

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA (LODO) DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LAS LAGUNAS INTERNAS EL GUAPO Y EL PLACER Y EL SECTOR LA BOCA DEL COMPLEJO LAGUNAR LAGUNA DE TACARIGUA, EDO. MIRANDA.

Presentado por: Br. Aibsel Gismar Machado Leal

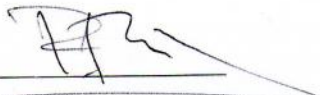
Tutores: Dr. Ramón Montero


Dr. Williams Meléndez

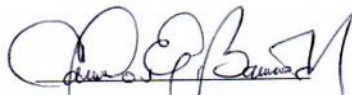
Caracas, mayo de 2016

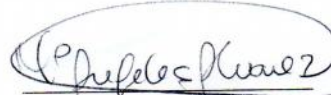
ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "**ESTUDIO DE LA ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA (LODO) DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LAS LAGUNAS INTERNAS EL GUAPO Y EL PLACER Y EL SECTOR LA BOCA DEL COMPLEJO LAGUNAR LAGUNA DE TACARIGUA, EDO. MIRANDA.**" presentado por la Br. Aibsel Gismar Machado Leal., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

  
Prof. Ramón Montero  
Tutor

  
Prof. Williams Meléndez  
Tutor

  
Prof. Carlos Barrios  
Jurado

  
Prof. María de los Ángeles Álvarez  
Jurado

*Dedicatoria*

*A Dios por sobre todas las cosas, por permitirme estar viva. Solo tu sabes cuanto costó llegar hasta aquí.*

*A mis padres y hermanos (Oriana y Neo) por siempre creer en mi y ser un apoyo.*

*A mi hijo, por ser mi luz y mi motivo para seguir adelante todos los días.*

*A ti, por siempre impulsarme a tu manera para que pueda alcanzar mis metas y por supuesto por ser el papá de lo mejor que hemos hecho juntos.*

*Los amo infinitamente.*

## **Agradecimientos**

A la Universidad Central de Venezuela y en particular a la Facultad de Ciencias por formarme no sólo como profesional sino como ser humano con criterio e ideas propias.

A mis tutores, Prof Williams Méendez y Prof. Ramón Montero por ayudarme, guiarme y corregirme en los momentos oportunos.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra por acogerme primero como pasante y luego como tesista.

A la Universidad Marítima del Caribe por permitirme realizar una fracción de la parte experimental de mi tesis en sus instalaciones.

Al señor Fernando, por ser un apoyo invaluable en el desarrollo de esta investigación.

Al Prof. Carlos Barrios y al Prof. Santiago Marrero por su buena disposición para orientarme y apoyarme.

A Franco Palmiotto y a Luis Vilchez por la colaboración prestada.

A mis amigos; de antes, de ahora y de siempre (Cielem Troconis, Urania Marín, Maraid Sosa, Gera Rodríguez, Sheerly Rodriguez, Aura Sánchez, David Lossada, Cheilimar Solano, Almary Aristiguieta y Juana Vásquez) por siempre estar ahí en las buenas, en las malas y en todo momento, por brindarme su apoyo y su fe cuando yo ya no tenía.

A mis profesores a lo largo de la carrera por impulsarme a ir más allá y enseñarme que la gloria de un UC Vista no es estar sobre las nubes sino debajo de ellas en nuestra grandiosa Aula Magna.

Y a todas aquellas personas que en mucho o poco contribuyeron en mi formación y en la realización de este trabajo.

Mil Gracias.

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se determinaron las concentraciones de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn para evaluar el posible impacto ambiental en función de los índices de contaminación (índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento) en la fracción limo-arcilla de 26 muestras de sedimentos de fondo de las lagunas internas El Guapo, El Placer y del sector La Boca del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Estado Miranda, colectadas en marzo 2010, marzo 2011 y agosto 2011 usando una draga marca Petersen. Para ello las muestras fueron tamizadas en húmedo utilizando un tamiz de 230 mallas obteniendo dos fracciones granulométricas  $> 63 \mu\text{m}$  y  $< 63 \mu\text{m}$ , dicho tratamiento arrojó como resultado que la fase predominante para los períodos marzo 2010 y agosto de 2011 fue la fracción  $<63 \mu\text{m}$  mientras que en marzo de 2011 se encontró un predominio de la fracción granulométrica  $>63 \mu\text{m}$ . Adicional a esto, se realizó una determinación de posibles fases en los sedimentos mediante termogravimetría, trabajando con distintas temperaturas, es decir,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  y  $900^{\circ}\text{C}$ , obteniéndose las pérdidas de masa más significativas al someter las muestras a  $450^{\circ}\text{C}$  lo que permitió inferir que existe una influencia importante de la materia orgánica en los sedimentos de fondo de la zona estudiada.

Posteriormente se realizó un tratamiento químico a las muestras que consistió, en la extracción secuencial en 3 pasos consecutivos de 2 g de muestra con HCl 1M- $\text{HNO}_3$  ①-  $\text{HF}$ ②, y una mezcla 3:1 de HCl y  $\text{HNO}_3$  ③ para luego determinar las concentraciones de los elementos bajo estudio utilizando FAAS y ICP-OES. Los elementos Al, Fe, K, Na, Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Cr y Cu indicaron la presencia de oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, micas y arcillas o aluminosilicatos en los sedimentos de fondo, el Na se asocia a la influencia del mar, el Ca y Zn a la presencia de bioclastos, el Ni, Cd, Co y Cu se asocian fuertemente a la materia orgánica y a fuentes antrópicas. El Cr se relacionó con la presencia de minerales resistatos como la cromita. La concentración de los elementos mayoritarios presentaron valores menores o

comparables a la línea base reportada en la bibliografía para la corteza terrestre en casi todos los puntos de muestreo con excepción del Fe que se encontró por encima de este valor. La concentración de los elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn se encontraron por encima de la referida línea base en la mayoría de los puntos estudiados. De acuerdo al FE el Cd presentó un enriquecimiento significativo para la mayoría de los puntos de muestreo en todos los períodos estudiados. En base al I-geo determinado, los sedimentos de fondo se encontraban enriquecidos con Cd, Cr, Ni y Pb para Marzo 2010, con Fe, Cd, Co, Cr, Ni, Pb y Zn para Marzo y Agosto 2011 que provendrían de fuentes antrópicas. En el mismo orden de ideas, los valores obtenidos indicaron que los sedimentos de los puntos Caño Tuy, El Guapo, Madre Casañas, El Mono, El Placer, Las Lapas, Caño Pirital, Carambola y La Boca se encuentran en su mayoría en un grado de contaminación que va de no contaminados a moderadamente contaminados con estos elementos, con excepción del Cd y el Co, que indicaron extremadamente contaminados en los puntos antes mencionados.

# INDICE

## I.INTRODUCCIÓN 1

## II. OBJETIVOS 5

2.1. Objetivo general .....5

2.2. Objetivos específicos. ....5

## III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA 6

3.1. Sedimentos.....6

3.1.1. *Naturales* .....6

3.1.2. *Artificiales* .....8

3.1.3. *Clasificación de los sedimentos según su tamaño de grano.* .....8

3.2. Meteorización. ....9

3.2.1. *Meteorización física.* ..... 10

3.2.2. *Meteorización química.* ..... 11

3.2.3. *Meteorización biológica.* ..... 11

3.4. Estuarios.....12

<b>3.5. Lagunas Costeras.....</b>	<b>12</b>
<b>3.6. Humedales.....</b>	<b>13</b>
<b>3.7. Metales pesados en los sedimentos. ....</b>	<b>14</b>
<b>3.8. Adsorción y transporte de los metales pesados en los sedimentos .....</b>	<b>17</b>
3.8.1. <i>Mecanismos fisicoquímicos .....</i>	<i>17</i>
<b>3.9. Importancia del estudio de los metales pesados en sedimentos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.10. Determinación del contenido de metales pesados en los sedimentos. ....</b>	<b>22</b>
3.10.1. <i>Muestreo de sedimentos.....</i>	<i>22</i>
3.10.2. <i>Tamizado y secado de las muestras de sedimentos .....</i>	<i>23</i>
3.10.3. <i>Tratamiento de las muestras.....</i>	<i>24</i>
<b>3.11. Especiación geoquímica .....</b>	<b>25</b>
<b>3.12. Criterios para establecer la contaminación por metales pesados en los sedimentos .....</b>	<b>29</b>
3.12.1. <i>Comparación con valores base.....</i>	<i>29</i>
3.12.2. <i>Índices de Contaminación.....</i>	<i>30</i>
3.12.2.1. <i>Factor de enriquecimiento (FE) .....</i>	<i>31</i>



3.12.2.2. Índice de geoacumulación (I-geo) .....	33
3.12.3. Correlaciones inter-elementales .....	35
3.12.3.3. Correlaciones interelementales.....	36
<b>3.13. Antecedentes.....</b>	<b>36</b>
3.13.1. Antecedentes Internacionales.....	36
3.13.2. Antecedentes Nacionales.....	41
<b>3.14. Área de Estudio.....</b>	<b>45</b>
3.14.1. Descripción Física.....	45
3.14.2. Clima.....	48
3.14.3. Biodiversidad .....	49
3.14.4. Hidrología .....	50
3.14.5. Socioeconomía e impacto antrópico .....	51
3.14.6. Geología .....	52
3.14.7. Litología.....	53
<b>IV. PARTE EXPERIMENTAL. 55</b>	
<b>4. Metodología.....</b>	<b>55</b>

4.1. Pre- Campo .....	55
4.2. Campo.....	55
4.3. Laboratorio.....	57
4.3.1 Tratamiento físico.....	58
4.3.2. Determinación de pérdida de masa por termogravimetría.....	59
4.3.3. Análisis químico.....	59
4.3.3.1. Extracción secuencial con ácido clorhídrico (HCl) 1M y ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) concentrado.....	60
4.3.3.2. Tratamiento del residuo con ácido fluorhídrico (HF) concentrado y una mezcla 3:1 de HCl (c) y HNO <sub>3</sub> (c).....	61
4.3.3.3. Análisis químico: determinación de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn .....	61

## **V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.      63**

<b>5.1. Descripción física de las muestras.....</b>	<b>63</b>
<b>5.2. Concentración de los elementos bajo estudio.....</b>	<b>66</b>
5.2.1. Aluminio.....	69
5.2.2. Hierro.....	73

5.2.3. Manganeso.....	77
5.2.4. Calcio.....	79
5.2.5. Magnesio.....	81
5.2.6. Potasio.....	85
5.2.7. Sodio.....	88
5.2.8. Cinc.....	91
5.2.9. Níquel.....	95
5.2.10. Cobalto.....	99
5.2.11. Cobre.....	102
5.2.12. Cromo.....	106
5.2.13. Cadmio.....	108
<b>5.3. Comparación con valores base.....</b>	<b>113</b>
5.4. Índices de contaminación.....	121
<b>VI.CONCLUSIONES</b>	<b>140</b>
<b>VII.RECOMENDACIONES</b>	<b>142</b>
<b>VIII. Bibliografía</b>	<b>143</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los sedimentos por tamaño de granos según Wentworth .....	10
<b>Tabla 2.</b> Clasificación de humedales. ....	14
<b>Tabla 3.</b> Valores base empleados en análisis de sedimentos para algunos metales pesados. (concentraciones expresadas en $\text{mg kg}^{-1}$ peso seco).....	30
<b>Tabla 4.</b> Clasificación epa de los sedimentos de acuerdo a la concentración total de metales <sup>[46]</sup> (niveles en $\text{mg kg}^{-1}$ en peso seco).....	30
<b>Tabla 5.</b> categorías en base al factor de enriquecimiento. ....	32
<b>Tabla 6.</b> Clases del factor de enriquecimiento de un metal pesado .....	33
<b>Tabla 7.</b> Índice de geoacumulación y grado de contaminación asociado. <sup>1</sup> .....	34
<b>Tabla 8.</b> Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo, captados en marzo 2010, marzo 2011 y agosto 2011. ....	56
<b>Tabla 9.</b> Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos por extracto en marzo 2010. ....	66
<b>Tabla 10.</b> Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos por extracto en marzo 2011. ....	67
<b>Tabla 11.</b> Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos por extracto en agosto 2011.....	68
<b>Tabla 12.</b> Valores base según Turekian y Wedepohl (1961) .....	114
<b>Tabla 13.</b> Valores de factor de enriquecimiento $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período marzo 2010 usando la ecuación 1 establecida por ergin et al (1991) .....	122
<b>Tabla 14.</b> Valores de factor de enriquecimiento $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período marzo 2011 usando la ecuación 1 establecida por ergin et al (1991) .....	123
<b>Tabla 15.</b> Valores de factor de enriquecimiento $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período agosto 2011 usando la ecuación 1 establecida por ergin et al (1991) .....	124
<b>Tabla 16.</b> Valores de factor de enriquecimiento $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período marzo 2010 usando la ecuación 2 usada por goncalves et al .....	126

<b>Tabla 17.</b> Valores de factor de enriquecimiento $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período marzo 2011 usando la ecuación 2 usada por goncalves et al .....	127
<b>Tabla 18.</b> Valores de factor de enriquecimiento $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período agosto 2011 usando la ecuación 2 usada por goncalves et al .....	128
<b>Tabla 19.</b> Valores del índice de geoacumulación $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período marzo 2010 usando la ecuación 3 usada por singh et al y lópez, I. Y col...	129
<b>Tabla 20.</b> Valores del índice de geoacumulación $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período marzo 2011 usando la ecuación 3 usada por singh et al y lópez, I. Y col...	131
<b>Tabla 21.</b> Valores del índice de geoacumulación $\pm$ desviación estándar obtenidos para el período agosto 2011 usando la ecuación 3 usada por singh et al y lópez, I. Y col..	132

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema general del ciclo de un metal. Interrelación entre los compartimientos de la tierra. ....	16
<b>Figura 2.</b> Ciclo de metales entre los diferentes compartimientos de un ambiente estuarino. ....	28
<b>Figura 3.</b> Ubicación del estado Miranda en Venezuela .....	46
<b>Figura 4.</b> Ubicación de la laguna de tacarigua en el estado miranda. ....	47
<b>Figura 5.</b> Ubicación de las cinco lagunas internas de la laguna de tacarigua señalando las lagunas donde se tomaron los puntos de muestreo .....	48
<b>Figura 6.</b> Metodología seguida para el tratamiento físico de las muestras.....	58
<b>Figura 7.</b> Metodología empleada para la determinación de pérdida de masa y su posterior asociación por termogravimetría. ....	59
<b>Figura 8.</b> Metodología seguida para el tratamiento químico de las muestras.....	62
<b>Figuras 9, 10 y 11.</b> Distribución granulométrica de los sedimentos de fondo para los períodos marzo 2010, marzo 2011 y agosto 2011 respectivamente. ....	65
<b>Figura 12.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Al en los períodos muestreados.....	72
<b>Figura 13.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Fe en los períodos muestreados.....	75
<b>Figura 14.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Mn en los períodos muestreados.....	78
<b>Figura 15.</b> Distribución de las concentraciones de Ca en los períodos muestreados. ...	81
<b>Figura 16.</b> Correlaciones de los elementos Al, Fe, K y Na con Mg en el período de agosto 2011.....	82
<b>Figura 17.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Mg en todos los períodos muestreados.....	84

<b>Figura 18.</b> Correlaciones entre los elementos Al y Fe con K en el período agosto 2011. .....	86
<b>Figura 19.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de K en los períodos muestreados.....	87
<b>Figura 20.</b> Correlación entre los elementos Na/Ca para el período marzo 2010 .....	88
<b>Figura 21.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Na en todos los períodos muestreados.....	90
<b>Figura 22.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Zn en los períodos muestreados.....	93
<b>Figura 23.</b> Correlación entre el Mn/Zn para el período agosto 2011 .....	94
Figura 24. Correlación Ni/Cr en marzo 2011 .....	96
<b>Figura 25.</b> Correlación Cd, Cr, Co y Cu con Ni en agosto 2011 .....	97
<b>Figura 26.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Ni en los períodos muestreados.....	98
<b>Figura 27.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Co en todos los períodos muestreados.....	101
<b>Figura 28.</b> Correlaciones entre Co, Cr y Cu en marzo 2010.....	103
<b>Figura 29.</b> Correlación entre Cd, Co y Cu en marzo de 2011.....	103
<b>Figura 30.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Cu en todos los períodos muestreados.....	105
<b>Figura 31.</b> Correlación Cr/Co para marzo 2010 y agosto 2011. ....	106
<b>Figura 32.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Cr en todos los períodos de muestreo. ....	107
<b>Figura 33.</b> Distribución espacial y temporal de la concentración de Cd en los períodos muestreados.....	109
<b>Figura 46.</b> Comparación de la concentración obtenida de Ni con el valor base reportado en la literatura.....	119
<b>Figura 52.</b> Perdida por termogravimetría a 550°C .....	137
<b>Figura 53.</b> Perdida por termogravimetría a 900°C .....	138

## I.INTRODUCCIÓN

La zona costera es una región de transición entre los componentes marino y continental del planeta. Es ampliamente reconocida como uno de los más importantes elementos de la biosfera con una amplia diversidad de ambientes y recursos. Una intensa interacción de ambientes caracteriza a las zonas costeras del mundo, el balance de estas interacciones origina ecosistemas como los estuarios y las lagunas costeras, con características ambientales únicas que incluyen al clima, geomorfología, hidrología, circulación, y los procesos de mezcla, regidos a su vez por procesos físicos, químicos y biológicos de una muy alta dinámica. <sup>[1]</sup>

Venezuela posee una costa continental en el mar Caribe de 2.394 kilómetros, desde Castilletes hasta Punta Peñas, además posee un cordón de islas en una posición de importancia geoestratégica, al generar una extensión de áreas marinas y submarinas similar a la creada por las costas continentales. La mayoría de las lagunas costeras se definen como relativamente poco profundas, lo que ayuda a maximizar el efecto de las fuerzas físicas entre la tierra, el mar y la atmósfera tales como los vientos, las mareas y el nivel relativo del mar lo que puede llevar a cambiar fácilmente la biogeoquímica de las lagunas. Como resultado, los ecosistemas se han caracterizado como ambientes complejos en un frágil equilibrio <sup>[2]</sup>.

Los manglares de Venezuela cubren una extensión de aproximadamente 673.500 hectáreas, estos se encuentran situados en forma discontinua, sobre una línea costera total de 3.300 km. Considerando que la suma toda de costas ocupadas por manglares equivale a 1.100 km, se puede concluir que los mismos ocupan alrededor de 33% de la costa. La región central comprende manglares que se extienden a lo largo del tramo costero Morón-Puerto Cabello hasta llegar al complejo lagunar Tacarigua-



Unare-Píritu, ocupando un área total de 6.600 ha, equivalente al 0.98% del total de manglares de Venezuela.

El Parque Nacional Laguna de Tacarigua (PNLT) está ubicado en la depresión de Barlovento, en jurisdicción de los municipios Páez y Pedro Gual del estado Miranda. Fue decretado como tal en el año 1974, esto con el fin de preservar y proteger este ecosistema lagunar que comprende numerosas extensiones de manglares. La laguna tiene una extensión de 30 km de largo por 6 km de ancho promedio, encontrándose separada del mar Caribe, por una barra litoral arenosa. Comprende una destacada variedad de elementos físicos y panorámicos, entre los que sobresalen el cordón arenoso que separa la albufera del mar, el espejo de agua de la laguna, las ricas formaciones de manglares y la abundante y vistosa avifauna.

El complejo estructural formado por este ecosistema lagunar costero constituye un importante refugio para grupos de avifauna de importancia mundial, además de ser un sitio de desove y cría de un significativo número de peces y reptiles marinos, lo que da a la zona una alta potencialidad económica debido a la explotación de estos recursos por parte de la población, además del aprovechamiento turístico-recreacional de sus alrededores.

Un recurso histórico-cultural relevante del parque nacional es el uso tradicional pesquero, principalmente la utilización de la atarraya como arte de pesca y la curiara de fondo plano impulsada por medio de una vara o palanca. Debido a su alto valor ecológico y a su importancia social y económica para las comunidades locales, en el año 1996 la Laguna de Tacarigua fue incluida en la lista de humedales protegidos por la Convención Ramsar, convención relativa a los humedales de importancia internacional, ratificada por Venezuela en el año 1988.

Este parque nacional protege cuatro especies de tortugas marinas que se encuentran amenazadas de extinción (*Chelonia mydas*, *Caretta caretta*, *Dermochelys coriacea* y *Eretmochelys imbricata*). Así mismo, es el refugio más importante de las poblaciones

del caimán de la costa (*Crocodylus acutus*), y de igual forma otras 15 especies de reptiles y anfibios, 52 de peces, 17 de crustáceos y cuatro de moluscos han sido reportadas. Allí pueden observarse unas 212 especies de aves y 22 de mamíferos. Sin embargo, varios problemas amenazan la conservación de la diversidad biológica del PNLT; a saber: sedimentación acelerada, contaminación con desechos sólidos, contaminación de las aguas, pesca ilegal, cacería furtiva e incendios forestales. Es por ello que a pesar de poseer importantes fortalezas, este parque nacional ha sido clasificado como vulnerable<sup>[3]</sup>

Los sedimentos, producto de la meteorización, son las capas de materia que cubren los fondos de los ríos, arroyos, lagos, embalses, bahías, estuarios y océanos. Estos suelen componerse de mezclas de minerales, incluyendo arcilla, limo y arena, mezclada con materia orgánica. Los sedimentos son reservorios de una variedad de agentes biológicos, químicos y detritus de contaminantes en las masas de agua. Es especialmente preocupante la transferencia de especies químicas de los sedimentos acuáticos en cadenas alimenticias, a través de organismos que pasan una parte importante de su ciclo de vida en contacto con o que viven en los sedimentos.<sup>[4]</sup>

Una propiedad importante de los sedimentos, es la capacidad que tienen en particular los de tamaño de grano fino, de adsorber en su superficie metales tales como el cadmio, cobre, cobalto, cromo, hierro, mercurio, níquel, plomo y zinc, entre otros.

Bajo este escenario, los sedimentos, constituyen uno de los principales reservorios de estos elementos, actuando como recursos de contaminación en el medio ambiente marino.<sup>[5]</sup> Los metales pesados frecuentemente presentan concentraciones relativamente elevadas en los sedimentos superficiales de las zonas costeras alteradas por el hombre y guardan una relación de su concentración con el tamaño de las partículas y la cantidad de materia orgánica sedimentadas, alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema.<sup>[6]</sup> En tal sentido, la determinación de

metales en los sedimentos es un buen indicador del origen de los contaminantes en el medio y de los impactos que éstos pueden producir en la biota marina. <sup>[7]</sup>

Debido a lo anteriormente señalado, enmarcado dentro del Proyecto “Escenarios potenciales de afectación del cambio climático sobre el componente biótico y abiótico del ecosistema lagunar PNLT. Estrategias que contribuyan al desarrollo sostenible del sistema lagunar, en beneficio de la comunidad de Tacarigua de la Laguna” financiado por el PNUD, en este estudio se propone determinar la concentración de metales pesados en la fracción lodo de los sedimentos del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Estado Miranda.

## II. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

- J Determinar la concentración de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo del sector La Boca y las lagunas El Guapo y El Placer ubicadas en el Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Estado Miranda y su impacto ambiental en dicho ecosistema.

### 2.2. Objetivos específicos.

- J Determinar el porcentaje de la fracción limo-arcilla (lodo) en los sedimentos de fondo del sector La Boca y las lagunas El Guapo y El Placer ubicadas en el Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Estado Miranda.
- J Determinar la concentración de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb y Zn.
- J Comparar la concentración de los elementos antes mencionados en la fracción de lodo de la zona de estudio, entre los períodos de sequía de marzo 2010 y marzo 2011 y el período de lluvia de agosto 2011.
- J Evaluar el posible impacto ambiental a través del índice de contaminación (Factor de Enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (I-geo)) en los sedimentos de fondo del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua.

### III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica, está basada en el desarrollo de los principales conceptos involucrados en el estudio de los sedimentos, así como los procesos que controlan la presencia de metales en los mismos y su interacción con éstos, que permitan facilitar la comprensión de la investigación llevada a cabo.

#### 3.1. Sedimentos.

El término sedimento es usado generalmente para describir el material depositado en el fondo de sistemas acuáticos, que consiste en una mezcla de minerales, fragmentos de rocas, precipitados y materiales orgánicos de origen natural, que son transportados por agentes como corrientes de agua y viento, para finalmente ser depositados en áreas conocidas como cuencas.<sup>[8]</sup>

El origen de los sedimentos está relacionado con la meteorización, erosión y transporte de las partículas y granos derivados de rocas preexistentes de composición ígnea, metamórfica y sedimentaria, así como por el producto de precipitaciones químicas y precipitaciones de minerales por organismos. Esto a su vez está influenciado por los diversos parámetros que conforman el sistema hidrológico, atmosférico y biosférico, vale señalar: vientos, variaciones de temperatura, precipitaciones meteorológicas, circulación de aguas superficiales o subterráneas, desplazamiento de masas de agua en ambiente marino o lacustre, acciones de agentes químicos y acciones de organismos vivos, entre otros.<sup>[9]</sup>

Los sedimentos pueden ser clasificados de acuerdo a su procedencia como:

##### 3.1.1. Naturales<sup>[10]</sup>

Desde el punto de vista natural, el sedimento puede provenir de la *erosión de la superficie del terreno*. El suelo, capa delgada y frágil, experimenta la acción de agentes como el viento y la lluvia que arrastra y levanta partículas mediante un proceso

conocido como transporte eólico que llegan a depositarse en las llanuras, o caen directamente en las corrientes; asimismo las gotas de lluvia o granizos, al impactar contra el terreno, mueven o arrancan partículas de suelos y rocas. Por su parte, el escurrimiento superficial desprende y transporta también partículas de las capas superficiales del terreno. La cantidad de material transportado es tanto mayor cuanto más frecuentes y violentas son las lluvias o los vientos, y menos densa es la cobertura vegetal del suelo

En el mismo orden de ideas, también los sedimentos pueden ser originados a partir de la *erosión del cauce principal de los ríos y sus tributarios*. Una vez que el escurrimiento superficial se ha iniciado, como consecuencia de las irregularidades topográficas, se crean en primer lugar arroyos, los cuales aumentan gradualmente su caudal y se transforman en torrentes, estos últimos con gran capacidad erosiva y transportadora. Además, cuando los ríos se desbordan o abandonan su cauce, su acción erosiva y transportadora es notable y, en ocasiones, catastrófica. Los ríos pueden ser juveniles, maduros y viejos. A cada una de estas tres etapas en la vida de un río o valle, corresponden cambios graduales en su perfil longitudinal, en su corte transversal y en su trazado o curso, pues el río profundiza, ensancha y alarga su cauce por la erosión continua de los materiales que constituyen su lecho y riberas. De esta manera, el río acarrea materiales de diversos tamaños, depositándolos, en forma gradual a lo largo de su perfil longitudinal, según varía la velocidad de su corriente: primero se depositan los materiales más gruesos, mientras que en la zona de planicie se deposita parte del material fino, y el resto sigue su recorrido hacia el mar.

Otra fuente natural de sedimentos, está asociada a los *Movimientos naturales del terreno*. Los deslizamientos de grandes masas de tierra y rocas ayudan a que mucho material quede suelto y sin protección. Con el transcurso del tiempo y por la acción de la lluvia y el viento, estos materiales llegan a las corrientes.

### 3.1.2. *Artificiales* <sup>[10]</sup>

Desde el punto de vista artificial, una fuente de sedimentos puede provenir de la *destrucción de la vegetación*. El hombre destruye irracionalmente bosques y praderas para el cultivo, o para el desarrollo urbano o industrial. Sin duda, estas actividades son las que más sedimentos aportan a los ríos, ya que de esa manera se priva al suelo de su manto protector.

También puede asociarse a las *obras de ingeniería*. En ese sentido, la construcción de caminos, vías férreas, represas, plantas industriales, ciudades, entre otras, para desarrollar una región, hace que grandes volúmenes de materiales sean removidos y queden más disponibles que en su estado natural. Esto conlleva a la modificación de las pendientes del terreno, y otros materiales quedan expuestos sin protección, lo que facilita su transporte hacia las corrientes y cuerpos de agua.

Otras fuentes artificiales de sedimentos se originan a partir de la *explotación de minas y canteras*. Todas estas actividades rompen y fracturan rocas y suelos, produciendo grandes cantidades de materiales en forma de partículas pequeñas o polvo. Asimismo, *los desechos urbanos e industriales*, facilitan la disponibilidad de sedimentos, los cuales son arrastrados por el drenaje y arrojados directamente a ríos y lagos.

### 3.1.3. *Clasificación de los sedimentos según su tamaño de grano.*

Los sedimentos naturales están constituidos por una gran variedad de partículas que difieren entre sí en tamaño, forma y densidad. <sup>[10]</sup>

Otra clasificación aplicable a los sedimentos es según su tamaño de grano. Esto refleja factores como la cantidad de transporte que han sufrido las partículas, las condiciones energéticas del medio a las que han sido expuestas, la distancia de la fuente de origen, entre otras. Por ejemplo, bloques de 3 m, no podrán estar a una

distancia muy lejana de su fuente de origen. Por el contrario, partículas tamaño arcilla, ya han sufrido bastante desgaste y estarán muy lejos de su fuente. [8]

La escala granulométrica de Wentworth ha sido utilizada clásicamente para diferenciar los tipos de sedimentos. Esta clasificación los divide en bloques, guijas, guijarros, gránulos, arenas, limos y arcillas. Términos como fino, medio y grueso son utilizados para subdividir las partículas mencionadas anteriormente. Los términos de la escala de Wentworth (Tabla 1) sólo se refieren al tamaño de las partículas y no a la composición de estas. [8]

Los sedimentos son reconocidos no solo como portadores, sino también como potenciales fuentes de contaminación de los medios acuáticos, ya que los metales no se encuentran necesariamente ligados permanentemente a ellos, pudiendo pasar al medio acuoso mediante agentes químicos o biológicos. [11]

### **3.2. Meteorización.**

La meteorización se produce cuando la roca es fragmentada mecánicamente (desintegrada) o alterada químicamente (descompuesta), o ambas cosas. La meteorización mecánica se lleva a cabo por fuerzas físicas que rompen la roca en trozos cada vez más pequeños sin modificar la composición mineral de la roca. La meteorización química implica una transformación química de la roca en uno o más compuestos nuevos. [12]

Cuando una roca experimenta meteorización mecánica, se rompe en fragmentos cada vez más pequeños, que conservan cada uno las características del material original. Por consiguiente, al romper las rocas en fragmentos más pequeños, la meteorización mecánica incrementa la cantidad de área superficial disponible para la meteorización química. [13]



### 3.2.1. Meteorización física.

Es la alteración de la roca por efectos netamente mecánicos. Cuando la roca experimenta meteorización física, se rompe en fragmentos más pequeños, incrementando el área superficial disponible para la meteorización química. [12]

En la naturaleza hay cuatro procesos físicos importantes que inducen la fragmentación de la roca: I) La gelifracción, que se refiere a la alteración de la roca por procesos de congelamiento y descongelamiento del agua; II) la descompresión, ocurre al disminuir la presión cuando la roca es levantada por tectonismo y es erosionada; III) la expansión térmica, se lleva a cabo donde hay variaciones grandes de temperatura, dando lugar a procesos de dilatación y contracción; y IV) la abrasión, considerado como el roce que se produce en el material por factores como el viento o el agua. [12]

**TABLA 1.** Clasificación de los sedimentos por tamaño de granos según Wentworth [8]

CLASIFICACION DE SEDIMENTOS			
Límites de Clases (milímetros)		Clases de tamaño	Término para roca
256 16 4 2	G r a v a s	Peñascos	Conglomerado Brecha Rudita Rocas rudáceas
		Mataténas	
		Guijarros	
		Gránulos	
1 0.05 0.25 0.125 0.0625	A r e n a s	Arenas muy gruesas	Arenisca Arenita Rocas arenáceas
		Arenas gruesas	
		Arenas medianas	
		Arenas finas	
		Arenas muy finas	
0.0312 0.0156 0.0078 0.0039	L i m o s	Limo grueso	L i m o l i t a  Argilita Rocas argiláceas Lodolita Rocas Lodosas Lutita
		Limo medio	
		Limo fino	
		Limo muy fino	
		Arcilla	Lutita

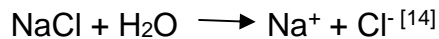
### 3.2.2. Meteorización química.

