

ALGUNAS CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

JAIME BONILLA RUIZ

Instituto Oceanográfico, Universidad de Oriente, Cumaná - Venezuela.

RESUMEN: Los datos geoquímicos en el presente trabajo son las determinaciones de hidrocarburos (fracción hexano $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{34}$ y ácidos grasos, $n\text{-C}_{10}$ a $n\text{-C}_{26}$), usando procedimientos de extracción con solventes orgánicos, la cromatografía de gas (GC), la espectroscopía de masa-cromatografía de gas (GC-MS) de alta resolución y las razones de los isótopos de Carbono Orgánico, Nitrógeno y Azufre en los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco.

Todos los parámetros obtenidos por estos métodos son coherentes para sedimentos marinos costeros, con un posible origen marino y no marino para la materia orgánica. La distribución de los hidrocarburos corresponden a una mezcla compleja (resuelta y no resuelta) de alcanos y cicloalcanos, con ausencia de isoprenoides (pristano y fitano), con la excepción de dos estaciones, la 5 y la 31. El CPI (20-32) es mayor que 2,0 (excepto: Est. 5, con CPI de 1,57); lo que refleja probablemente un origen biogénico predominante autóctono. Los valores GC y GC-MS, en los ácidos grasos, indican series homólogas con máximos $n\text{-C}_{14}$ (me-meristato) ó $n\text{-C}_{16}$ (me-palmitato) y $n\text{-C}_{24}$ (me-lignocerato) ó $n\text{-C}_{26}$ (me-cerotato). Los valores CPI sugieren una penetración biogénica terrestre ("plant wax": parafina vegetal).

En la fracción de ésteres metílicos en los ácidos grasos (EMAG), fueron detectados con el solvente CH_2CL_2 , un margen de 68 a 90% de pigmentos (clorinas y carotenos).

Los parámetros geoquímicos obtenidos, sugieren un génesis mixto (autóctono y alóctono) de la materia orgánica en estos sedimentos, corroborado en particular por los siguientes valores isotópicos: $\delta^{13}\text{C} = -19,0$ a -22 , ‰; $\delta^{15}\text{N} = 0,1$ a $3,1$ ‰; $\delta^{34}\text{S} = -19,1$ a $-29,3$ ‰.

ABSTRACT: The geochemical data presented in this paper are first measurements of hydrocarbons (hexane fraction $n\text{-C}_{15}$ to $n\text{-C}_{34}$, and fatty acids, $n\text{-C}_{10}$ — $n\text{-C}_{26}$) using solvent-extraction procedure, high-resolution gas chromatography (GC) and GC-mass spectroscopy and isotopic ratios of organic carbon, nitrogen and sulfur in the sediments from Gulf of Cariaco. All the data are consistent for near-shore ocean sediments, with marine and non-marine sources for the organic matter.

The distribution of hydrocarbons reveals a resolved and an unresolved complex mixture of alkanes and cycloalkanes. No isoprenoid hydrocarbons (pristane and phytane; except for stations 5 and 31), were present. The CPI (20—32) was over 2.0 (station 5 with CPI = 1.57) and probably reflects a predominantly allochthonous biogenic source.

The GC and GC-MS data of fatty acids indicates homologous series with maximum $n\text{-C}_{14}$ (me-myristate) or $n\text{-C}_{16}$ (me-palmitate) and $n\text{-C}_{24}$ (me-lignocerate) or $n\text{-C}_{26}$ (me-cerotate). The values of the CPI suggest a terrestrial biogenic input (plant wax). Pigments (chlorins and carotenoids) were also detected in 68 to 90% of the FAME fraction, with CH_2Cl_2 solvent.

These geochemical data suggest that the organic matter in these sediments are derived from mixed autochthonous and allochthonous sources, which can be correlated with isotopic data ($\delta^{13}\text{C} = -19.0$ to -22.0 ‰; $\delta^{15}\text{N} = 0.1$ to 3.1 ‰; $\delta^{34}\text{S} = -19.1$ to -29.3 ‰).

INTRODUCCION

Recientemente se ha incrementado el estudio de la Geoquímica Orgánica como el mayor impacto sobre las Ciencias Geológicas; mediante investigaciones realizadas por científicos ambientales, tanto en el bioecosistema marino como en los ambientes sedimentarios del substrato.

Está bien demostrada la interacción entre la materia orgánica y los procesos, químicos, biológicos, físicos y geológicos en los ambientes acuáticos. Por otra parte, los sedimentos marinos contienen mezclas complejas de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) y otros compuestos orgánicos lo cual hace posible conocer el génesis de la materia orgánica y obtener información para comprender la ecología de las áreas de estudio. (SIMONEIT, 1978a; KAPLAN *et al*, 1978).

Los sedimentos en general, reciben hidrocarburos biosintetizados de orígenes marinos y terrestres (autóctono y alóctono).

Los hidrocarburos son el grupo más estable dentro de las moléculas orgánicas en sedimentos recientes, y pueden persistir por largo período de tiempo geológico. En general, los sedimentos son capaces de acumular hidrocarburos y algunos pueden preservarlos o dispersarlos después de la biodegradación bioquímica o química de la materia orgánica por los microorganismos marinos especialmente las bacterias, o de las reacciones "*in situ*", como la óxido-reducción química y la polimerización. Estos hidrocarburos pueden provenir de diferentes orígenes (biogénico o antropogénico) en el medio ambiente, (FARRINGTON *et al*, 1977; SIMONEIT, 1978b).

La investigación en los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco muestra característicamente una serie homóloga de hidrocarburos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos, fenoles y pigmentos, por medio del análisis directo de cromatografía de Gas (GC) y la espectroscopia de masa-cromatografía de Gas (GC-MS).

Los hidrocarburos saturados, insaturados, normales, cíclicos, ramificados, componentes de números de carbonos pares, impares y ácidos grasos, así como su medio de distribución, son usados como trazadores del origen de la materia orgánica e indicadores de la actividad biológica de aguas y sedimentos (GOUTX & SALIOT, 1980).

La composición biogeorgánica (origen y distribución, cuantificación e identificación de los hidrocarburos) en los sedimentos del golfo de Cariaco todavía no ha sido estudiada detalladamente. Existe una mayor información disponible para el conocimiento de los aspectos químicos en el agua y en los sedimentos de la fosa de Cariaco (HOERING, 1973; DEUSER, 1973; OKUDA *et al*, 1974; ILIFFE & CALDER, 1974; RICHARDS, 1960 y 1975; REEBURGH, 1976 y SIMONEIT, 1975 y 1978a y b) y golfo de Cariaco (GADE, 1961a y b; ROA-MORALES & OTTMAN, 1961; BENÍTEZ, 1974; OKUDA *et al*, 1978a y b; BONILLA & LIN, 1979). También el efecto de las descargas de aceites, desagües domésticos y desechos industriales como posibles contaminantes hidrocarburos han sido bien estudiados en las aguas del lago de Maracaibo (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, 1974).

En los últimos años se ha intensificado el conocimiento de la biogeoquímica en los sedimentos marinos, en especial la distribución de los hidrocarburos y ésteres metílicos de los ácidos grasos para caracterizar el origen y el tipo de hidrocarburos presentes (BLUMER & SYNDER, 1965; EHRHARDT & BLUMER, 1972; EGLINTON *et al*, 1974; FARRINGTON & TRIPP, 1975; PALACAS *et al*, 1975; GEARING *et al*, 1976; REED & KAPLAN, 1976; KAPLAN *et al*, 1976, 1977 y 1978; FARRINGTON *et al* 1977; BRENNER *et al* 1978; VENKATESAN *et al* 1979 y 1981).

El objetivo de este estudio es presentar los resultados de los análisis geoquímicos en los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco (Fig. 1). Se estudia la distribución, cuantificación y composición de los hidrocarburos (fracción hexano) y ácidos grasos, contenido de carbono (total, orgánico y carbonato de calcio) nitrógeno y azufre. También se presentan datos relativos al fraccionamiento isotópico de carbono, nitrógeno y azufre en los sedimentos. El análisis, la interpretación de los datos aportan información acerca del posible origen biogénico de los hidrocarburos en los sedimentos superficiales de este golfo.

AREA DE ESTUDIO

El golfo de Cariaco (Fig. 1) está ubicado en el mar Caribe sur-oriental de la costa nororiental de Vene-

Características geoquímicas de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco

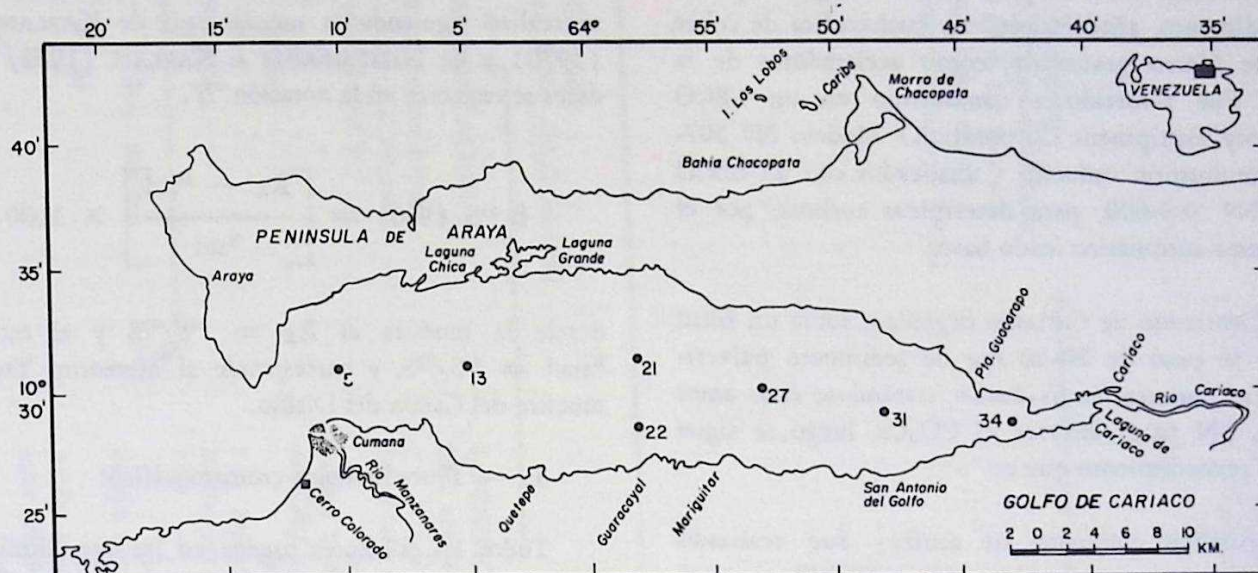


Fig. 1: Mapa de localización de las estaciones de muestreo.

zuela), y se extiende en dirección este-oeste, desde $63^{\circ} 38'$ a $64^{\circ} 15'$ Long W y de $10^{\circ} 26'$ a $10^{\circ} 35'$ Lat. N.

