:185-199.
- MARTÍNEZ, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 41(1 & 2): 83-96.
- MOGOLLÓN, J. & R. BIFANO. 1989. Contaminación por Cu, Ni, Zn, en sedimentos de la Cuenca del Lago de Valencia. *Act. Cient. Venezolana*. 40: 157-158.
- MOORE, J. & S. RAMAMMORTHY. 1984. *Heavy metals in natural Waters*. Springer-Verlog, New York.
- MUCCI, A., B. SUNDBURY, M. GEHLEN, T. ARAKAKI, S. ZHONG, & N. SILVERBERG. 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. *Deep Sea Research*. II 47: 733 – 760.
- MUJICA, L. 2010. *Fraccionamiento geoquímico de metales pesados en sedimentos superficiales de la periferia de la cuenca de Cariaco, Venezuela*. Trab. Grad. Lic. Química. Universidad de Oriente, Venezuela, 65 pp.
- MURPHY, J. & J. RILEY. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chimic. Acta*. 12: 162-170.
- OTERO, X., M. HUERTA-DÍAZ, S. DE LA PEÑA, & T. FERREIRA. 2013. Sand as a relevant fraction in geochemical studies in intertidal environments. *Environ. Monit. Assess.* 185(4): 17-34.
- PÁEZ-OSUNA, F., G. IZAGUIRRE, & J. OSUNA. 1992. Carbono y fósforo en sedimentos de un sistema lagunar asociado a una cuenca de drenaje agrícola. *Anal Inst. Cienc. Mar. limn.* Universidad Autónoma de México.
- PAZOS, P. 2007. *Biodisponibilidad de cromo en sedimentos marinos de la Ría de Arousa*. Trab. Grad. Doct. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad Santiago de Compostela, 447 pp.
- PÉREZ, M., G. MARTÍNEZ, & I. FERMÍN. 2006. Biodisponibilidad de metales traza en sedimentos superficiales del ecosistema lagunar costero Bocaripo-Chacopata (Península de Araya, Estado Sucre). *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 45(2): 81-91.
- PIRELA-OCHOA, E., L. TROCCOLI, & I. HERNÁNDEZ-ÁVILA. 2008. Hidrografía y cambios en la comunidad del microfitoplancton de la Bahía de Charagato, Isla de Cubagua. Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 47(1): 3-15.
- QUINTERO, A., L. CARABALLO, J. BONILLA, G. TEREJOVA, & R. RIVADULA. 2006. Sedimentos marino-costeros del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 45(2): 127-139.
- RAMÍREZ, C. 1999. *Geoquímica de los sedimentos recolectados en trampas ubicadas en Punta Arena, Golfo de Cariaco, Edo. Sucre, Venezuela*. Trab. Grad. Lic. Química. Universidad de Oriente. Venezuela, 87 pp.
- RIVARO, P., C. IANNI, S. MASSOLO, S. RUGGIERI, & R. FRACHE. 2004. Heavy metals in Albanian coastal sediments. *Tox. Environm. Chem.* 86: 85-97.
- RIVAS-ROJAS, T., J. DÍAZ, L. TROCCOLI, L. CHARZEDDINE, S. SUBERO, & A. MÁRQUEZ. 2007. Variación diaria de algunas variables físico-químicas y de la biomasa del fitoplancton en una Playa Tropical, Cumaná, estado Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*. 46(1): 13-21.

- ROJAS DE AS, L., I. CHANG, J. AGARD, I. BEKELE & R. HUBBARD. 2002. Heavy metal in green mussel (*Perna viridis*) and the oyster (*Crassostrea* sp) from Trinidad and Venezuela. *Arch. Environm. Contam. Toxic.* 42: 410-415.
- ROSAS, H. 2001. *Estudio de contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat*. Trab. Grad. Lic. Química, Universidad Politécnica de Manresa. España, 82 pp.
- RUBIO, B., M. NOMBELA, & F. VILAS. 2000. La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España). *Jour. Iber. Geol.* 26: 121-146.
- SADIQ, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, Inc., New York. 390 pp.
- SHEPARD, F. 1954. Nomenclature based on the sand-silt-clay ratios. *Journ. Sed. Petrology* 24(3):151-158.
- SILVA, N. 2006. *Características físicas y químicas de los sedimentos superficiales de canales y fiordos australes. Avances en el conocimiento oceanográfico de las aguas interiores chilenas, Puerto Montt a cabo de Hornos*. Comité Oceanográfico Nacional - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 114 pp.
- TESSIER, A., P. CAMPBELL, & M. BISSON. 1982. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. *Journ. Geochem. Explor.* 16: 77-104.
- TREGUER, P. & P. LE CORRE. 1975. *Manual d'analyses des sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilisation l'autoanalyser II*. Techicon. LOC-UBC. 2ed. 110 pp.
- VALDERRAMA, J. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Mar. Chem.* 10: 109-122.
- VARELA, R., F. CARVAJAL & F. MÜLLER-KARGER. 2003. El fitoplancton en la plataforma nororiental de Venezuela. En: La sardina (*Sardinella aurita*), su medio ambiente y explotación en el Oriente de Venezuela. Eds. P. Fréon & J. Mendoza. IRD Editions. 263-294 pp.
- 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*. Trab. Grad. Lic. Química, Universidad de Oriente, Venezuela 79 pp.
- VOGEL, A. 1960. *Química Analítica Cuantitativa. Vol.1*. Editorial Kapelusz, S.A. Argentina. 664 pp.

RECIBIDO: OCTUBRE 2020

ACEPTADO: DICIEMBRE 2020