Es la alteración de los minerales que componen las rocas debido a la acción de agentes como el agua que conlleva a cambios químicos y mineralógicos en la roca original. Dichos procesos convierten los constituyentes en minerales nuevos o los liberan al ambiente circundante. [12]

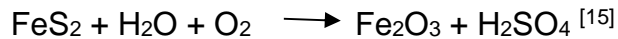
Los principales procesos de meteorización química son la disolución, la hidratación, la oxidación y la hidrólisis, entre otros. [12]

Como ejemplos de esta meteorización se encuentran:

La disolución de la halita (sal común):



La oxidación de minerales ricos en hierro:



La hidrólisis del feldespato potásico, componente del granito, que conlleva a la formación de un mineral de arcilla como caolinita y de especies en solución:



### 3.2.3. Meteorización biológica.

Es la alteración de la roca por la intervención de agentes biológicos, entre ellos las plantas, los animales y los seres humanos. En relación a las plantas, sus raíces vegetales crecen entre las fracturas de las rocas en busca de nutrientes y agua, y consecuentemente conforme crecen, resquebrajan la roca. En cuanto a los animales, desplazan el material fresco hacia la superficie, descomponen la materia orgánica y generan medios ácidos, potenciando de esta manera la actuación de los procesos físicos y químicos de manera más efectiva. Finalmente, el efecto de los humanos es

principalmente verificado a través de las actividades agrícolas, la construcción de carreteras, combustión de petróleo en las zonas industriales, entre otras. [12]

Los procesos de meteorización ocurren in situ, es decir, sin que la roca sea transportada del lugar en que se encuentra. En ese sentido, puede señalarse que los productos de la meteorización pueden dividirse en tres grupos: I) Las sales disueltas en los ríos, lagos y aguas subterráneas; II) los minerales arcillosos, que son silicatos laminares parecidos a las micas; y III) los residuos inalterados, compuestos fundamentalmente por granos de cuarzo. [13]

### **3.4. Estuarios.**

Un estuario es una boca de mar la cual penetra en el curso o valle de un río en su desembocadura, tan lejos como las corrientes de marea penetran y usualmente son divisibles en tres sectores: a) estuario marino en conexión directa con el mar, b) el estuario medio sujeto a las mezclas de agua marina y agua dulce del río, c) estuario superior o fluvial, caracterizado por el agua dulce pero sujeto a la acción de las mareas. [9]

Los estuarios pueden formar un ambiente sedimentario único, o formar parte de un complejo de ambientes en los cuales se interacciona el estuario con sistemas de lagunas costeras, bahía y deltas. [9]

### **3.5. Lagunas Costeras.**

Dentro de los estuarios secundarios la única categoría es la de las Lagunas Costeras, las que se pueden definir como: cuerpos de agua interiores usualmente paralelos a la costa, separados del mar por una barrera, y conectados al océano por una o más bocas. [17]

Las lagunas costeras reciben y acumulan sedimentos principalmente en el intervalo de los limos y arcillas, los cuales son transportados por el mar, los ríos y en

menor proporción por las aguas subterráneas. Eventualmente hacia las lagunas penetra algo de arena fina acarreada por el viento desde las dunas desarrolladas en las islas de barrera y desde la línea de costa. <sup>[18]</sup>

### **3.6. Humedales.**

Los humedales son tal vez el tipo de ecosistema que más interés ha generado en las últimas décadas. Históricamente se han reconocido sus valores como refugio para la vida silvestre y protección de los recursos pesqueros. Sin embargo, recientemente ha crecido el interés en otras funciones ecosistémicas, que involucran el papel de estos ambientes como fuentes, sumideros o transformadores de elementos químicos y biológicos. De este modo, hoy se intentan cuantificar algunos de los servicios ambientales que proveen los humedales a través, por ejemplo, de su aporte en el ciclo global del carbono, la depuración de cuerpos de agua, la defensa de la línea de costa o la recarga de acuíferos subterráneos. <sup>[19]</sup>

La Convención Ramsar en 1971 define a los Humedales como "extensiones de marismas, pantanos y turberas, o superficies cubiertas de agua, sean estas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina, cuya profundidad en marea baja no exceda los seis metros. Esta convención propone una clasificación a nivel internacional de carácter muy amplio que permite la identificación de los tipos de Humedales más significativos y representativos dentro de una zona en cualquier país del mundo. En este sentido, los humedales pueden ser clasificados como marinos – costeros, continentales y superficiales.

**TABLA 2.** Clasificación de humedales.

Tipo	de	Descripción
Humedal		
Marinos costeros	–	Ecosistemas marinos costeros están localizados en un ecotono (componentes ecológicos en tensión), que se encuentra afectado por la dinámica de los procesos que los crea y son dinámicos, debido a que están expuestos a eventos de inundaciones, sequías, tormentas, mareas, cambios en la intensidad de los vientos y una diversidad y variabilidad de cambios climáticos.
Continetales		Son aquellos que representan las diversas formas en las cuales puede encontrarse distribuida el agua en un continente.
Artificiales		Son sistemas de depuración natural que se caracterizan por su simplicidad de operación, un bajo o nulo consumo energético, una baja producción de residuos, un bajo impacto ambiental sonoro y una buena integración al medio ambiente rural.

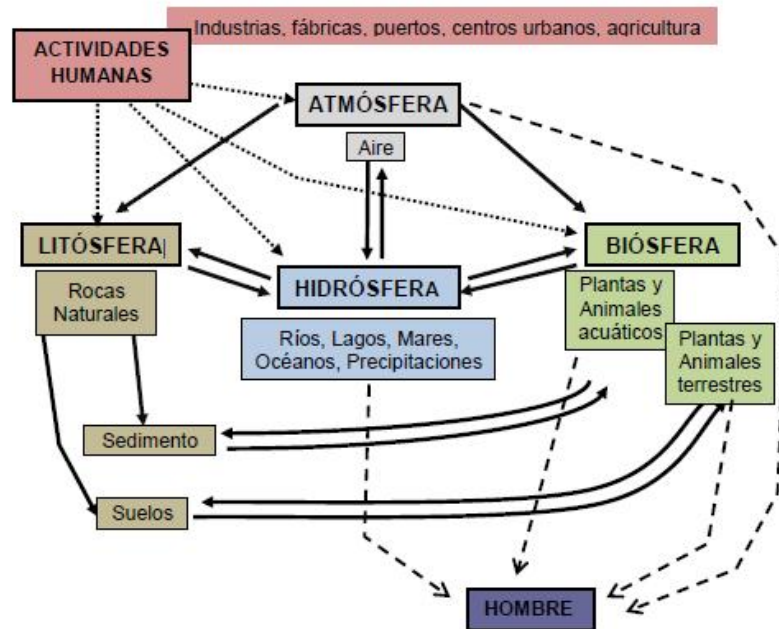
### 3.7. Metales pesados en los sedimentos.

El término “metal pesado” ha recibido muchas definiciones a lo largo del tiempo, basadas en diferentes criterios tales como: densidad (ej.: mayor a 4 g/cm<sup>3</sup>, otros mayor o igual a 5 g/cm<sup>3</sup>, etc.), número atómico (ej.: los que tienen número mayor a 20), peso atómico (aquellos metales con un peso atómico alto, ó con una alta masa atómica y que incluye particularmente a los metales de transición que son tóxicos y no pueden ser procesados por los organismos vivos), e incluso algunas propiedades químicas o la toxicidad. <sup>[20]</sup>

Existe una tendencia a asumir que los llamados “metales pesados” (denominándose así al grupo de metales y metaloides) y sus compuestos están asociados con la contaminación y tienen propiedades potencialmente tóxicas o

ecotóxicas. De acuerdo a un reporte técnico de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) la clave para evaluar la toxicidad potencial de los elementos metálicos y sus compuestos es comprender la biodisponibilidad, la cual depende de los parámetros biológicos y de las propiedades fisicoquímicas de tales elementos, de sus iones y sus compuestos. A la vez dependen de la estructura atómica de los elementos metálicos, que la Tabla Periódica describe sistemáticamente, por ello se propone una nueva clasificación basada en dicha tabla la cual debe reflejar lo que se entiende de las bases químicas de la toxicidad y así permitir predecir los efectos tóxicos de los metales en base a un fundamento científico. [20]

Los elementos de mayor interés a la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA de los EE.UU.) Incluyen aluminio (Al), antimonio (Sb), arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), plomo (Pb), manganeso (Mn), el mercurio (Hg), molibdeno (Mo), níquel (Ni), selenio (Se), plata (Ag), sodio (Na), talio (Tl), vanadio (V) y zinc (Zn). [21]



**Figura 1.** Esquema general del ciclo de un metal. Interrelación entre los compartimientos de la tierra. [20]

Los metales pesados en condiciones normales, se encuentran en pequeñas concentraciones en formas químicas muy insolubles, por lo tanto, no representan un peligro para la biota. No obstante, como consecuencia de las diferentes actividades humanas, principalmente industriales y agrícolas, esta situación cambia radicalmente. En los sedimentos se han acumulado diversos compuestos de estos elementos, en grandes cantidades en formas solubles o insolubles, rompiendo el equilibrio natural, causando la contaminación de acuíferos entre otros y en algunas ocasiones, conllevando a la introducción de estos elementos en la red trófica. [22]

Para entender la toxicidad de los metales en los seres humanos, hay que definir diversos términos. "Toxicología" es el estudio de los efectos adversos de los productos químicos en los organismos vivos. "Ecotoxicología" es el estudio de sustancias potencialmente nocivas en el medio ambiente e involucra a las disciplinas de la química ambiental, toxicología y ecología.

"Toxicidad" de un elemento o un compuesto químico es la capacidad del material a afectar negativamente a cualquiera función biológica. Un "tóxico" es un material perjudicial de origen no biológico mientras que una "Toxina" es un material perjudicial de origen biológico. [21]

En estudios de toxicidad ambientales, la definición de *biodisponibilidad* varía con la sustancia tóxica en estudio, el método de determinación de cantidad de sustancia tóxica absorbida, y el organismo diana. En el campo de la toxicología, el término biodisponibilidad se utiliza a menudo para comparar las concentraciones en sangre que resultan de una dosis oral de una sola vez con la misma dosis administrada por vía intravenosa. [21]

El término "*bioaccesibilidad*" se refiere a la cantidad de contaminantes liberados en virtud de un conjunto específico de condiciones de prueba. *Geodisponibilidad*, es la porción de un elemento químico o del contenido total de un compuesto en un material de tierra que puede ser liberado al medio ambiente de superficie o cerca de la superficie (o la biosfera) a través de procesos biológicos mecánicos o químicos. La geodisponibilidad de un elemento químico o un compuesto está relacionada con la susceptibilidad y la disponibilidad de su fase mineral residente (s) a cambios y reacciones de meteorización. [21]

### **3.8. Adsorción y transporte de los metales pesados en los sedimentos**

Algunas investigaciones de metales traza en agua, material suspendido y en sedimentos de fondo, han sido llevadas a cabo en los últimos años, motivado principalmente al carácter tóxico que pueden llegar a tener cuando están presentes en la columna de agua [23, 24]. Varios procesos fisicoquímicos como la adsorción de iones por los sólidos y las reacciones de intercambio entre los sólidos y las aguas circundantes juegan un papel importante en la acumulación de metales traza y otros elementos que pudieran causar un impacto ambiental negativo, cuando las condiciones de la hidrodinámica y salinidad son adecuadas, con lo cual se generan procesos de sedimentación y floculación que dan inicio a un aumento progresivo de la concentración de metales en el sedimento [25]. La resuspensión de los sedimentos de fondo contaminados por las fuertes corrientes de marea o por las operaciones de dragado, puede arrojar una cantidad significativa de metales traza en la columna de agua, la cual probablemente conllevará a desequilibrios en el ecosistema acuático [23].

#### *3.8.1. Mecanismos fisicoquímicos*

Los mecanismos fisicoquímicos juegan un papel preponderante en cuanto a la movilidad de las especies se refiere. Están presentes en todos los sistemas naturales,



inclusive en las lagunas, siendo utilizados en los procesos de auto purificación. Entre los mecanismos fisicoquímicos que intervienen en los sistemas naturales están:

#### 3.8.1.1. Adsorción.

La adsorción es un proceso mediante el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material <sup>[26]</sup>. En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie. El resultado es una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. En el interior de un material, todos los enlaces químicos ya sean iónicos, covalentes o metálicos de los átomos constituyentes están satisfechos, en cambio por definición, la superficie adsorbente representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos es energicamente favorable reaccionar con lo que se encuentre disponible, y por ello la adsorción se produce en forma espontánea <sup>[26]</sup>.

Los principales factores que controlan la distribución de un elemento determinado (sorbato) entre la fase sólida y la líquida son los siguientes:

Composición química y mineralógica del material sólido.

El tamaño, área superficial y carga residual de las partículas del sólido.

pH, Eh y composición química de la solución.

Concentración y solubilidad de la especie de interés, así como de otras especies químicas presentes en solución <sup>[27]</sup>.

#### 3.8.1.2. Lixiviación.

Es el proceso de lavado del suelo gracias a la filtración del agua, que produce el desplazamiento de sustancias solubles o dispersables tales como arcilla, sales, hierro y humus entre otros. Esto hace que los horizontes superiores del suelo pierdan sus componentes nutritivos, arrastrados por el agua, trayendo como consecuencia que se vuelvan más ácidos y en algunos casos tóxicos [28].

La velocidad de lixiviación es afectada por la temperatura incrementando la velocidad de extracción por un aumento de la solubilidad; la concentración del solvente, este es importante debido a la saturación, cuando la extracción no es controlada por la difusión; el tamaño de las partículas (tiene gran importancia porque aumenta el área de contacto y disminuye el tiempo necesario para la extracción), porosidad (permite que el líquido penetre por los poros dentro del sólido, aumentando el área activa para la extracción), agitación (permite mayor eficiencia en la extracción) [28].

#### 3.8.1.3. Intercambio iónico.

El intercambio iónico es un proceso por medio del cual, un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución electrolítica y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. Este fenómeno está controlado por la naturaleza de las especies involucradas y las condiciones fisicoquímicas del medio [29].

Las partículas de arcilla y las moléculas orgánicas presentan una carga residual negativa sobre su superficie, por lo que son intercambiadores catiónicos preferentemente, mientras que los oxihidroxidos de hierro, aluminio y manganeso están cargados positivamente y son intercambiadores aniónicos de manera preferente [29].

#### 3.8.1.4. Floculación.

Consiste en la aglomeración de partículas pequeñas para formar partículas de mayor tamaño a través de medios mecánicos, químicos o biológicos. La floculación precede a la coagulación, pero es en la floculación donde las partículas conservan su individualidad, debido a que pueden desplazarse solas [28].

#### 3.8.1.5. Precipitación.

Es la formación de los sólidos mediante el proceso de nucleación. La precipitación está determinada por factores tales como: la naturaleza de las especies presentes y las características fisicoquímicas del medio donde tiene lugar el fenómeno [29].

#### 3.8.1.6. Coprecipitación.

Es donde los compuestos que normalmente son solubles se separan de la solución por la formación un precipitado. Hay cuatro tipos de coprecipitación: adsorción en la superficie, formación de cristales mixtos, oclusión y atrapamiento mecánico. La adsorción en la superficie y la formación de cristales mixtos son procesos en equilibrio, mientras que la oclusión y el atrapamiento mecánico están controlados por la cinética de crecimiento del cristal [30].

#### 3.8.1.7. Acomplejamiento-quelación.

La unión de un átomo o ión central con uno o más ligantes para formar la especie metal-ligando es denominada complejo. Los quelatos son compuestos cíclicos organometálicos en los que el metal es parte de uno o más anillos de cinco o seis miembros. Estos compuestos son de baja densidad y a menudo son de color intenso [29].

La materia orgánica puede controlar la movilidad de muchas especies químicas en el ambiente de meteorización y sedimentación, mediante la formación de complejos

organometálicos. La materia orgánica, producto de la descomposición de los organismos vivos, actúa como agente quelante:

Compuesto Orgánico +  $M^+$   $\longrightarrow$  M-Compuesto Orgánico +  $H^+$  (ácidos húmicos fúlvicos)  
[31].

### 3.9. Importancia del estudio de los metales pesados en sedimentos.

Los metales ingresan al ambiente acuático (ríos, estuarios, mares y océanos) a partir de: Procesos Naturales o geogénicos (incluyendo la erosión y desgaste de rocas, lixiviado o lavado lento de suelos/rocas, sedimentación de unidades geológicas dentro de la cuenca, actividades volcánicas, emisiones hidrotermales del mar profundo, o incendios forestales); y Procesos Antropogénicos (derivados de actividades humanas como desarrollo y crecimiento de centros urbanos, actividades agrícolas-ganaderas, hundimiento de residuos, accidentes de navegación, minería, refinerías-actividades petroleras asociadas, fundición de minerales, galvanoplastia y otras operaciones industriales), que llegan por medio del transporte atmosférico, descargas de ríos, escorrentías difusas, o vertidos directos. [20]

Aunque algunos compuestos metálicos pueden estar fuertemente adsorbidos sobre las partículas suspendidas y los sedimentos, también son capaces de ser liberados hacia el medio acuático bajo condiciones adecuadas. En los ambientes acuáticos los sedimentos representan el sumidero de múltiples fuentes contaminantes. Sin embargo, el dragado de sedimentos muy contaminados puede generar serios problemas ya sea en la gestión del manejo de residuos como en mantener la calidad del ambiente. [20]

Por otra parte, los contaminantes pueden no permanecer necesariamente inmovilizados en los sedimentos del dragado, y la remobilización de los metales pesados debido a la bioturbación y resuspensión constituye también un peligro

potencial. Valores bajos (negativos) de potencial redox (Eh) en los sedimentos es indicativo de condiciones anóxicas y de un ambiente altamente reductor, lo cual favorece la liberación de metales a partir de los óxidos de Fe y Mn, y por otra parte indica que no hay suficiente oxígeno para degradar la materia orgánica, en particular en los sedimentos asociados a las raíces de las plantas en las marismas. <sup>[20]</sup>

El estudio de los sedimentos es importante en la determinación del grado de contaminación de una cuenca hidrográfica, ya que ellos sirven como fase de acumulación de los elementos y compuestos de mayor carácter tóxico. Por ello los sedimentos pueden ser considerados como la fuente continua que provee al agua de estos elementos y compuestos, después de haber sido transformados en especies de mayor disponibilidad, como ocurre con el Hg y As, que en el sedimento pueden ser convertidos bioquímicamente en compuestos metálicos o etilados. La elevada fugacidad de estos compuestos permite su ascenso continuo hacia la superficie, lo que genera mayor concentración de estas especies en el cuerpo de agua. Así pues, la protección de la calidad de un sedimento es un componente de la gestión global del agua. <sup>[32]</sup>

### **3.10. Determinación del contenido de metales pesados en los sedimentos.**

El procedimiento de análisis de metales en sedimentos, consta de una serie de etapas que siguen el siguiente orden: muestreo, tamizado y secado de los sedimentos, tratamiento de las muestras de sedimentos y análisis de las mismas empleando técnicas analíticas adecuadas para cada tipo de elemento y al intervalo de concentración existente.

#### **3.10.1. Muestreo de sedimentos**

Para el muestreo de sedimentos, se han establecidos varias técnicas, teniendo en cuenta principalmente la localización, frecuencia de muestreo, número de muestras y las características físicas del medio como la profundidad y granulometría del fondo,

posibilidad de penetración de los equipos de muestreo y presencia de vegetales, entre otros, así como el destino de las muestras, ya sean para un análisis fisicoquímico, evaluación del contenido de compuestos orgánicos o metales pesados [33]. Adicionalmente, muchos investigadores toman medidas de las características físico-químicas del agua como pH, temperatura, cantidad de oxígeno disuelto, conductividad y potencial redox con el objeto de correlacionar estos parámetros con la concentración metálica presente. [33, 34]

Algunos de los dispositivos más utilizados en la toma de sedimentos son: las dragas, los cores, los carotiers y los sedimentómetros. La elección del equipo de muestreo también depende de las características del medio que va ser muestreado, como también el tipo de muestra que se necesita. El muestreo de los sedimentos a nivel de agua se realiza generalmente con una draga de mano. [33, 34, 35]

### 3.10.2. Tamizado y secado de las muestras de sedimentos

Las determinaciones de la concentración de los metales pesados no se realizan en los sedimentos totales, sino en su fracción de tamaño menor a 63  $\mu\text{m}$ , que incluyen arcillas y limos. En esta fracción se concentra prácticamente la totalidad de la materia orgánica y de los metales pesados. [36]

Existen diversidad de criterios a la hora de fijar una temperatura de secado de los sedimentos. Algunos investigadores como Crecelius et al. [37] no encuentran pérdidas de mercurio a 60°C de temperatura, aunque no hay un acuerdo general si hay pérdidas de metales volátiles a temperaturas moderadas entre 50°C y 60°C, dependiendo de la naturaleza del sedimento, en consecuencia, del tipo de enlaces que se forman, es decir, si este es elemental, iónico y organometálico, entre otros. Por otro lado, hay autores que realizan el secado a temperatura ambiente o inferiores a 50°C, como Ure (1993) [38] y Sanchez M. (2003) [39]. Estos autores en muestras de sedimentos, luego de su recolección, las tamizaron en húmedo empleando tamices menores a 2 mm,

seguidamente las dejaron secar a temperatura ambiente para la determinación de elementos químicos más volátiles como el As y el Hg y posteriormente las pulverizaron. Estas últimas operaciones se utilizan en la mayoría de las determinaciones de metales pesados en sedimentos.

### 3.10.3. Tratamiento de las muestras.

La determinación de los metales pesados en los sedimentos, requiere en muchos casos poner la muestra en solución, por lo que resulta necesario llevar a cabo un tratamiento previo de las muestras sólidas. El tratamiento analítico para el estudio de metales requiere de diversos procedimientos y técnicas, cuya elección está basada en el tipo de muestra, concentración de los metales, y en el objetivo que se desea con dicho análisis. <sup>[40]</sup>

Los métodos empleados frecuentemente para la disolución de muestras sólidas como sedimentos, involucran la digestión ácida, extracción secuencial, combustión y fusión alcalina.

La determinación de la concentración total de metales en sedimentos, se realiza en muestras digeridas de manera total. Sin embargo, la información sobre el contenido total de elementos en los sedimentos no permite estimar el impacto ambiental, ya que no provee información sobre la movilidad y disponibilidad del elemento.

Actualmente, en los estudios ambientales asociados a metales traza, tienden a utilizarse metodologías de digestiones parciales. Dichas digestiones permiten conocer la asociación de los elementos a las diversas fases minerales presentes en los sedimentos. Además, brindan información acerca del comportamiento de las especies químicas y su biodisponibilidad en el ambiente natural. <sup>[41]</sup>

Existen una amplia gama de metodologías de digestiones parciales, pero en su mayoría están basadas en el protocolo de digestión planteado por Tessier *et al* (1979).<sup>[42]</sup> Este protocolo permite conocer, mediante el uso de diferentes mezclas de ácidos, la asociación de los elementos a la fase intercambiable y a las fracciones de carbonatos, oxihidróxidos de Fe-Mn, materia orgánica y residual.<sup>[41]</sup>

### 3.11. Especiación geoquímica

El uso de la concentración total de metales, como criterio para evaluar los efectos potenciales de contaminación de los sedimentos es claramente insostenible, ya que implica suponer que todas las formas de un metal determinado tienen el mismo impacto en el medio ambiente.<sup>[42]</sup> Las concentraciones totales no proveen información sobre la potencial movilidad o biodisponibilidad ambiental de los elementos.<sup>[20]</sup>

Hasta fines de la década del 70 se habían realizado pocos intentos para evaluar la especiación de metales, es decir la partición entre las diversas formas en las cuales ellos pueden existir.<sup>[42]</sup> Existen diferentes procedimientos de extracción, que pueden ser agrupados en:

- a. métodos diseñados para separar los metales residuales de los no residuales, los cuales implican una sola extracción mediante técnicas rápidas y sencillas, que dan un buen contraste entre valores anómalos y niveles de fondo, pero que adolecen de la dificultad de encontrar un reactivo eficaz en la disolución de metales no residuales sin atacar las formas clásticas.<sup>[42]</sup>
- b. La evaluación más relevante entre estos métodos es la medición del contenido "pseudototal" de metales mediante el análisis con un ácido fuerte o agua regia (mezcla de ácido nítrico con ácido clorhídrico). El contenido pseudototal da, una estimación del contenido máximo de



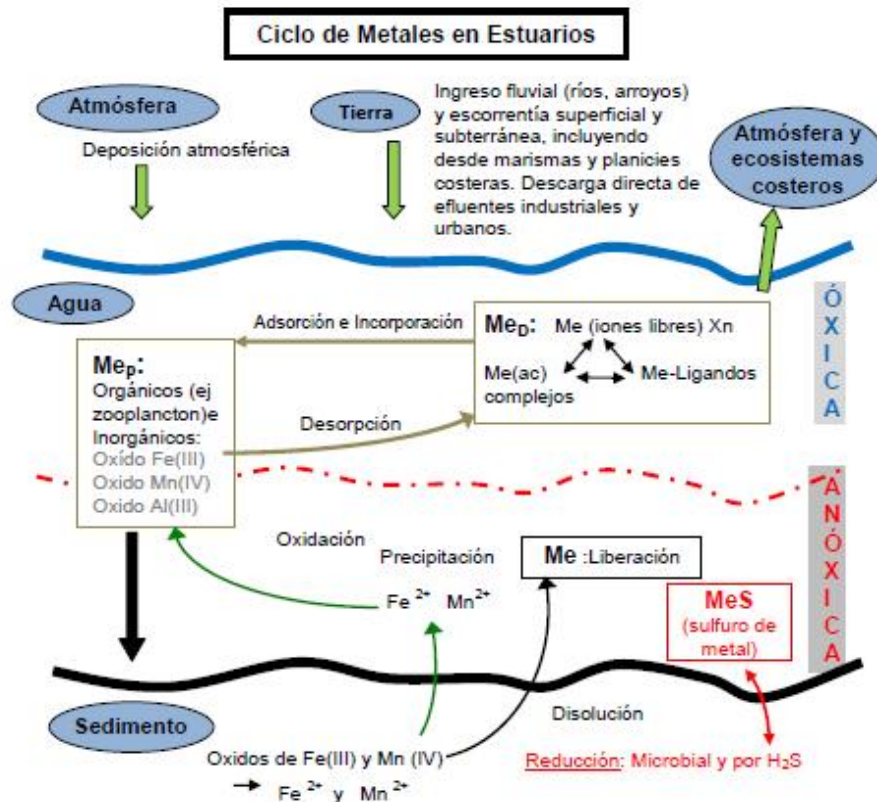
- metales potencialmente solubles o móviles y, en el caso de no estar unidos a silicatos, origina una medida del máximo riesgo potencial que podría ocurrir en el largo plazo o en regímenes ambientales extremos. [20]
- c. métodos más complejos que usan la extracción secuencial, proceso más lento, que, aunque no determina la asociación geoquímica específica, [20] proporciona información detallada sobre el origen, modo de ocurrencia, disponibilidad biológica y físico-química, transporte y cantidades de metales en varios reservorios desde donde pueden ser movilizados por cambios en la química del sedimento. [20,42]

La distribución de elementos traza en varias fracciones químicas es importante al evaluar que formas de los metales asociados a los sedimentos son las más fácilmente disponibles y las de mayor movilidad. Las fracciones de metales pesados “biodisponibles” en los sedimentos son aquellas que representan un alto riesgo para la biota debido a que son formas lábiles o fácilmente intercambiables con la columna de agua y con el agua intersticial, y pueden quedar a disposición de los organismos, las plantas, las algas y las bacterias. [20]

A lo largo del tiempo han sido desarrollados un gran número de procedimientos de extracción secuencial, muchos de los cuales son variantes de la propuesta por Tessier et al. (1979) [42] quienes buscaron lograr la partición de metales en formas químicas susceptibles de ser liberadas a la solución bajo diversas condiciones ambientales. Oportunamente dichos autores definieron las siguientes 5 fracciones:

- *Fracción 1. Intercambiable.* La adsorción de los metales ha quedado demostrada a través de estudios sobre sedimentos o sobre sus componentes principales (arcillas, óxidos hidratados de hierro y manganeso, ácidos húmicos). Los procesos de sorción-desorción pueden ser afectados por cambios en la composición iónica del agua (por ejemplo, en aguas estuariales). [42]

- *Fracción 2. Ligado a carbonatos.* Importantes concentraciones de metales traza se pueden asociar con los carbonatos de los sedimentos; además esta fracción es susceptible a los cambios de pH. <sup>[42]</sup>
- *Fracción 3. Ligado a los óxidos de hierro y manganeso.* Los óxidos de hierro y manganeso existen en forma de nódulos, concreciones, cemento entre las partículas, o simplemente como un revestimiento sobre partículas; estos óxidos son excelentes eliminadores de metales traza y son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas (es decir, bajo Eh). <sup>[42]</sup>
- *Fracción 4. Ligado a la materia orgánica.* Los metales traza se pueden unir a las diversas formas de la materia orgánica: organismos vivos, detritos, recubrimientos de partículas minerales, etc. Las propiedades de complejación y peptización (proceso por el cual un precipitado cristalino al entrar en contacto con un disolvente frío, retorna a su primitiva forma coloidal) de la materia orgánica natural (en particular, ácidos húmicos y fúlvicos) son bien reconocidos, como es el fenómeno de bioacumulación en ciertos organismos vivos. Bajo condiciones oxidantes en las aguas naturales, la materia orgánica puede ser degradada, lo que conduce a una liberación de metales traza solubles. <sup>[42]</sup>
- *Fracción 5. Residual.* Una vez que las cuatro primeras fracciones se han eliminado, el sólido residual debe contener minerales, principalmente primarios y secundarios, que pueden contener niveles trazas de metales dentro de su estructura cristalina. Es poco probable que estos metales sean liberados a la solución durante un período de tiempo razonable bajo condiciones normales en la naturaleza. <sup>[42]</sup>



**FIGURA 2.** Ciclo de metales entre los diferentes compartimentos de un ambiente estuarino. [20]

Las fracciones consideradas potencialmente biodisponibles (metales absorbidos intercambiables + metales en complejos oxidables) son muy importantes ya que incrementos en las magnitudes de estas fracciones en los sedimentos, representan un alto riesgo para las plantas y los animales, debido a que son formas fácilmente intercambiables y pueden ser bioconcentrados o bioacumulados por los organismos pasando incluso a los consumidores finales como el hombre. [20]

Aunque está bien establecido que los metales pesados pueden afectar la ecología de una región a través de su bioacumulación en los organismos y las cadenas alimentarias, los efectos pueden variar dependiendo de la biodisponibilidad de metal. [20]

Los ciclos biogeoquímicos naturales pueden ser alterados o modificados principalmente por el desarrollo de actividades humanas, ya sea en la franja costera marina como en el área adyacente, con cambios inmediatos o no en las concentraciones normales de los elementos. Sin embargo, no siempre es fácil buscar y encontrar las posibles fuentes de metales ya que suelen ser en general, diversas y no siempre relacionadas o derivadas de las actividades antropogénicas. En ocasiones encontrar niveles anormalmente altos de algunos metales se debe a sus depósitos naturales. Un cambio significativo en las concentraciones de metales pesados puede llegar a dañar o matar la vida animal y vegetal, con alteraciones en las cadenas tróficas e implicaciones adversas en los componentes de los ecosistemas. [20]

### **3.12. Criterios para establecer la contaminación por metales pesados en los sedimentos**

El estudio de los sedimentos con fines ambientales puede realizarse empleando diversos criterios, entre los cuales se encuentran: la comparación de los valores de concentración determinados con los niveles considerados base, la determinación de diferentes índices de contaminación y la determinación de posibles correlaciones entre la concentración de los elementos presente en el sedimento.

#### 3.12.1. Comparación con valores base

El primer factor que se debe tomar en cuenta para determinar el grado de contaminación en sedimentos, es el valor base. Este que es la concentración de un metal determinado que tiene un sedimento sin la influencia antrópica, sino únicamente por el aporte de origen natural, quien condiciona la interpretación geoquímica de un sistema poco o no intervenido. [43]

Los valores base más adecuados son aquellos determinados dentro de la misma zona de estudio. Alternativamente, se emplean valores promedio determinados para diferentes tipos de sedimentos o para diferentes rocas de la corteza terrestre, como los

presentados en la Tabla 3, que presentan una recopilación de las concentraciones bases consideradas contaminantes para compuestos orgánicos e inorgánicos en diferentes ambientes.

**TABLA 3.** Valores base para lutitas empleados en análisis de sedimentos para algunos metales pesados. (concentraciones expresadas en  $\text{mg kg}^{-1}$  peso seco)

Elemento	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Turekian y Wedepohl <sup>[44]</sup>	0,3	90	19	45	68	20	95
SQuiRTs <sup>[45]</sup>	0,1-0,3	7-13	10	10-25	9,9	4-17	7-38

### 3.12.2. Índices de Contaminación

Los sedimentos pueden ser clasificados desde el punto de vista ambiental, determinando ciertos índices de contaminación, los cuales permiten calificar y conocer el grado de enriquecimiento que tiene el sedimento en un elemento y la calidad del mismo. En base a la concentración total de los elementos en los sedimentos, la EPA <sup>[46]</sup> provee niveles de concentración que permiten evaluar el riesgo ambiental. En la Tabla 4 se muestran algunos de estos valores.

**TABLA 4.** Clasificación epa de los sedimentos de acuerdo a la concentración total de metales <sup>[46]</sup> (niveles en  $\text{mg kg}^{-1}$  en peso seco)

Metal	No contaminado	Contaminación moderada	Contaminación fuerte
Pb	< 40	40-60	>60
Ni	< 20	20-50	>50
Cd	-	-	>6

Cr	< 25	25-75	>75
Cu	< 25	25-50	>50
Mn	< 300	300-500	>500

Los índices de contaminación resultan de una normalización geoquímica, las cuales permiten conocer cuan enriquecido se encuentra un elemento en el sedimento o directamente, cual es el grado de contaminación e incluso la toxicidad del sedimento. [47] Entre estos indicadores están el índice de geo-acumulación (*I<sub>geo</sub>*) y el factor de enriquecimiento (FE).