Este Golfo es una fosa tectónica alargada de 62 kms con dirección este-oeste, anchura máxima de 15 kms, amplitud en la entrada de 5,5 kms, con una profundidad máxima de aproximadamente 90 m, un poco al norte de la punta Guaracayal y la profundidad promedio es de 50 m. El golfo tiene muy poca influencia fluvial; el principal río que desemboca en él es el Manzanares, cerca de la entrada, cuyo mayor caudal es llevado dentro del golfo de Cariaco. Sin embargo, la influencia del río Manzanares en las condiciones hidrográficas del golfo es probablemente escasa, debido a que los vientos soplan predominantemente del noroeste y del este, provocando un flujo superficial hacia el oeste. El Golfo es un cuerpo de agua caracterizado por una surgencia ocasional relacionada con el régimen de los vientos alisios. Tiene una rica población planctónica con alta productividad biológica ($3,75 \text{ g c/m}^2/\text{día}$) en su parte norte, lo cual contribuye a la proliferación de las sardinas (RICHARDS, 1960 y 1975; y CURL, 1960). La elevada producción orgánica y la característica de formación de procesos de nitrificación, desnitrificación y reducción de sulfato en el golfo, están influenciadas por las condiciones hidrográficas e hidroquímicas de su masa de agua, cuya salinidad fluctúa de 36, 50-36, 80‰, su temperatura varía entre los 21 a 28°C y el

oxígeno, de 2,5 a 6,0 ml/l. Los elementos nutritivos tienen concentraciones menores en las capas superiores a los 50 m, que en las capas más profundas (GADE, 1961; BENÍTEZ, 1974 y RICHARDS, 1960 y 1975).

MATERIALES Y METODOS

Las muestras de sedimentos frescos fueron obtenidas por el Departamento de Oceanografía Química de la Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela; en 7 estaciones de un perfil longitudinal, con una draga KAHLISCO número 214 WABO, en febrero de 1978, a bordo de la lancha "Dios te Salve".

Los sedimentos fueron colocados bajo refrigeración y enviados vía aérea al Institute of Geophysics and Planetary Physics, University of California, Los Angeles, USA, donde se realizaron todos los análisis que se mencionan a continuación:

1. — Carbono (total y orgánico) y azufre.

Se colocó una porción de los sedimentos frescos en el liofilizador (freeze-dried) para obtener los sedimentos secos.

El sedimento seco se tritura en mortero hasta convertirlo en un polvo fino.

a) Carbono total: se pesó (20-100 mg) de polvillo de sedimento, añadiéndole una cucharadita de cobre y otra de hierro granulado, como aceleradores de la reacción. Fue sometido a combustión en un LECO (Laboratory Equipment Corporation) Modelo N° 507-100 de combustión inducida y analizados con un LECO Modelo N° 589-600, para determinar carbono por el método semi-automático ácido base.

b) Contenido de Carbono orgánico; sobre un filtro millipore se pesó de 20-30 mg de sedimento pulverizado de las muestras individuales, tratándose éstas antes con HCL 3N para remover el CO_3Ca , luego se sigue el mismo procedimiento que en "a".

c) Análisis elemental de azufre; fue realizado usando sedimento seco pulverizado (80-230 mg) el cual se sometió a combustión, utilizando como catalizador, gránulos de CU y Fe en un LECO de combustión inducida (Modelo N° 523). Los gases de azufre resultantes se midieron con un LECO (Modelo N° 517) y un titulador.

2. — Análisis de isótopos:

a) Carbono y nitrógeno:

Los contenidos de carbono y nitrógeno se obtuvieron a partir de polvo de sedimento seco, por combustión a 815°C , en presencia de óxido cúprico y plata metálica. La cantidad de dióxido de carbono y nitrógeno se midió manométricamente y la composición isotópica se determinó en el espectrómetro de masa, usando como Estandar al PDB de Chicago y como referencia el nitrógeno (N_2) atmosférico (ORGENS, 1969; KAPLAN *et al* 1970; CLINE & KAPLAN 1975; SWEENEY *et al* 1978a, b & FRY *et al*, 1977). Los datos se expresan en la notación " δ " los cuales representan la desviación en partes por mil y se define por la fórmula:

$$\delta^{13}\text{C}, \delta^{15}\text{N}, (\text{‰}) = \left[\frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{estandar}}}{R_{\text{estandar}}} \cdot 1 \right] \times 1000$$

cuando R son las razones $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ó $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ en la muestra y en el estandar.

b) Azufre:

El análisis de isótopos de "S" en estos sedimentos se realizó siguiendo la metodología de KAPLAN *et al* (1970) y de NISSEMBAUM & KAPLAN (1972) y los datos se expresan en la notación " δ ".

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \left[\frac{R_x - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \right] \times 1000$$

donde la muestra es $R_x = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ y el estandar $R_{\text{std}} = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, y corresponde al Meteorito Troilite, muestra del Cañón del Diablo.

3. — Procedimiento cromatográfico:

Todos los solventes usados en los procedimientos de extracción, cuantificación y separación, fueron de grado analítico, y la pureza fue comprobada con el cromatógrafo de gas. La figura 2 describe los procedimientos analíticos empleados para la extracción y la separación de los hidrocarburos, los ésteres metílicos de los ácidos grasos, ésteres, cetones, alcoholes y el origen (mezcla de compuestos orgánicos). Se usaron columnas de alta resolución, limpias orgánicamente, de 0,7 ó 1,0 cm de diámetro interno. Para la separación cromatográfica éstas se llenaron y compactaron con sílica gel (40/140 mesh previamente activada a 235°C durante 16 horas) y usando como solvente, hexano (fracción alifática) y una mezcla de hexano-benceno (60:40; fracción aromática). La cromatografía de capa fina (TLC, 20×20 cm y 250 micras, con absorbsil 5) también se usó en la separación cromatográfica, previamente limpias orgánicamente con solventes apropiados. Los solventes cloruro de metilo y pentano se usaron como eluentes en la separación de los compuestos.

La determinación cuantitativa de los ésteres metílicos de ácidos grasos se realizó en un cromatógrafo gas-líquido VARIAN, modelo 1520, equipado con detector de llama de ionización e inyector modificado tipo "Grob". La separación se efectuó en una columna capilar de vidrio, de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ compactada con OV-101 (SGE Scientific Inc) y programada de 40 a 260°C a $6^\circ\text{C}/\text{min}$ y mantenida isotérmicamente a una temperatura de 260°C , durante 40 minutos. El gas de He fluyó a una presión de 3 ml/minuto.

Los hidrocarburos (fracción hexano) se analizaron en un cromatógrafo HEWLETT PACKARD, modelo

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL SEDIMENTO FRESCO (CONGELADO)

Colocar dentro de un decal de celulosa prelavado orgánicamente
Lavar con 150 ml de agua destilada orgánicamente limpia.

SEDIMENTO FRESCO

1. Agua del lavado
Extraer con Hexano 3 X 30 ml

(a) Extraer con MeOH 24 horas

(b) Extraer con Tol: MeOH 76 horas (3:7)

Combinar 1, 2 y b

Rotaevaporar a 23°C ~ 5 ml

Test para S

Si es positivo, remover S con columna de CU

Transferir, a balón de 100 ml

Rotaevaporar a 38° ~ 5 ml

Pesar el extracto total

NO SAPONIFICACION

CAPA FINA

Absorbosil 5
Separación con CH₂Cl₂

Hidrocarburos
Ester
Cetona
Alcohol
Origen

CAPA FINA II

(adsorbosil 5
Separación en Pentano)

Alii
CG
Ar

2. Extraer con Hexano

3 X 100 ml después de diluir
con 100 ml de Sol. Saturada
de NaCl y la fase acuosa
extraer con CH₂Cl₂ 3 X 100 ml

SAPONIFICACION
4 hrs, sol KOH (H₂O: MeOH)

NO SAPONIFICACION

3 X 30 ml Hexano después
de diluir con igual volumen
sal saturada de NaCl

Columna

Silica Gel
40/140 mesh

Hexano
Hex: Benceno
(3:2)

Alii
Ar
CG

SM-CG

SAPONIFICACION

Capa acuosa

Acidificar a Ph 2.0

Extraer 3 veces
con CH₂Cl₂

Frac. Acidos Grasos
Metilar con 14%

BE₉ - MeOH

Extraer con CH₂Cl₂

Acidos grasos metil
ester (AGME)

CG

SM-CG

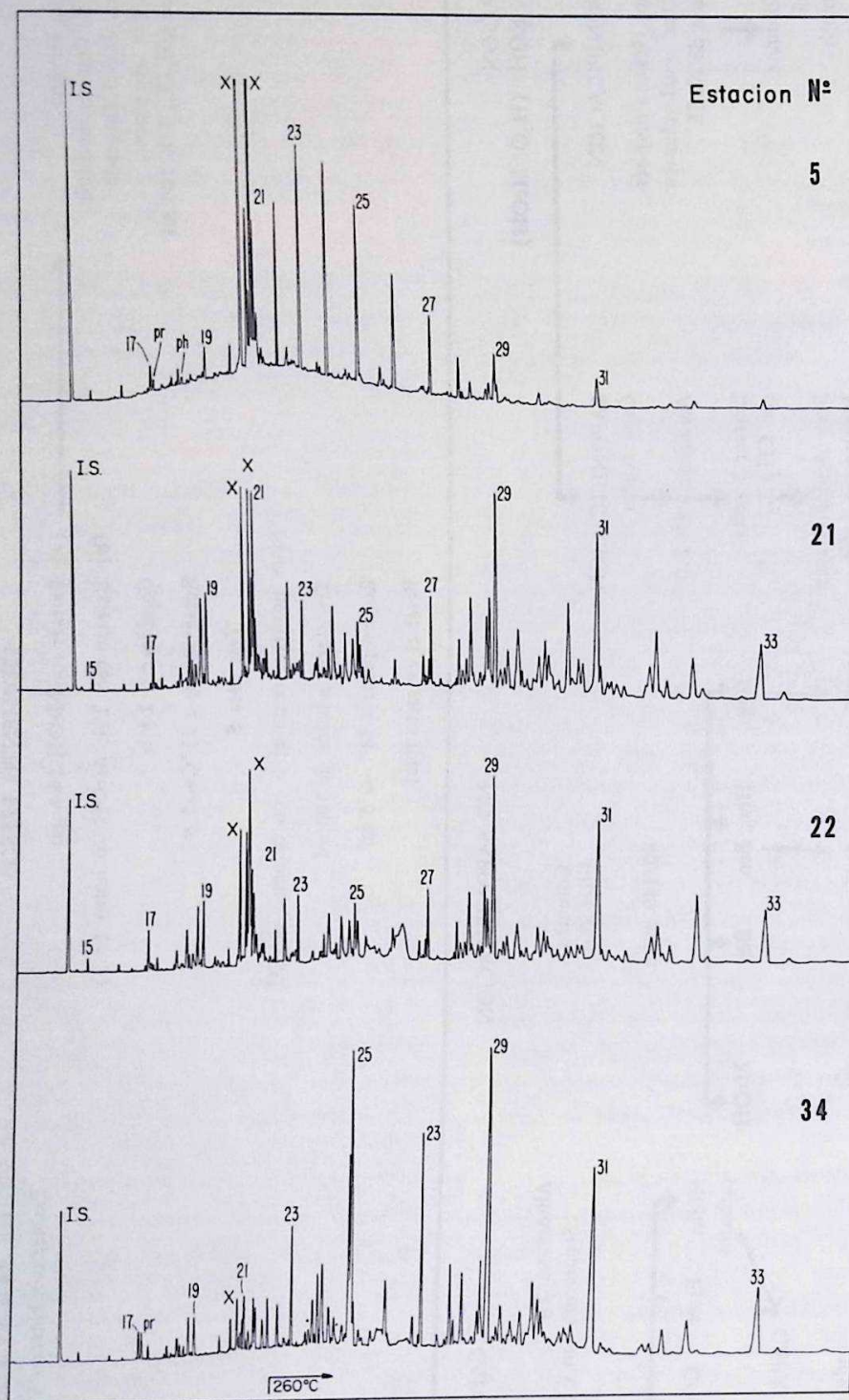


Fig. 3: Cromatogramas (cromatografía de gas) de las fracciones Hexano (Alifático) para las estaciones 5, 21, 22 y 34. I.S.: Estandar interno; 15, 17, 19 se designan n-alcenos con su correspondiente número de átomos de carbono. Pr= pristano, ph=Fitano, X=grupos de olefinas de estructura no conocida.