#### 3.12.2.1. Factor de enriquecimiento (FE)

El Factor de enriquecimiento, se basa en la estandarización de la concentración de un elemento de prueba contra uno de referencia, identificándose las concentraciones anormales del elemento. De acuerdo a Ergin et al. (1991) [48] el FE se define como:

$$FE = \frac{\left(\frac{C_n}{C_m}\right)_{muestra}}{\left(\frac{C_n}{C_m}\right)_{referencia}}$$

#### **Ecuación 1.**

donde *C<sub>n</sub>* es la concentración del elemento a estudiar y *C<sub>m</sub>* es la concentración del elemento empleado como referencia. En el denominador se usa el valor base de ambos elementos en un ambiente de referencia. Ésta forma de determinar los FE renormaliza la concentración de los elementos en cada muestra, permite además tener menor error al no tener los valores base verdaderos de la zona de estudio. Este factor ha sido empleado por diversos autores [48, 49, 50, 51]. Como elemento de referencia han sido empleados los elementos Fe, Al y el Ti.

De acuerdo a Zhang y Liu <sup>[52]</sup>, los valores de FE entre 0,5 y 1,5 indican que el metal proviene de un proceso natural, mientras que valores mayores que 1,5 sugieren que la fuente es antrópica. Sutherland (2000) <sup>[53]</sup>, estableció cinco grados de contaminación del sedimento reconocidos en base al valor del factor de enriquecimiento, los cuales se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** categorías en base al factor de enriquecimiento. <sup>[53]</sup>

Clases de FE	Grado de contaminación
< 2	Deficiencia de enriquecimiento
2-5	Enriquecimiento moderado
5-20	Enriquecimiento significativo
20-40	Enriquecimiento muy alto
> 40	Enriquecimiento extremadamente alto

Lawson y Winchester <sup>[54]</sup> establecieron una escala de FE (Tabla 6), que se emplea para determinar el origen de un elemento dado en los sedimentos.

El factor de enriquecimiento, empleado por Goncalves et al. <sup>[55]</sup>, describe el enriquecimiento antrópico de metales en sedimentos, definido como la relación entre la concentración del metal en el sedimento y la correspondiente para el nivel base. Según esta definición, los sedimentos reflejan un comportamiento natural cuando los factores toman valores inferiores a la unidad; mientras que, valores superiores indican que la concentración del elemento se encuentra por encima de los niveles estimados como base.

**Tabla 6.** Clases del factor de enriquecimiento de un metal pesado <sup>[54]</sup>

Valor del FE	Origen del metal pesado
1-10	De la roca madre
10-500	Moderadamente enriquecido, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre.
> 500	Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico.

$$FE = CM/CB$$

**Ecuación 2.**

donde CM es la concentración determinada del metal y CB es el nivel base de este metal. Cuando este factor es inferior a la unidad, significa que el elemento refleja un comportamiento natural; no obstante que, si es superior a la unidad, el elemento se encuentra por encima de los niveles estimados como base.

3.12.2.2. Índice de geoacumulación (I-geo)

El índice de geoacumulación, utilizado por Singh *et al.* <sup>[56]</sup> y López, L. y col. <sup>[33]</sup>, está definido como:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1,5B_n} \right)$$

**Ecuación 3.**

donde  $C_n$  es la concentración determinada del metal n en la fracción de sedimento,  $B_n$  es el valor de concentración base de ese elemento, mientras que la constante 1,5 es un



factor de corrección de las fluctuaciones naturales de una determinada sustancia en el medio ambiente y pequeñas influencias antrópicas. [58]

De acuerdo al índice de geoacumulación, Muller [59], distingue seis clases de geoacumulación, tal como se muestra en la Tabla 7. De los índices de contaminación, el FE y el I-geo son los más empleados en el análisis ambiental.

**Tabla 7.** Índice de geoacumulación y grado de contaminación asociado. [59]

Valor de I-geo	Clases de I-geo	Grado de contaminación
0	$I_{\text{geo}} < 0$	No contaminado
1	$0 < I_{\text{geo}} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{\text{geo}} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{\text{geo}} < 3$	De moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{\text{geo}} < 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{\text{geo}} < 5$	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{\text{geo}}$	Extremadamente contaminado

### 3.12.3. Correlaciones inter-elementales

#### 3.12.3.1. Correlación [elemento] / [aluminio].

El aluminio es empleado como referencia ya que es un elemento mayoritario en la corteza terrestre. Dicho elemento está presente tanto en los sedimentos de mayor tamaño (aluminosilicatos) como en los de menor tamaño (oxihidróxidos y arcillas).

Cuando las concentraciones del elemento en estudio aumentan proporcionalmente con las concentraciones del aluminio, se considera este comportamiento como natural y el valor de la concentración del elemento, dentro de los niveles normales.

Si no existe una dependencia entre las concentraciones, esto es, los valores de concentración del elemento aumentan bruscamente respecto a los valores de concentración del aluminio, éstos son considerados valores anómalos.

Benzo (2001) <sup>[60]</sup> encontró valores base para el Pb alrededor de 100 mg / Kg y para Cu alrededor de 30 mg / Kg en muestras de sedimentos del Lago de Maracaibo - Venezuela, a partir de las relaciones de estos elementos con el aluminio. El titanio también se emplea como elemento de referencia debido a su carácter conservativo.

#### 3.12.3.2. Correlación [elemento] / [Carbono orgánico].

Este parámetro permite identificar los elementos cuya acumulación y transporte está relacionada con la presencia de carbono orgánico. La importancia de la relación elemento / materia orgánica radica en que muchos metales traza, que pueden ser potencialmente contaminantes, se acumulan formando complejos metálicos orgánicos, relativamente estables. De manera adicional, la fuente para el carbono orgánico es considerada como un aporte antrópico. Por ello, las correlaciones entre la concentración del elemento y el carbono orgánico es un criterio para establecer que elementos están siendo acumulados y transportados por la materia orgánica. Esta

correlación ha sido empleada por Turer et al. <sup>[61]</sup>, quién determinó que los metales Cr, Cu, Ni, Pb y Zn están asociados directamente con la materia orgánica en muestras de suelos enriquecidos en arcillas, por lo que concluyó que el origen de estos elementos era de tipo antrópico.

### 3.12.3.3. Correlaciones interelementales

Las correlaciones interelementales se utilizan para determinar el origen de los elementos provenientes de una fuente común. Singh (2002) <sup>[62]</sup> calculó coeficientes de correlación para el Cr con Ni, Cu y Zn, para el Ni con Zn y para el Cu con el Zn, Cd y Pb, encontrando valores positivos, lo que le indicó una posible fuente común para estos elementos.

Por su parte, Forstner (1981) <sup>[63]</sup> clasificó como litogénicos y antrópicos, a los grupos de elementos que presentaron correlaciones positivas. En el primero se encuentran los metales Zr, Rb y Sr, mientras que en el segundo se incluyen elementos como Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg y Pb.

## **3.13. Antecedentes**

Seguidamente son discutidos algunos artículos tanto en el ámbito internacional como nacional, asociados con los procesos, factores y mecanismos que controlan la presencia de metales en sedimentos finos.

### 3.13.1. Antecedentes Internacionales

Desde el punto de vista internacional pueden ser citados los trabajos de:

**Zhang et al. (2002)** <sup>[64]</sup> determinaron la concentración total y parcial de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, y Co en la fracción lodo de los sedimentos del estuario St. Lucie con el propósito de evaluar una potencial modificación del suelo. Para ello los autores

analizaron 59 muestras aplicando un procedimiento de extracción secuencial en siete pasos, para evaluar la movilidad potencial de los metales. A excepción del Cd, las concentraciones promedio de los metales están por debajo de las reportadas a nivel municipal en los Estados Unidos. Además, las concentraciones también fueron inferiores a los niveles críticos para el uso seguro de los desechos y subproductos de la agricultura, según lo establecido por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos. El Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn y Co en los sedimentos están asociados predominantemente a los minerales de silicato en el residuo. La mayoría de los metales en la fracción lodo de los sedimentos no están en formas biodisponibles o débilmente móviles. El uso de lodos en los suelos de las tierras altas de pH neutro, no debería plantear riesgos significativos para el medio ambiente. Sin embargo, los metales Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn Y Co, especialmente Zn, Cu y Pb pueden ser fácilmente liberados al sedimento si las condiciones del suelo son ácidas.

**Pacifico et al. (2007)** <sup>[65]</sup> Se plantearon como objetivo evaluar la contaminación por metales pesados en los ambientes lagunares italianos a lo largo de las costas. Las actividades agrícolas, urbanas e industriales en las cuencas de las lagunas pueden ser fuentes de metales pesados, así como la contaminación por el vertido directo de residuos, deposición atmosférica de humos o, simplemente, como una consecuencia de la falta de recarga de agua de los recursos naturales. La medición de la concentración de metales pesados en los sedimentos es una herramienta de monitoreo en el ambiente circundante. Aplicando procedimientos de extracción secuencial a los sedimentos se estudió la distribución de los metales pesados en las principales fases geoquímicas presentes y su potencial movilidad como consecuencia de variaciones de las condiciones ambientales. La extracción secuencial se desarrolló en tres pasos (HOAc 0,11 M; HCl NH<sub>2</sub>OH 0,1M; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8,8 M y luego NH<sub>4</sub>OAc 1 M), diseñado por el programa de medición y pruebas de la Comisión Europea (BCR) se combinó con información sobre las propiedades químicas y mineralógicas de los sedimentos con el fin de evaluar

el nivel y el riesgo de movilidad de los metales pesados (Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Zn) en los sedimentos de la laguna costera Fusaro del sur de Italia.

Se colectaron muestras a una profundidad de 5cm en 21 sitios en la laguna. Se midió humedad, pH, carbono orgánico, carbonatos, la distribución del tamaño de partículas y el contenido total de metales pesados en las muestras de sedimento seco. Obtuvieron concentraciones medianamente altas de Cu - Cr y bajas de Cd, Pb y Zn en la parte más profunda de la zona central de la laguna. El Cd se encontró principalmente asociado a los carbonatos ( 60%) mientras que el Cr y el Ni asociado mayormente a la fase mineral residual (>50%). El Zn aparece uniformemente distribuido entre las principales formas geoquímicas. También se observó una considerable presencia de Cr, Cu y Pb en la fracción oxidable lo que indica que la materia orgánica y/o sulfuros son los principales sumideros para estos metales.

El análisis de la extracción secuencial y el contenido total de metales pesados no mostraron una situación crítica del medio ambiente, el único riesgo posible está asociado a la movilidad de los metales pesados consecuencia de un cambio de pH drástico y una variación en el equilibrio redox en la interfase agua-sedimento.

**Fujita, et al** (2014) <sup>[66]</sup> Para evaluar la contaminación de los sedimentos costeros a lo largo de la isleta Fongafale, en el Pacífico Central, se realizó un estudio de campo en poblaciones de baja densidad, zonas de vertido de residuos y ambientes naturales no perturbados. Se detectaron sulfuros ácidos volátiles tanto en las zonas intermareales de la playa y cerca de la costa de la zona densamente poblada, mientras que éstos no se detectaron en las otras áreas. Esta observación sustenta el argumento de que el mecanismo de la contaminación costera ocurre durante la marea baja, las aguas residuales domésticas se escapan de las instalaciones del sanitario mal construido y se filtran en la costa. Las concentraciones totales de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb fueron relativamente altas en todas las áreas excepto en el área natural sin perturbar. La determinación de la concentración de los sulfuros ácidos volátiles (AVS) en los

sedimentos se llevó a cabo por triplicado utilizando un detector de tubo AVS (Gastec, 210H modelo y 210L) siguiendo las instrucciones del fabricante.

Para el análisis de metales pesados, se digirieron 0,5 g de sedimento seco con HNO<sub>3</sub>. La digestión de la muestra se realizó asistida por un microondas (Milestone MEGA MLS -1200) en cinco pasos: 250W durante 5 min; 0W durante 1 min; 250W durante 5 min; 400W durante 5 min; 600W durante 5 min. La determinación final de Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb se realizó con el método de adición de estándar interno y externo usando un equipo de plasma acoplado inductivamente a masa. Los índices de factor de contaminación, índice de carga contaminante y el índice de geoacumulación eran indicativos de contaminación por metales pesados en las tres áreas. El área densamente poblada tiene la contaminación más relevante; las aguas residuales domésticas condujeron a una contaminación significativa de los sedimentos costeros con Cr, Zn, Cu, Pb y Cd. La zona de vertido abierto es notable con respecto a Mn y Ni, que se puede derivar de baterías dispuestas

**Maanan et al.** <sup>[67]</sup> Se evaluó la concentración de metales pesados en la Laguna Nador (costa mediterránea) utilizando diferentes índices ambientales. Además, se midieron las concentraciones de metales pesados en muestras de sedimentos. Se identificaron y describieron las fuentes de contaminación de metales pesados utilizando métodos de información quimiométricos y geográficos. Los resultados muestran que los metales pesados se acumulan en los sedimentos de la laguna debido en gran parte a las actividades antropogénicas en la zona (efluentes urbanos). Las concentraciones de los metales pesados que se encuentran en los sedimentos superficiales son significativamente más altas que los del fondo local. El índice de potencial riesgo ecológico y otros índices ambientales producen valores similares a los niveles de contaminación por metales pesados en los sedimentos de la Laguna Nador, lo que confirma los resultados de cada uno. Los Índices de contaminación y análisis estadísticos muestran que las concentraciones de metales pesados representan un

riesgo ecológico e indican que la Laguna Nador está entre moderada y considerablemente contaminada.

Para el análisis de metales traza se tomaron muestras de 0,25 g de sedimento seco y se digirieron utilizando 10 ml de una mezcla de 5: 4: 1 HNO<sub>3</sub> + HCl + HF. El sedimento digerido se enfrió, se filtró y se diluyó a 25 ml. Después de enfriarse completamente, la solución digerida se evaporó a sequedad. Cada muestra se llevó a 5 ml utilizando 150 ml de HNO<sub>3</sub> y agua deionizada. Cada lote de muestras (cinco muestras por lote) incluidos blancos y material de referencia certificado de sedimento marítimo (BCSS-1 y PACS-1). Las muestras de PACS-1 y BCSS-1 se analizaron siguiendo el mismo protocolo. Para la mayoría de los metales, la recuperación de PACS-1 fue inferior al 75% (70% de Al, el 62% de Fe, el 72% de Cu, Zn 70%, el 60% Pb, 65% de Mn, 70% Ni, 68% Cr, 75% As, Hg 84%, y 87% Cd), que fue el resultado de la disolución incompleta de ciertos minerales, tales como silicatos, por el método de digestión elegido. Mayores recuperaciones se lograron a partir BCSS-1 (84% de Fe, el 94% Cu, 97% Zn, 98% Pb, 89% Mn, 101% Ni, 98% Cr, 97% As, 109% Hg y 107% Cd).

**Syakti et al** <sup>[68]</sup> determinaron la concentración de ocho elementos (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V y Zn) en los sedimentos superficiales de la reserva natural Segara Anakan (SARN), Indonesia, se determinaron usando digestión ácida asistida con microondas y espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado. En general, se encontró que la concentración de metales pesados cumplía con la siguiente secuencia decreciente Fe > Ti > Mn > Zn > V > Cu > Cr > Ni.

La evaluación de la contaminación en los sedimentos se llevó a cabo utilizando una serie de índices de contaminación tales como, el índice de carga contaminante, el índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento, así como mediante la comparación de los valores medidos con dos guías de calidad de sedimentos, es decir, efecto nivel umbral y el nivel del efecto probable. La evaluación mostró que en las

estaciones sitio refinera, las concentraciones de Cr, Ni, y Zn encontrada en los sedimentos pueden causar que se produzca un efecto adverso en una gama más amplia de organismos y puede contribuir a un efecto perjudicial más grave.

### 3.13.2. Antecedentes Nacionales.

Desde el punto de vista nacional, seguidamente son citados los trabajos desarrollados por:

**Pérez et al (2006)**<sup>[69]</sup> evaluaron las concentraciones biodisponibles de Zn, Fe, Mn, Cu, Cr, Cd, Pb y Ni en sedimentos superficiales captados entre 10-20 cm. de profundidad en 10 estaciones de muestreo de la laguna Bocaripo y 10 estaciones de muestreo de la laguna Chacopata, usando Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los resultados obtenidos permiten evidenciar la importancia de la influencia que pueden tener las concentraciones en las partículas, según sus diámetros; el contenido de materia orgánica total y el pH de los sedimentos sobre las concentraciones biodisponibles de metales traza en los periodos climáticos: finales de lluvia (nov. 2003), sequía (Mar. 2004) y lluvia (jul. 2004). Para sedimentos superficiales de la laguna Bocaripo, se determinaron concentraciones promedio de metales traza biodisponibles (mg/kg en masa seca) de Fe (62,15), Zn (5,13), Cd (0,05), Cr (0,15) y Ni (0,04) que fueron mayores a los obtenidos para la laguna Chacopata, la cual presentó concentraciones más elevadas de Pb (6,30), Mn (5,72) y Cu (0,32). Por otro lado, se observaron diferencias estadísticas significativas para Fe, Pb y Mn entre los períodos climáticos estudiados en la laguna Bocaripo; no obstante, Cr y Mn fueron estadísticamente diferentes entre estaciones de muestreo, lo que también fue observado en la laguna Chacopata para las concentraciones de Fe, Cu, Mn y Zn. La concentración biodisponible de Fe en la laguna Bocaripo puede representar un riesgo potencial de contaminación, ya que en ambientes muy reductores pueden afectar la movilidad de otros metales hacia la solución por crear condiciones más oxidantes que conllevan a acidificar fuertemente el ambiente.



**De Freitas (2008)** <sup>[70]</sup> determinó la concentración de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb y Zn en sedimentos de fondo del Golfete de Cuare. Para ello, fueron recolectados 24 núcleos de sedimentos de 20 cm, los cuales fueron divididos en intervalos de 0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm. Además, este autor estudió la fracción granulométrica de 62,5  $\mu\text{m}$ , la cual fue sometida a un tratamiento de extracción secuencial con HCl 1M y HNO<sub>3</sub>, para posteriormente determinar los elementos antes citados mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma inductivamente acoplado. Por otra parte, la concentración de Hg en los sedimentos estudiados fue determinada a través de una extracción con agua regia, mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con generación de vapor frío. Los resultados obtenidos indicaron que la presencia de arcillas, carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn de baja cristalinidad determinan la presencia de Al, Ca, Fe y Mn en los sedimentos. Dichas fases mineralógicas tienden a acumularse hacia la boca del golfete, producto de un mayor aporte y acumulación de sedimentos ricos en dichas fases minerales.

De Freitas señala que, en cuanto a la tendencia vertical, los carbonatos y oxihidróxidos amorfos están en mayor proporción en el tope de la columna de sedimentos, mientras que las arcillas están acumuladas en la base de la misma. Las concentraciones de P están asociadas a fosfatos y materia orgánica, mientras que los elementos Ni, Zn, Cu, Cd y Co presentan una fuerte afinidad con carbonatos y oxihidróxidos amorfos presentes en los sedimentos. En cuanto a su distribución espacial, este autor indica que las mayores concentraciones de Zn están localizadas hacia la boca del golfete, y el Co hacia la zona norte; mientras que las concentraciones de Ni y Cu, permanecen relativamente homogéneas en los sedimentos de fondo del golfete.

**García et al** <sup>[71]</sup> Este autor establece que las concentraciones de metales pesados en la costa occidental de Venezuela son conducidos en parte por influencias antropogénicas. Para detectar cambios en la concentración de metales con el tiempo, se muestrearon

las aguas y los sedimentos de 19 sitios, a través de diversos ecosistemas marinos, siete veces entre 2000 y 2001 y se compararon con estudios previos. En las muestras de agua se hallaron concentraciones significativas de Cd, Cu, Pb, y Zn y a su vez estas concentraciones se encontraban por encima de los valores de referencia propuestos por la NOAA y se consideraban capaces de producir efectos crónicos en la biota marina. En los sedimentos, también superó la concentración media de Cd en el rango de la NOAA para todos los tipos de habitat.

El análisis comparativo indicó que las concentraciones de metales en el agua fueron mayores en 2000-2001 que en 1995-1997, con la excepción del Pb. En los sedimentos, sin embargo, sólo las concentraciones de Cd, Cu, Pb aumentaron en este período. Este incremento fue particularmente notable para Cd que, 2000-2001, mostró valores iGeo que indican que el Parque Nacional Morrocoy podría ser considerado de fuerte a extremadamente contaminado. Este incremento en las concentraciones de metales podría ser asociado con: (1) un evento de precipitación anómala que se produjo a finales de 1999 y que provocó una perturbación en la química de los sedimentos para la mayoría de los metales y / o (2) un aumento en el ingreso natural de Cd antropogénico probablemente asociada a la producción de fertilizantes en la región durante el período analizado. Se debe prestar especial atención a los niveles de Cd en esta zona, ya que representa un alto riesgo toxicológico para la biota en diferentes hábitats.

**Romero (2011)** <sup>[72]</sup> quién determinó la concentración de los elementos Fe, Al, Ni, Mn, Ca, Cu, Pb, Hg, Zn, Cr, Cd, C, N y P, y adicionalmente realizó la medida de los parámetros fisicoquímicos pH, Eh y salinidad en suelos asociados a distintas especies de mangles de 3 a 8 metros de altura en Laguna de Boca de Caño, al noreste de la Península de Paraguaná y en mangles de Punta Caimán que no superan los 2 metros de altura, al Oeste del Golfete de Coro, estado Falcón, la metodología aplicada consistió en una extracción secuencial con HCl 1 M y HNO<sub>3</sub> concentrado, esto para

determinar los elementos Fe, Al, Ni, Mn, Ca, Cu, Pb, Zn, Cr y Cd por Espectroscopia de Emisión Atómica acoplado a fuente de plasma (ICP-OES), y P por fotolorimetría (Murphy y Riley). Por su parte, el C total fue determinado por medio de un analizador directo de carbono (LECO) y mediante el método Walkley-Black se determinó el C orgánico. Por otra parte, el N se determinó por el método de Kjeldahl modificado de Jackson, y el Hg fue determinado mediante un equipo analizador directo de mercurio (DMA-80).

Los resultados obtenidos por Romero (2011) indican que en ambas zonas el Eh tiende a disminuir con la profundidad, y que los suelos de Boca de Caño son más ácidos que los presentados en Punta Caimán. Las diferencias más importantes detectadas entre las dos zonas estudiadas, fueron que las concentraciones de Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Cr, Zn, P y Pb asociado al extracto de  $\text{HNO}_3(\text{c})$ , las concentraciones de Cu, Zn, Pb y Cd asociado al extracto HCl 1M, y la concentración de Hg son mayores en los suelos de manglar de Punta Caimán que en los suelos de manglar de Boca de Caño, debido a un aporte litológico principalmente. Por otra parte, los mangles de Punta Caimán son enanos debido a una deficiencia de P biodisponible.

**González (2012)** <sup>[73]</sup> determinó la concentración de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo de Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arena del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda. Para ello, fueron captadas 19 muestras de sedimentos de fondo utilizando una draga tipo petersen, la cual fue lanzada en los puntos 9 (PNLT 10), 10 (PNLT 11), 11 (PNLT 12) y 12 (PNLT 13) de Laguna Grande también en el punto 13 (PNLT 14) de El Cazote y en los puntos 15 (PNLT 17) y 17 (PNLT 18) de Laguna Arena. Cada una de las muestras fue tamizada en húmedo a 60 y 230 mallas, siendo esta última la fracción granulométrica objeto de estudio del presente trabajo. Aunado a ello se realizó una determinación de posibles fases en los sedimentos mediante termogravimetría, trabajando con distintas temperaturas, es decir, 100°C, 450°C, 550°C y 900°C.

Los elementos Al, Fe, K, Na, Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Cr y Cu indican la presencia de oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, micas y arcillas o aluminosilicatos en los sedimentos de fondo, además, el Fe, el Mg y el Ni también están asociados a la litología de la zona, el Na a la influencia del mar, el Ca a la presencia de conchas, el Cr y el Zn a actividades antrópicas, mientras que este último junto con Ni, Co y Cu se asocian fuertemente a la materia orgánica. El Mn se encuentra asociado a oxihidróxidos de Mn amorfos y cristalinos como manganita ( $MnO(OH)$ ). Asimismo, el análisis realizado mediante termogravimetría indicó que la fase predominante en los sedimentos de fondo es la materia orgánica; además, las fases tipo oxihidróxidos amorfos y carbonatos representan una porción significativa, mientras que las de fases como oxihidróxidos cristalinos y arcillas son bajas en comparación con las otras fases. Asimismo, los factores de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (IGEO) indicaron que las concentraciones de los elementos traza Zn, Ni, Cr, Cu y Co no son significativas como para representar un riesgo de contaminación en la zona de estudio, estos pudieron ser transportados a través de los afluentes y el río Guapo que se conectan con el complejo lagunar y zona de estudio. Sin embargo, en el futuro pueden representar una amenaza letal para el sistema.

### **3.14. Área de Estudio**

Esta sección está relacionada con los grandes rasgos que caracterizan a la zona de estudio tales como su descripción física, manejo y potenciales amenazas que afectan a la zona de estudio.

#### **3.14.1. Descripción Física.**

El Parque Nacional Laguna de Tacarigua está ubicado en el Estado Miranda, al centro norte de Venezuela, entre los  $10^{\circ}11'30''$  y  $10^{\circ}20'20''$  de latitud norte y los  $65^{\circ}41'10''$  y  $65^{\circ}57'20''$  de longitud oeste. (figura 3). Comprende una laguna costera permanente de 7.800 ha y 1,2 m de profundidad promedio, separada del mar por una

restinga o barrera litoral de 28,8 km de largo y 300 a 1.000 m de ancho, formada por la acción de la corriente marítima que recorre el litoral en dirección Este-Oeste. Al sur de la laguna se extiende un área dominada por bosques secos mientras que al norte un área marina de 20.700 ha. En total el parque abarca unas 39.100 ha, de las cuales aproximadamente 4.000 ha están cubiertas por bosques de manglar que crecen a orillas de la laguna e incluso forman densas islas hacia el centro. [3]



**Figura 3.** Ubicación del estado Miranda en Venezuela



**Figura 4.** Ubicación de la laguna de tacarigua en el estado miranda.<sup>[74]</sup>

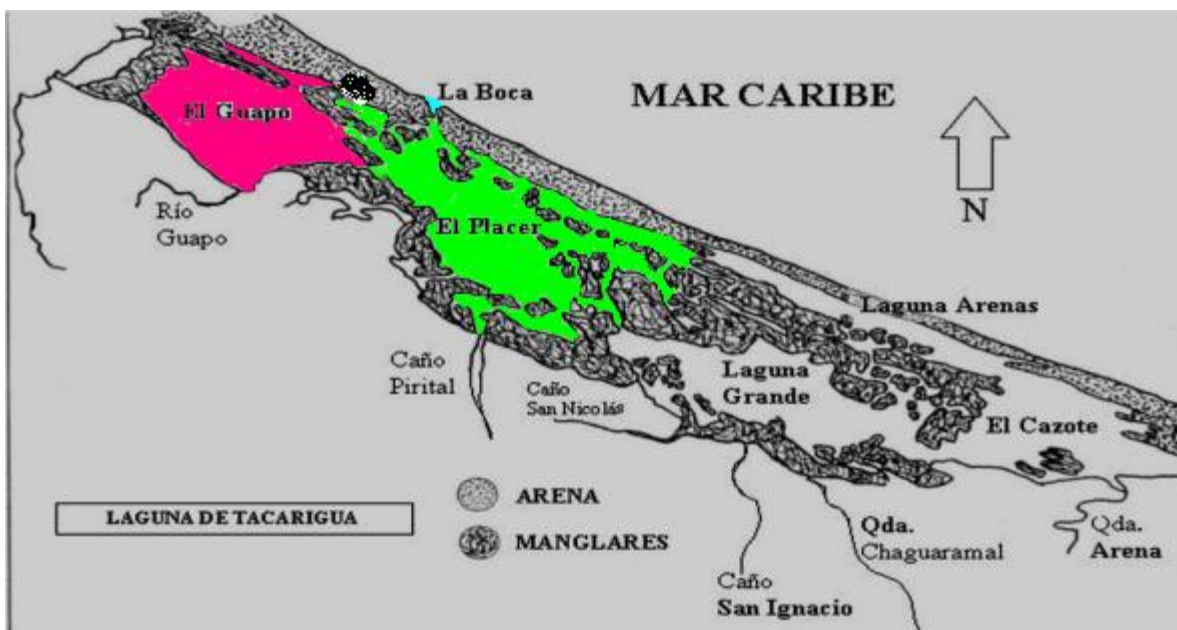
Este sitio fue decretado Parque Nacional el 13 de febrero de 1974 mediante el Decreto No. 1607 publicado en la Gaceta Oficial No. 30342 (1974) y en 1996, se declaró sitio Ramsar por representar un humedal de excepcional importancia para la conservación de la biodiversidad <sup>[75]</sup>.

La laguna se nutre de agua dulce que proviene principalmente del río Guapo aunque también de otros afluentes como los caños Pirital, San Nicolás, San Ignacio y la quebrada Chaguaramal. En su sector nor-occidental, la laguna se comunica con el mar a través de una boca. En épocas de fuerte sequía en la cuenca del río Guapo, la disminución en la entrada de agua dulce y la acumulación de sedimentos, originan la obturación de la boca, y en consecuencia, el incremento de la salinidad de las aguas de la laguna. <sup>[3]</sup>

La Laguna de Tacarigua se divide en cinco ambientes diferentes, de acuerdo a variables fisicoquímicas, topográficas y la naturaleza de sus sedimentos; a saber: El Guapo, El Placer, Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arenas. Existe un importante afluente fluvial, el río Guapo, que es vertido a la laguna de forma continua a través del

Canal Madre Casañas; así como varios arroyos intermitentes y de temporada a lo largo de la costa sur <sup>[3]</sup>.

En la figura 5 se muestran las cinco lagunas internas que constituyen al Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Para este trabajo las muestras colectadas corresponden a las lagunas internas El Guapo, El Placer y el punto correspondiente a La Boca.



**Figura 5.** Ubicación de las cinco lagunas internas de la laguna de tacarigua señalando las lagunas donde se tomaron los puntos de muestreo<sup>[3]</sup>

### 3.14.2. Clima

El clima en el área de la laguna es cálido y húmedo presentando una temperatura media anual entre 24,8 y 27,5 °C con un promedio de 26 °C. La precipitación media anual alcanza los 1.000 mm, con una estación lluviosa que se produce en el periodo comprendido entre los meses de junio a diciembre, tiempo en el cual se produce el 85 % de la precipitación anual. La máxima pluviosidad se ha registrado para el mes

noviembre con 169,5 mm y la mínima se señala para el mes marzo con 14,3 mm. Por la ubicación y orientación de su zona costera (285°), el Complejo Lagunar y el área del parque se encuentran fuertemente influenciados por los vientos alisios del noreste, los cuales circulan desde los trópicos hasta el ecuador [75].

### 3.14.3. Biodiversidad

El parque comprende tres ecosistemas principales: una laguna salobre de poca profundidad, una zona de bosques secos y una restinga o barrera de playa arenosa. La Laguna de Tacarigua es uno de los estuarios más productivos en la costa venezolana. Está dominada por bosques de manglares, donde se pueden encontrar cuatro de las siete especies de mangles presentes en el país: *Avicennia nitida*, en los suelos más consolidados y menos anegados; *Conocarpus erectus*, que crece en las zonas más arenosas; *Rhizophora mangle*, en los bordes de la laguna; y *Laguncularia racemosa*, que puede encontrarse en todo tipo de terreno. En ese sentido, la *Rhizophora mangle* es la especie dominante, cubriendo hasta el 70 % del bosque de manglares [3].

La vegetación está constituida por manglares y áreas de sabanas cubiertas de gramíneas arbustivas, los primeros son las formaciones de vegetación más representativas del parque que rodean a la laguna. La vegetación de playas y dunas está conformada por colonias de gramínea, llamadas comúnmente saladillo *Sporobolus virginicus* y por hierbas bajas con tallos y hojas carnosas [3].

Dentro de la flora, están presentes el mangle rojo *Rhizophora*, el mangle negro *Avicennia germinans*, el mangle blanco *Laguncularia racemosa* y el botoncillo *Conocarpus erectus*. En los terrenos arenosos ubicados detrás de los manglares en la barra o restinga, es común encontrar el uvero de playa *Cocoloba uvifera*. [3]



La fauna silvestre del parque tiene su elemento más representativo, en las aves acuáticas de las lagunas y los manglares. Entre los islotes se pueden observar bandadas de corocoras rojas *eudocimus ruber*, la garza morena *Ardea cocoi* y la cotúa *Phalacrocorax olivaceus*, en las zonas más profundas donde se sumergen para pescar; así como, el pelícano o alcatraz *Pelecanus occidentalis*, la gaviota *Sterna fuscata*, el guanaguare *Larus atricilla*, la tijereta *Fregata magnificens*. También habitan en el parque especies incluidas en el Libro Rojo de la Fauna, por estar amenazadas, vulnerables o en peligro de extinción como son el caimán de la costa *crocodylus acutus*, la tortuga verde *Chelonia mydas*, la tortuga cardón *Dermochelys coriacea*, la tortuga carey *Eretmochelys imbricata*, la tortuga caguama *Caretta* y el flamenco *Phoenicopterus ruber*. Es de resaltar que la diversidad de peces es notable sobre todo por escoger los manglares como lugar para el desove. Entre las principales especies que sirven para el sustento de la población pueden ser citados el lebranche, pez muy solicitado durante casi todo el año, la lisa, el róbalo, el lenguado, el roncador y la raya, entre otros. [3]

#### 3.14.4. Hidrología

La dirección predominante de las corrientes superficiales marinas de la costa venezolana es de este a oeste. En general, la velocidad de estas corrientes es baja, oscilando entre 0,1 y 0,7 nudos o 5-36 cm/seg. En el litoral central de Venezuela, donde se encuentra el Complejo Lagunar, la variación media de las mareas es de aproximadamente 20 cm, con una amplitud máxima de 30 cm [3].

Los patrones hidrológicos en el Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, siguen un curso anual de características moduladas por la descarga variable de los afluentes. Los patrones de circulación son una consecuencia de la interacción de los vientos alisios procedentes del este-noroeste y el cumplimiento permanente del principal afluente de la laguna, el río Guapo, que ofrece un excedente de agua dulce, así como de varios arroyos intermitentes. La dirección predominante de los vientos más fuertes

se opone a la dirección de la entrada de los ríos principales, por lo que la mezcla de aguas es limitada, dando lugar a diferencias en los gradientes de distribución horizontal de la salinidad y los nutrientes. Además, la presencia de manglares en la parte central impide la circulación del agua. Los movimientos de las mareas son probablemente amortiguados en el extremo oriental de la laguna, según lo sugerido por los patrones de distribución de salinidad. [3]

El canal de entrada actúa como un filtro que elimina los efectos de las corrientes litorales y se somete a la influencia de las fluctuaciones de la marea. Durante la temporada de lluvias hay un flujo neto de agua de la laguna con el mar abierto, debido al aumento del nivel del agua. Durante la estación seca, los movimientos producidos por las mareas se originan en el Mar Caribe, provocando una oscilación de 2 cm en el nivel del agua lagunar. La Laguna de Tacarigua, que recibe el aporte fluvial del río Guapo y de varios arroyos estacionales, es una excepción, sin embargo, el volumen y la tasa de entrada de agua dulce de la laguna no han sido determinados. [3]

#### 3.14.5. Socioeconomía e impacto antrópico

Las principales actividades de los habitantes de las zonas próximas a la Laguna de Tacarigua han sido la pesca artesanal, la agricultura de subsistencia y la cría de ganado. El explosivo desarrollo del turismo, que impulsó la construcción de puertos deportivos y turísticos, sin embargo ha introducido cambios en los patrones ocupacionales durante las últimas tres décadas [76].

Varios problemas amenazan la conservación de la diversidad biológica del Parque Nacional Laguna de Tacarigua; entre ellos se pueden mencionar: la sedimentación, la contaminación con desechos sólidos, la contaminación de las aguas, la pesca ilegal, la cacería furtiva e incendios forestales. De los problemas señalados, la sedimentación es quizás el problema más serio de la laguna, y particularmente derivado como consecuencia de la construcción para el año 1964 del canal Madre Casañas, lo

que permitió el desvío del río Guapo para hacerlo desembocar en la laguna de Tacarigua. Esto ha producido una serie de transformaciones geomorfológicas e hidrológicas de gran magnitud, tal es el caso de la formación de un delta de más de 225 ha el cual avanza a razón de 1 km<sup>2</sup> por año, producto del aumento de la turbidez y sedimentación generalizada en toda la laguna <sup>[75]</sup>.

Este proceso natural de sedimentación hacia la laguna, se ha visto acelerado con el incremento de las actividades antrópicas, producto de la deforestación de los bosques y de la erosión en las cabeceras de sus afluentes. En diciembre de 1999, la tragedia natural que produjo grandes deslaves de tierra en la cordillera de la Costa destruyó el embalse del Guapo, arrastrando consigo un bosque completo, varios poblados y grandes cargas de sedimentos que fueron a dar a la laguna. Debido a la acumulación de sedimentos marinos y fluviales, la profundidad de la laguna disminuyó de 7 m a principios del siglo XX, a un promedio de menos de 2 m en la actualidad. El ciclo del cierre natural de la boca ha sido alterado, y actualmente se cierra con mayor frecuencia, produciendo inundaciones y otros desastres ecológicos. Por otro lado, en los alrededores existen varios pueblos con gran afluencia de turistas y complejos hoteleros que no cuentan con plantas adecuadas para el tratamiento de aguas servidas, las cuales se vierten al caño El Burro, un riachuelo que sale al mar a través de la boca de la laguna de Tacarigua; asimismo, el proceso de contaminación hacia la laguna, puede ser generado a través del uso de pesticidas y fertilizantes durante las actividades agropecuarias, comúnmente realizadas en sus alrededores <sup>[75, 76]</sup>.

#### 3.14.6. Geología

La Laguna de Tacarigua presenta un origen geológico relativamente reciente. La zona ocupada por el parque está dentro de la depresión de Barlovento, la cual es una planicie aluvial de gran extensión que se ha venido formando con los depósitos provenientes de la Cordillera de la Costa, principalmente por el aporte de ríos como: Chuspa, Curiepe, Capaya, Caucagua, Tuy y Guapo. Se considera que estos sedimentos

se han depositado en la región, en los últimos dos a cuatro millones de años. La barra costera que separa a la laguna del mar se originó durante la trasgresión o ruptura Flamenca del Mar Caribe en el Holoceno, aún hoy continúa el proceso de depósito de arenas que la cubren. La Laguna de Tacarigua forma parte de un complejo de lagunas costeras que incluye también la Laguna de Unare y la Laguna de Píritu [77].

#### 3.14.7. Litología

La Asociación Metamórfica La Costa (AM La Costa) está compuesta por unidades con una compleja mezcla de litologías metaígneas y metasedimentarias, con la conspicua presencia de elementos ofiolíticos (anfíbolita, metagabro, metabasalto, eclogita, graucofanita, serpentinita, etc.), donde los minerales metamórficos ferromagnesianos indican haber sido sometidos a un régimen de alta presión - baja temperatura (AP/BT). Esta unidad corresponde a un terreno adosado debido a la interacción por la colisión oblicua entre las placas Caribe y Sudamérica. Las edades disponibles indican que corresponde al Cretácico. Las rocas de esta asociación afloran en la zona definida como "Napa Costera - Margarita".

Las unidades constitutivas son:

***Mármol de Antímamo:*** con predominio de rocas carbonáticas entremezcladas con rocas máficas y esquisto con mineralogía variada.

***Anfíbolita de Nirgua:*** donde resalta la presencia si bien no mayoritaria de rocas anfibólicas de diversos tipos, incluyendo eclogita y glaucofanita, pero igualmente esquisto y gneis de mineralogía variable.

***Esquisto de Tacagua:*** una unidad mayormente metasedimentaria, con esquisto grafitoso formado en una cuenca anóxica, donde los sedimentos terrígenos están interestratificados por capas de material piroclástico (ahora esquisto actinolítico

epidótico ± albita ± cuarzo ± calcita), con escasos lugares donde pueden interpretarse algunos flujos de lava.

**Serpentinita:** Estos cuerpos usualmente se encuentran ubicados cerca de fallas. Además de diversos tipos de serpentinita propiamente dicha, se encuentran anfibolita granatífera, anfibolitita, metagabro, rodingita, etc.

Dentro de esta asociación, Nirgua posee mezcla de elementos de corteza continental (metasedimentos y rocas metaígneas de la familia del granito) con aquellos de corteza oceánica. Mientras que Tacagua y Antímano son fundamentalmente una cobertura metasedimentaria de las anteriores, intermezclada con material volcánico. Los cuerpos de serpentinita son bloques desmembrados de rocas máficas o ultramáficas de la corteza oceánica o manto <sup>[77]</sup>

## **IV. PARTE EXPERIMENTAL.**

### **4. Metodología.**

La metodología seguida en el presente trabajo de investigación fue dividida en tres etapas; a saber: pre-campo, campo y laboratorio.

#### **4.1. Pre- Campo**

Esta fue la etapa previa a la captación de las muestras, en la cual fue realizada una revisión bibliográfica acerca de estudios realizados en la Laguna de Tacarigua, permitiendo proponer un plan de muestreo en los sectores de mayor interés del complejo lagunar, de manera particular en sus cinco lagunas internas y en el sector la Boca. En esta etapa también se preparó el material y equipos para llevar a cabo el muestreo, que involucró la calibración de los mismos.

#### **4.2. Campo.**

Esta etapa involucró el proceso de captación de 26 muestras de sedimentos, específicamente 9 en marzo de 2010 y en marzo de 2011 correspondientes al período de sequía y 8 en agosto de 2011 que representa el período de lluvias.

La toma de las muestras de sedimentos de fondo de las lagunas internas El Guapo y El Placer, y en La Boca del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua fue realizada utilizando una draga marca Petersen que contiene aproximadamente 1 Kg de carga sedimentaria. Esta, fue lanzada en los puntos Caño Tuy (PNLT 2), El Guapo (PNLT 3), Caño Madre Casañas (PNLT 4) de la laguna interna El Guapo, también en los puntos El Mono (PNLT 5), El Placer (PNLT 6), Las Lapas (PNLT 7), Caño Pirital (PNLT 8) y Carambola (PNLT 9) de la laguna interna El Placer, finalmente se tomó el punto La Boca (PNLT 19). El proceso de captación de las muestras se realizó específicamente en los meses de marzo 2010 y 2011 que representan el período de sequía y agosto 2011 que representa el período de lluvia; el total de muestras captadas

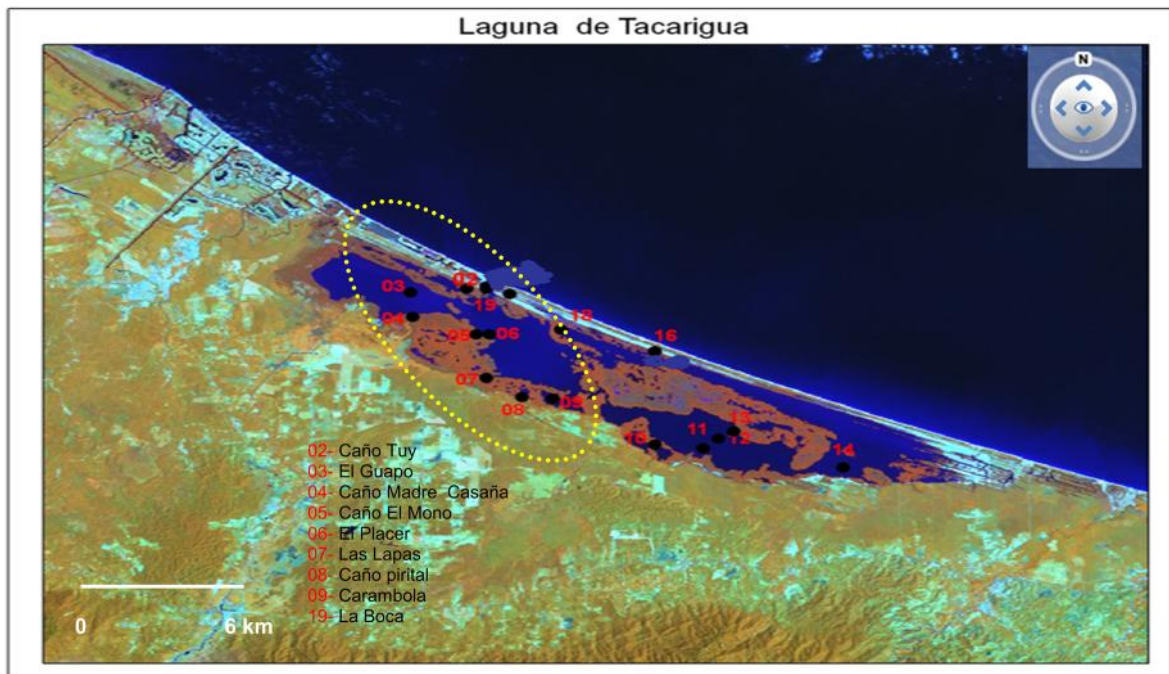
es de 26, es decir, una muestra por punto o estación. En la tabla 8 se observan las coordenadas geográficas tomadas con el GPS de cada punto de muestreo.

**Tabla 8.** Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo, captados en marzo 2010, marzo 2011 y agosto 2011.

N° muestra	Nombre	Coordenadas
PNLT 02	Caño tuy	N: 10°18'00,0" W:065°52'53,03
PNLT 03	Guapo	N: 10°17'55.7" W:065°54'18.3"
PNLT 04	Caño madre casaña	N: 10°17'07.2" W:065°54'43.0"
PNLT 05	Caño el mono	N: 10°16'43.5" W:065°52'44.4"
PNLT 06	El placer	N: 10°16'46.7" W:065°52'21.7"
PNLT 07	Las lapas	N: 10°15'33.3" W:065°52'33.7"
PNLT 08	Caño pirital	N: 10°15'00.5" W:065°51'44.1"

PNLT 09	Carambola	N: 10°14'58.8"
		W:065°51'10.9"
PNLT 19	Boca	N: 10°18'03.6"
		W:065°52'27.5"

En los tres períodos muestreados se colectaron las muestras en los mismos puntos de muestreo, a excepción del punto La Boca en agosto de 2011 el cual debido a las condiciones de la zona no pudo ser tomado.



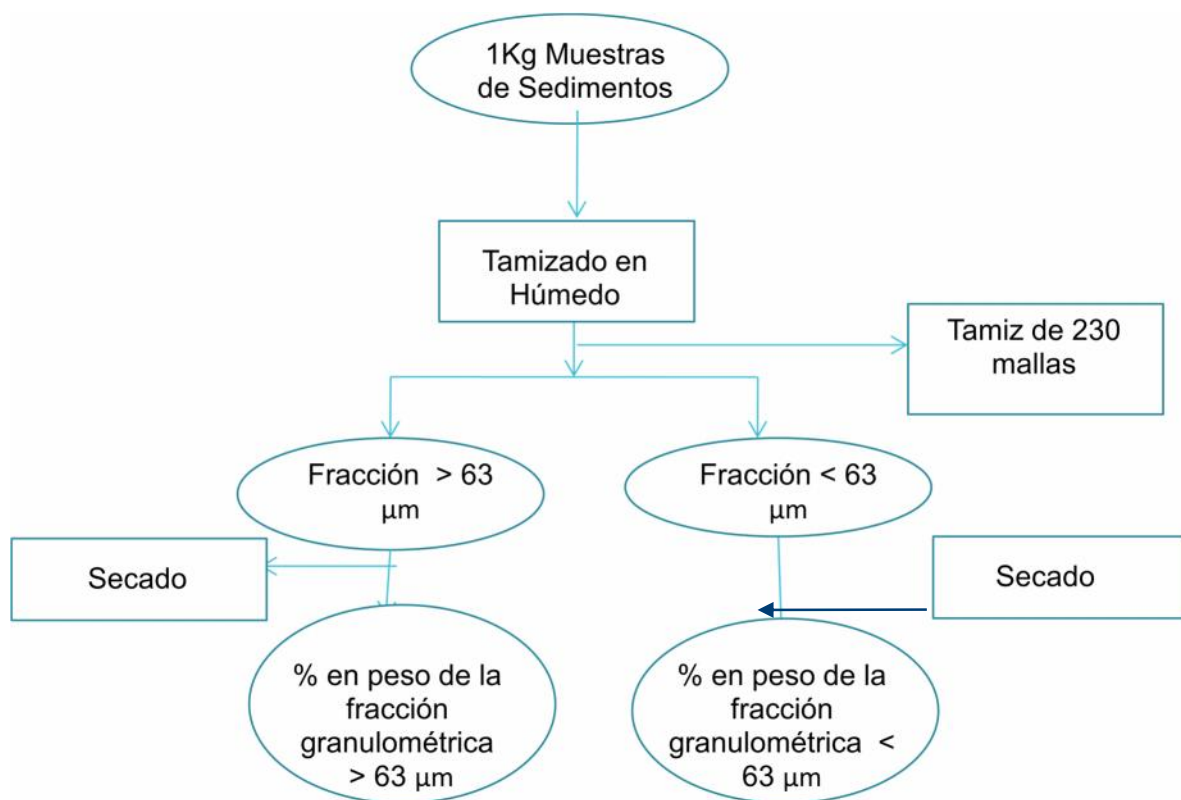
#### 4.3. Laboratorio.

Esta etapa incluye tanto el tratamiento físico como químico de las muestras de sedimentos captadas en la Laguna de Tacarigua.



#### 4.3.1 Tratamiento físico.

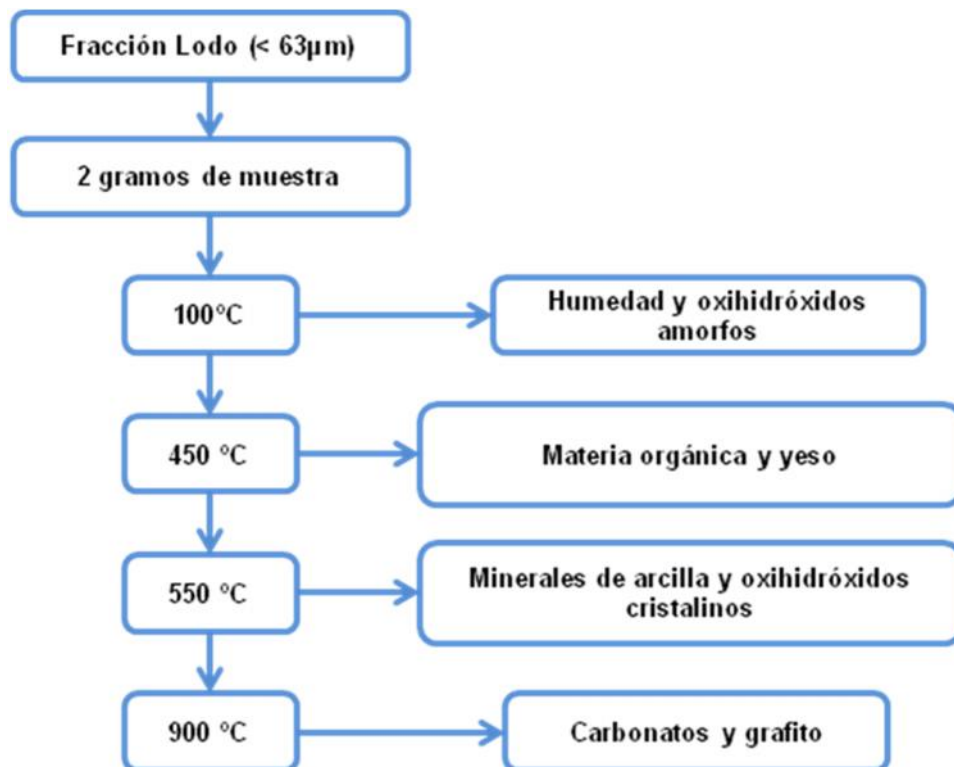
Las muestras de sedimentos, inicialmente fueron fraccionadas con la finalidad de someterlas a un proceso de homogeneización para posteriormente separar las fracciones granulométricas utilizando la técnica de tamizado en húmedo con un tamiz de 230 mallas, obteniendo así una fracción con un tamaño de grano  $< 63 \mu\text{m}$  y otra  $> 63 \mu\text{m}$ , que posteriormente fueron secadas y pesadas para determinar el porcentaje en peso de la distribución granulométrica en cada una (Figura 6).



**Figura 6.** Metodología seguida para el tratamiento físico de las muestras.

#### 4.3.2. Determinación de pérdida de masa por termogravimetría

Luego de pulverizada la fracción de interés de los sedimentos de fondo de la zona de estudio, se procedió a pesar aproximadamente 2 g de dicha fracción en crisoles de porcelana. Los mismos fueron previamente pesados, seguidamente se procedió a colocarlos en la mufla a temperaturas de 100 °C, 450 °C, 550 °C y 900 °C durante aproximadamente 2 horas cada vez. Pasado el tiempo dentro de la mufla, las muestras se dejaron reposar y posteriormente fueron pesadas, En la Figura 7 se presenta la metodología empleada para el uso de esta técnica.



**Figura 7.** Metodología empleada para la determinación de pérdida de masa y su posterior asociación por termogravimetría.

#### 4.3.3. Análisis químico.

#### 4.3.3.1. Extracción secuencial con ácido clorhídrico (HCl) 1M y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado

El proceso de extracción secuencial se realizó empleando una metodología modificada de la planteada por Tessier <sup>[42]</sup>. La misma comenzó con el pesado de aproximadamente 2 gramos de la fracción menor a 63 µm obtenidas para cada una de las muestras recolectadas, estas previamente pulverizadas para posteriormente ser colocadas en beakers de 100mL. Se utiliza la fracción < 63 µm debido a su capacidad para adsorber metales en la superficie del sedimento de grano fino.

Luego se les agregó 40 mL de HCl 1M, con agitación constante, por un tiempo estimado de 24 horas. Posteriormente, las muestras fueron filtradas a través de un embudo tallo largo utilizando papel de filtro WHATMAN 41; esto con el propósito de separar el residuo y el extracto soluble, siendo éste último enrasado a un volumen de 50 mL en un balón aforado, con agua deionizada. Los residuos insolubles de esta primera digestión fueron lavados con agua deionizada, procediendo luego, a eliminar el exceso de agua por evaporación, para posteriormente tratar estos residuos con 20 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, colocándose en planchas de calentamiento a una temperatura entre 60-70°C durante 2 horas. El paso siguiente, involucró una nueva fase de filtración utilizando embudos tallo largo y papel de filtro WHATMAN 41; para separar el extracto soluble, luego fue enrasado a un volumen de 50 mL en un balón aforado con agua deionizada.

A través de este método se obtienen dos soluciones, las cuales posteriormente fueron analizadas para la determinación de los metales. La solución que se obtiene al reaccionar la muestra de sedimento con HCl 1M representó las especies absorbidas, oxihidróxidos amorfos y carbonatos. Por su parte, la solución que se obtiene al reaccionar el residuo insoluble con HNO<sub>3</sub> (c) representó los elementos asociados a las

fases de oxihidróxidos de cristalinidad media, sulfuros, materia orgánica y disolución parcial de arcillas.

#### 4.3.3.2. Tratamiento del residuo con ácido fluorhídrico (HF) concentrado y una mezcla 3:1 de $HCl_{(c)}$ y $HNO_{3(c)}$ .

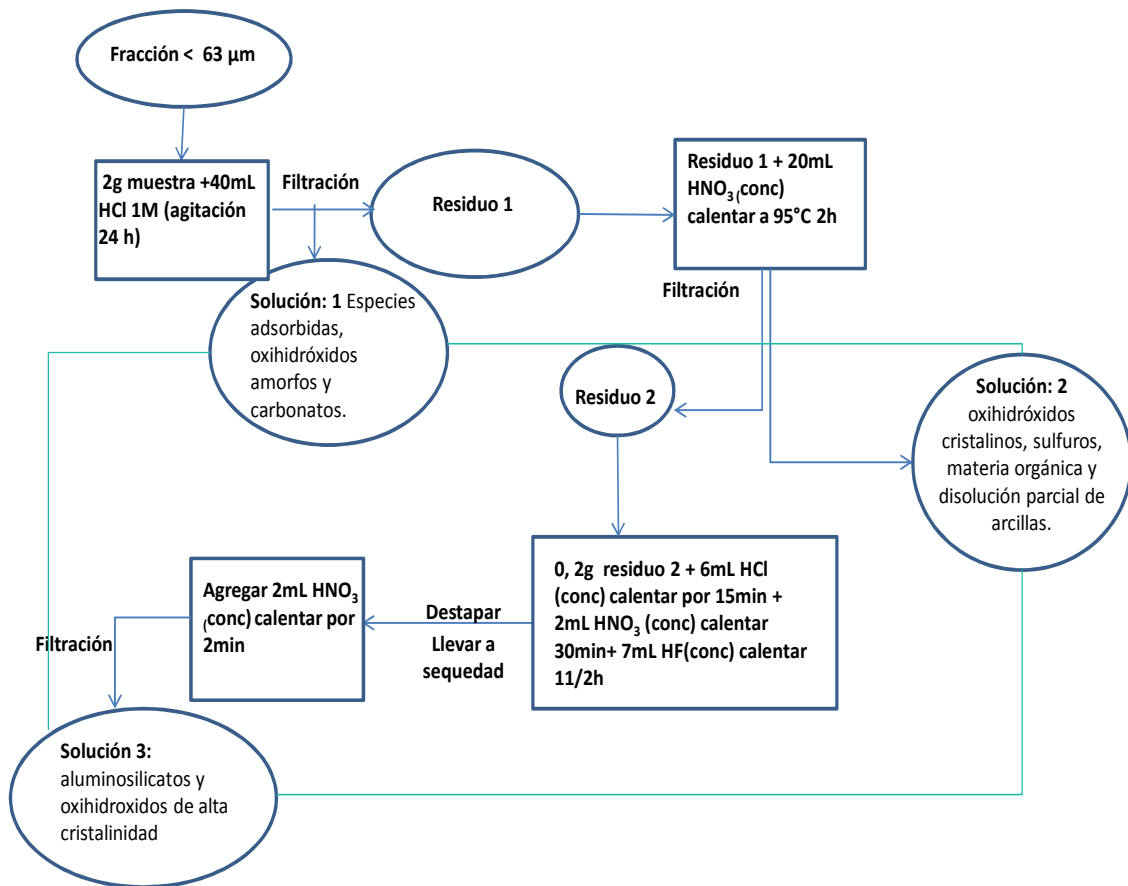
Luego de la extracción secuencial con  $HNO_{3(c)}$ , el residuo insoluble fue pesado, seguidamente se tomó aproximadamente 0,2000 g del mismo, estos fueron colocados en recipientes cerrados de teflón. Posteriormente se les añadió 6 mL de  $HCl_{(c)}$  y se colocaron en baño de arena con plancha de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 250 °C por 15 minutos. Seguido de esto fueron añadidos 2 mL de  $HNO_{3(c)}$ , se dejaron en digestión por 30 min aproximadamente. Al transcurrir este tiempo, fueron añadidos 7 mL de  $HF_{(c)}$  y colocados en digestión por un tiempo aproximado de 1 hora. A continuación, se dejaron calentar hasta sequedad para luego añadir 2 mL de  $HNO_{3(c)}$  al residuo insoluble. Finalmente las muestras fueron filtradas en un embudo tallo largo utilizando papel de filtro WHATMAN 41, con el propósito de separar el residuo y el extracto soluble, siendo este último enrasado a un volumen de 50 mL en un balón aforado, con agua deionizada. La solución obtenida al reaccionar el residuo insoluble con  $HF$  concentrado representó los elementos asociados a aluminosilicatos y a oxihidróxidos de alta cristalinidad.

#### 4.3.3.3. Análisis químico: determinación de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn

En esta etapa se determinaron las concentraciones de los elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en las soluciones obtenidas por la extracción secuencial, mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) mientras que las concentraciones de los elementos

Ca, Fe y Mg fueron determinadas mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) el K y el Na por espectrometría de emisión atómica con llama (AES).

En la figura 8 se observa el diagrama de la metodología empleada para el análisis químico de las muestras de los sedimentos de fondo.



**Figura 8.** Metodología seguida para el tratamiento químico de las muestras.

## **V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.**

A continuación son presentados y discutidos los resultados obtenidos durante las actividades de campo y laboratorio. En primer lugar son expuestas las características físicas de los sedimentos y los porcentajes obtenidos en la fracción  $> 63 \mu\text{m}$  y la menor a  $< 63 \mu\text{m}$ . Seguidamente, son mostrados los resultados de la variabilidad del método realizado de las concentraciones de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en los sedimentos de fondo de las lagunas internas El Guapo y El placer y el sector La Boca del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua en los 3 períodos muestreados.

### **5.1. Descripción física de las muestras.**

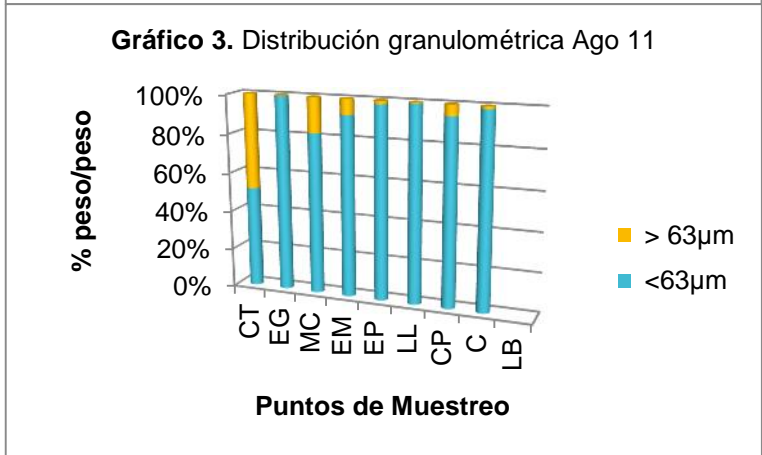
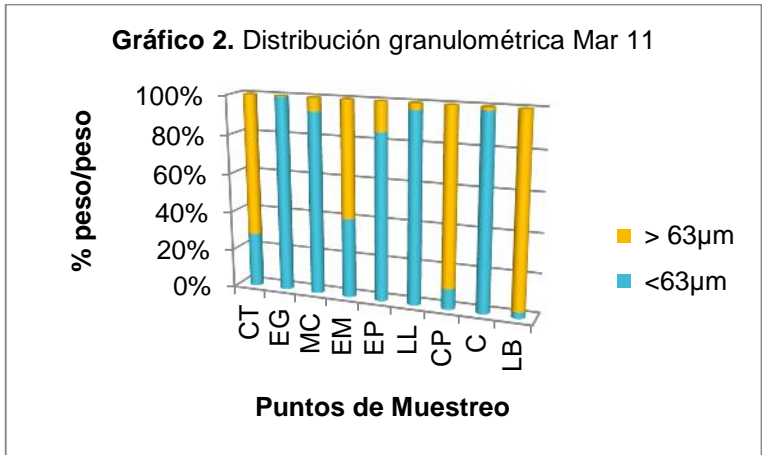
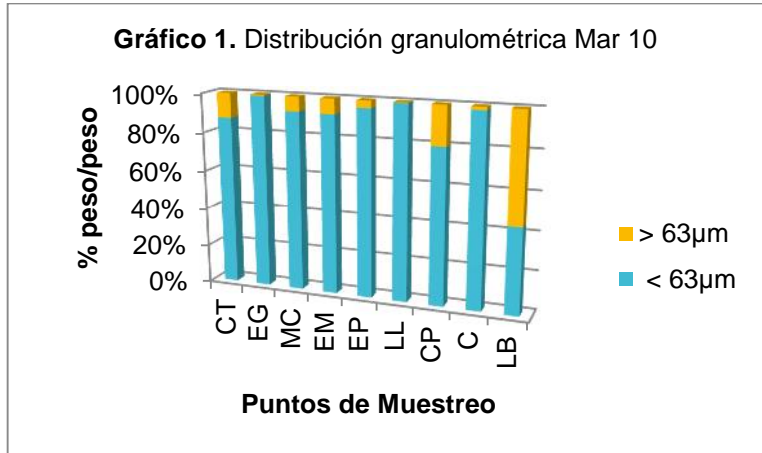
El color de las muestras (apéndice 2: tablas 28, 29 y 30) varió entre marrón claro, el cual es característico de ambientes aeróbicos u óxicos y gris oscuro, característico de ambientes subóxicos – anóxicos que favorecen la preservación de la materia orgánica.  
[70]

En el análisis de la distribución granulométrica de las muestras (apéndice 2: tablas 31, 32 y 33) se observa que en general para los períodos de muestreo de marzo 2010 y agosto 2011 la fracción predominante corresponde a la fracción con un tamaño de grano  $< 63 \mu\text{m}$  lo cual indica que todas las muestras corresponden a la clasificación de limos y arcillas, puesto que aproximadamente el 98% del sedimento pasó el tamiz de 230 mallas. En las figuras 9 y 11 se observa lo antes expuesto.

Sin embargo, para el período de marzo de 2011 se observa una variación de este comportamiento evidenciándose un predominio de la fracción  $> 63 \mu\text{m}$ , esto pudo

deberse a que ocasionado por las intensas lluvias ocurrida en diciembre de 2010 y principios de 2011, se depositó una gran cantidad de sedimentos tamaño arena debido a un aumento de la velocidad del flujo de agua de los afluentes de la laguna y por consiguiente un aumento de la energía del medio para transportar este tamaño de grano, esto se puede apreciar en la figura 10.

Puede observarse que para el punto correspondiente a Carambola la fracción predominante en los 3 períodos muestreados es la  $< 63 \mu\text{m}$ , con alrededor de 98,5% en cada caso, esto puede atribuirse a que la carga sedimentaria depositada en este punto no contaba con la fuerza necesaria para transportar un tamaño de grano superior al de limo-arcilla ya que las aguas de escorrentía y de drenaje no descargan principalmente hacía este lado, en cambio en el caso de Madre Casañas se observa que para marzo 2010 y marzo 2011, mientras la Laguna estuvo afectada por la sequía el porcentaje de la fracción lodo superaba el 92%; sin embargo, en agosto 2011 este porcentaje disminuyó a 82% debido a la gran cantidad de sedimentos de mayor tamaño que entró por el Caño Madre Casañas proveniente del río Guapo



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figuras 9, 10 y 9.** Distribución granulométrica de los sedimentos de fondo para los períodos marzo 2010, marzo 2011 y agosto 2011 respectivamente.