5830 A, modificado con inyector "grob" y equipado con un detector de llama de ionización (FID) y un integrador electrónico. Se usó columna capilar de vidrio (30 m × 0,25 mm), compactada con OV-101 (J & W Inc). La temperatura al cual fue programado el cromatógrafo fue de 4° C/min desde 35°C a 260°C y mantenida isotérmicamente a esta temperatura por espacio de 2 horas. El gas He, fluyó a 4 ml/, minuto.

Para la identificación de los hidrocarburos y los ésteres metílicos de los ácidos grasos (EMAG), se usó un Espectrofotómetro de Masa-Cromatógrafo de Gas (GC-MS) FINIGAN, Modelo 4000, un espectrofotómetro de masa cuádruple, directamente en interfase con un cromatógrafo de Gas, FINIGAN Modelo 9610. El cromatógrafo de gas, fue equipado con una columna capilar de vidrio (30 m × 0,25 mm) con fase líquida OV-101 (J & W, Inc.)

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Hidrocarburos.

a.—Datos Gravimétricos:

Los datos gravimétricos y elementales, se muestran en la tabla 1. El contenido de carbono (total y orgánico) es alto en estos sedimentos, debido a que el área de las estaciones 21, 22, y 27 consta de sedimentos de fango de globigerina y pterópodos (ROA MORALES & OTTMANN, 1961) también estas estaciones coinciden con la parte más profunda del golfo, que presenta durante la mayor parte del año una condición anóxica con características óxido reductoras, de ahí el alto contenido orgánico, por otra parte el fenómeno de surgencia, el sistema de vientos alisios predominantes y la circulación típica del golfo (OKUDA et-al, 1978a) la cual puede traer fauna pelágica del exterior, lo que estaría ayudando al incremento de la producción biológica de este golfo.

ROA MORALES & OTTMANN (1961); BONILLA & LIN (1979); BATTELLE MEMORIAL (1974); reportaron valores similares de carbono orgánico (1,71 — 10,66%; 0,30—8,86% y 0,54—7,80%) para el golfo de Cariaco y lago de Maracaibo, respectivamente y comparables con los valores obtenidos en este trabajo (Tablas 1 y 9). MCLEVER (1973) y SIMONEIT (1975) reportan altos

TABLA 1 DATOS GRAVIMETRICOS DE LOS SEDIMENTOS

Número Estación	Latitud (N)	Longitud (W)	Profundidad (mts)	Agua (%)	CARBON		CaCO ₃ (%)	SAPONIFICADA (Columna)				Acidos grasos (ppm)
					Total (%)	Org. (%)		Monsap. (ppm)	Alifático (ppm)	Aromático (ppm)		
5	10°38'8"	64°10'2"	58	26,67	2,29	1,16	9,99	45,67	6,50	3,51	21,55	
13	10°31'	64°05'	43	26,77	2,32	1,28	8,95	25,52	1,60	1,50	40,83	
21	10°31'3"	63°58'	71	74,30	8,66	6,09	13,74	1054,83	12,10	39,51	1803,31	
22	10°28'5"	63°58'	90	68,64	7,94	4,95	12,49	529,33	9,90	17,08	688,42	
27	10°30'	63°53'	54	68,26	7,89	5,71	11,95	266,67	8,44	4,22	876,60	
31	10°29'	63°48'	30	72,76	6,48	5,54	11,00	658,15	12,13	23,30	867,49	
34	10°28'5"	63°43'	19	60,26	7,72	3,44	19,90	236,58	10,00	9,41	378,77	

COLUMNA					CAPA FINA (TLC)					
Número Estación	Alifático (ppm)	Aromático (ppm)	Benceno (ppm)	MeOH (ppm)	Alifático (ppm)	Aromático (ppm)	Ester (ppm)	Cetona (ppm)	Alcohol (ppm)	Original (ppm)
5	20,16	3,87	13,06	136,85	18,41	2,45	9,35	9,29	16,35	90,3
13	7,85	1,96	65,79	871,48	4,43	2,78	4,55	5,19	6,29	485,
21	47,38	30,07	199,77	5020,50	11,72	45,93	115,31	100,72	183,49	4832,
22	35,13	32,44	46,04	3107,60	41,62	35,75	35,41	33,42	75,82	2201,
27	17,16	14,71	482,56	3044,12	20,12	19,02	15,55	17,38	55,49	5481,
31	23,99	34,63	58,02	3080,96	11,56	51,20	66,67	61,26	135,29	1894,
34	8,52	10,44	156,44	981,14	7,03	10,55	28,26	36,01	94,19	1479,

TABLA 2 CONCENTRACION DE LOS HIDROCARBUROS ALIFATICOS $\mu\text{g/g}$

Estación	n-C ₁₅	n-C ₁₆	n-C ₁₇	Pristano	n-C ₁₈	Fitano	n-C ₁₉	n-C ₂₀	n-C ₂₁	n-C ₂₂	n-C ₂₃
5	0,0014	0,0017	0,0042	0,0022	0,0031	0,0013	0,0068	0,0051	0,0395	0,0282	0,0417
13	—0—	—0—	0,0006	—0—	0,0009	—0—	0,0012	0,0005	0,0093	0,0008	0,0008
21	0,0036	—0—	0,0110	—0—	0,0130	—0—	0,0424	0,0077	0,0673	0,0166	0,0430
22	0,0034	0,0020	0,0105	0,0078	0,0078	—0—	0,0261	0,0047	0,0274	0,0103	0,0262
27	—0—	—0—	0,0036	—0—	0,0020	—0—	0,0631	0,0017	0,0274	0,0027	0,0055
31	0,0025	—0—	0,0064	0,0020	0,0053	0,0028	0,0231	0,0049	0,0593	0,0159	0,0382
34	0,0021	—0—	0,0065	0,0064	0,0024	—0—	0,0102	0,0040	0,0186	0,0152	0,0423

Estación	n-C ₂₄	n-C ₂₅	n-C ₂₆	n-C ₂₇	n-C ₂₈	n-C ₂₉	n-C ₃₀	n-C ₃₁	n-C ₃₂	n-C ₃₃	n-C ₃₄
5	0,0448	0,0151	0,0347	0,0298	0,0175	0,0277	0,0117	0,0252	0,0038	0,0133	0,0016
13	0,0005	0,0008	0,0005	0,0013	0,0008	0,0057	0,0007	0,0065	0,0009	0,0038	—0—
21	0,0691	0,0405	0,0189	0,0855	0,0572	0,3749	0,1333	0,5448	0,1091	0,2318	0,0141
22	0,0111	0,0276	0,0118	0,0544	0,0353	0,2857	0,0605	0,3806	0,0103	0,1817	0,0107
27	0,0024	0,0076	0,0032	0,0139	0,0106	0,0962	0,0203	0,1076	0,0491	0,0534	—0—
31	0,0250	0,0495	0,0260	0,0818	0,0494	0,4384	0,0920	0,5039	0,0303	0,2117	0,0135
34	0,0578	0,0458	0,0352	0,1890	0,0840	0,9270	0,2216	0,7982	0,0901	0,3386	0,0211

valores de carbón orgánico como un 5% en áreas de surgencias y de alta productividad. Estas características biogeoquímicas son comparables con las del golfo de Cariaco, siendo en este mayor el contenido de materia orgánica (BONILLA & LIN, 1979).

El contenido de carbonato de calcio en los sedimentos acidificados del golfo de Cariaco varía bastante de 9 a 20%, comparable con los valores obtenidos en la fosa de Cariaco de 8,5 a 26% (SIMONEIT 1975). El contenido de carbonato de calcio de los sedimentos del golfo de Cariaco es considerablemente más alto que los valores encontrados (<0,05 a 0,68%) en el lago de Maracaibo, (Battelle Memorial Institute, 1974). El contenido de agua en estos sedimentos (Tabla 1) es muy variable y se aprecia que tiene una relación directa con las características de tamaño y textura del grano, reflejando el tipo de sedimento y posiblemente, también, tiene relación con las diferencias en el contenido de la materia orgánica.

En general las concentraciones de hidrocarburos saponificados y no saponificados por columna y capa fina están expresados en p.p.m. (Tabla 1), señalando discrepancia entre las estaciones y entre los dos procedimientos.

2. Hidrocarburos alifáticos:

La distribución de hidrocarburos reflejada en los cromatogramas fue medida desde n-C₁₅ a n-C₃₄ en los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco y se representan en la figura 3. La concentración de los hidrocarburos no presentan una variación drástica a lo largo del transecto estudiado y está reflejando la penetración de origen marino y continental de los hidrocarburos (Tabla 2). Los cromatogramas demuestran que los hidrocarburos existentes en los sedimentos localizados cerca de la boca del golfo, señalan potencialmente una mayor penetración de energía de origen marino, con predominancia de n-alcenos, con una distribución no selectiva de n-C₁₇, n-C₁₉ y menor de n-C₂₁ que son hidrocarburos de origen predominantes en el fitoplancton marino (Blumer, et-al 1971); mientras que las estaciones más cercanas a la parte terminal y al sector central de este golfo indican un mayor origen de plantas terrestres, con predominancia de componentes n-alcenos de alto peso molecular de n-C₂₇; n-C₂₉; n-C₃₁ y n-C₃₃ (Figuras 3 y 4).

Excepto para la estación 5, las razones impar/par son generalmente altas y se pueden comparar a las razones 2,4 a 5,5 reportada para otros sedimentos recientes (KOONS *et-al*, 1965).

La alta concentración de los hidrocarburos y la del índice CPI (índice de maduración de hidrocarburos) de 20-32 y la escasa y ausente razón (Pr/Ph) pristano/fitano; (tabla 3) indican la ausencia de contaminación por petróleo en este sedimento. (FARRINGTON, *et-al*, 1977); KAPLAN *et al.*, 1977). También la conspicua ausencia de una mezcla compleja de hidrocarburos no determinados, elimina la presencia de contaminación por petróleo en el área de estudio (FARRINGTON, *et-al.*, 1977 y KAPLAN, *et-al*, 1977). Los n-alcanos con peso molecular de n-C₂₁ a n-C₃₃ tienen un afuerte predominancia de carbono impares en todas las estaciones excepto la Est. 13 (Tabla 2).

Los análisis por el GC-MS Tabla 4, estación 34, indican la presencia de un grupo a fin de compuestos ramificados derivados de hidrocarburos olefínicos, especialmente de n-C₁₉, n-C₂₀ y n-C₂₁. Estos hidrocarburos se encuentran en mayor concentración en los sedimentos superficiales que en los profundos. Los picos pueden ser tentativamente identificados como una mezcla de hidro-

carburos poliolefénicos, según los índices de retención del GC-MS, evidenciados en tales como: Fitadieno (C₂₀H₃₈). Pentacosatrieno (C₃₅H₇₀), Pentacosadieno (C₃₅H₇₀) y Tetracoseno (C₃₄H₇₀). Estas poliolefinas indican la energía recibida o el potencial consumido de parte del fitoplancton, zooplancton o las algas benthicas (FARRINGTON, *et-al*, 1977 y GEARING, *et-al*, 1976).