## 5.2. Concentración de los elementos bajo estudio.

A continuación serán discutidos los valores de concentración para los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn (apéndice 3: tablas 28, 29 y 30) de los sedimentos de fondo de la zona de estudio.

**Tabla 9.** Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos por extracto en marzo 2010.

Elemento	HCl			HNO <sub>3</sub>			Residuo		
	Min-Max		s	Min-Max		s	Min-Max		s
*Al	1,5-3,2	2,4	0,5	0-2,5	1,7	0,8	5-14	8	3
Ca	722-6597	3109	2117	124-250	174	32	112-285	178	62
*Fe	2-8	5	2	2,3-5,6	3,6	0,9	0,6-1,1	0,8	0,2
*K	0,10-0,21	0,16	0,03	0,13-0,21	0,17	0,03	0,010-0,020	0,016	0,003
*Na	0,3-3	1	1	0-5	1	2	0,0-0,7	0,1	0,3
*Mg	0,2-1,6	0,9	0,5	0,19-0,36	0,29	0,05	0,01-0,10	0,05	0,03
Cd	0,3-0,9	0,6	0,2	0-4	2	1	0,6-1,9	1,3	0,4
Co	5-19	11	4	2,8-5,2	3,6	0,7	7-13	11	2
Cr	12-51	35	12	22-34	27	4	82-122	96	11
Cu	1-52	29	18	13-56	27	13	10-18	13	2
Mn	163-879	362	253	73-318	161	84	64-133	80	21
Ni	11-57	37	14	17-26	20	3	86-176	120	27

Pb      9-19      13      3      3-6      4      1      11-23      16      4

S= Desviación Estándar, = Promedio, ND= No se detecta /\*Concentraciones expresadas en %p/p de oxido, el resto de las concentraciones expresadas en µg/g

**Tabla 10.** Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos por extracto en marzo 2011.

Elemento	HCl			HNO <sub>3</sub>			Residuo		
	Min-Max		s	Min-Max		s	Min-Max		s
*Al	0,5-2,7	1,8	0,7	1,5-3,7	2,6	0,6	1-15	4	5
Ca	1531-8468	3407	2396	67-206	123	41	No medido		
*Fe	3-6	5	1	3-9	4	2	0,3-1,0	0,4	0,2
*K	0,09-0,24	0,16	0,04	0,16-0,35	0,24	0,06	0,006-0,018	0,011	0,003
*Na	0,1-1,5	0,8	0,5	0,02-0,16	0,09	0,05	0-0,015	0,004	0,004
*Mg	0,2-1,9	1,2	0,5	0,1-0,4	0,3	0,1	0,01-0,4	0,1	0,1
Cd	0-6	3	2	2-6	3	1	0,1-2,3	1,1	0,7
Co	7-20	12	4	2,4-3,7	2,9	0,5	4-9	7	2
Cr	12-53	30	12	25-31	28	2	39-67	56	10
Cu	8-44	29	13	16-67	28	16	5-13	7	2

Mn	120-791	351	215	71-181	133	43	41-232	67	62
Ni	22-57	36	11	16-26	20	3	52-95	70	12
Pb	8-16	12	2	2-6	4	1	3-16	10	4

S= Desviación Estándar, = Promedio, ND= No se detecta/ \*Concentraciones expresadas en %p/p de oxido, el resto de las concentraciones expresadas en µg/g

**Tabla 11.** Intervalos de concentración de los elementos en los sedimentos por extracto en agosto 2011.

Elemento	HCl			HNO <sub>3</sub>			Residuo		
	Min-Max		s	Min-Max		s	Min-Max		s
*Al	0,5-2,7	1,8	0,8	0,9-2,7	2,1	0,7	1-7	2	3
Ca	No medido			No medido			No medido		
*Fe	4-5	4	0,4	0-4	3	2	0-0,7	0,4	0,2
*K	0,06-0,24	0,16	0,06	0,15-0,29	0,24	0,04	0,010-0,017	0,012	0,002
*Na	0-1,8	1,1	0,7	0-0,29	0,16	0,09	0,1-1,5	0,8	0,5

*Mg	0,6-1,5	1,2	0,3	0-1,9	1	0,7	0,3-1,9	1,2	0,5
Cd	0,4-3,5	2,8	0,9	0,2-2,5	0,6	0,8	0,4-1,7	0,9	0,4
Co	6-17	12	4	1,4-2,8	2,3	0,4	6,6-9,1	7,6	0,9
Cr	16-50	31	11	11-27	19	5	33-68	48	12
Cu	11-42	23	13	12-48	30	13	7-20	10	4
Mn	227-725	350	164	27-181	104	48	46-59	52	4
Ni	19-61	39	12	12-19	17	2	42-73	60	11
Pb	7-12	10	2	1,3-4,1	2,9	0,9	3-14	9	3

S= Desviación Estándar, = Promedio, ND= No se detecta/ \*Concentraciones expresadas en %p/p de óxido, el resto de las concentraciones expresadas en µg/g

En las tablas 9, 10 y 11 se presenta la concentración promedio, desviación estándar e intervalo de concentración de los elementos mayoritarios y elementos traza en los sedimentos de fondo de las lagunas internas El Guapo y El placer y el sector La Boca del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua en los 3 períodos muestreados. En el apéndice 3 se muestran las concentraciones detalladas por extracto y punto de muestreo.

Con el fin de visualizar la distribución espacial y la abundancia de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn, se realizaron gráficos de las concentraciones de dichos elementos en los sedimentos de fondo de la zona de estudio, con cada uno de los extractos obtenidos para todos los períodos de muestreo.

### 5.2.1. Aluminio.

El análisis de las concentraciones de Al contenidas en los sedimentos de fondo, muestra que los valores oscilaron entre 3560 y 72541 µg/g para período de marzo de

2010; mientras que en el período de marzo de 2011, los valores están entre 2733 y 78556  $\mu\text{g/g}$ ; por su parte, en el período de agosto 2011, los valores oscilaron entre 8425 y 36867  $\mu\text{g/g}$ , notándose que las concentraciones más elevadas se obtuvieron en la fase residual (línea verde en la figura 12) para los períodos marzo 2010 en general y en marzo 2011 para los puntos Caño Pirital, Carambola, El Placer y Madre Casaña, mientras que en Agosto 2011 esta tendencia se observa solo en Caño Tuy y El Guapo. Puede apreciarse más claramente en la figura 12 que las concentraciones de este elemento en el período de marzo 2010 en la mayoría de los puntos de muestreo son mucho más elevadas en comparación con los otros períodos, esto podría deberse a la gran cantidad de sedimentos depositados en la zona que son ricos en minerales que contienen Al, como las arcillas, oxihidróxidos amorfos y cristalinos y aluminosilicatos [70, 73].

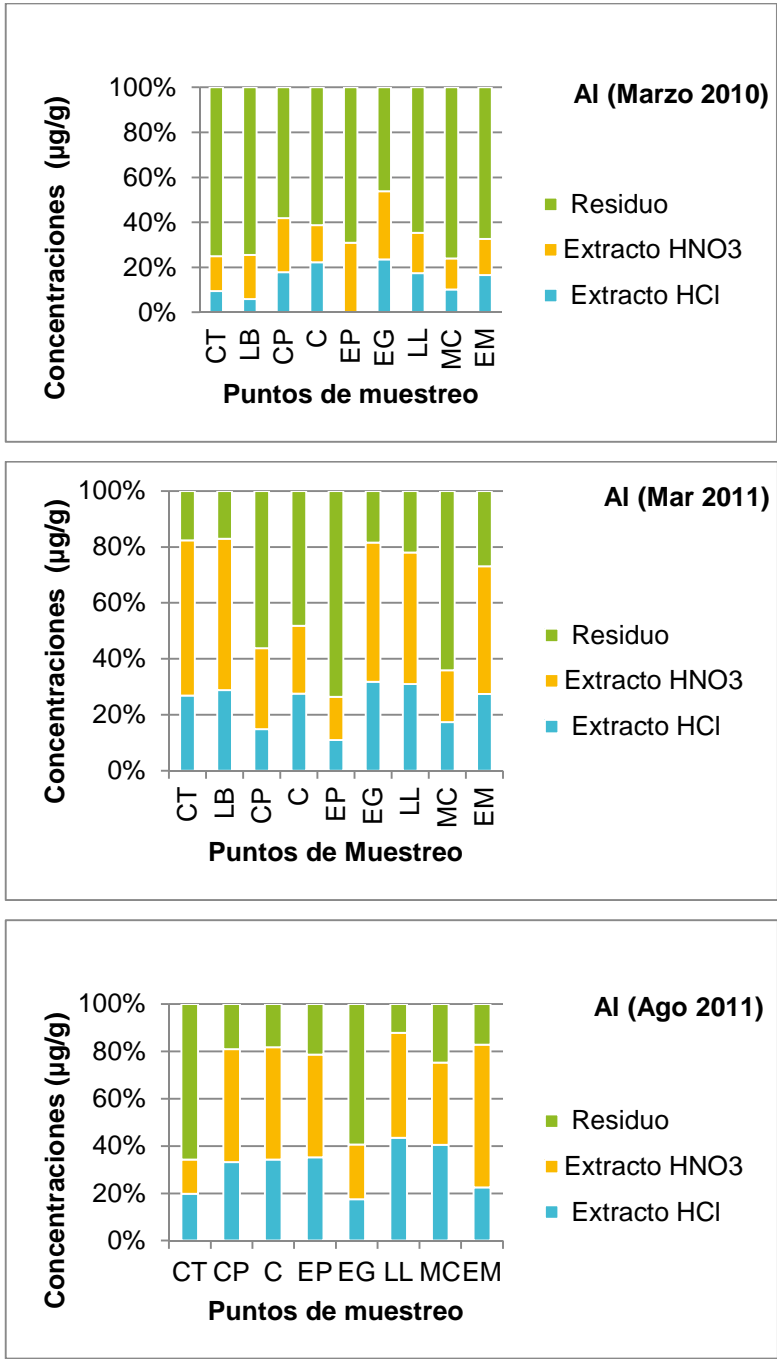
En el mismo orden de ideas, el análisis general de Al, es decir en todos los períodos de muestreo indica que las concentraciones en el extracto de HCl 1M oscilaron entre 2733 y 14222  $\mu\text{g/g}$ . La presencia de este elemento en dicho extracto, podría estar asociada a oxihidróxidos amorfos de Al en la fracción lodo estudiada [70].

Por su parte, las concentraciones obtenidas en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  variaron entre 5226 y 19454  $\mu\text{g/g}$ , más elevadas en comparación con el extracto anterior, lo que puede indicar la presencia de minerales como bayerita ( $-\text{Al}(\text{OH})_3$ ), bohemita ( $-\text{AlO}(\text{OH})$ ), diaspora ( $-\text{AlO}(\text{OH})$ ) y gibbsita ( $-\text{Al}(\text{OH})_3$ ), los cuales son oxihidróxidos cristalinos. [79].

Aunado a ello se observan concentraciones mucho más elevadas de este elemento en el extracto del residuo tratado con  $\text{HF}_{(c)}$  y agua regia en comparación con los otros dos extractos anteriores, ya que estos valores oscilaron entre 4214 y 78556  $\mu\text{g/g}$ , lo que indica que dicho elemento también se encuentra asociado a aluminosilicatos como la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), halloisita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) o pirofilita

( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) los cuales son importantes minerales de arcilla que actúan como sorbentes en sistemas naturales <sup>[79]</sup>.

<b>Nombre del punto</b>	<b>Siglas</b>
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP



<b>Carambola</b>	C
<b>El Placer</b>	EP
<b>El Guapo</b>	EG
<b>Las Lapas</b>	LL
<b>Madre Casaña</b>	MC

**Figura 10.** Distribución espacial y temporal de la concentración de AI en los períodos muestreados.

En la figura 12 también puede observarse y corroborarse lo antes explicado, ya que el extracto donde se presentaron las mayores concentraciones fue el de HF<sub>(c)</sub> y agua regia, esta mezcla es suficientemente fuerte como para destruir dichas fases minerales. Este elevado aporte de carga sedimentaria es debido al aumento de la velocidad del agua de las corrientes y afluentes conectados a la zona en estudio a causa de las lluvias previas a dicho período. Al comparar estos resultados con los obtenidos por González (2012) <sup>[73]</sup> se observa que este autor determina que las mayores concentraciones de este elemento están asociadas a la fase residual y mayormente en el período de agosto 2011, el cual es la temporada de lluvias para la laguna y la carga sedimentaria depositada aumenta.

### 5.2.2. Hierro

Se obtuvieron valores de hierro comprendidos entre 3560 y 72541  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010, y para el período de marzo 2011 se determinaron valores entre 1840 y 62328  $\mu\text{g/g}$  mientras que para agosto 2011 los valores se encontraban entre 1982 y 33524  $\mu\text{g/g}$ .

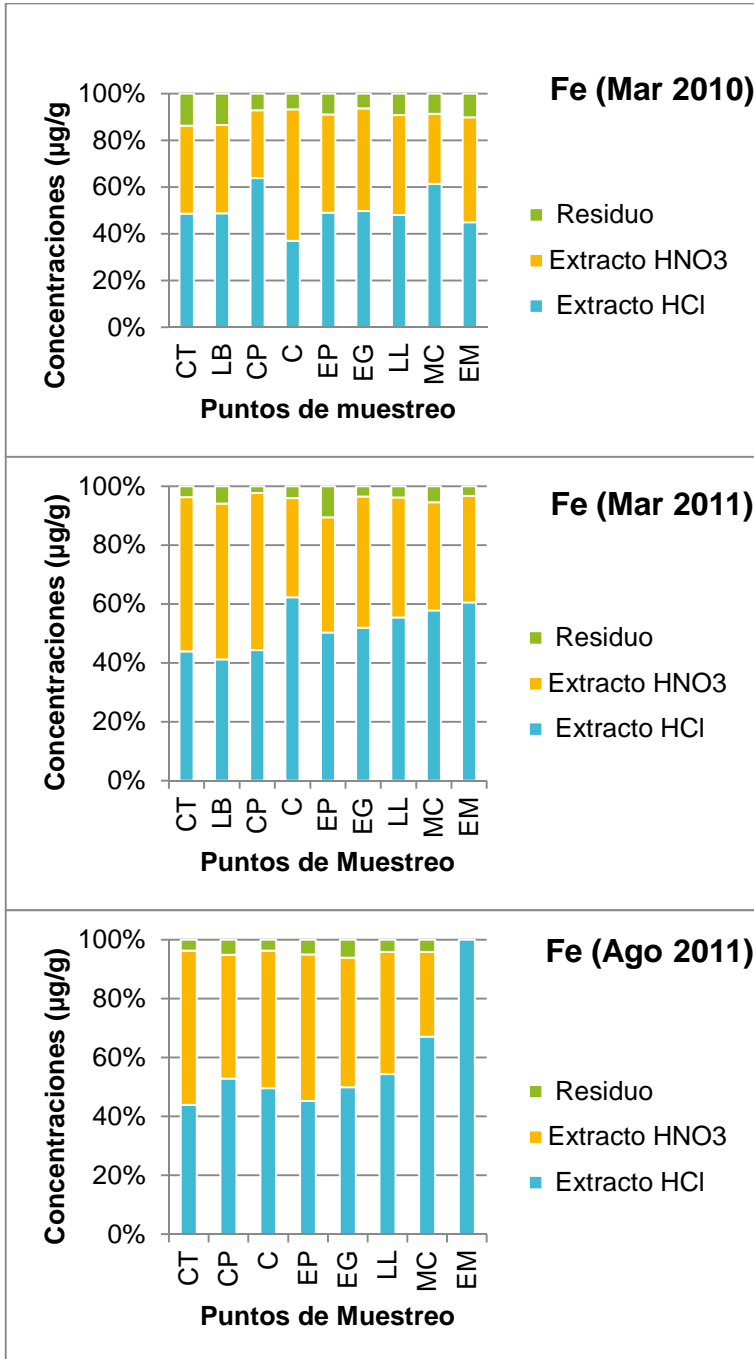
Puede evidenciarse en la figura 13 que en la mayoría de los puntos muestreados en todos los períodos de muestreo las concentraciones de hierro fueron superiores en los extractos de HCl 1M y HNO<sub>3</sub> <sup>Ⓞ</sup>, específicamente se observa un aumento de concentraciones en los puntos Caño Pirital y Madre Casaña para marzo 2010 y 2011. Estos resultados mayoritarios en estas fracciones indican que la presencia de Fe está asociada a la fracción intercambiable y a los oxihidróxidos y óxidos de hierro tales como goethita (  $-\text{FeO}(\text{OH})$ ), hematita (  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y lepidocrocita (  $-\text{FeO}(\text{OH})$ ) <sup>[79]</sup> .

En el extracto de HCl 1M se obtuvieron valores entre 16966 y 56825  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010 correspondiendo el punto más alto a Madre Casaña, en marzo 2011 los valores oscilaron entre 22001 y 44798  $\mu\text{g/g}$  siendo el más alto en El Mono; mientras que en agosto de 2011, los valores estuvieron entre 25337 y 33524  $\mu\text{g/g}$ , este último valor en



El Guapo lo que significa que la concentración está influenciada por la descarga de sedimentos en el tributario Madre Casaña que drena del río El Guapo.

Por otra parte en el extracto de  $\text{HNO}_3$  se obtuvieron valores comprendidos entre 16365 y 38921  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010 cuyo mayor valor es el del punto Carambola; por su parte en marzo 2011 los valores estuvieron entre 22851 y 62328  $\mu\text{g/g}$  en Caño Pirital y para agosto 2011 las concentraciones fueron de 13733 y 30926  $\mu\text{g/g}$  donde el mayor valor se obtuvo en Carambola, esto parece indicar la destrucción parcial de un oxihidróxido cristalino como la Goethita (  $-\text{FeO}(\text{OH})$ ) o lepidocrocita (  $-\text{FeO}(\text{OH})$ ) [73, 79]



<b>Caño Tuy</b>	CT
<b>La Boca</b>	LB
<b>Caño Pirital</b>	CP
<b>Carambola</b>	C
<b>El Placer</b>	EP
<b>El Guapo</b>	EG
<b>Las Lapas</b>	LL
<b>Madre Casaña</b>	MC

**Figura 11.** Distribución espacial y temporal de la concentración de fe en los períodos muestreados.

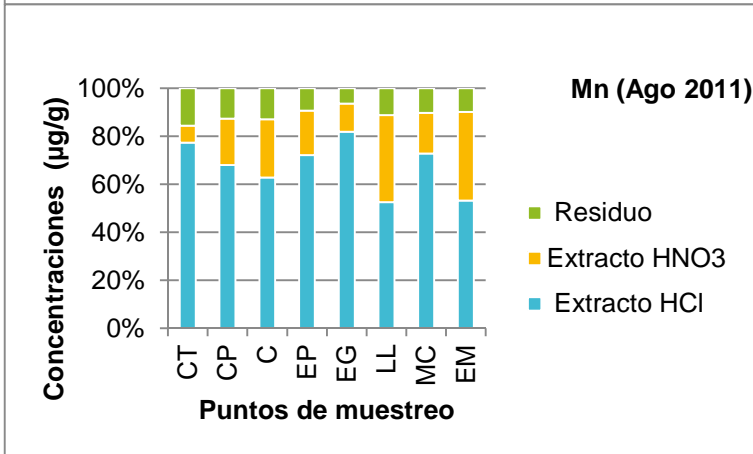
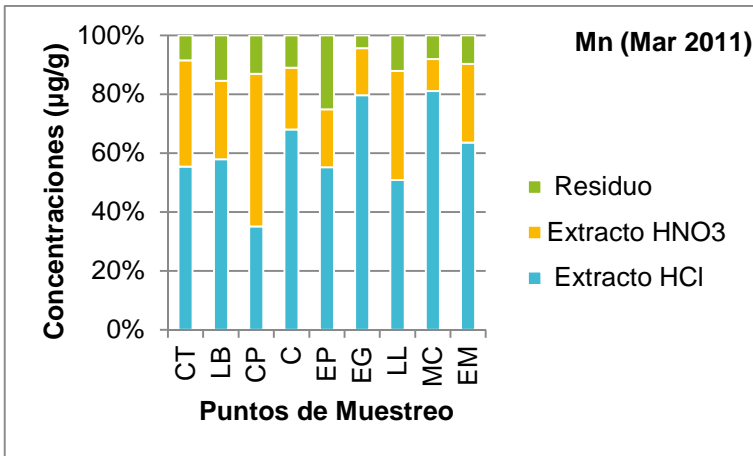
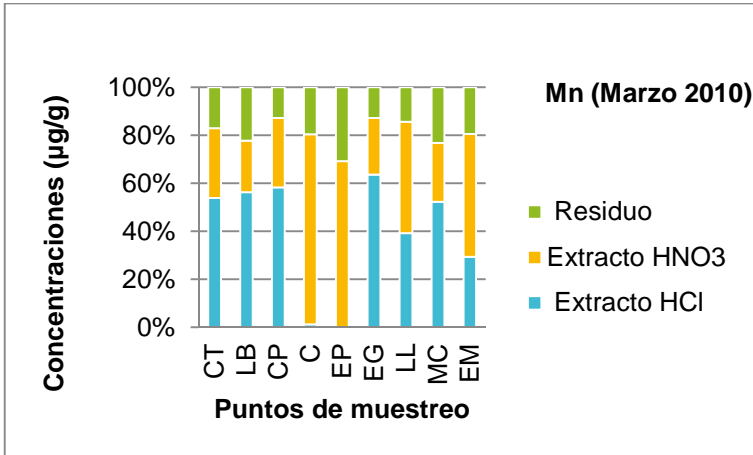
Para el extracto del residuo tratado con HF<sup>®</sup> y agua regia, Para marzo 2010 los valores estuvieron entre 3966 y 8019 µg/g; no obstante en marzo 2011 el intervalo estuvo entre 1840 y 6894 µg/g; mientras que en agosto 2011, se obtuvieron valores entre 1982 y 4610 µg/g, siendo los resultados obtenidos en este extracto los más bajos lo que indica que el porcentaje de Fe está asociado a minerales resistatos como la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o también a aluminosilicatos como biotita (K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>), la augita (Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(SiAl)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, entre otros es mucho menor que los asociados a óxidos y oxihidróxidos cristalinos. <sup>[79]</sup> Estos resultados difieren de los obtenidos por González (2012) <sup>[73]</sup> ya que este autor obtuvo concentraciones elevadas de Fe en el extracto correspondiente al residuo insoluble y las asoció a la disolución de los minerales de arcilla y resistatos presente, además confirmó esta afirmación obteniendo una correlación positiva Fe/Al que sustentaba su hipótesis. En el caso de esta investigación no se puede aseverar esto ya que los valores de correlación entre estos elementos dan negativos.

Por su parte, De Freitas (2008) <sup>[70]</sup> indicó que la fuente de Fe en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, posiblemente esté asociada a sulfuros tipo pirita (FeS<sub>2</sub>). La presencia de estos sulfuros en la zona analizada en este trabajo de investigación concuerda con los resultados obtenidos por Brun (2013), quién encontró valores de porcentaje de azufre total (%ST) que van desde 1 hasta 6% para marzo de 2010, entre 1 y 14% para marzo de 2011 y entre 1 y 8% en agosto de 2011 ubicándose los valores más altos en Caño Pirital, Carambola y El Mono para los 3 períodos muestreados, por lo que se podría asociar la presencia de este elemento a dicha fase mineral.

### 5.2.3. Manganeso

El análisis de las concentraciones de Mn obtenidas en este estudio, reveló que para marzo de 2010 se detectaron valores entre 63 y 879  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en marzo 2011 los valores estuvieron entre 41 y 791  $\mu\text{g/g}$  por su parte, para agosto de 2011 los valores oscilaron entre 27 y 725  $\mu\text{g/g}$ ; los valores más altos se encontraron en los extractos de HCl 1M y de  $\text{HNO}_3$ . Se puede notar que en los puntos correspondientes a El Guapo, Madre Casañas y El Placer se corresponden con los más altos valores de concentración en los 3 períodos muestreados lo que podría implicar un transporte de sedimentos en esa zona de muestreo, cuya composición podría estar dominada por oxihidróxidos de Mn amorfos y cristalinos, aportados a través de las aguas de escorrentía y afluentes conectados a la laguna como se dijo en las anteriores secciones [70,73].

Por su parte, en el extracto de HCl 1M se obtuvieron concentraciones desde 163 hasta 879  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010, y en el mismo período en 2011 los valores estuvieron entre 120 y 791  $\mu\text{g/g}$ ; mientras que para agosto 2011, los valores oscilaron entre 227 y 725  $\mu\text{g/g}$  tal como puede ser observado en la línea verde de la figura 14. Estas concentraciones pueden asociarse a oxihidróxidos amorfos de Mn o como elemento sorbido en oxihidróxidos amorfos de Fe. Aunado a ello, no se obtuvieron buenas correlaciones con los elementos Al y Fe al tomar los datos de todos los períodos de muestreo, lo que indica que en los sedimentos de fondo de la zona de estudio, existe una cantidad considerable de oxihidróxidos amorfos de Mn en comparación con otras fases minerales como las arcillas y los aluminosilicatos.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 12.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Mn en los períodos muestreados.

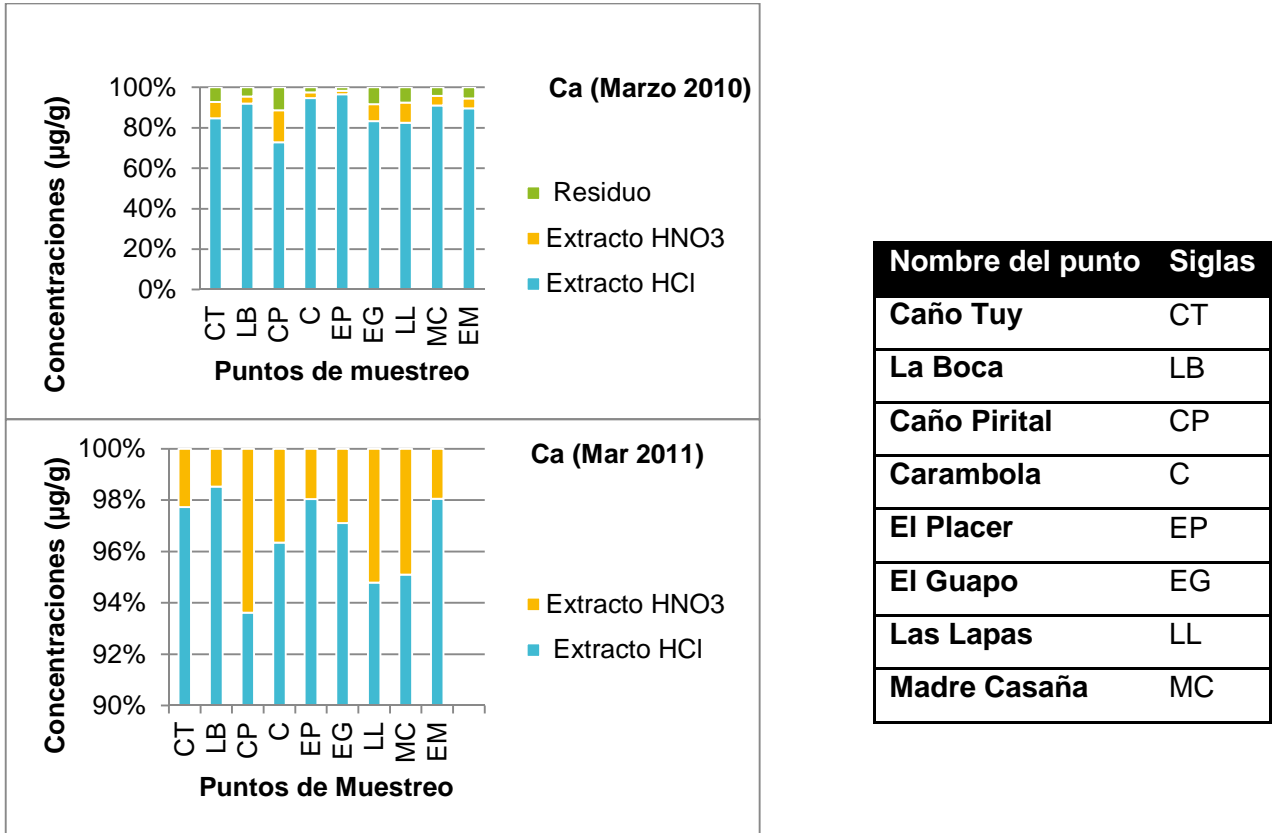
Aunado a ello en el extracto de  $\text{HNO}_3$  se obtuvieron valores de concentración en un intervalo que está entre 77 y 318  $\mu\text{g/g}$  en marzo 2010, y para marzo de 2011 los valores oscilaron entre 71 y 181  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en agosto 2011 los valores estuvieron entre 27 y 104  $\mu\text{g/g}$ . Si bien estos valores son menores a los obtenidos en el extracto anterior su presencia podría estar asociada a oxihidróxidos cristalinos como la manganita ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ) u óxidos como la pirolusita  $\text{MnO}_2$ . [70,73].

#### 5.2.4. Calcio.

En el mismo orden de ideas el análisis de las concentraciones de Ca indicó que los valores estuvieron comprendidos entre 112 y 6597  $\mu\text{g/g}$  en marzo 2010 observándose los más altos valores de concentración en los puntos Carambola y La Boca; por su parte, en marzo 2011 los valores estuvieron entre 67 y 8467  $\mu\text{g/g}$ . Es importante destacar que las mediciones de Ca sólo pudieron realizarse para estos dos períodos ya que debido a fallas técnicas con el equipo de absorción atómica no se pudo realizar el resto de las mediciones; sin embargo, los resultados obtenidos permiten evaluar la variación de la concentración de este elemento y su posible proveniencia en los sedimentos de fondo del sistema estudiado.

Para marzo 2010 en el extracto de  $\text{HCl}$  1M los valores de concentración oscilan entre 722 y 6597  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en marzo 2011, los valores estuvieron entre 1531 y 8467  $\mu\text{g/g}$ , como se observa en la figura 15. Los resultados más elevados para este período se ubican hacia la zona de El Guapo, específicamente en los puntos Caño Tuy, El Mono y El Placer que a su vez son los puntos que presentaron un mayor porcentaje de la fracción granulométrica  $>63 \mu\text{m}$ , esto podría indicar que la concentración de Ca está asociada a la presencia de bioclastos los cuales poseen  $\text{CaCO}_3$  en su estructura, al estar en época de sequía estas especies pueden haber quedado depositadas en las raíces de los manglares.

Por otra parte, en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  se obtuvieron valores de concentración de Ca comprendidos entre 124 y 250  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010 y entre 67 y 206  $\mu\text{g/g}$  en marzo 2011. Estos valores son notablemente más bajos comparándolos con los valores obtenidos en el extracto anterior; sin embargo, a pesar de las bajas concentraciones obtenidas en este extracto, puede haber una asociación de este elemento con aluminosilicatos del grupo de las arcillas como vermiculita  $((\text{Mg,Ca})_{0,3}(\text{Mg,Fe,Al})_{3,0}(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , montmorillonita  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  o a partículas de carbonato recubiertas con oxihidróxidos de Fe cristalino [70, 73]. Por otro lado, hay que destacar que en el extracto del residuo insoluble, se detectaron concentraciones entre 112 y 285  $\mu\text{g/g}$ , lo que permite señalar que en este extracto el Ca sólo puede provenir de la disolución de minerales de arcilla y aluminosilicatos como los anteriormente nombrados.



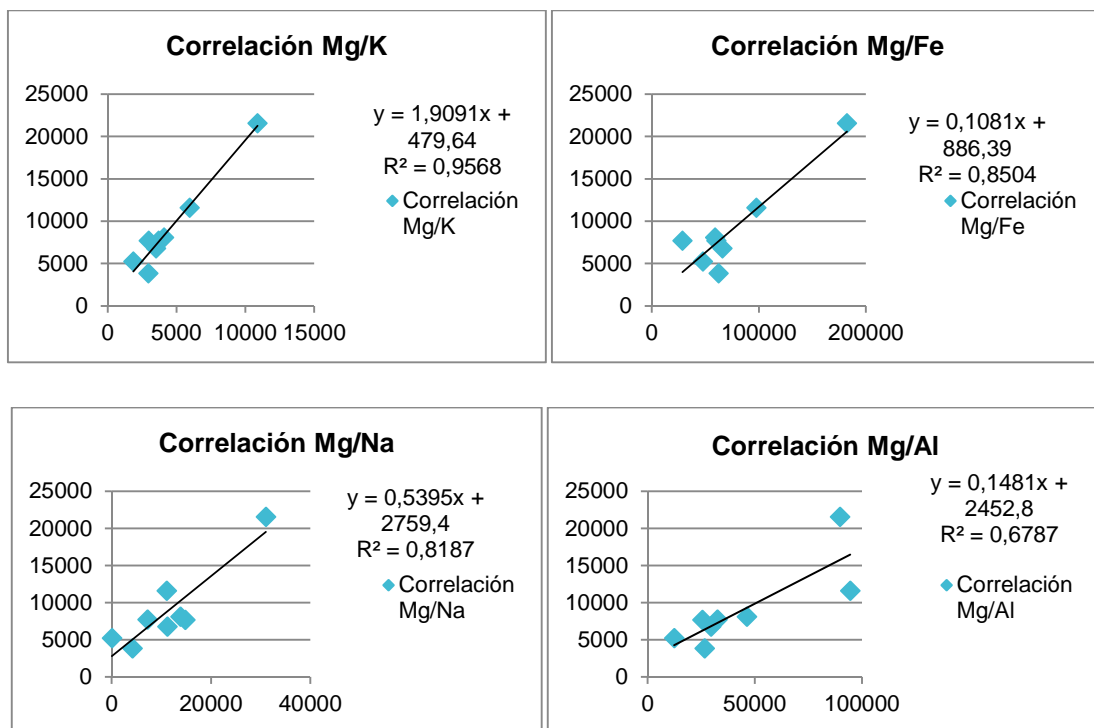
**Figura 13.** Distribución de las concentraciones de ca en los períodos muestreados.