Los trazos de la cromatografía de gas de la fracción hexano Fig. 3, muestran una significativa contribución de alcanos pares, especialmente en la región justo cerca de C₂₀ que puede ser de origen marino, proveniente de los organismos marinos y de la actividad microbiológica de las algas detriticas (HATCHER *et-al*, 1973).

El cromatograma de la estación 34 (Fig. 3) muestra la presencia de un ciclo alcano n-C₂₅ predominante. La cromatografía de gas de la estación 5 exhibe relativamente una pequeña mezcla no resuelta (UCM) alrededor de n-C₂₂, lo cual puede ser debido a la degradación microbiana de los biolípidos sedimentarios (JOHNSON & CALDER, 1973), o los biolípidos derivados de las bacterias (LIJMBACH, 1975). Una distribución similar de hidrocarburos con la localización de la mezcla no resuelta (UCM) está bien observada en algunas

TABLA 3 COMPOSICION DE LOS HIDROCARBUROS

ESTACIONES	5	13	21	22	27	31	34
Alifático total (μg/g)	6,50	1,60	12,10	9,90	8,44	12,13	10,00
Alcanos determinados (μg/g)	1,18	0,10	5,59	3,58	0,93	5,64	6,03
Alcanos no determinados (μg/g)	2,69	0,63	4,36	3,29	2,69	2,75	3,94
n-alcanos total (μg/g)	0,378	0,035	1,764	1,076	0,400	1,627	3,002
CPI-(20-32)	1,57	6,19	4,19	6,69	5,07	4,51	6,10
n-alcano impar (μg/g)	0,24	0,030	1,43	0,092	0,32	1,36	2,56
n-alcano par (μg/g)	0,14	0,005	0,33	0,16	0,08	0,27	0,43
Res/UCM (Alifático)	0,44	0,16	1,28	1,09	0,34	2,05	1,53
HC/CO × 10 ⁻⁴	8,62	2,42	9,70	5,45	2,22	6,39	5,64
n-alcano/CO × 10 ⁻⁴	0,33	0,03	0,29	0,22	0,07	0,29	0,87
impar/par	1,63	5,94	4,34	5,89	4,11	5,06	5,90
Pristano/n-C ₁₇	0,531	0,000	0,000	0,000	0,000	0,313	0,975
Fitano/n-C ₁₈	0,468	2,060	0,000	0,000	0,000	0,524	0,000
Pr/ph	1,529	0,000	0,000	0,000	0,000	0,723	0,000

HC = Hidrocarburos
CO = Carbón orgánico
Pr = Pristano
Ph = Fitano
Res = Determinada
UCM = Mezcla compleja no determinada

$$CPI = \frac{\sum_{21}^{31} \text{impar}}{\sum_{20}^{30} \text{par} + \sum_{22}^{32} \text{par}}$$

muestras de sedimentos de Alaska, basados en los datos reportados por KAPLAN, et-al, 1977, los cuales fueron también encontrados limpios o no contaminados por petróleo. La estrecha mezcla compleja no resuelta (UCM) alrededor de la región de la boca del golfo de Cariaco, puede ser debida particularmente a la vigorosa actividad de los buques, ferrys, lanchas y botes pequeños que circum-navegan cerca de esta área. También, el origen biogénico de la mezcla compleja no determinada es consistente con el índice CPI y las razones impar/par y Pr/ph para la estación 5 (Tabla 3). Se requieren estudios adicionales para confirmar el origen biogénico de esta mezcla compleja no resuelta (UCM).

Los histogramas de Fig. 4 muestran que los carbonos impares de los n-alcanos 23, 25, 27, 29, 31 y 33, son predominantes en todas las estaciones y son característicos de la cera o parafina vegetal terrestre como contribución predominante (plant wax; KOLAT-TAKUDY & WALTON, 1973, SIMONEIT, 1978). En general los sedimentos recientes y antiguos de las aguas naturales y ambientes marinos muestran un modelo similar en cuanto a la abundancia y al alto grado de especificidad biológica, en la síntesis de n-alcanos con respecto al número de carbonos, los cuales se presentan con orígenes terrestres de las plantas superiores con mayor concentraciones de n-C₂₇, C₂₉, C₃₁ y n-C₃₃ y menor cantidad de n-C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂ y n-C₃₄, siendo la máxima distribución de n-C₃₁. Sin embargo, algunos sedimentos que están sujetos a alteraciones biogeoquímicas, a transporte eólico y fluvial muestran diferentes orígenes (EGLINTOM, 1969). Sin embargo, y el origen geoquímico de los hidrocarburos está relacionado con la diagénesis de la materia orgánica siendo la formación de alcanos y ciclo alcanos durante este proceso muy lento en los sedimentos superficiales. En estos sedimentos, los hidrocarburos isoprenoides (pristano

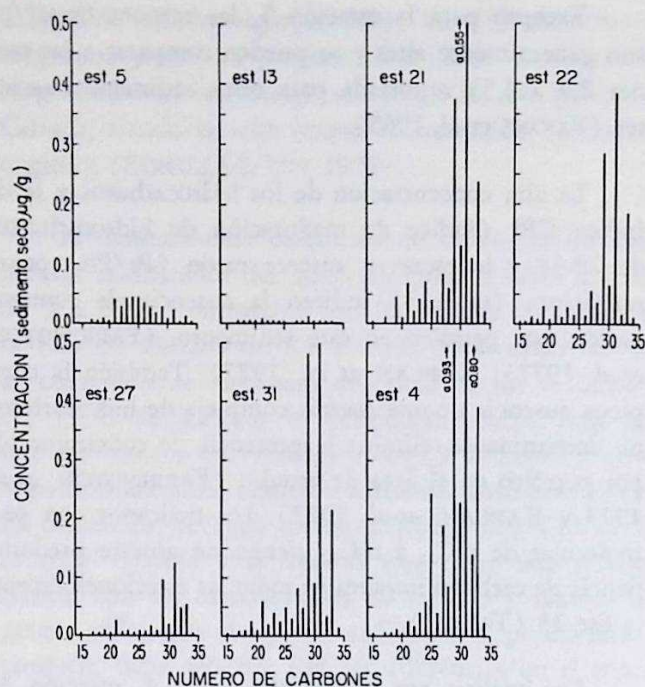


Fig. 4: Diagramas de distribución para n-alcanos C₁₅—C₃₄ en los sedimentos superficiales del golfo.

y fitano) están generalmente ausentes o presentes en concentraciones extremadamente bajas.

El pristano ha sido ampliamente identificado en el fitoplancton, zooplancton y en organismos bentónicos. La presencia del pristano en estos sedimentos del golfo puede ser interpretada como una pequeña contribución de la producción primaria biogénica de origen marino. La relativa distribución de los hidrocarburos aromáticos, (fracción hexano: benceno) está representada por la intensidad de los datos del barrido del espectro, pico base y el ión molecular en el GC-MS, los cuales se muestran en la Tabla 5, estación 21.

TABLA 4. HIDROCARBUROS ALIFATICOS (SAPONIFICADOS) POR ESPECTROCOPIA DE MASA-CROMATOGRAFIA DE GAS (GC-MS) EN LA ESTACION 34

Scan Nº	Pico Base (u.m.a)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
194	55	98	C ₇ H ₁₄ metil ciclo hexano	
261	91	106	C ₈ H ₁₀ dimetil benzeno (xileno)	
319	57	142	n-C ₁₀	
328	57	156	C ₁₁ H ₂₄ metil decano	
344	57	156	C ₁₁ H ₂₄ metil decano	

Características geoquímicas de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco

Scan Nº	Pico Base (u.m.a)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
362	57	156	n-C ₁₁	
421	57	170	n-C ₁₂	
503	57	184	n-C ₁₃	
610	57	198	n-C ₁₄	
656	147	162	C ₁₂ H ₁₈ Hexametil benzeno	
692	57	226	C ₁₆ isoprenoide	
739	57	212	n-C ₁₅	
884	57	226	n-C ₁₆	
949	55,57	?	no conocido	posible olefina
1020	55	?	no conocido	posible olefina
1036	57	240	n-C ₁₇	
1045	57	?	no conocido	alifático
1052	57	268	C ₁₉ isoprenoide, pristano	
1084	57	266		posible C ₁₉ insaturado
1124	55,57	?		isoprenoide, pristano posible olefina
1191	57	252	n-C ₁₈	
1211	57	282	C ₂₀ isoprenoide, fitano	
1244	55,57	278	no conocido	posible C ₂₀ H ₃₈ , ciclo olefina
1259	70	280	C ₂₀ isaturado insoprenoide, fitano	
1279	57	278	no conocido	posible C ₂₀ H ₃₈ ciclo olefina
1308	57	278	no conocido	posible, alifático, ramal del ciclo olefina
1328	55,57	?	no conocido	posible olefina
1343	57	268	n-C ₁₉	
1368	149			posible C ₁₆ H ₂₂ O ₄ dibutiltaflato
1479	55	?		posible olefina
1493	57	282	n-C ₂₀	
1554	55,57	346		posible C ₂₅ H ₄₆ ciclo olefina
1596	57	348		posible C ₂₅ H ₄₈ ciclo olefina
1621	55	346		posible C ₂₅ H ₄₆ ciclo olefina
1624	191	288	mezcla	posible C ₂₁ H ₃₆ deterpeno
1637	57	296	n-C ₂₁	
1679	98	292	no conocido	alifático
1775	57	310	n-C ₂₂	
1823	55 81		no conocido	posible C ₂₁ H ₃₂ O
1831	57	?	no conocido	alifático
1867	55,57	322		posible C ₂₄ H ₄₈ olefina
1900	55	326	no conocido	
1911	57	324	n-C ₂₁	
1915	229	326	no conocido	
1927	216	324	no conocido	
1944	95	328	no conocido	posible C ₂₄ H ₄₀
1981	95	326	no conocido	
1990	108	326	no conocido	
2019	55	330	no conocido	
2039	57	338	n-C ₂₄	
2047	107	326	no conocido	
2073	95	328	no conocido	
2095	57	?	no conocido	
2132	95	326	no conocido	
2161	69	414	no conocido	posible C ₃₀ H ₅₂
2165	57	352	n-C ₃₅	
2195	55	412	no conocido	posible C ₃₀ H ₅₀
2210	55	326	no conocido	

Scan Nº	Pico Base (u.m.a)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
2222	55	328	no conocido	
2283	57	366	n-C ₂₆	
2359	57	?	no conocido	
2404	57	380	n-C ₂₇	
2429	55,57	368		posible C ₂₇ H ₄₄ colestadiano 3,5
2458	55	370	C ₂₇ H ₄₆ colest-4 ano o colest-3-ano	
2476	55	368	no conocido	posible C ₂₇ H ₄₄ colestadiano
2487	69	372	no conocido	concentrado 204
2515	57	394	n-C ₂₈	
2520	81	370	C ₂₇ H ₄₆ colest-2 ano	
2526	217	372		posible C ₂₇ H ₃₈ colestano
2571	55	368	no conocido	posible n-C ₂₇ triterpano
2589	81	384	no conocido	
2620	149	370	C ₂₇ H ₄₆ triterpano	posible 22, 29, 30 tris nonopano
2648	57	408	n-C ₂₉	posible n-C ₂₈ esterano
2660	95,191	396	?	posible n-C ₂₉ triterpano
2679	69	396	no conocido	
2698	55	408	no conocido	concentrado 204
2716	57	382	no conocido	
2733	55,57	398	no conocido	concentrado 218
2769	69	410	no conocido	
2776	57	422	n-C ₃₀	
2779	81	398	no conocido	fuerza 215
2826	69	410	no conocido	posible mezcla con n-C ₃₀ triterpano
2839	177	398	?	posible adiantanio
2850	57	396	no conocido	
2869	69	412	no conocido	
2952	57	398	no conocido	ver 2839
2966	57	436	n-C ₃₁ pico saturado	
3067	191	410	n-C ₃₀ triterpano C ₃₀ H ₅₀	
3092	57	?	no conocido	
3106	191	410	n-C ₃₀ triterpano	
3157	57	450	n-C ₃₂	
3169	191	412	C ₃₀ H ₅₂ triterpano	
3218	69	410	no conocido	concentrado 191
3440	57	464	n-C ₃₃	
3480	205	426	C ₃₁ H ₅₄ metil triterpano	
3786	57	478	n-C ₃₄	
3762	191,219	424	no conocido	
4161	57	492	n-C ₃₅	
4185	57	?	no conocido	

3. — Ácidos grasos:

Los ácidos grasos son los mayores constituyentes de todos los organismos vivos y pueden preservarse a bajas temperaturas en un ambiente anaeróbico (MATSUDA & KOYAMA, 1977). En sedimentos de varios ambientes, los ácidos grasos tienen marcada predominancia de compuestos con números de carbonos pares, derivados

de orígenes autóctonos ($< n-C_{20}$) y alóctono, cuya mayor influencia es $> n-C_{20}$ derivado de las plantas terrestres, con máxima distribución bimodal alrededor de $n-C_{14}$ a $n-C_{16}$ y $n-C_{24}$ a $n-C_{26}$ (MATSUDA & KOYAMA, 1977; SIMONEIT, 1978a, b).

Los lípidos de los sedimentos del golfo de Cariaco (Fig. 5 Tablas 6 y 7) contienen ácidos grasos saturados e insaturados, los cuales exhiben distribución bimodal,

TABLA 5. HIDROCARBUROS AROMATICOS POR LA ESPECTROCOPIA DE MASA-CROMATOLOGRAFIA DE GAS (GC-MS) EN LA ESTACION 21

Scan Nº	Pico Base (u.m.a)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
411	128	128	$C_{10}H_8$ naftaleno	
427	67	152		posible $C_{10}H_{16}O$, 2, 6, 6, trimetil 1-ciclo hexano-1-carboxaldéhid
494	142	142	$C_{11}H_{10}$, 2-metil naftaleno	
504	148	148	$C_{10}H_{12}$ O 2, 4, 6-trimetil-benzaldéhid	
547	159	174	$C_{13}H_{18}$ 1, 2, 3, 4, - tetrahidro 1, 1, 6 trimetil naftaleno	
572	154	154	$C_{12}H_{10}$ 1,1- bifenil	
575	55	?	no conocido	posible mezcla, concentrado 133
585	57	?	no conocido alifático	
598	58	198	no conocido	posible cetona $C_{13}H_{26}O$
604	156	156	$C_{12}H_{12}$ dimetil naftaleno	
612	69	—	no conocido	posible $C_{14}H_{14}$ mezcla olefina
620	121	192		posible $C_{13}H_{20}O$
634	121	194	no conocido	posible $C_{13}H_{22}O$
690	177	192	no conocido	posible $C_{13}H_{20}O$ metil-ciclo cetona
698	167	182	$C_{14}H_{14}$ etil 1, 1 - bifenil	
717	173	?	no conocido	
740	111	189	no conocido	posible mezcla
747	159	202	no conocido	posible $C_{15}H_{22}$ aromático
755	170	170	$C_{13}H_{14}$ trimetil naftaleno	
774	—	—	no conocido	
807	132	172	no conocido	posible alquil aromático
814	133	?	no conocido	
830	182	182		posible $C_{14}H_{14}$ dimetil 1, 1 bifenil
846	182	182		posible $C_{14}H_{14}$ dimetil 1, 1 bifenil
859	173	188	$C_{13}H_{16}O$ 2, 3 dihidro 3, 3, 5, 6, tetrametil	
918	195	210	$C_{16}H_{18}$ tetrametil 1,1 bifenil	
947	133	218	no conocido	posible $C_{16}H_{26}$ alquil benceno
967	57	?	no conocido	alifático
1015	55	234	no conocido	posible insaturado
1021	123	236	no conocido	posible insaturado
1035	—	—	no conocido	
1045	57	?	no conocido	posible ramal alifático fuerte 141
1079	56	?	no conocido	alifático
1089	133	218	no conocido	posible $C_{16}H_{26}$ alquil benceno
1097	55	?	no conocido	posible insaturado
1106	178	178	$C_{14}H_{10}$ fenantrenol antraceno	
1126	171	214	no conocido	posible $C_{16}H_{22}$ alquil aromático
1134	235	235	no conocido	
1178	55	?	no conocido	posible insaturado
1205	60	288	no conocido	posible mezcla con $C_{14}H_{28}O_2$ ácido tetra-decanoico
1229	58	?	no conocido	posible $C_{18}H_{36}O$ metil cetona
1240	68	278	no conocido	posible $C_{20}H_{38}$ olefina
1258	133	232	no conocido	posible $C_{17}H_{24}$ alquil benceno
1275	82	278	no conocido	posible $C_{20}H_{38}$ olefina
1288	192	192	$C_{15}H_{12}$ metil fenantreno aromático	
1295	123	264	no conocido	alifático
1303	82	278	no conocido	posible $C_{20}H_{38}$ olefina
1320	192	192	$C_{15}H_{12}$ metil fenantreno	aromático

Scan Nº	Pico Base (u.m.a)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
1336	82	278	no conocido	posible mezcla
1345	156	214	no conocido	posible mezcla con $C_{16}H_{22}$
1352	—	—	no conocido	
1367	149	?	no conocido	posible mezcla de taflato
1417	171	?	no conocido	posible alquil aromático
1485	57	200	no conocido	posible mezcla con dimetil fenantreno
1494	191	206		posible demetil fenantreno
1527	133	260	no conocido	posible $C_{19}H_{32}$ alquil aromático
1549	57	260	no conocido	
1592	202	202		posible $C_{16}H_{10}$ pireno
1595	69	349	no conocido	posible $C_{25}H_{44}$ ciclo olefina
1614	55	?	no conocido	
1636	111	308	no conocido	
1660	69	?	no conocido	posible n- C_{25}
1676	69	346	no conocido	posible $C_{25}H_{46}$ ciclo olefina
1690	84	?	no conocido	
1713	69	?	no conocido	
1733	69	378	no conocido	concentrado 191
1756	57	?	no conocido	concentrados 191, 307
1768	57	?	no conocido	
1779	69	216	no conocido	posible mezcla, metil pireno
1787	69	?	no conocido	
1841	203	322	no conocido	
1850	149	322		posible fenalato
1867	119	254	no conocido	posible alquil aromático
1908	145	308		
1915	191	316		posible $C_{23}H_{40}$ triterpeno
1956	55	308	no conocido	
1984	157	310	no conocido	
2026	292	292	no conocido	
2043	207	292	no conocido	
2064	292	292	no conocido	
2085	55	412	no conocido	concentrado 315
2098	275	290	no conocido	
2125	55	412	no conocido	concentrado 315
2163	69	410	no conocido	
2173	55	412	no conocido	posible metil estereno
2202	171	348		
2217	55	412	no conocido	posible cíclico o insaturado
2227	69	412	no conocido	posible terpano
2253	69	410	no conocido	
2268	55	412		posible cíclico o insaturado
2274	69	410	no conocido	
2279	55	412	no conocido	posible cíclico o insaturado
2378	231	?	no conocido	posible metil estereno
2402	69	?	no conocido	
2410	231	?	no conocido	posible metil estereno
2442	69	410	no conocido	posible terpeno, con concentrados 191, 231
2453	69	?	no conocido	concentrado 231
2478	81	410	no conocido	concentrados 149, 177 insaturado
2486	123	410	no conocido	
2507	69	410	$C_{30}H_{50}$ sanaleno	
2522	69	410		posible triterpano, con concentrado 191
2534	231	231	no conocido	posible metil estereno
2551	252	252	$C_{20}H_{12}$ PNA	posible benzo pireno

Características geoquímicas de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco

Scan Nº	Pico Base (u.m.a)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
2556	69	410		posible triterpeno, con concentrado 191
2608	69	410		posible $C_{30}H_{50}$ triterpano
2624	123	?	no conocido	
2648	107	?	no conocido	
2666	69	?	no conocido	posible triterpano
2681	69	380	no conocido	
2691	55	364	no conocido	concentrado 211
2699	57	?	no conocido	concentrados 109, 191, 204
2707	211	364	no conocido	
2732	69	410	no conocido	posible triterpano, concentrado 191
2747	211	366	no conocido	
2762	211	366	no conocido	
2814	69	378	no conocido	concentrado 191
2826	69	?	no conocido	
2901	69	378	no conocido	concentrado 211
2119	55	378	no conocido	concentrado 211
3016	109	?	no conocido	concentrado 191
3023	57	?	no conocido	concentrado 295
3060	57	426		posible $C_{31}H_{54}$ triterpano
3174	69	?	no conocido	
3263	69	?	no conocido	
3490	57	442	no conocido	posible cíclico, insaturado

en el rango C_{10} a C_{26} , siendo estos identificados por el espectro de masa de sus ésteres metílicos (Tabla 7, estación 22). Estos n-ácidos grasos señalan que las muestras tienen una distribución de mezcla homóloga; predominantemente con origen marino y terrestre más reciente, en contraste con la fosa de Cariaco donde primariamente es de origen marino (autóctono) con condiciones menores de lípidos terrestres, los cuales han sido reportados por SIMONEIT, 1975 1978b. En general, la distribución bimodal en los sedimentos de la fosa de Cariaco caen en el rango n- C_{12} a n- C_{20} , lo que es indicativo de origen de flora planctónica natural (innata) la cual también puede ser bacterial y algal. En el golfo de Cariaco, las muestras exhiben un máximo alrededor de n- C_{14} (estación 5) ó n- C_{16} (todas las otras estaciones). La distribución de los ácidos grasos con altas concentraciones en la extremidad (n- C_{24} a n- C_{26}) de estos sedimentos son indicativos de una contribución típica derivada de la parafina de las plantas superiores, con máximo usualmente en n- C_{24} (estaciones 5, 13, 21 y 31) o n- C_{26} (estaciones 22, 27 y 34) comparable con la distribución bimodal de los ácidos carboxílicos en los sedimentos de la fosa de Cariaco, reportados por SIMONEIT (1975).

La Tabla 7, resume el contenido de los ácidos grasos saturados e insaturados, con índice CPI = 2,21 a 8,48, lo cual sugiere que en éstos sedimentos la energía biogénica recibida, es de origen terrestre. Estas diferencias podrían ser atribuidas al balance en la producción marina, entre la actividad microbial "in situ" y el aporte continental de los sedimentos originados de parte del río Manzanares.

Los pigmentos tales como clorines y carotenos fueron también encontrados en una concentración relativamente alta en las fracciones ésteres metílicos de los ácidos grasos ($CH_2 Cl_2$, Tabla 8).