5.2.5. Magnesio.

Analizando las concentraciones de este elemento en todos los extractos, se observa que en marzo de 2010 los valores están entre 49 y 9759  $\mu\text{g/g}$ , y en marzo 2011 los valores oscilaron entre 64 y 11456  $\mu\text{g/g}$ ; mientras que en agosto de 2011 los valores estuvieron entre 25 y 9484  $\mu\text{g/g}$ ; nótese que las concentraciones más altas en general se observan en el período de agosto 2011 (figura 17). Esto como ya se ha discutido en secciones previas se puede atribuir a la gran cantidad de carga sedimentaria que ingresó a la laguna a través de las aguas de escorrentía producto de las lluvias en esa época, la cual aportó un aumento en el número de bioclastos presentes cuyos caparazones están constituidos por carbonatos de Ca y Mg.



Cabe destacar que los valores más altos se obtuvieron para el extracto de HCl 1M con valores comprendidos entre 1564 y 9759  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010, en marzo 2011 los valores estuvieron entre 1533 y 11456  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en agosto 2011 los valores se encontraron entre 3854 y 9484  $\mu\text{g/g}$  siendo las concentraciones más elevadas en los puntos El Placer, El Guapo, Madre Casaña y Carambola en los 3 períodos de muestreo. Este elemento puede provenir de la disolución de una fase carbonática como magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y/o dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) [70, 73] Estos resultados son concordantes con los obtenidos por González (2012) el cual obtuvo las mayores concentraciones de Mg asociadas a la fracción ligada a los carbonatos y los puntos más altos se encontraban cercanos al drenaje de los tributarios del área suroeste de la Laguna.

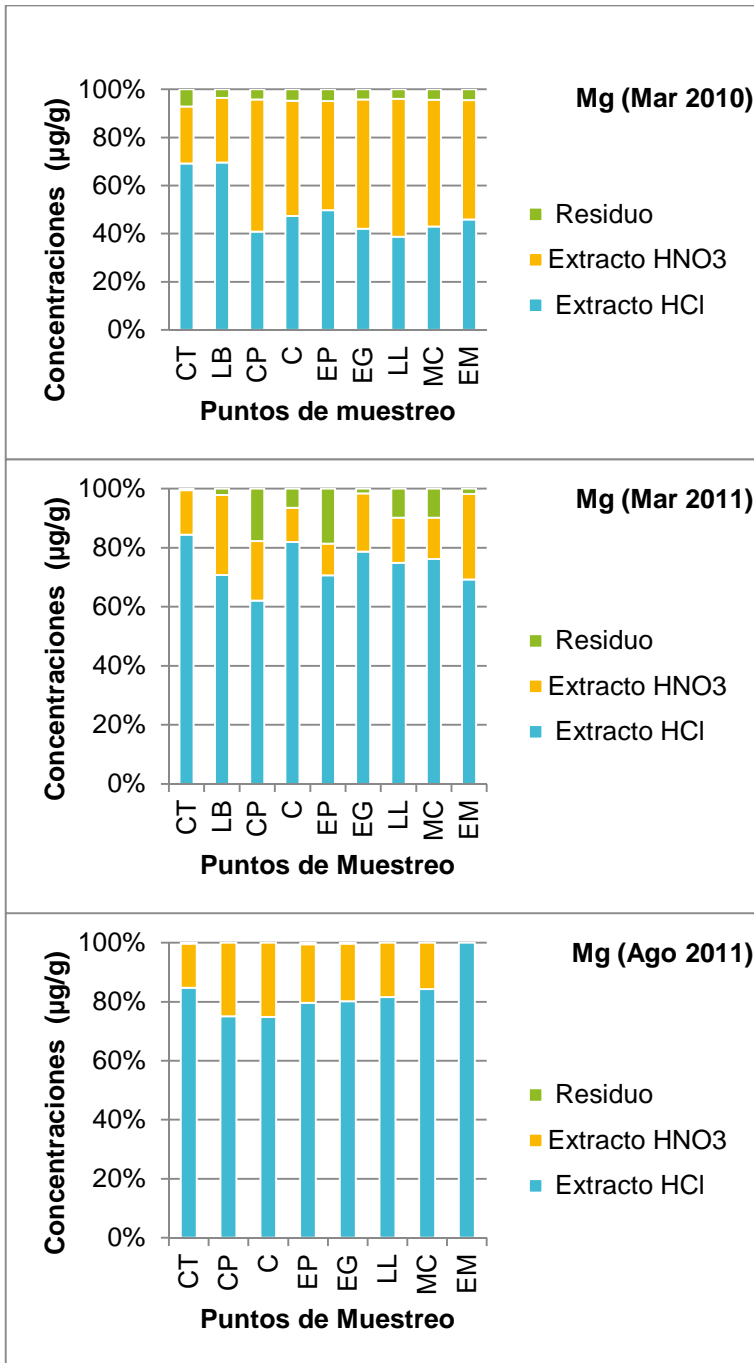


**Figura 14.** Correlaciones de los elementos Al, Fe, K y Na con Mg en el período de agosto 2011.

La buena correlación con los elementos Al, Fe, K y Na como se muestra en la figura 16 parece evidenciar la presencia de micas como la biotita  $(K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$ , montmorillonita  $((Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_4(OH)_8 \cdot 12H_2O)$  o vermiculita  $((Mg,Ca)_{0,3}(Mg,Fe,Al)_{3,0}-(Al,Si)_4O_{10}(OH)_4 \cdot 8H_2O)$  en el sistema en estudio; también se puede señalar que la buena correlación entre el Al y el Mg, implica una fuente de Mg en el sistema posiblemente asociada a arcillas de alto grado de meteorización como la montmorillonita [73,79].

Por su parte, los valores de Mg en el extracto del residuo oscilaron entre 49 y 601  $\mu\text{g/g}$  para marzo 2010, entre 64 y 2682  $\mu\text{g/g}$  en marzo 2011 y entre 25 y 59  $\mu\text{g/g}$  en agosto 2011, al observar detalladamente estas concentraciones se puede inferir que en los períodos marzo 2010 y marzo 2011 hay un aporte importante de la disolución de los minerales de arcilla y resistatos para este extracto en cambio, en agosto 2011 pareciera que el contenido de Mg proviene mayormente de la fracción asociada a carbonatos como se observa en la Figura 17.

En general para este elemento las mayores concentraciones se obtuvieron en el extracto de HCl 1M, lo que permite asociar la proveniencia de este metal con la disolución de los carbonatos presentes en los caparzones de los bioclastos y en los sedimentos carbonáticos principalmente.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 15.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Mg en todos los períodos muestreados.

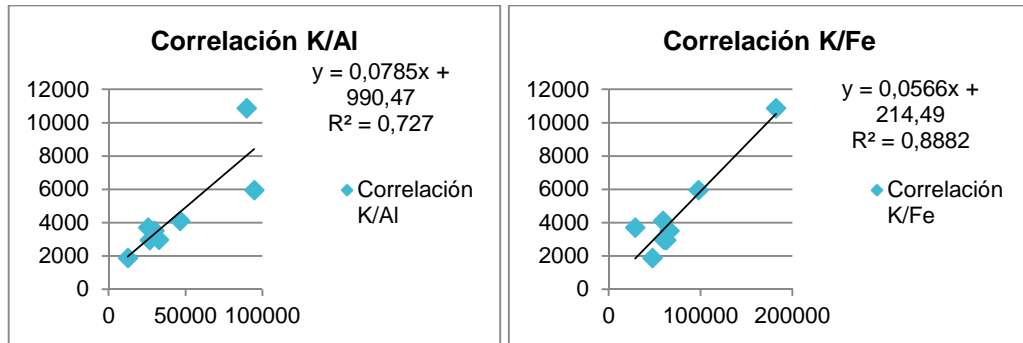
### 5.2.6. Potasio.

Para este elemento se detectaron valores de concentración por extracto que oscilaron entre 87 y 1724  $\mu\text{g/g}$  en marzo 2010; por su parte en marzo 2011 los resultados estuvieron entre 55 y 2395  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en agosto 2011 los valores estuvieron entre 83 y 2349  $\mu\text{g/g}$ . Los valores más elevados se obtuvieron en el extracto de  $\text{HNO}_3(\text{c})$  como se muestra en la figura 19.

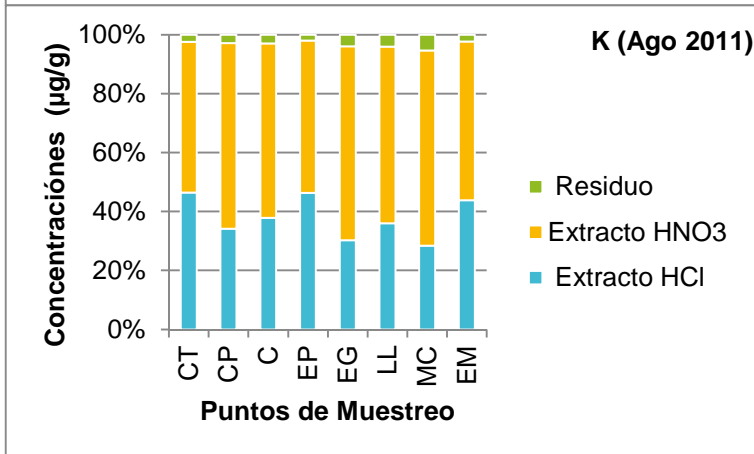
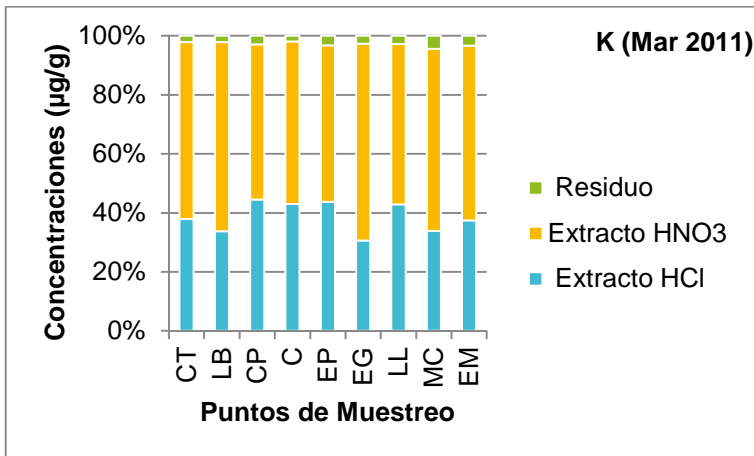
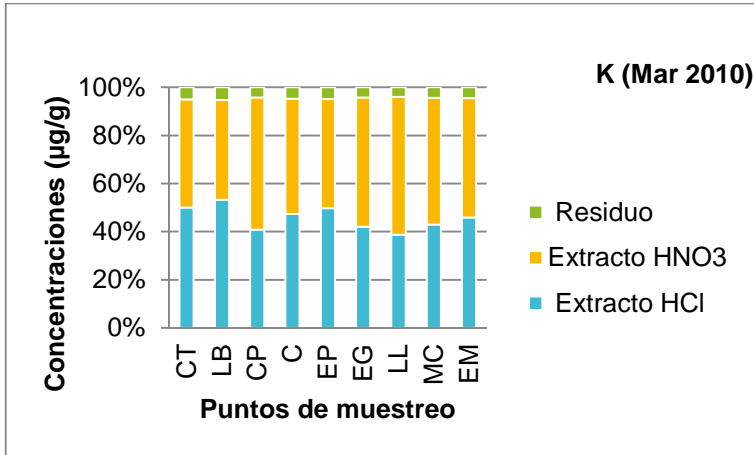
Este elemento sigue la misma tendencia que el Mg, ya que se presentan las mayores concentraciones en el período de agosto de 2011, esto puede ser observado más detalladamente en la figura 19, mostrándose también que los mayores valores se encuentran entre Carambola, El Guapo y El Placer, lo que podría indicar una influencia de las lluvias, lo que ocasionó un aumento en la velocidad de las aguas de escorrentía y otros afluentes cercanos y conectados a dicha zona, por lo que ocurre un transporte de material rico en este elemento contenido en fases minerales como arcillas o micas como la illita  $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$  que contiene este elemento y algunos de los antes mencionados [73, 79].

Al examinar la distribución de K en los diferentes extractos estudiados, puede indicarse que para HCl 1M los valores oscilaron entre 533 y 3399  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el extracto de  $\text{HNO}_3(\text{c})$  estos valores están entre 1064 y 2917  $\mu\text{g/g}$ , y finalmente, en el extracto del residuo se obtuvieron valores entre 55 y 169  $\mu\text{g/g}$ .

Las concentraciones más altas se obtuvieron para el extracto de  $\text{HNO}_3(\text{c})$  se presentó también buena correlación de este elemento con Al y Fe (figura 18) además de observarse una buena correlación con Mg en el período de agosto de 2011 (figura 16); esto indica que en general en el sistema en estudio, podrían existir la presencia de arcillas o aluminosilicatos que contienen estos elementos, como la moscovita  $(\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$ , estos posiblemente arrastrados por las aguas de escorrentía y afluentes conectados al sistema. [73, 79].



**Figura 16.** Correlaciones entre los elementos Al y Fe con K en el período agosto 2011.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

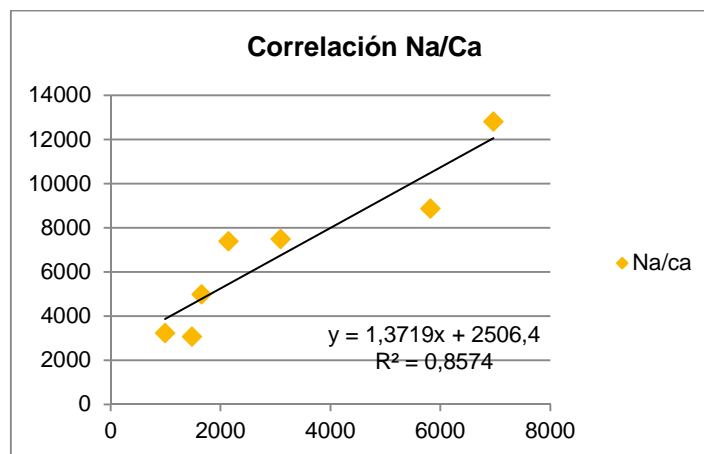
**Figura 17.** Distribución espacial y temporal de la concentración de K en los períodos muestreados.

### 5.2.7. Sodio.

Al estudiar las concentraciones obtenidas para este elemento se obtuvieron los siguientes resultados: en marzo de 2010 los valores estuvieron comprendidos entre 23 y 38921  $\mu\text{g/g}$ , en marzo 2011 los valores se encontraron entre 12 y 11205  $\mu\text{g/g}$ , y en agosto de 2011 los valores estuvieron entre 1 y 13553  $\mu\text{g/g}$ .

Los mayores valores de este elemento se obtuvieron para el período marzo 2010 en ese momento la Laguna se encontraba atravesando la temporada de sequía la cual produjo una evaporación de las aguas de escorrentía de los afluentes conectados en la laguna, acumulando así gran cantidad de sales disueltas en comparación con los otros períodos de muestreo.

La alta concentración de Na en este período de muestreo también puede ser atribuida a la presencia de manglares, los cuales son resistentes y retienen altas concentraciones de sales.



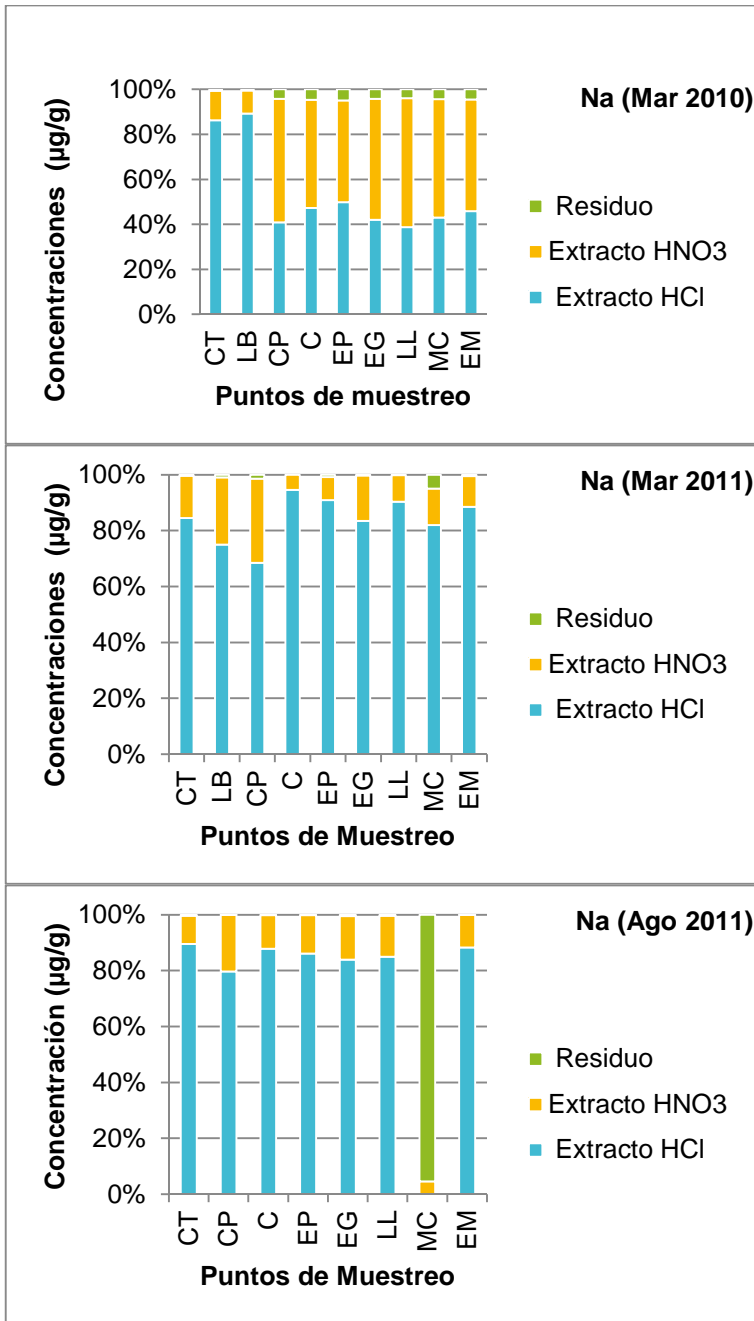
**Figura 18.** Correlación entre los elementos Na/Ca para el período marzo 2010

En la figura 20 se observa una correlación positiva entre el Na/Ca lo cual indica, dado el comportamiento del Ca que estos elementos se encuentran asociados a la fase de carbonatos principalmente

Es notable en la figura 21, que los valores más elevados de concentración de este elemento fueron los del período de agosto de 2011, siguiendo la misma tendencia o patrón que los otros elementos antes estudiados.

Por otro lado, las concentraciones de Na en el extracto de HCl 1M oscilaron entre 569 y 13553  $\mu\text{g/g}$  y los valores obtenidos en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  se encontraron entre 2 y 2163 $\mu\text{g/g}$ , en general más bajos que los del extracto anterior como se observa en la figura 21 y por último los valores obtenidos en el extracto del residuo estuvieron comprendidos entre 1 y 110 $\mu\text{g/g}$ . Se puede apreciar en la figura 21 que existe una ligera tendencia al aumento de concentración de este elemento hacia los puntos El Guapo y El Placer tanto en el extracto de HCl 1M como para el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  para el período de agosto de 2011, lo que podría indicar que la presencia de este elemento en esa zona podría ser debido a la influencia del agua de mar, que se encuentra cercano a los puntos antes mencionados.





Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 19.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Na en todos los períodos muestreados.

Caso contrario ocurre en el período de marzo de 2011, ya que se presenta una tendencia en descenso en la concentración de este elemento en general en la laguna con excepción de la zona antes nombrada, lo cual podría indicar que el agua de mar no ejerce un aporte importante tan marcado de este elemento en comparación al período de agosto de 2011, ya que la entrada de agua dulce proveniente de los ríos se hace más importante en este período como consecuencia de las fuertes lluvias ocurridas previo a este muestreo.

Para el extracto de HCl 1M, se puede intuir que el Na puede encontrarse como elemento sorbido en la superficie de un mineral, ya que la influencia del mar pudo aportar cantidades considerables de este elemento. Ahora en el caso del extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$ , las correlaciones obtenidas indican y corroboran la existencia de arcillas y aluminosilicatos en fase cristalina como los indicados anteriormente para el caso del Al, Fe y Mg.

Estos valores de correlación elevados entre los elementos mayoritarios Fe, Mg, Al, Na, Ca y K indica una fuente común que en la corteza terrestre puede deberse a la presencia de Feldespatos y Plagioclasas  $(\text{Na, Ca})(\text{Al, Si})_4\text{O}_8$  y  $(\text{Na, K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  y otros minerales formadores de rocas ígneas presentes en la región de la cordillera de la costa, o a la presencia de minerales evaporíticos como la Halita (NaCl), Silvita (KCl), Silvinita (mezcla de KCl y NaCl), minerales de arcilla, minerales ferromagnesianos, óxidos y oxihidróxidos de Fe, Mn y Al. El  $\text{Ca}^{+2}$  por lo general se encuentra en combinación con otros elementos como el Na, Mg y Al por ejemplo en minerales como la Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y la Dolomita  $(\text{Ca, Mg})(\text{CO}_3)_2$ .<sup>[79]</sup>

#### 5.2.8. Cinc.

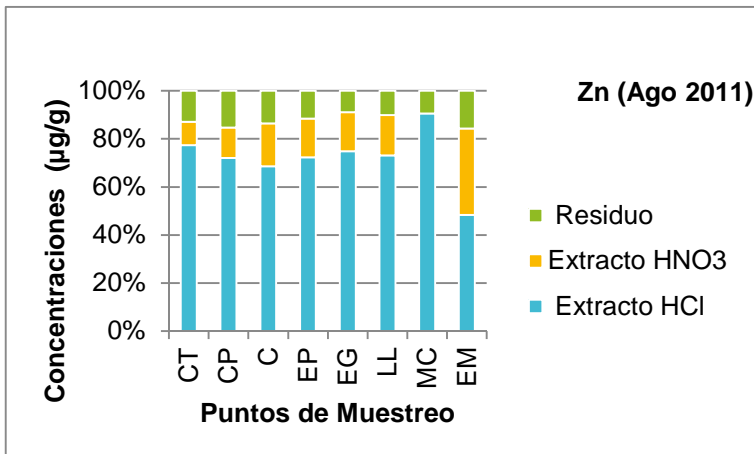
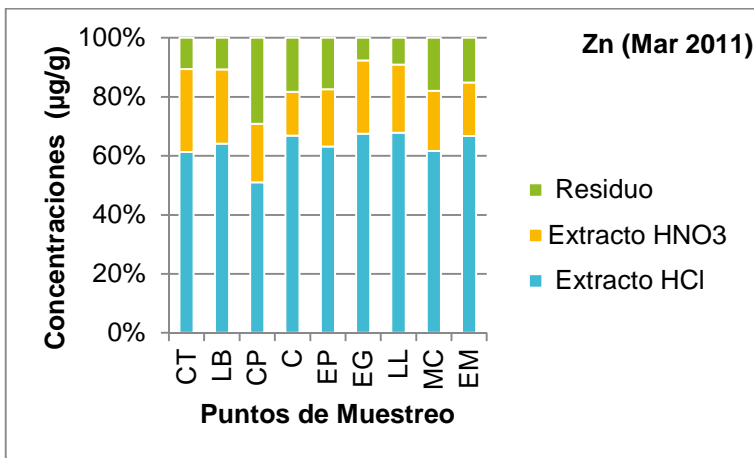
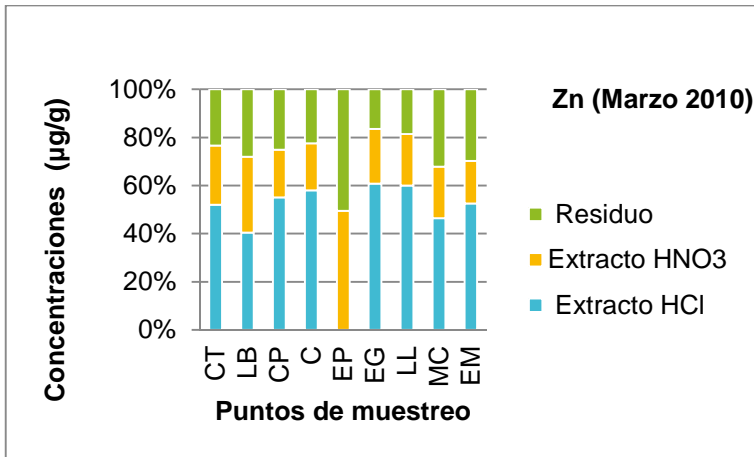
En el caso del Zn, las concentraciones por extracto contenidas en los sedimentos de fondo en la zona de estudio, reflejó valores para el período de marzo de 2010 entre 24 y 99  $\mu\text{g/g}$ ; además, para el período de marzo de 2011 estos valores varían entre 10

y 133  $\mu\text{g/g}$  mientras que los valores obtenidos en el período de agosto 2011 oscilaban entre 9 y 90  $\mu\text{g/g}$ , siendo estos más bajos en comparación con los anteriores dos períodos de muestreo; dichos resultados obtenidos pueden ser mostrados en la figura 22, la cual muestra dicha distribución espacial y temporal de los puntos de muestreo.

Se puede notar en la figura antes mencionada que los valores de concentración de este elemento son relativamente homogéneos en toda la zona de estudio. El valor de referencia reportado en la bibliografía para este elemento es de 95  $\mu\text{g/g}$ . Tanto en la zona de El Guapo como en El Placer y en particular hacía la zona de La Boca de la Laguna de Tacarigua se encontraron las concentraciones más elevadas, la actividad antrópica es importante hacía esta área ya que los asentamientos más grandes se encuentran ubicados en este lugar, es decir, que estas concentraciones pudiesen tener una influencia de los aportes de dicha actividad humana.

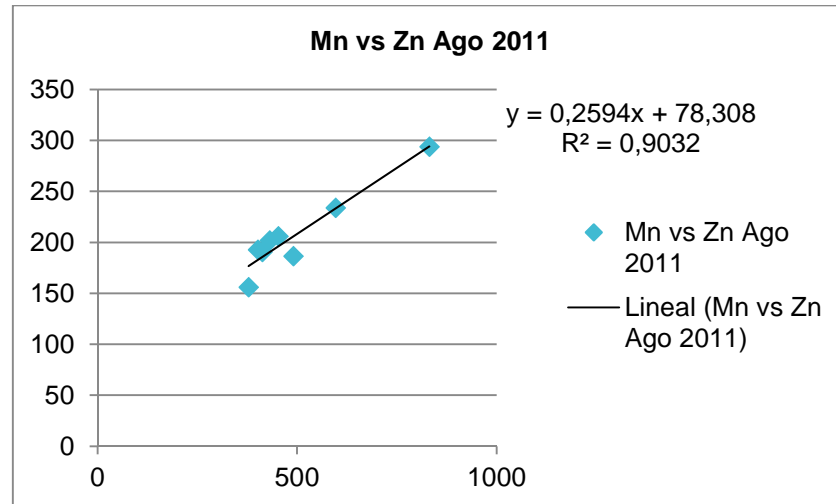
Las concentraciones para este elemento en el extracto de HCl 1M oscilaron entre 35 y 133  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  estas mostraron una disminución significativa, ya que oscilaron desde 10 hasta 52  $\mu\text{g/g}$ . mientras que en el extracto del residuo los valores se encontraron entre 9 y 53  $\mu\text{g/g}$ .

Los valores más elevados de concentración de este elemento en general se encontraron en el extracto de HCl 1M lo que indica que este metal está asociado a la presencia de carbonatos como la Smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) o adsorbido en la superficie de otras fases minerales presentes en el sedimento donde son fácilmente removidos con el ácido clorhídrico lo que indica que podría ser biodisponible.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 20.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Zn en los períodos muestreados



**Figura 21.** Correlación entre el Mn/Zn para el período agosto 2011

La correlación positiva entre el Mn y el Zn permite asociar este último la presencia de carbonatos en el sedimento. Sin embargo, hay que considerar también la presencia en la zona de vertederos de basura, aguas residuales, el uso de pesticidas y desecho de chatarras como factores antrópicos. Esto será corroborado más adelante con parámetros ambientales como: los factores de enriquecimiento (FE) e índice de geoacumulación (I-geo) y la comparación de valores de estudio con valores base en sedimentos; dichos indicadores ambientales permitirán determinar el grado de contaminación en la zona en dado caso de que exista.

Asimismo, en la figura 22 se observa que la concentración más alta de Zn se ubicó en el punto La Boca en marzo 2011, evidenciando que dicho valor es elevado en comparación con las de los otros puntos, esto puede estar siendo producto de los aportes antrópicos cercanos a la costa y a la boca de la laguna, como por ejemplo la afluencia de sustancias químicas provenientes de las explotaciones agrícolas

adyacentes a la zona y a la degradación y contaminación por desechos sólidos, orgánicos e inorgánicos, provenientes de centros urbanos y empresas pecuarias ya que en esa parte de la zona dicha actividad antrópica es importante <sup>[15]</sup>.

#### 5.2.9. Níquel.

El análisis de las concentraciones totales contenidas en los sedimentos de fondo para el elemento Ni, reveló que los valores oscilaron entre 11 y 176 µg/g para el período de marzo de 2010; aunado a ello, en el período de marzo de 2011 se encontraron valores entre 16 y 95 µg/g; por su parte, los valores encontrados en el período de agosto 2011 oscilaban entre 12 y 73 µg/g (figura 24). Los valores obtenidos en los tres períodos de muestreo sobrepasan el valor base de este elemento para sedimentos no contaminados por factores antrópicos (68 µg/g), lo que podría indicar que la actividad humana puede jugar un papel importante en cuanto al aporte de este elemento por medio de los sedimentos y materia orgánica en la zona de estudio al igual que el Zn <sup>[15]</sup>.

A diferencia del caso del Zn, las concentraciones de Ni no fueron homogéneas en toda la zona de estudio, las concentraciones más altas se encontraron en el extracto del residuo en marzo del 2010, lo que puede asociarse a la presencia de minerales ferromagnesianos tales como los silicatos. <sup>[79]</sup>.

Las concentraciones de Ni en el extracto de HCl 1M oscilaron entre 11 y 61 µg/g, además en el extracto de HNO<sub>3(c)</sub> se encontraron valores de este elemento desde 12 hasta 26 µg/g y en el extracto del residuo se encontraron las concentraciones más elevadas de este elemento, comprendidas entre 42 y 176 µg/g (figura 24).

Por otra parte se observa en la figura 25 buena correlación de este elemento con Cr en marzo del 2011 y en la figura 26 se observan buenas correlaciones para el Ni con Co, Cr, Cd y Cu en el período de agosto de 2011.