Los datos del GC-MS para los ésteres metílicos de los ácidos grasos (EMAG) de la estación 22, (Tabla 8) muestran que la distribución es bimodal con rango desde C_{10} a C_{32} con alta concentración en n- C_{16} como máximo, metil palmitato ($C_{17}H_{34}O_2$) y un ácido graso insaturado $C_{16:1}$, metil palmitoleato. El espectro de masa señala altos valores con el barrido del espectro de masa, el pico base y el ión molecular (M^+), Tabla 8 en n- C_{14} , ($C_{15}H_{30}O_2$) o n- C_{15} y n- C_{24} ($C_{25}H_{50}H_2$), n- C_{26}

($C_{27}H_{54}O_2$) a $n-C_{28}$ ($C_{29}H_{58}O_2$), como ésteres metílicos. La presencia de $n-C_{18}$ isorpeno cetona, la cual fue identificada en todas las muestras podría ser un producto

de la oxidación microbial del fitol, originalmente derivada de la clorofila (IKAN et-al, 1973; SIMONEIT, 1978a).

TABLA 6 CONCENTRACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS (EMAG) $\mu g/g$

Stat.	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	Iso-preno cetona C_{18}	C_{16}	C_{17}
5	0,2431		3,1552	0,0599	5,0019	0,1558	—o—	3,7369	0,0796
13	0,1565		0,9028	0,0960	2,9158	0,2596	0,3083	4,3785	0,2321
21	1,6023		4,2778	0,6673	30,7932	2,4907	1,1321	72,8313	1,9319
22	0,8697		1,9201	0,7506	12,3336	2,3059	1,1451	32,6706	1,6278
27	1,3990		3,6766	0,9505	13,2042	2,3047	0,9512	22,5434	1,3868
31	0,7796		1,9686	0,9505	16,2935	3,3945	0,8325	27,2304	1,3875
34	0,4221		1,0885	0,5594	4,3660	2,0009	0,3180	9,9788	0,6976
Stat.	C_{18}	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}
5	0,6323	0,0986	0,1879	0,0840	0,1918	—o—	0,4973	—o—	—o—
13	0,9566	0,1605	0,3276	0,4440	0,3592	0,1648	0,5788	—o—	0,5680
21	12,3378	2,2858	8,1347	2,3371	10,6732	2,6486	22,6460	—o—	10,5439
22	5,7740	2,5867	3,9098	2,0979	8,6185	2,7166	20,1460	4,6899	20,8780
27	3,9529	1,9853	2,4166	1,8079	2,0141	1,0025	2,1418	1,5436	5,2419
31	6,5211	1,6745	3,0699	1,6645	3,9078	1,8143	7,4941	2,3466	9,2434
34	3,3584	0,5293	11,3980	0,6269	1,8356	0,8263	3,4818	1,0905	4,4878

TABLA 7 CONCENTRACION DE ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS (EMAG) SATURADOS E INSATURADOS CON ALTO Y BAJO PESO MOLECULAR

Stación	Extracto total (SH_2CL_2) EMAG ($\mu g/g$)	Extracto total (hexano) EMAG ($\mu g/g$)	Pigmentos Clorinas, Porphirinas EMAG ($\mu g/g$)	EMAG (%)	$\frac{C_{14} + C_{16}}{C_{24} + C_{26}}$	CPI $C_{19} - C_{27}$
5	42,33	10,00	32,33	23,63	17,7	6,58
13	167,52	15,13	152,02	9,03	7,7	2,66
21	1.418,93	443,82	889,86	31,28	3,2	8,48
22	1.076,76	145,09	931,67	13,47	1,1	4,96
27	1.475,36	190,89	1.264,67	13,01	4,8	2,21
31	1.368,44	172,54	1.195,90	12,61	2,6	3,56
34	678,66	62,79	615,87	9,25	1,8	3,99

$$CPI = \frac{2 \sum_{20}^{26} \text{par}}{\sum_{19}^{25} \text{impar} + \sum_{21}^{27} \text{impar}}$$

TABLA 8 ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS POR EL ESPECTRO DE MASA-CROMATOLOGRAFIA DE GAS (GS-MS) EN LA ESTACION 22

Scan Nº	Pico Base (u.m.a.)	Ión Molecular (u.m.a.)	Identificación	Comentarios
354	67	140	no conocido	posible $C_7H_8O_3$ 3-etil 1-4 2,5 furadione
402	83	155	no conocido	
458	83	184	no conocido	
511	74	186	$C_{11}H_{22}O_2$	caprato
648	67	166	no conocido	posible mezcla
752	74	214	$C_{13}H_{26}O_2$	laurato
899	74	228	$C_{14}H_{28}O_2$ tridecanato	
966	101	(186)		posible $C_{11}H_{22}O_2$, ácido 3,6 dioctanóico
997	74	242	no conocido	$C_{15}H_{30}O_2$, metil ester
1053	74	242	$C_{15}H_{30}O_2$ meristato	
1134	87	270	no conocido	
1151	74	256	$C_{16}H_{32}O_2$ ester	
1162	74	256	$C_{16}H_{32}O_2$	posible, ácido 12-tetra decanóico
1206	72	256	$C_{15}H_{32}O_2$	pentadecanato
1237	58	?	no conocido, cetona	posible isoprenoide cetona
1321	55	268	$C_{17}H_{32}O_2$, $C_{16:1}$ palmitato	
1363	74	270	$C_{17}H_{34}O_2$ palmitato	
1457	74	284	$C_{18}H_{36}O_2$	
1467	74	284	$C_{18}H_{36}O_2$	
1508	74	284	$C_{18}H_{36}O_2$; heptadecanoato	
1579	85	278	no conocido	
1600	74	282	no conocido	posible $C_{18}H_{33}O_2$ insaturado
1609	55	296	no conocido	posible $C_{19}H_{36}O_2$ ácido 6-octadecanóico
1617	74	326	no conocido	posible ácido isoprenoide, $C_{21}H_{42}O_2$
1654	74	298	$C_{19}H_{38}O_2$, estearato	
1724	57	294	no conocido	
1792	74	312	$C_{20}H_{40}O_2$; monadecanoato	
1856	149	322	$C_{18}H_{26}O_5$ buotoxaetil butil taflato	
1927	74	326	$C_{21}H_{42}O_2$ arachidato	
1935	99	?	no conocido	
1984	145	?	no conocido	
2056	74	340	$C_{22}H_{44}O_2$ heneicosanoato	
2181	74	354	$C_{23}H_{46}O_2$ behenato	
2301	74	368	$C_{24}H_{48}O_2$ tricosanoato	
2419	74	384	$C_{25}H_{50}O_2$ lignocerato	
2528	74	396	$C_{26}H_{52}O_2$	
2652	74	410	$C_{27}H_{52}O_2$ cerotato	
2794	74	424	$C_{28}H_{56}O_2$	
2976	74	438	$C_{29}H_{58}O_2$	
3194	74	452	$C_{30}H_{60}O_2$	
3497	74	466	$C_{31}H_{62}O_2$	
3818	74	480	$C_{32}H_{64}O_2$	
3878	74	?	no conocido	concentrado 98
4260	74,86	494	$C_{33}H_{66}O_2$	
4339	57	?	no conocido	concentrado 69, 82, 96

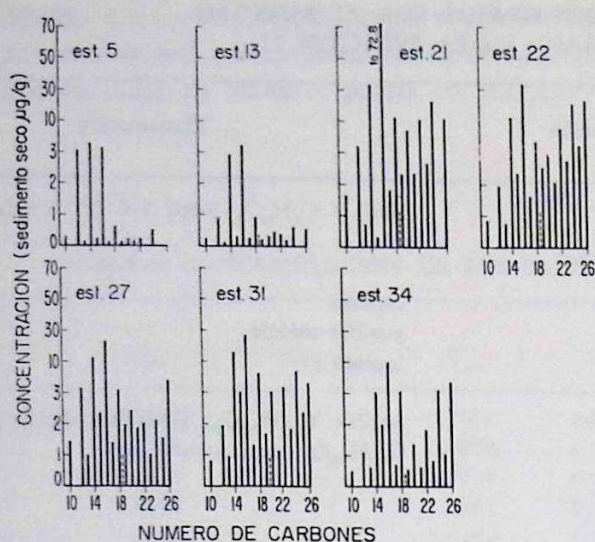


Fig. 5: Diagramas de distribución para los ésteres metílicos de los ácidos grasos (EMAG) $n\text{-C}_{10}$ — $n\text{-C}_{26}$ (...iso-preno cetona).

Los datos de los hidrocarburos y de los ácidos grasos se complementan los unos con los otros. De ese modo la distribución de las muestras de estos hidrocarburos en el golfo de Cariaco indican que tienen un típico origen biogénico mezclado marino y terrestre.

4. Fracción de isótopos de carbono, nitrógeno y azufre.

La composición elemental e isotópica de la materia orgánica de siete diferentes estaciones se detallan en las Tablas 9 y 10.

Los valores para la materia orgánica de $\delta^{13}\text{C}$ -19,0 a $-22,0\text{‰}$ en estos sedimentos son similares, excepto en

la estación 21, la cual es más positiva. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en los sedimentos del golfo de Cariaco caen todos entre los dos valores extremos ($-20,0$ a $-26,0\text{‰}$), reportados para sedimentos de los ambientes marinos y se asemejan a los valores obtenidos para la materia orgánica de origen planctónico, $\delta^{13}\text{C}$ $-18,0$ — $-22,0\text{‰}$ (FRY, et al 1977, y PETERS, et al, 1978). Estos valores son comparables a aquellas medidas usadas para los sedimentos de la fosa de Cariaco $-20,5$ a $22,3\text{‰}$ (MCLVER, 1973) y el valor $-20,5\text{‰}$ (PETERS, et al., 1978). Los sedimentos del golfo de México y el Atlántico Occidental: ($-21,9$ a $26,3\text{‰}$; KOONS, 1970), plataforma continental occidental ($-19,0$ a $-25,5\text{‰}$; HEDGES & PARKER, 1976); Noreste del golfo de México ($-20,0$ a $24,1\text{‰}$; GEARING et al., 1976). Los valores encontrados en los sedimentos del golfo de Cariaco son más positivos que los valores $\delta^{13}\text{C}$ ($-26,7$ a $-29,8\text{‰}$) del Mar Negro, lo cual indica un origen no marino (SIMONEIT, 1978b) y también son más positivos que los valores en el extracto benceno-metanol ($-30,0$ a $-41,6\text{‰}$) de los sedimentos del lago de Maracaibo; Battelle Memorial Institute (1974).

Los valores de $\delta^{15}\text{N}$ $-0,13$ a $+3,13\text{‰}$, para los sedimentos del golfo de Cariaco caen en el rango de $\delta^{15}\text{N}$ ($-2,0$ a $+8,0\text{‰}$) para los sedimentos oceánicos. Estos valores son más negativos que los valores $\delta^{15}\text{N}$ ($3,2$ a $9,9\text{‰}$) reportados por PETERS et al, (1978) para las costas occidentales de Norte América, pero son comparables a los valores $\delta^{15}\text{N}$ ($1,8$ a $4,5\text{‰}$) para la fosa de Cariaco y sugieren que el origen del uno o del otro es terrestre o el nitrógeno es fijado por los organismos.

TABLA 9 DATOS DE LA COMPOSICION ELEMENTAL EN EL ANALISIS DE LA LA FRACCION ISOTOPICA

Estación	Composición Elemental					Peso de las Razones						Datos de Isótopos		
	C %	N %	C (μmol)	N (μmol)	S %	C/N	C/S	N/C	N/S	S/C	S/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
5	1,08	0,101	206,32	8,32	0,23	10,7	4,69	0,094	0,44	0,216	2,28	-21,97		-19,06
13	0,43	0,042	92,87	3,89	0,71	10,2	0,61	0,098	0,06	1,65	16,9	-21,15	-0,13	-29,27
21	7,98	0,703	327,16	12,36	1,71	11,4	4,67	0,088	0,41	0,214	2,43	-19,00	+3,13	-22,01
22	5,87	0,350	321,57	8,20	11,74	16,8	3,37	0,060	0,20	0,296	4,97	-20,66	+2,58	-25,12
27	5,64	0,663	320,74	16,16	3,02	8,5	1,87	0,118	0,22	0,536	4,56	-20,40		-25,74
31	3,26	0,320	144,59	6,10	2,08	10,2	1,57	0,098	0,15	0,638	6,50			-24,29
34	4,31	0,450	738,57	33,40	9,94	9,6	1,47	0,104	0,15	0,682	6,53	-20,75	+2,99	-20,44

Los valores $\delta^{34}\text{S}$ ($-19,6$ a $-29,3\text{‰}$) en los sedimentos del golfo de Cariaco tienen una distribución isotópica que está en el rango para los sedimentos marinos de $-19,3$ a $-26,7\text{‰}$ (GOLDHABER & KAPLAN, 1974).

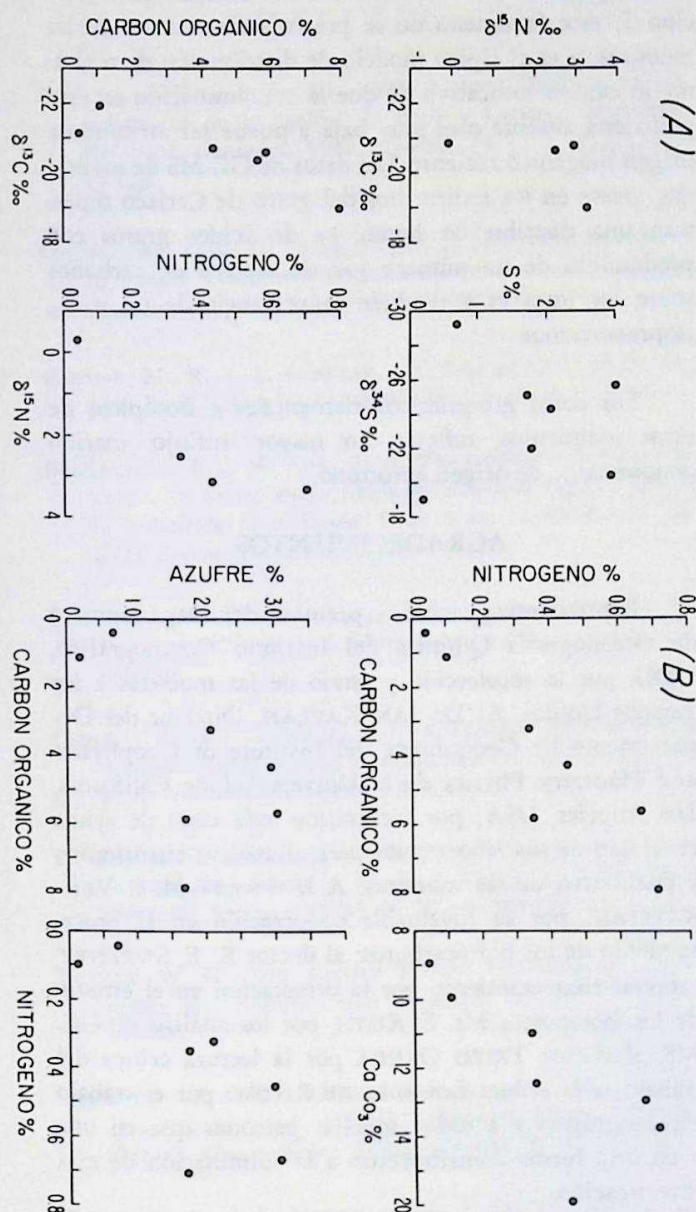


Fig. 6: a & b. Representa separadamente las correlaciones gráficas de la fracción isotópica (‰) de $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{34}\text{S}$ vs S (%); $\delta^{13}\text{C}$ vs C (%); $\delta^{15}\text{N}$ vs N (%); N (%) vs C (%), y N (%) vs CaCO_3 (%).

Las figuras 6 a y 6 b exhiben las representaciones gráficas separadas de $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{34}\text{S}$ vs. S (%); $\delta^{13}\text{C}$ vs. C (%) y $\delta^{15}\text{N}$ vs. N (%). Sin embargo no parece haber correlación entre $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$, pero la composición isotópica de cada uno de los elementos aparecen correlacionada con la cantidad existente en el sedimento (excepto el azufre para la estación 5). Con respecto a la materia orgánica (carbono y nitrógeno), la concentración y la composición química de los sedimentos es controlada por la contribución de los orígenes autóctonos y aloctóneos (KOYAMA, 1976) BONILLA & LIN (1979) creen que la alta concentración de la materia orgánica en los sedimentos del golfo es una consecuencia de la alta productividad primaria ($3,75\text{gC/m}^2\text{día}$; CURL, 1960), de los efectos bioecológicos y de la surgencia imperante en este golfo.

Por esta razón, el alto contenido de carbono y nitrógeno en los sedimentos podrá tener correlación con un mayor origen marino dominante. Esto aparenta estar reflejado en las gráficas del contenido de cada uno de estos elementos. La realidad, es que una sola correlación $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ es así pobre para cada muestra. Si la muestra con bajo contenido de materia orgánica contiene carbono y nitrógeno de origen predominantemente terrestre, entonces, las razones de los isótopos para este material podrían ser más negativos que -26‰ y 0‰ respectivamente. Las muestras con un alto contenido de materia orgánica deberán contener carbono y nitrógeno con un origen predominantemente marino. La razón de los isótopos de la materia orgánica en el golfo de Cariaco debería ser cerca de $-19,0$ a $+3,0\text{‰}$ para C y N, respectivamente.

TABLA 10. RAZONES DE LA MATERIA ORGÁNICA

	Máximo	Mínimo	Promedio
C/N	16,8	8,5	11,1
+C/N	29,0	12,0	13,8
*C/N	20,9	7,7	12,2
N/C	0,12	0,06	0,09
S/C	1,65	0,21	0,61
S/N	16,9	2,28	6,3
*N/P	6,3	0,29	2,9
*Carbohidratos	3,5	1,30	2,6
Carbón orgánico			
*Proteínas	25,5	16,0	23,5
Nitrógeno Orgánico			

* = BONILLA & LIN (1979).

+ = ROA-MORALES & OTTMANN (1961).

Además, en apoyo del argumento expresado en cuanto a que el alto contenido de la materia orgánica de los sedimentos del golfo se debe a la gran contribución marina, es la correlación entre el contenido del carbonato de calcio y la materia orgánica (Fig. 6b N % vs. $\text{CO}_3\text{Ca}\%$), la cual presenta correlación parecida al carbono y nitrógeno lo que corrobora el mayor influjo marino. La correlación entre el contenido de azufre y $\delta^{34}\text{S}$ se debe a una causa independiente. Si la rata o proporción de sedimentación en los diferentes sitios del golfo de Cariaco son equivalentes, entonces el alto contenido de azufre debería ser inferior a las elevadas tasas de reducción bacteriana del sulfato. El factor de fracciónación para la reducción del sulfato es amplio para las lentas tasas de reducción (GOLDHABER & KAPLAN, 1974, 1975). Por ésto, los sedimentos con bajo contenido de azufre deberían ser más negativos el $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 6a).

En general, los datos geoquímicos de isótopos de estos sedimentos muestran que la cantidad total de materia orgánica depositada contiene significativos influjos autóctonos. Una cantidad representativa de contenido de hidrocarburos y ésteres metílicos de los ácidos grasos (EMAG) es medida por cromatografía de gas (GC) y (GC-MS) originados de la energía recibida de génesis biogénica continental (higher plant wax) y pueden ser transportadas al golfo de Cariaco por el movimiento de los vientos alisios del noreste.

Los datos geoquímicos además indican diferencias más concluyentes de acuerdo con los orígenes de la materia orgánica, ya sea marina y terrestre en los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco. Esto ha sido comprobado por la fraccionación isotópica, la cromatografía de gas (GC) y el espectro de masas - Cromatografía de Gas (GC-MS) de los hidrocarburos y los ácidos grasos.

CONCLUSIONES

Los cromatogramas y los histogramas representativos de alcanos en los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, se asemejan generalmente a una distribución bimodal típica de mezcla de orígenes autóctonos y alóctonos.

Hay una evidencia clara del transporte de n alcanos desde el continente con predominancia de carbonos impares en todas las estaciones. Por otra parte la alta

denominancia de n-alcanos de carbonos pares e impares de n-C_{17} a n-C_{21} es indicativo de un origen biogénico marino.

En estos sedimentos, el pristano y el fitano están generalmente ausentes o presentes en bajas concentraciones. Los cromatogramas muestran una estrecha mezcla compleja no resuelta (UCM) en la muestra de la estación 5; este fenómeno no se presenta en el resto de las muestras, y es el típico modelo de distribución de n-alcano, lo cual es indicativo de que la contaminación en este golfo está ausente o es muy baja y puede ser atribuido a origen biogénico reciente. Los datos de GC-MS de los ácidos grasos en los sedimentos del golfo de Cariaco muestran una distribución homóloga de ácidos grasos con predominio de un número par de átomos de carbonos sobre los impares y también la presencia de un n-C_{18} isopreno cetona.

Los datos geoquímicos elementales e isotópicos de estos sedimentos, reflejan un mayor influjo marino dominante de origen autóctono.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis gracias al personal del Departamento de Oceanografía Química del Instituto Oceanográfico, UDO, por la recolección y envío de las muestras a los Estados Unidos. Al Dr. IAN KAPLAN, Director del Departamento de Geoquímica del Institute of Geophysics and Planetary Physics de la Universidad de California, Los Angeles, USA, por facilitarme toda clase de ayuda en el uso de sus laboratorios para el análisis cuantitativo y cualitativo de las muestras. A la doctora M. I. VENKATESAN, por su invaluable cooperación en el procesamiento de los hidrocarburos; al doctor R. E. SWEENEY, especial reconocimiento por la orientación en el estudio de los isótopos; a Mr. E. RUTH, por los análisis de GC-MS, al doctor TAIZO OKUDA por la lectura crítica del trabajo, a la señora LOURDES DE RIVERO por el trabajo mecanográfico y a todas aquellas personas que en una o en otra forma contribuyeron a la culminación de esta investigación.

REFERENCIAS

- BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. 1974. Study of effects of oil discharges and domestic and industrial wastewater on the fisheries of Lakes Maracaibo, Venezuela. *Pac. NW Lab Rept*; 99 pp.