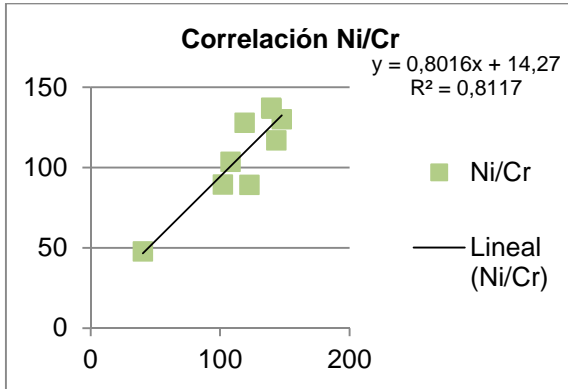
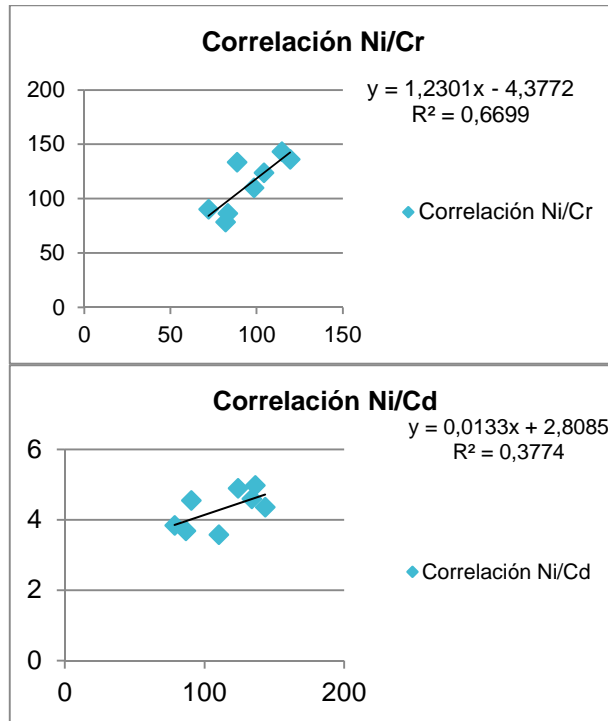
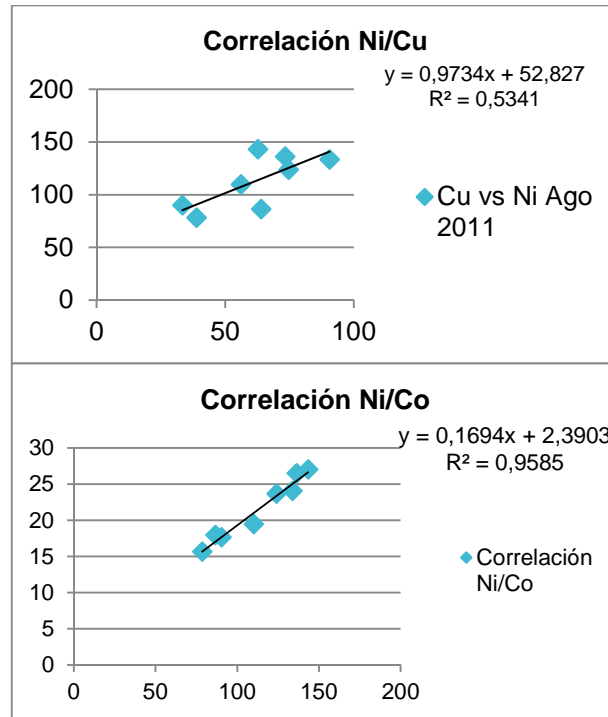


Figura 22. Correlación Ni/Cr en marzo 2011

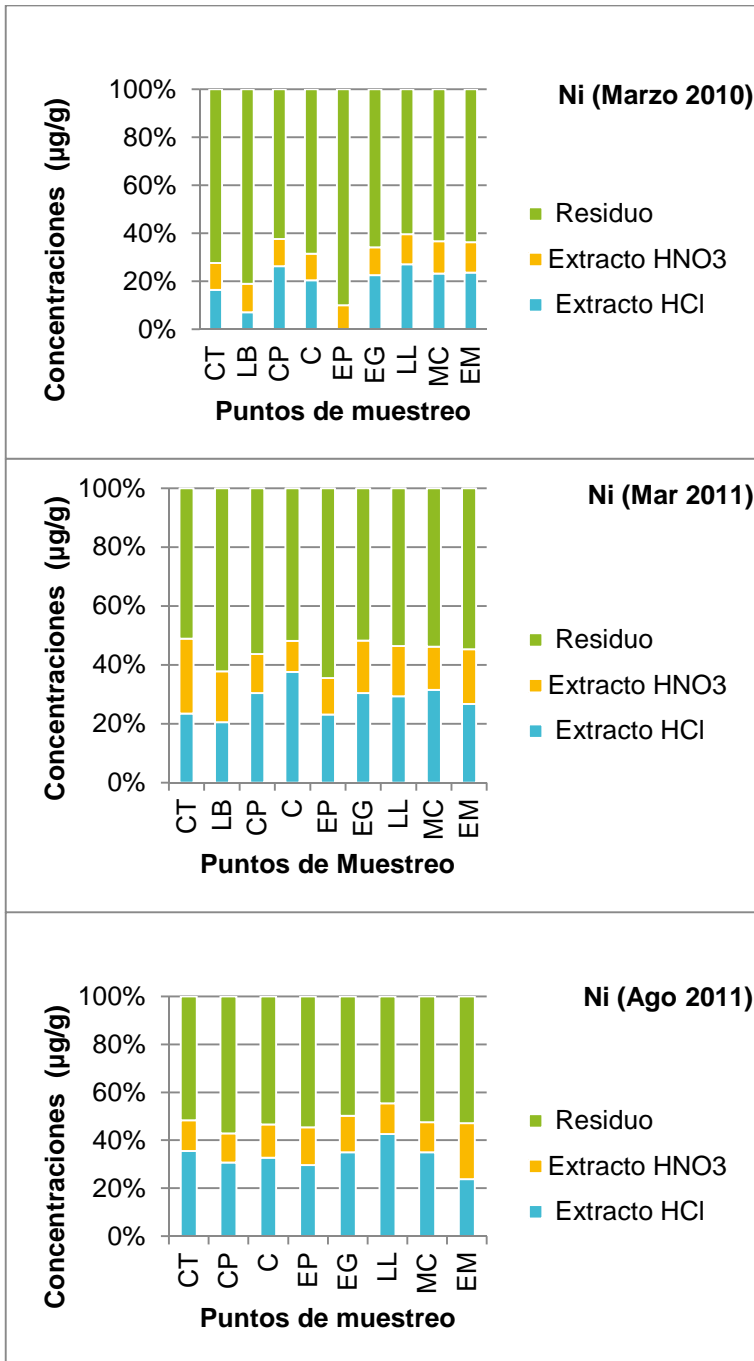




**Figura 23.** Correlación Cd, Cr, Co y Cu con Ni en agosto 2011

Estas buenas correlaciones permiten intuir que hay una fuente común para estos elementos, más adelante al utilizar los índices de contaminación y la comparación con los valores base determinaremos si dicha fuente es natural o antrópica ya que todos estos elementos tienen como fuente antrópica común los vertederos de basura, aguas residuales, el uso de pesticidas y fertilizantes de fosfato, así como también el estiércol de cerdo y los montones de chatarra que son frecuentes en los asentamientos y poblaciones cercanas a la Laguna de Tacarigua. [15, 79]





Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 24.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Ni en los períodos muestreados.

Sin embargo al estar asociado a la fracción residual, este elemento debe provenir mayormente de la disolución de minerales ferromagnesianos como los silicatos y no como consecuencia de un aporte antrópico.

#### 5.2.10. Cobalto.

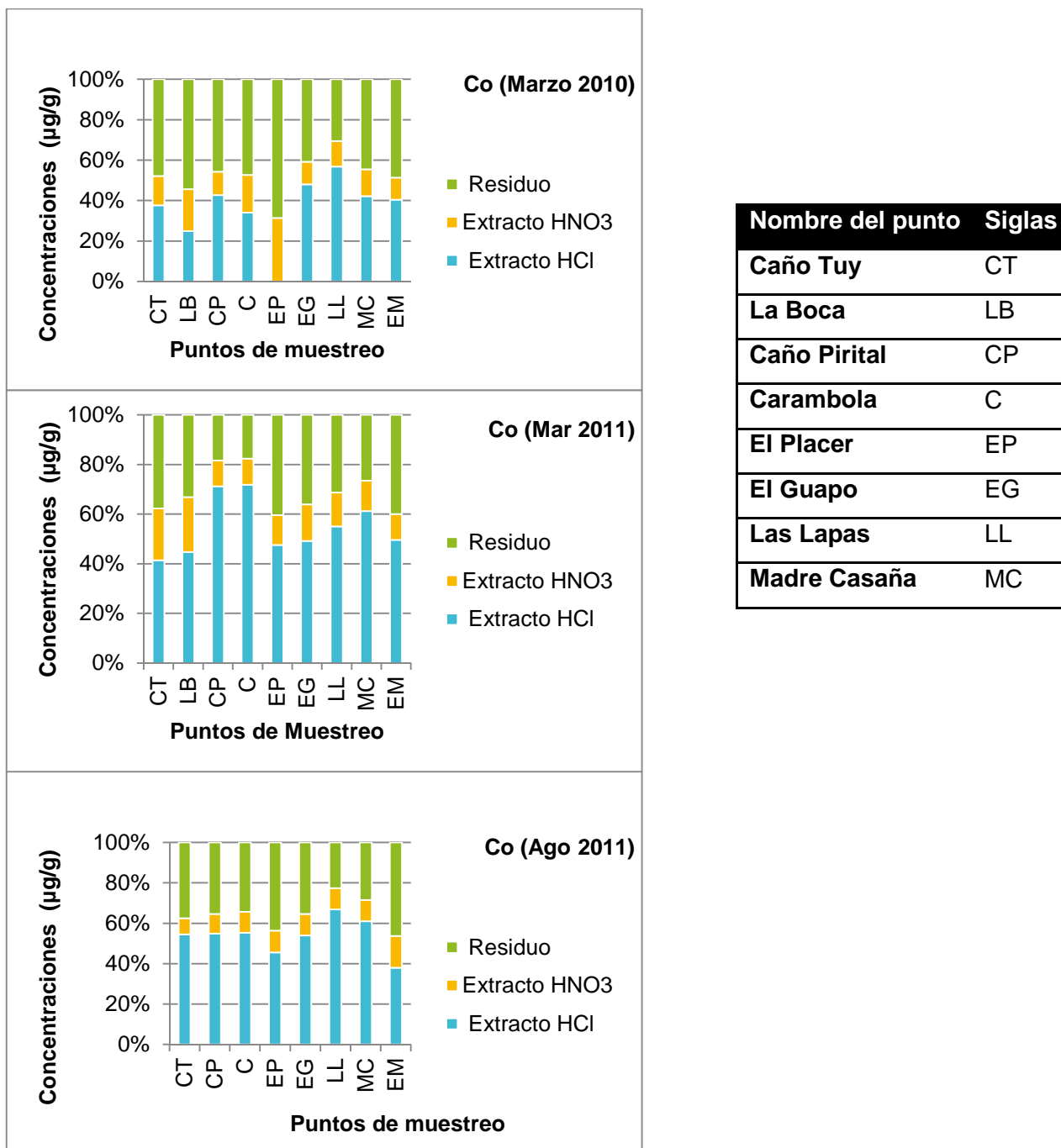
Para el elemento Co, las concentraciones contenidas en los sedimentos de fondo, indica que los valores circularon entre 3 y 19  $\mu\text{g/g}$  para el período de marzo de 2010; además, en el período de marzo de 2011 se encontraron valores entre 2 y 20  $\mu\text{g/g}$ ; por su parte, los valores encontrados en el período de agosto 2011 se encontraban entre 1 y 17  $\mu\text{g/g}$ , esto puede ser observa con más a detalle en la figura 27, la cual muestra que este elemento presenta una distribución relativamente homogénea en sus concentraciones con un aumento marcado específicamente hacia Caño Pirital y Madre Casaña, estos valores son un poco más elevados en comparación al valor base en sedimentos no afectados por factores antrópicos, el cual es de 19  $\mu\text{g/g}$ , lo que podría indicar una pequeña anomalía por parte de este elemento.

Se puede decir también que hacia la zona de El Guapo y El Placer hay un mayor aporte de sedimentos que contienen arcillas o aluminosilicatos como los antes indicados, producto del aumento de las aguas de los afluentes cercanos a dicha parte de la zona de estudio, además del transporte de materia orgánica, la cual puede atrapar a dicho elemento al igual que al Ni por procesos fisicoquímicos de quelatación. Sin embargo, para que esto ocurra las mayores concentraciones de este elemento debieron haberse encontrado asociadas al extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$ .

En el mismo orden de ideas, las concentraciones de este elemento fueron muy bajas en los extractos obtenidos. Para el caso del extracto de HCl 1M se obtuvieron concentraciones entre 5 y 20  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  estas concentraciones estuvieron comprendidas entre 1 y 6 $\mu\text{g/g}$  (figura 27). Aunado a ello los valores obtenidos en el extracto del residuo se encontraron entre 4 y 13  $\mu\text{g/g}$  indicándo

que las mayores concentraciones extraídas en la primera fase se asocian con el metal adsorbido en la superficie de algún mineral de arcilla presente en los sedimentos y el resto de las concentraciones fueron extraídas de la estructura de las arcillas.

Por otra parte la buena correlación obtenida con el Ni como se muestra en la figura 26 sugiere una fuente común para ambos elementos que puede provenir de una fase mineral o de una fuente antrópica.



**Figura 25.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Co en todos los períodos muestreados.

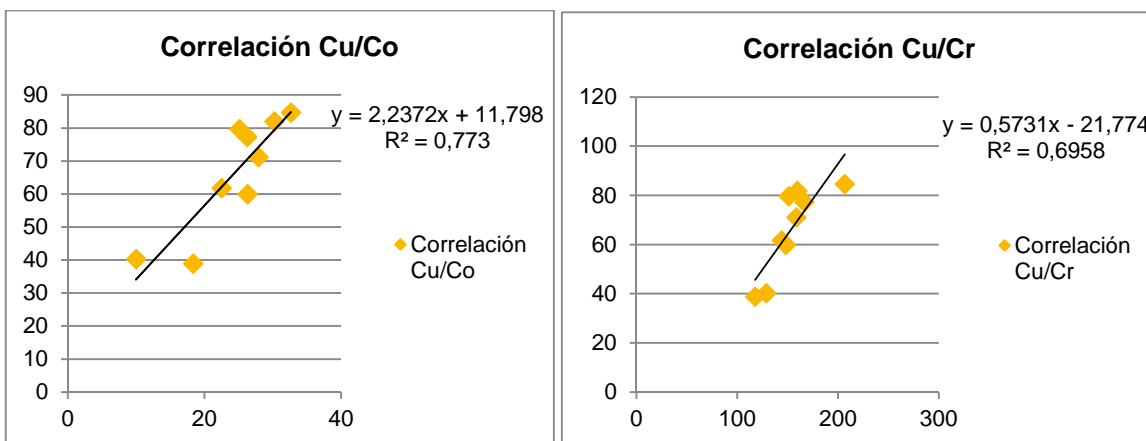
### 5.2.11. Cobre

El análisis de las concentraciones contenidas en los sedimentos de fondo en la zona de estudio, mostró que los valores circularon entre 1 y 52  $\mu\text{g/g}$  para el período de marzo de 2010; mientras que en el período de marzo de 2011 se encontraron valores entre 8 y 67  $\mu\text{g/g}$ ; por su parte, los valores obtenidos en el período de agosto 2011 circularon entre 11 y 48  $\mu\text{g/g}$ .

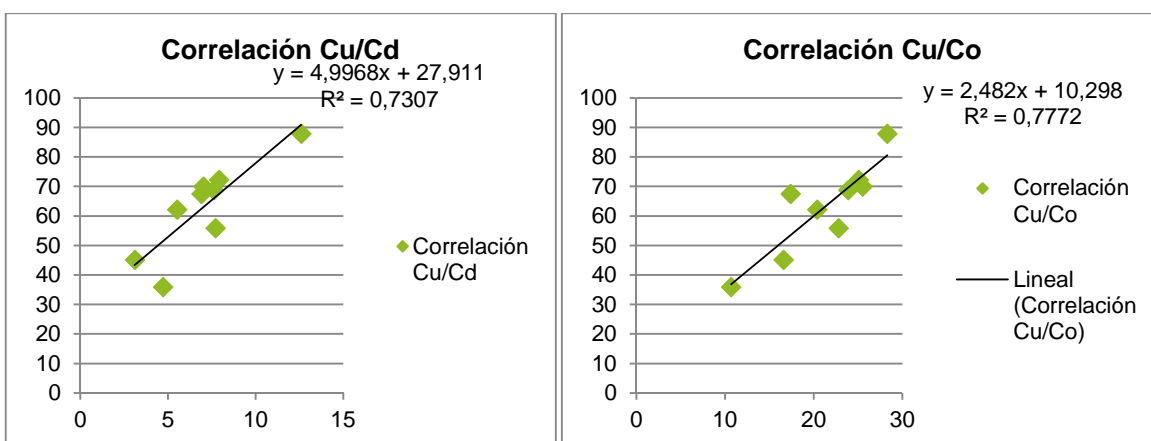
Se puede evidenciar en los valores de concentración antes indicados y mostrados en la figura 28, que no hay una variación significativa de los mismos entre los períodos muestreados, es decir, se comportan de la misma manera para la mayoría de los puntos.

Aunado a ello, las concentraciones más altas de Cu en las muestras de sedimentos de fondo de la zona de estudio se detectaron en los extractos de HCl 1M y  $\text{HNO}_{3(c)}$ , y en el extracto del residuo los valores encontrados fueron muy bajos lo que implica que dicho elemento se encuentra asociado a materia orgánica, oxihidróxidos amorfos y cristalinos, arcillas y aluminosilicatos.

Los valores en el extracto de HCl 1M oscilaron entre 8 y 52  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$  estas concentraciones estuvieron comprendidas entre 12 y 67  $\mu\text{g/g}$ , un poco más elevadas que las obtenidas en el primer extracto, esto puede ser observado en la figura 28, donde se muestra la distribución de este elemento por extracto en la zona de estudio, las concentraciones en el extracto del residuo estuvieron comprendidas entre 5 y 20  $\mu\text{g/g}$ .



**Figura 26.** Correlaciones entre Co, Cr y Cu en marzo 2010.



**Figura 27.** Correlación entre Cd, Co y Cu en marzo de 2011.

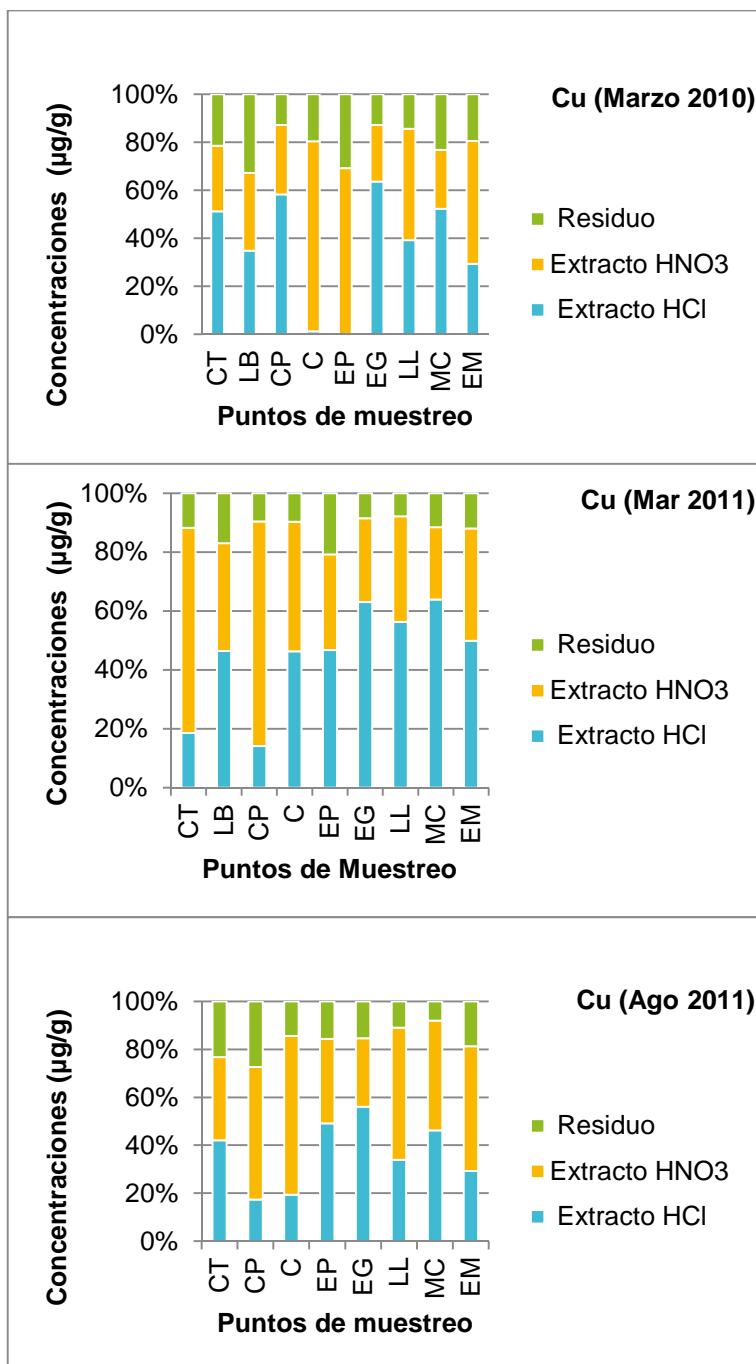
El Cu dió buenas correlaciones con Co y Cr en marzo de 2010 y con Cd y Co en marzo de 2011 como se muestra en las figuras 29 y 30 respectivamente.

La buena correlación con el Co, el Cd y el Cr parece indicar que posiblemente se encuentran asociados a una misma fase mineral y/o a una misma fuente de origen, posiblemente a oxihidróxidos de Fe y minerales del grupo de las arcillas amorfas [74, 79]

Asimismo, en la figura 28 se puede observar que los mayores valores de concentración de este elemento se encuentran hacia los puntos de Caño Pirital,

Carambola y Madre Casañas en el extracto de  $\text{HNO}_{3(c)}$ , al igual que otros elementos indicados anteriormente, lo que corrobora que en ese punto de muestreo hay un considerable transporte de carga sedimentaria por parte de los afluentes como el Caño Pirital y el Caño Madre Casañas, y la cual está asociada a materia orgánica.

Sin embargo al estar asociado a la fracción residual, este elemento debe provenir mayormente de la disolución de minerales ferromagnesianos como los silicatos (Ejemplo Olivino  $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ ) y no como consecuencia de un aporte antrópico.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 28.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Cu en todos los períodos muestreados.

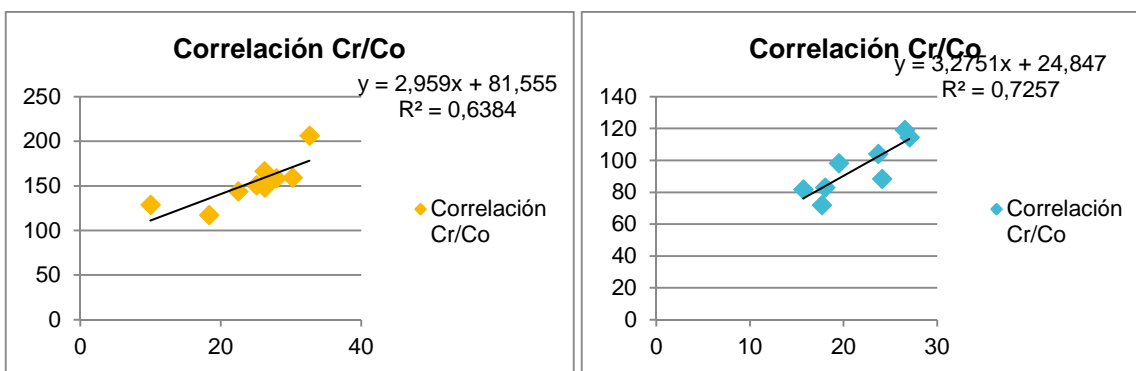


### 5.2.12. Cromo

Ahora el análisis de las concentraciones contenidas en los sedimentos de fondo del elemento traza Cr, muestra que los valores oscilaron entre 12 y 122  $\mu\text{g/g}$  para período de marzo de 2010, mientras que para el período de marzo de 2011 se encontraron valores entre 12 y 67  $\mu\text{g/g}$ ; aunado a ello, los valores obtenidos en el período de agosto 2011 circularon entre 11 y 68  $\mu\text{g/g}$ .

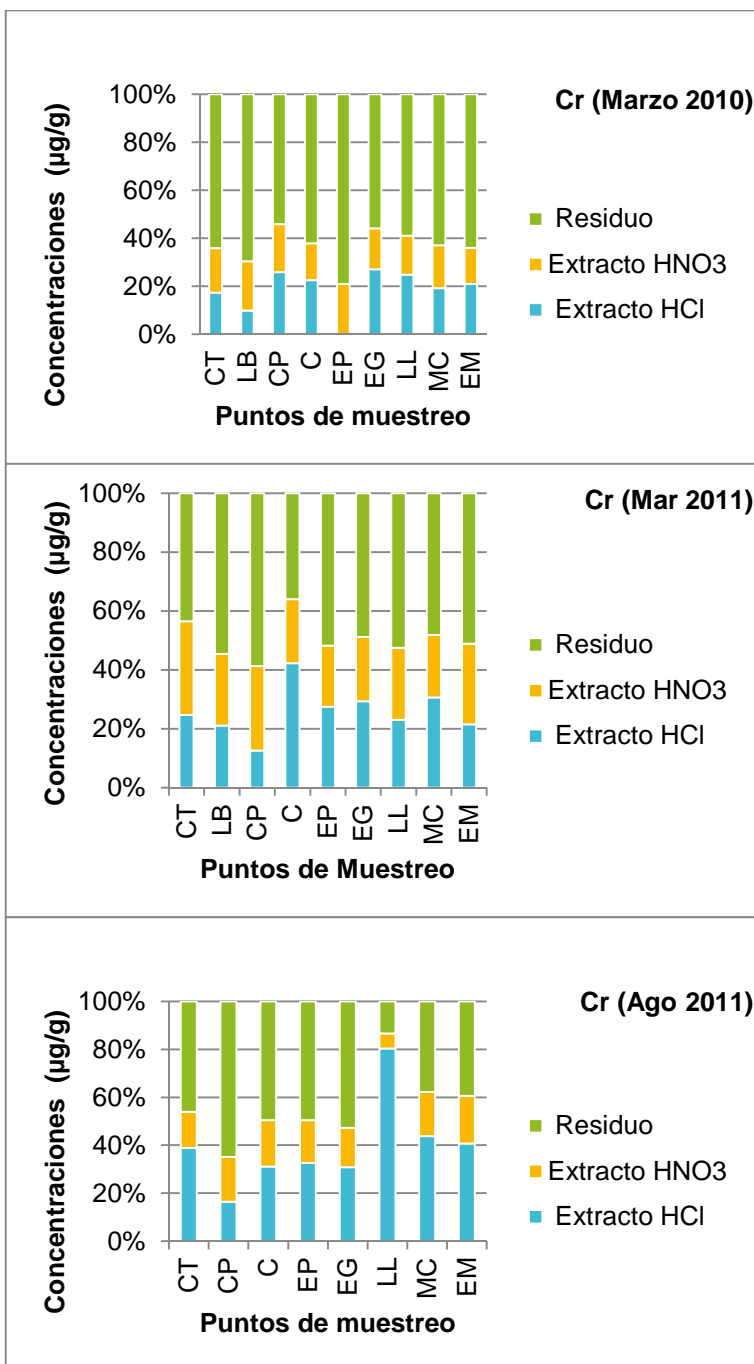
Se puede notar en la figura 32 que las concentraciones más altas se encuentran en el período marzo 2010 en el extracto del residuo, lo cual puede deberse a la presencia de fases minerales asociadas a los resistatos como la Cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y las arcillas como las antes nombradas.

La presencia de este elemento pudo ser evidenciada en los tres extractos analizados obteniéndose en el extracto de HCl 1M valores comprendidos entre 12 y 52  $\mu\text{g/g}$ . para el extracto de  $\text{HNO}_3$  los valores de concentración obtenidos oscilaron entre 11 y 34  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el extracto del residuo los valores estuvieron entre 33 y 122  $\mu\text{g/g}$  esto puede observarse en la figura 32.



**Figura 29.** Correlación Cr/Co para marzo 2010 y agosto 2011.

Con la correlación positiva observada en la figura 31 para Cr y Co se intuye que ambos provienen de una fase mineral común o de la misma fuente antrópica.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 30.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Cr en todos los períodos de muestreo.

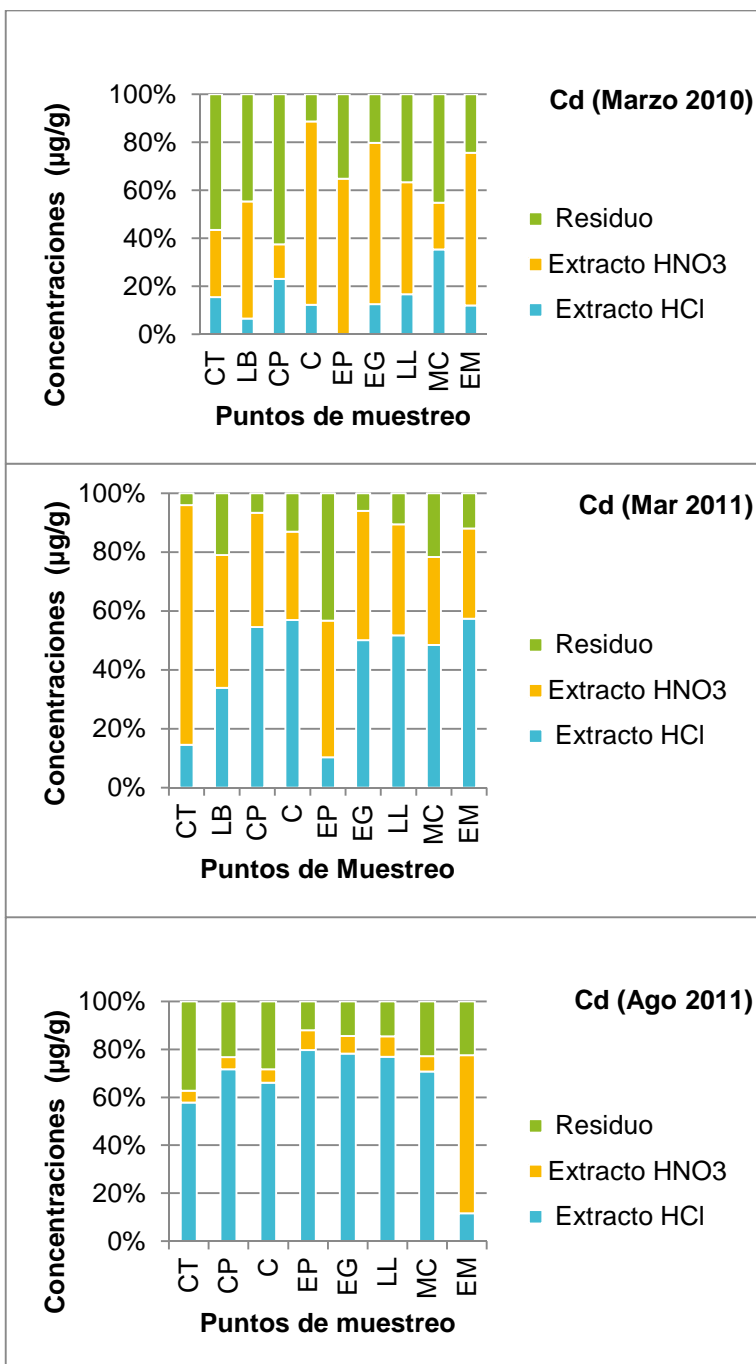
### 5.2.13. Cadmio

Las concentraciones obtenidas para Cd, en marzo de 2010 oscilaron entre 0,25 y 3,9 µg/g, en marzo de 2011 las concentraciones estuvieron entre 0,4 y 5,9 µg/g y en agosto de 2011 se encontraron entre 0,2 y 3,5 µg/g.

Los valores más altos se obtuvieron en el extracto de HCl 1M tanto en el período de marzo 2011 como en agosto 2011, era de esperarse que las mayores concentraciones se encontraran en este extracto ya que una de las fuentes naturales de este elemento son los carbonatos de Cu y Zn, así como los sulfuros de ambos elementos<sup>[79]</sup>

En marzo de 2010 la presencia de este elemento en el extracto de HNO<sub>3(C)</sub> puede asociarse al contenido de materia orgánica mientras que las concentraciones obtenidas en la fase residual se relacionan con los residuos particularmente en La Boca y Caño tuy. Sin embargo, causa gran preocupación el hecho de que las concentraciones obtenidas superan en demasía los valores base reportados en la literatura (0,3 µg/g)<sup>[44]</sup> y siendo este elemento un marcador de contaminación ambiental es sumamente importante evaluar su impacto sobre el ecosistema de la Laguna de Tacarigua haciendo uso de los índices de contaminación anteriormente mencionados.

Por su parte el Cd presentó valores de correlación elevados con Ni, Cu como se mostró en las figuras 26 y 30.



Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 31.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Cd en los períodos muestreados.