- BENÍTEZ, A. J. 1974. Golfo de Cariaco Cap. 8 de revisión de los datos oceanográficos en el mar Caribe Suroriental, especialmente en el margen continental de Venezuela. *Cuadernos Azules* Nº 15 Com. Org. III Conf. N. U. Der. Mar Caracas; 110-126.
- BONILLA, R. J., M. I. VENKATESAN., R. E. SWEENEY & I. R. KAPLAN. 1978, Organic Geochemistry of surface sediments from the Gulf of Cariaco, Venezuela. *Inst Geoph. & Planet. Physics, Univ. Calif. U.S.A.* pp. 32
- BONILLA, R. J. & A. L. LIN. 1979. Materia Orgánica en los sedimentos de los golfos de Paria y Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente.* 18 (1 & 2): 37-52, 19 figs.
- BLUMER, M. & W. D. SYNDER 1965. Isoprenoid hydrocarbons In Recent sediments: Presence of pristane and probable absence of phytane. *Science* 150; 1588-1599.
- BLUMER, M., R. R. L. GUILLAR & T. CHASE. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 8: 183-189.
- BRENNER, S., I. R. KAPLAN, M. I. VENKATESAN., J. R. BONILLA & E. RUTH 1978. Characterization of organic matter in sediments from Lower Cook Inlet. *IGPP Report US Dept. Comm., NOAA April*, 29, 1978.
- CURL, H., JR. 1960. Primary production measurements in the north coastal waters of South America, *Deep. Sea Res.* 7 183-189.
- CLINE, J. D. & I. R. KAPLAN. 1975. Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical North Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 3; 271-299.
- DEGENS, E. T. 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In (Ed. G. Eglinton & M. T. J. Murphy) *Organic Geochemistry*, Springer-Verlag. N. Y., pp. 304-328.
- DEUSER, W. G. 1973. Cariaco Trench: Oxidation of organic matter and residence time of anoxic water *Nature* 242; 601-603.
- EGLINTON, G. 1969. Organic Geochemistry. The organic chemist's Approach, (In Ed. Eglinton & M. T. J. Murphy) *Organic Geochemistry*, Springer-Verlag N. Y., pp. 20-73.
- EGLINTON, G., J. R. MAXWELL & R. P. PHILIP 1974. Organic geochemistry of sediments from contemporary aquatic environments, (ed. B. Tissot and F. Biennet) *Advances in Organic Geochemistry* 1973, Editions Technip, pp. 941-961.
- EHRHARDT, M. & M. BLUMER 1972. The source identification of marine hydrocarbons by gas chromatography. *Env. Poll.* 3; 179-194.
- FARRINGTON, J. W. & B. W. TRIPP 1975. A comparison of analysis methods for hydrocarbons in surface sediments. (Ed. T. M. Church), *Marine Chemistry in Coastal Environments*, American Chem. Soc., Washington, D. C., pp. 267-284
- FARRINGTON, J. W. N. M. FREW, P. M. GSCHEND & B. W. TRIPP 1977 a. Hydrocarbons in cores of northwestern Atlantic coastal and continental margin sediments. *Estuar & Coastal Mar. Sci.* 5; 793-808.
- FRY, B., S. R. SCALAN & P. P. PARKER 1977. Stable carbon isotope evidence for two sources of organic matter in coastal sediments, seagrasses and plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41; 1875-1877.
- GADE, H. G. 1961 a. On the hydrographic condition in the Gulf of Cariaco, during the months from May to November, 1960. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente.* (1): 21-46.
- . 1961 b Further hydrographic observation in the Gulf of Cariaco, Venezuela. The circulation and water exchange. *Ibid.*, 1 (2): 359-395.
- GEARING, P. J. 1975. Stable carbon isotope ratios of continental margin sediments. Ph. D. Thesis, The University of Texas, Austin.
- GEARIN, P. J., J. N. GEARING, T. F. LYTLE & J. S. LYTLE 1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: A preliminary survey. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40; 1005-1017.
- GOLDBERGER, M. B. & I. R. KAPLAN 1974a. The Sulfur Cycle, In: *The Sea*, (Ed. Goldeberg, John Wiley and Sons). *Marine Chemistry*, Inc. 5: 569-655.
- . 1975. Controls and consequences of sulfate reduction rates in Recent marine sediments. *Soil Sci.* 119 (1) 42-55.
- GOUTX, M., & SALIOT A. 1980. Relationship between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons, chlorophyll and zooplankton biomass in Vellefranche Bay, Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 8: 299-318.
- HARE, P. E. 1973. Amino acids, amino sugar and ammonia in sediments from the Cariaco Trench. *Deep-Sea Drilling Project Vol. 20*, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.
- HEDGES, J. I. & P. L. PARKER 1976. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40; 1019-1029.
- HOERING, T. C. 1973. Characterization of the organic matter in a site 147 core from the Cariaco Trench. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 20*, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.

- IKAN, R., M. J. BAEDECKER & I. R. KAPLAN 1973. C_{18} -isoprenoid ketone in Recent marine sediments. *Nature* 244; 154-155.
- ILIFFE, T. M. & J. A. CALDER 1974. Dissolved hydrocarbons in the eastern Gulf of Mexico, Loop Current, and the Caribbean Sea. *Deep-Sea Res.* 21; 481-488.
- ISHIWATARI, R. B. G. ROHRBACK & I. R. KAPLAN 1978. Hydrocarbon generation by thermal alteration of kerogen from different marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 62; 687-692.
- JOHNSON, R. W. & J. A. CALDER 1973. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37; 1943-1955.
- KAPLAN, I. R., J. W. SMITH & E. RUTH 1970. Carbon and sulfur concentration and isotopic composition in Apollo 11 lunar samples. In: *Proc. Apollo 11 Lun. Sci. Conf.* 2, *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 1,2; 1317-1329.
- KAPLAN, I. R., P. MANKIEWIDZ, W. E. REEL, M. SANDSTROM & M. I. VENKATESAN 1976. *Annual Report to SAI, Inc. for Southern California Bight Program, BLM, Vol. III, Report 3.1.*; 105 pp.
- KAPLAN, I. R., W. E. REED, M. W. SANDSTROM & M. I. VENKATESAN 1977. Characterization of organic matter in sediments from Gulf of Alaska, Bering and Beaufort Seas. *Annual Report to U.S. Dept. of Commerce, NOAA.*
- KAPLAN, I. R., M. I. & VENKATESAN, S. BRENNER, J. R. BONILLA, D. MEREDITH, V. MEYERS, B. HADDAD 1978. High molecular weight hydrocarbons in the sediments. *Annual Report to SAI, Inc. for BLM, Vol. III Section 5.*
- KAPLAN, I. R., M. I. VENKATESAN, S. BRENNER, J. R. BONILLA & E. RUTH 1978a. Hydrocarbons in cores of southern California Bight Sediments. *Annual Report to SAI, Inc. for Bureau of Land Management, Vol. II, Sect. 5.2.*
- KOLLATTAKUDY, P. E. & T. J. WALTON 1973. The biochemistry of plant cuticular lipids. In: R. D. Holman (Ed), *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids Vol. XIII, part. 3*, Pergamon Press, N. Y.; 121-175.
- KOONS, C. B., G. W. JAMIESON & L. S. CIERESKO 1965. Normal alkane distribution in marine organisms, possible significance to petroleum origin. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 49; 975-983.
- KOONS, C. B. 1970. Organic geochemical analyses of four Gulf of Mexico and Western Atlantic sediment samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34; 1353-1356.
- KOYAMA, T. 1976. Vertical profile of microbiological decomposition rate for organic matter in lake sediments from the viewpoint of methane fermentation. *Geochem. J.* 10; 97-102.
- LIJMBACH, G. W. M. 1975. On the origin of petroleum. *Proc. Sth World Pet. Cong.* 2; 357-369.
- MATSUDA, H. & T. KOYAMA 1977. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments. I: Identification and distribution of fatty acids in Recent sediments from a freshwater lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41; 777-783.
- MCIVER, R. D. 1973. Cyclical geochemical properties of organic matter in Cariaco Basin core-Leg 15, Site 147, pp. 935-936. In: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 20*, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.
- NISSENBAUM, A. & I. R. KAPLAN 1972. Chemical and isotopic evidence for the *in situ* origin of marine humic substances. *Limnol. & Oceanogr.* 17; 570-582.
- OKUDA, T., J. R. BONILLA & A. J. GARCÍA. 1974. Algunas características bioquímicas en el agua de la fosa de Cariaco. *Bo. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente* 13; 163-174.
- OKUDA, T., J. BENÍTEZ A., J. BONILLA R., & G. CEDEÑO, 1978. Características hidroquímicas del golfo de Cariaco, Venezuela. *Ibid.*, 17 (1 & 2): 69-88.
- OKUDA, T., A. GARCÍA, B. GAMBOA & E. FERNÁNDEZ, 1978. Variación estacional del fósforo y nitrógeno inorgánico en el golfo de Cariaco, Venezuela. *Ibid.*, 17 (1 & 2): 89-104.
- PALACAS, J. G., P. M. GERRILD, A. H. LOVE & A. A. ROBERTS. 1975. Baseline concentrations of hydrocarbons in barrier island quartz sand, Northeastern Gulf of Mexico. *Geol.* 4; 81-84.
- PETERS, K. E., E. E. SWEENEY & I. R. KAPLAN. 1973. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnol. & Oceanogr.* 23 (4): 598-604.
- RICHARDS, F. A. 1960. Some chemical and hydrographic observations along the North Coast of South America. *Deep-Sea Res.* 7; 163-182.
- . 1975. The Cariaco Basin (trench). *Oceanogr. & Mar. Biol. Ann. Rev.* 13; 11-67.
- REEBURGH, W. 1976. Methane consumption in Cariaco Trench water and sediments. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 28; 337-344.

- REED, W. E., I. R. KAPLAN, M. SANDSTROM & P. MANKIEWICZ. 1977. Petroleum and anthropogenic influence on the composition of sediments from the Southern California Bight. *Proc. 1977 Oil Spill Conf.*, New Orleans, Louisiana, 183-188.
- ROA-MORALES, P. & F. OTTMANN 1961. Primer estudio topográfico y geológico del golfo de Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*. 1; 5-20.
- SIMONEIT, B. R. T. 1975. Sources of organic matter in oceanic sediments. PHD. Thesis, University of Bristol, England; 300 pp.
- SIMONEIT, B. T. R. 1978a. The organic geochemistry of marine sediments, pp. 233-311. (In: Ed. J. P. Riley & R. Chester). *Chemical Oceanography*, Vol. 7, 2nd. Edition, Academic Press.
- SIMONEIT, B. R. T. 1978b. Terrigenous and marine organic markers in lipids of marine sediments. In: Ed. E. W. Baker), *Proc. Symp. on Organic Geochemistry of the Deep-Sea Drilling Project Sediments*, Science.
- SWEENEY, R. E., LIU, K. K. & KAPLAN, I. R., 1978. Oceanic nitrogen isotopes and their uses determining the source of sedimentary nitrogen. (In: Ed. B. W. Robinson), *Stable Isotopes in the Earth Sciences*. New Zealand Dep. Sci. Indust. Res., Wellington, DSIR, Bull, 200, pp. 9-26.
- SWEENEY, R. E., KALIL, JR. E. K., & KAPLAN I. R., 1980. Characterization of domestic and industrial sewage in Southern California coastal marine sediments using nitrogen, carbon, sulfur and uranium tracers. *Mar. Environ. Res.*, 3: 225-243.
- VENKATESAN, M. I. S. BRENNER, E. RUTH, J. R. BONILLA & I. R. KAPLAN. 1979. Hydrocarbons in agedated sediment core from two basins in the Southern California bight, *Geochim. cosmochim. Acta*.
- VENKATESAN, M. I. SANDSTROM, M. W. S. BRENNER, E. RUTH, J. R. BONILLA, I. R. KAPLAN & W. E. REED 1981. Organic Geochemistry of surface sediments from Eastern Bering, Sea The Eastern Bering Sea Shel. *Oceanography and Resources*. (Ed: E. Hood & J. Calder). Vol. 1.
- ZAFIRIOU, O. C. 1973. Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay II. Chemical and isotopic analysis. *Estuar & Coastal Mar. Sci.* 1; 71-79.

(Manuscrito recibido el 7 de marzo de 1982)