#### 5.2.14. Plomo.

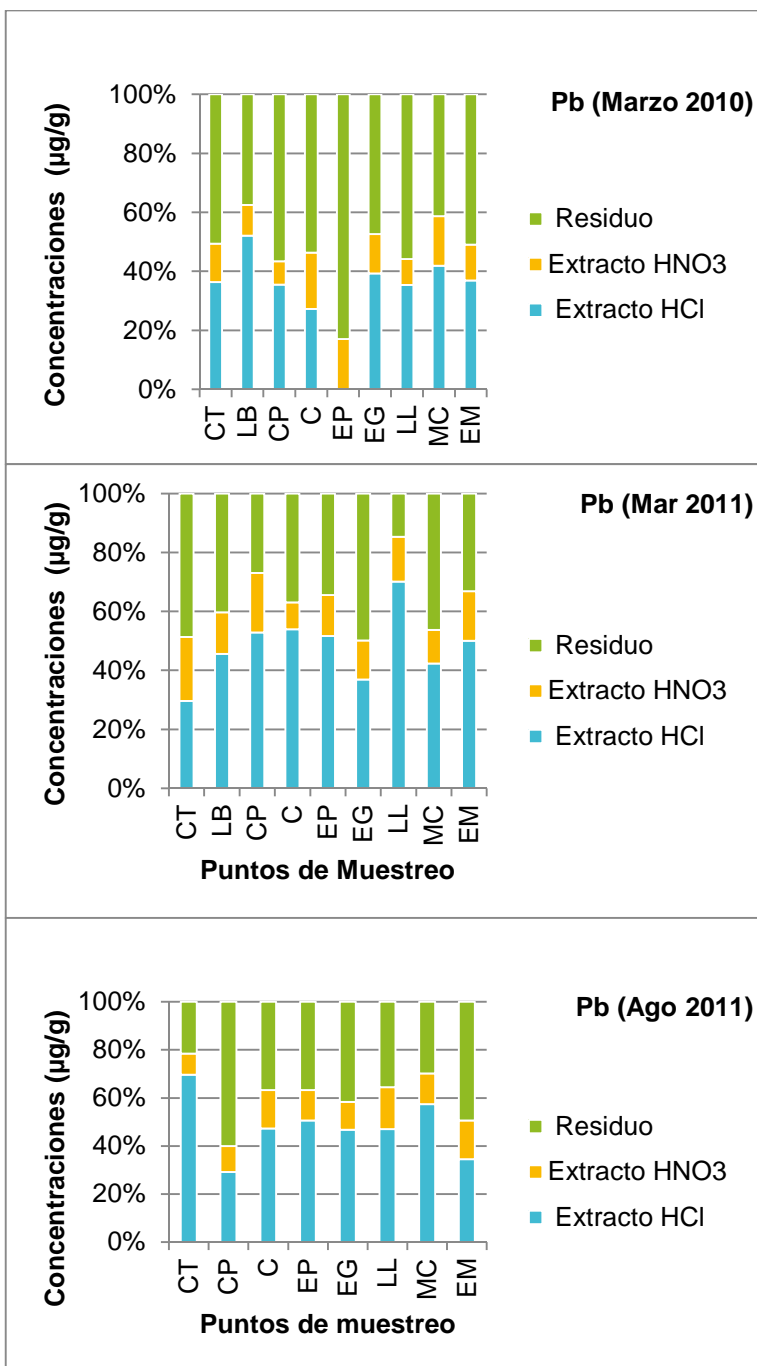
Las concentraciones totales de Pb oscilaron entre 15,70 y 40,92  $\mu\text{g/g}$  para marzo de 2010, en marzo de 2011 los valores estuvieron comprendidos entre 17,1 y 31,4  $\mu\text{g/g}$ . Por su parte, en agosto de 2011 las concentraciones obtenidas estuvieron entre 14,95 y 25,14  $\mu\text{g/g}$ .

En marzo de 2010 los valores estuvieron distribuidos de la siguiente manera en el extracto de HCl 1M las concentraciones oscilaron entre 9-19  $\mu\text{g/g}$ , en  $\text{HNO}_3$  se encontraron entre 3-6  $\mu\text{g/g}$  mientras que en el residuo se hallaron valores entre 11-23  $\mu\text{g/g}$ .

Por su parte en marzo de 2011 las concentraciones oscilaron entre 7-16  $\mu\text{g/g}$  para el extracto HCl 1M, entre 2-6  $\mu\text{g/g}$  para el extracto  $\text{HNO}_3$  y en el rango de 3-16  $\mu\text{g/g}$  para el residuo.

Para agosto de 2011 se observó una disminución general en las concentraciones de este elemento en todos los extractos encontrándose valores que oscilaron entre 6-12  $\mu\text{g/g}$  para la fracción correspondiente a HCl 1M, en la solución asociada a  $\text{HNO}_3$  se hallaron valores entre 1-4  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el residuo los resultados estuvieron en el rango de 3-14  $\mu\text{g/g}$ .

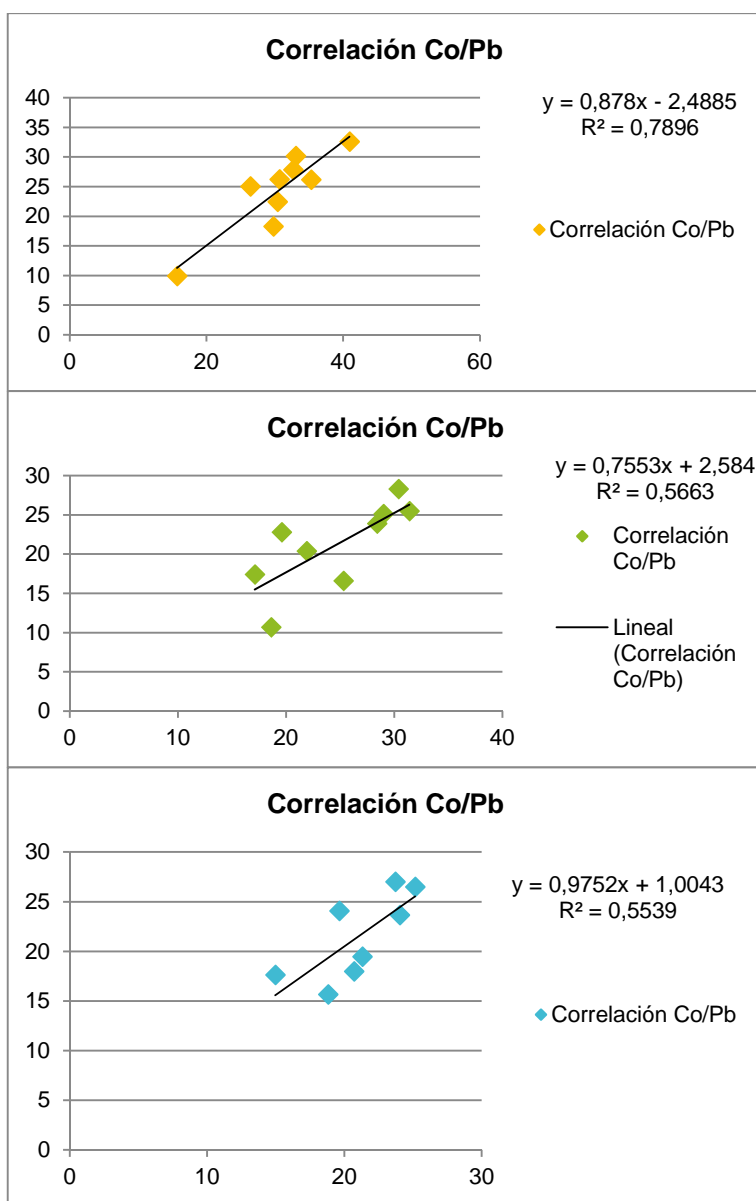
En la figura 34 puede observarse que las concentraciones más altas para este elemento se obtuvieron entre el extracto de HCl 1M y el residuo. En el extracto de HCl 1M, la presencia de este elemento se asocia a carbonatos, oxihidróxidos amorfos y sorbidas sobre arcillas o materia orgánica. Estos resultados son comparables a los obtenidos por De Freitas (2008) <sup>[71]</sup> quién en su trabajo de investigación también afirma que la presencia de materia orgánica es la principal causa de transporte de Pb en sistemas fluviales y acumulación en los sedimentos de estuarios; cuya movilización es realizada a través de la sorción en grupos funcionales de la materia orgánica.



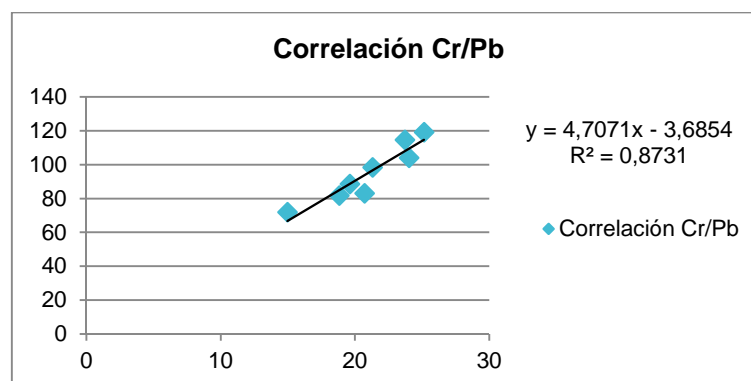
Nombre del punto	Siglas
Caño Tuy	CT
La Boca	LB
Caño Pirital	CP
Carambola	C
El Placer	EP
El Guapo	EG
Las Lapas	LL
Madre Casaña	MC

**Figura 34.** Distribución espacial y temporal de la concentración de Pb en los períodos muestreados.

Se encontraron también correlaciones positivas con los elementos Co, Cr y Cu en los períodos muestreados como se puede apreciar en el apéndice 5, tablas 61, 62 y 63 y en las figuras 35 y 36. Estas buenas correlaciones permiten inferir que hay una fuente común para estos elementos.



**Figura 35.** Correlación Co/Pb para marzo de 2010, marzo 2011 y agosto 2011.



**Figura 36.** Correlación Cr/Pb en agosto 2011.

La concentración biodisponible de este elemento en el extracto de HCl 1M que se asocia a la fracción intercambiable y los elementos débilmente sorbidos podría deberse a posibles derrames de gasolina y sus derivados que usan los pobladores en las lanchas utilizadas en actividades turísticas y también por los pescadores. El tetraetilo de Pb presente en la gasolina como antidetonante podría ser la principal fuente de dicho elemento en los sedimentos.

### 5.3. Comparación con valores base.

A continuación se muestra la comparación de las concentraciones obtenidas por período y punto de muestreo con los valores base reportados en la literatura por Turekian y Wedepohl (1961) <sup>[44]</sup> para la corteza terrestre, se presentan en color verde los valores base, en color rosado los valores obtenidos en el período Marzo 2010, en color amarillo los valores obtenidos en el período Marzo 2011 y en color azul los valores obtenidos en el período Agosto 2011.

Como se dijo previamente la comparación con los valores base es un parámetro fundamental a la hora de establecer contaminación ambiental en un sistema natural.

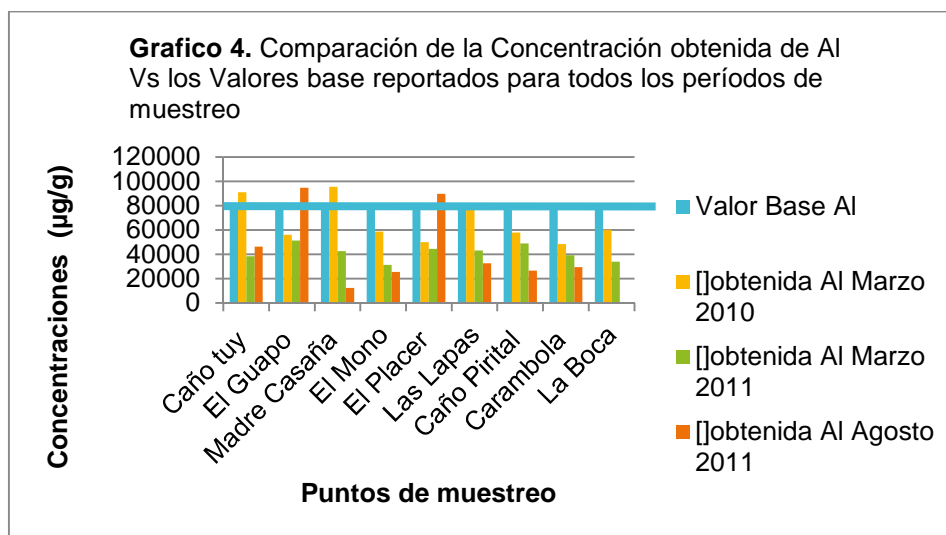


En la siguiente tabla se muestran los valores reportados en  $\mu\text{g/g}$  utilizados como valores base según Turekian y Wedepohl (1961) <sup>[44]</sup>

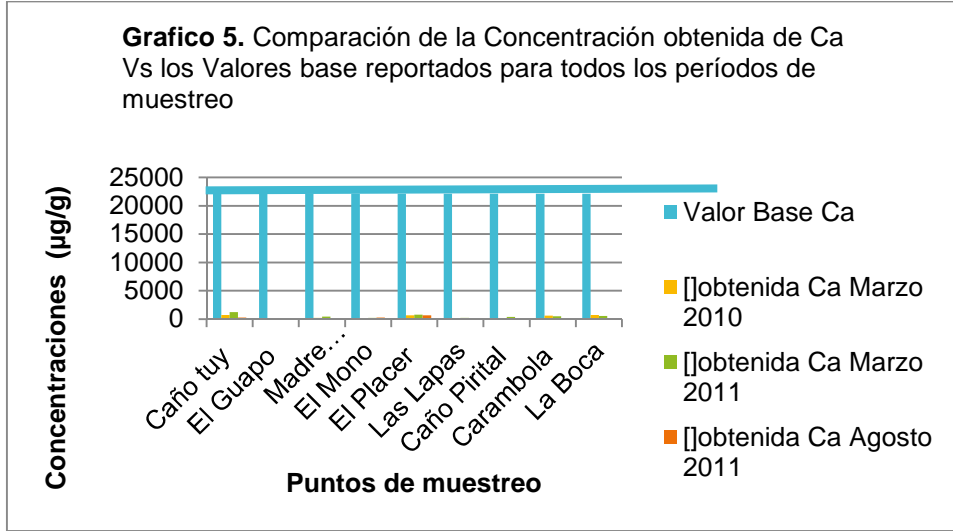
**Tabla 12.** Valores base según Turekian y Wedepohl (1961) <sup>[44]</sup>

Al	Mg	Ca	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Co	Mn	Pb	Zn
80000	15500	22100	47200	0,3	90	45	68	19	850	20	95

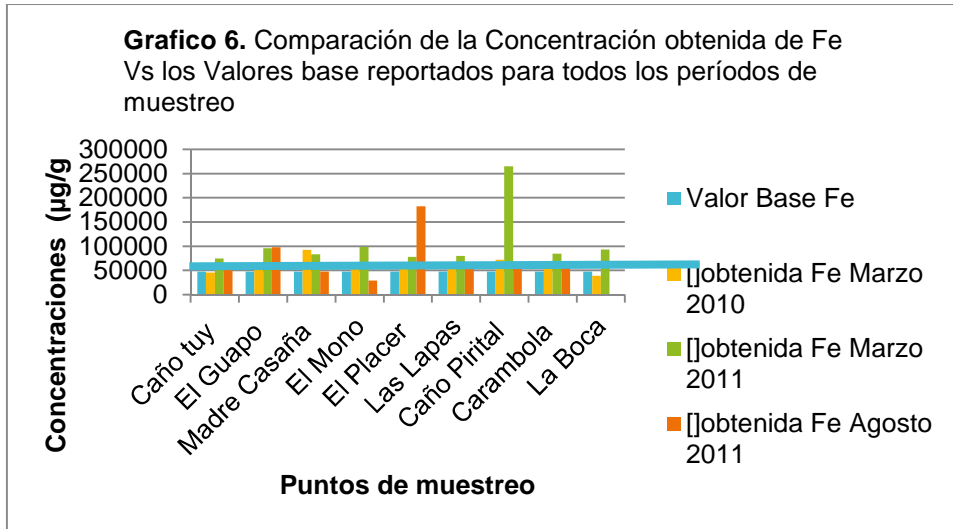
Se realizó la comparación utilizando como concentración total de los elementos analizados la sumatoria de las concentraciones obtenidas por extracto en la extracción secuencial, es decir, la suma de las concentraciones obtenidas en el extracto de HCl 1M + las concentraciones obtenidas en el extracto de  $\text{HNO}_3(\text{c})$  + las concentraciones obtenidas al tratar el residuo con HF (c) y agua regia.



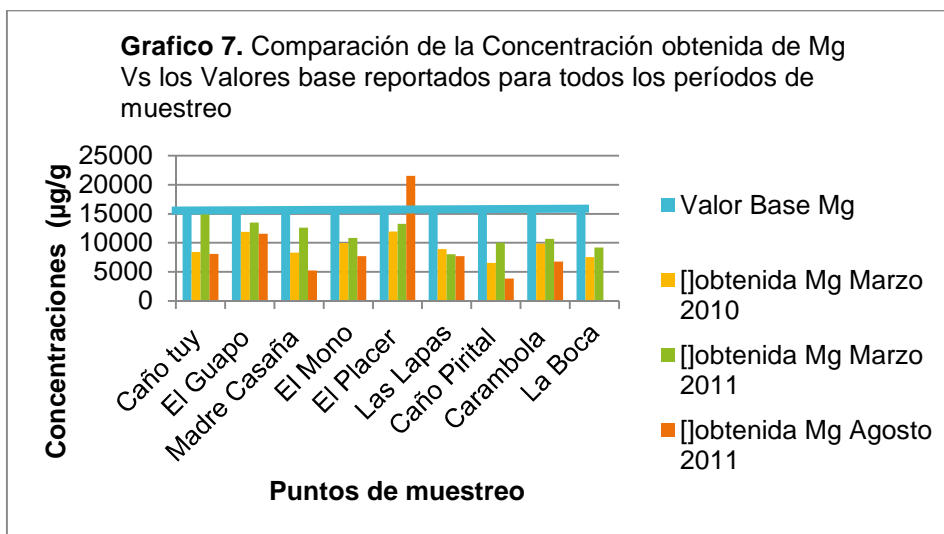
**Figura 37.** Comparación de la concentración obtenida de Al con el valor base reportado en la literatura.



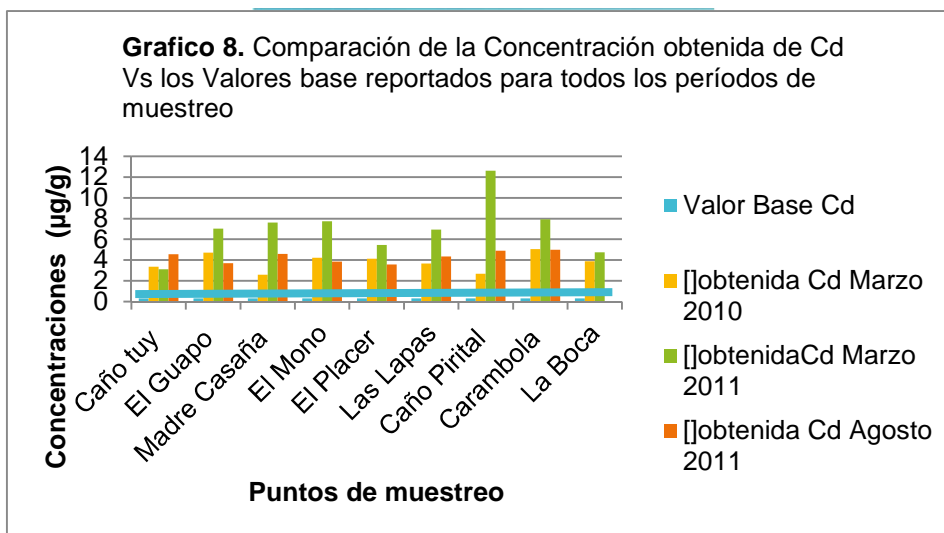
**Figura 38.** Comparación de la concentración obtenida de Ca con el valor base reportado en la literatura



**Figura 39.** Comparación de la concentración obtenida de Fe con el valor base reportado en la literatura



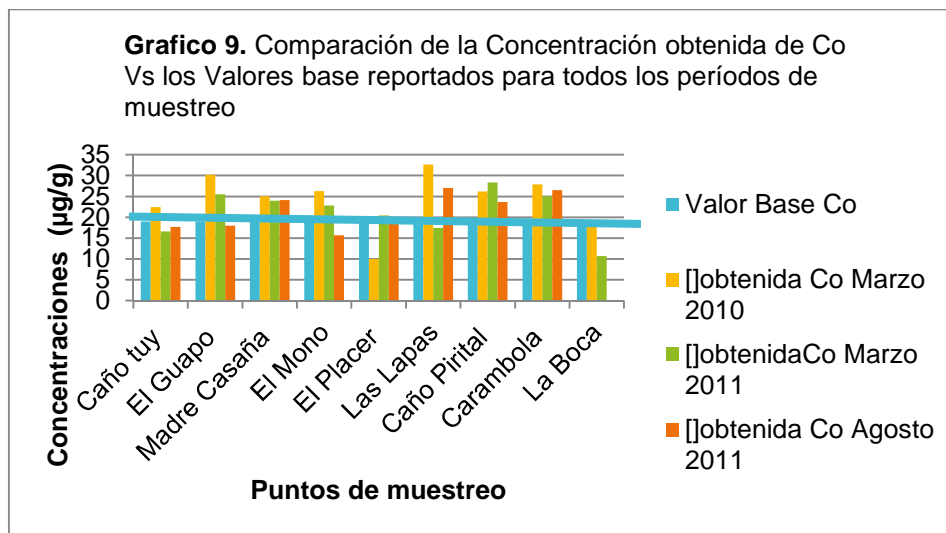
**Figura 40.** Comparación de la concentración obtenida de Mg con el valor base reportado en la literatura



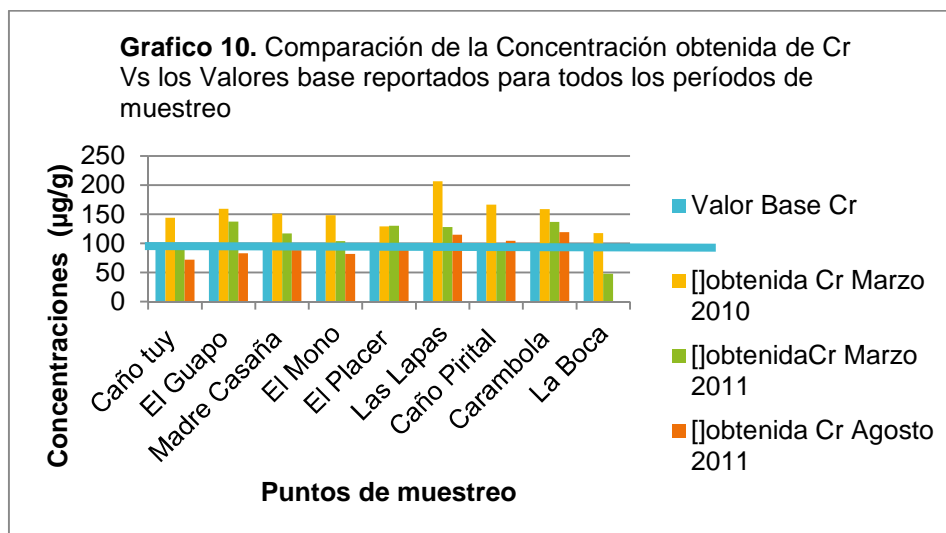
**Figura 41.** Comparación de la concentración obtenida de Cd con el valor base reportado en la literatura

Los valores de concentración obtenidos para Cd están muy por encima del valor considerado como base sobre todo en los puntos cercanos a los tributarios tales como El Guapo, Madre Casaña, El Mono, Caño Pirital y Carambola lo que indica que hay una

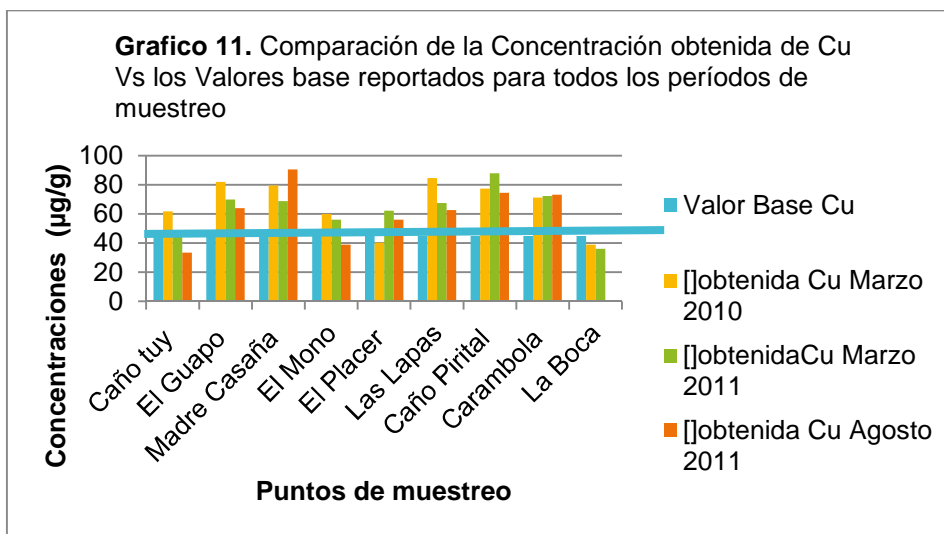
anomalía importante de este elemento que no puede ser considerada sólo como el aporte natural de los sedimentos.



**Figura 42.** Comparación de la concentración obtenida de Co con el valor base reportado en la literatura

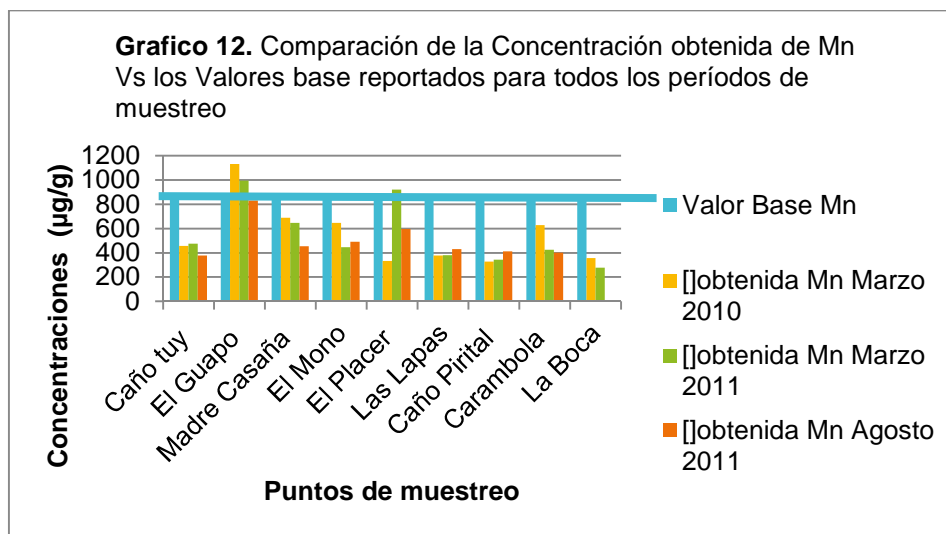


**Figura 43.** Comparación de la concentración obtenida de Cr con el valor base reportado en la literatura



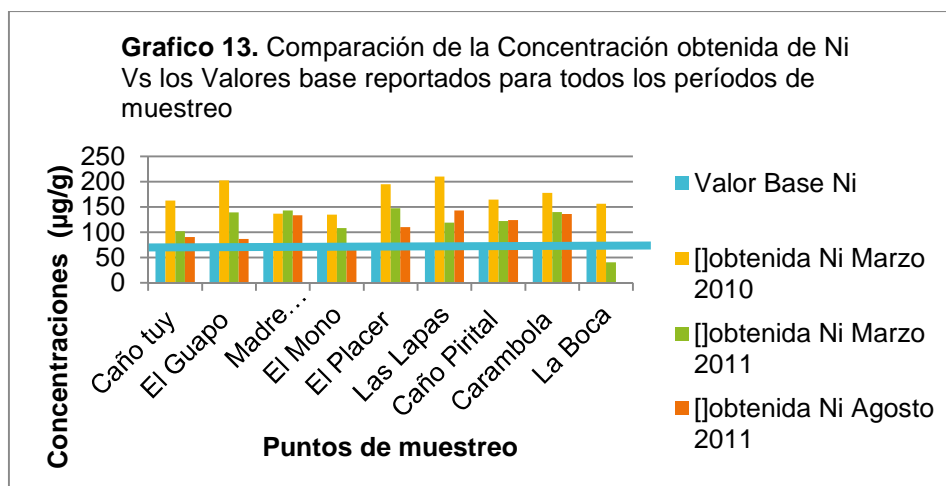
**Figura 44.** Comparación de la concentración obtenida de Cu con el valor base reportado en la literatura

El Co, Cr y Cu también presentan concentraciones superiores a las consideradas como base como se muestra en las figuras 42, 43 y 44 y coinciden los valores más altos en los mismos puntos ( El Guapo, Madre Casañas, El Mono, El Placer, Las Lapas, Caño Pirital y Carambola) donde el Cd se encuentra elevado confirmando que el aporte antrópico en esta zona es importante debido a los asentamientos aledaños a los tributarios que drenan a la laguna por esta área, estos resultados son semejantes a los obtenidos por González (2012) <sup>[73]</sup> el autor asocia los resultados al aporte antrópico de las actividades humanas y agrícolas presentes en la zona suroeste de la laguna.

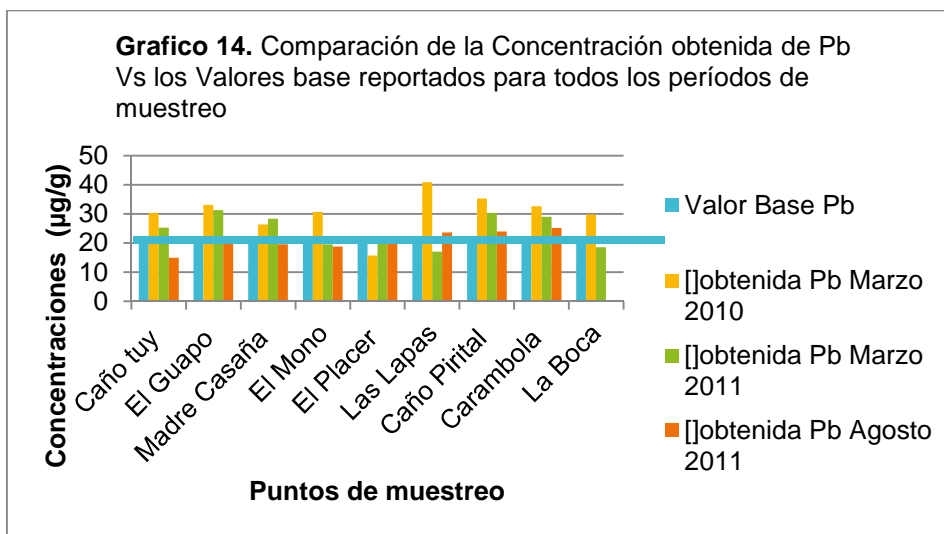


**Figura 45.** Comparación de la concentración obtenida de Mn con el valor base reportado en la literatura

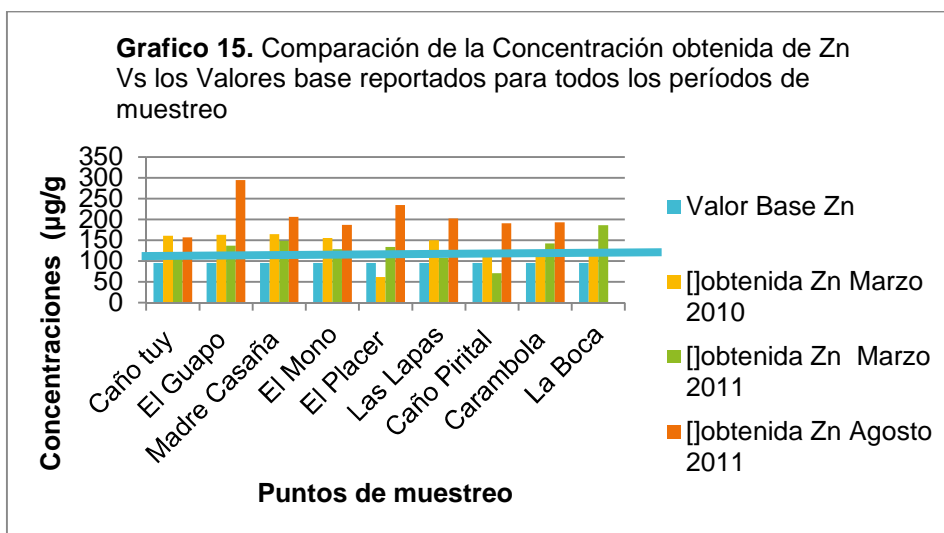
El Mn en general tiene sus valores de concentración por debajo de la línea base salvo en los puntos El Guapo en marzo 2010 y marzo 2011 y en El Placer en marzo 2011, lo que puede atribuirse a la presencia de oxihidróxidos de Fe y Mn en la zona como fue discutido anteriormente.



**Figura 4632.** Comparación de la concentración obtenida de Ni con el valor base reportado en la literatura



**Figura 47.** Comparación de la concentración obtenida de Pb con el valor base reportado en la literatura



**Figura 48.** Comparación de la concentración obtenida de Zn con el valor base reportado en la literatura

Para el Ni, Pb y Zn los valores de concentración también se encuentran por encima de los valores considerado base lo cual puede ser indicativo de contaminación

ambiental, sin embargo, para confirmar o refutar esta hipótesis se usan los índices de contaminación y el factor de enriquecimiento.

#### 5.4. Índices de contaminación

Los índices de contaminación se basan en técnicas de normalización geoquímicas, utilizados para determinar la acumulación o enriquecimiento de los elementos en los sedimentos. En este caso se determinaron el factor de enriquecimiento (FE) usando la ecuación 1 establecida por Ergin et al (1991) <sup>[53]</sup> y también usando la ecuación 2 empleada por Goncalves et al<sup>[55]</sup> el índice de geoacumulación (I-geo) fue calculado empleando la ecuación 3 utilizada por Singh et al <sup>[56]</sup> y López, L. y col <sup>[33]</sup>. En las Tablas 13, 14, 15, 16, 17 y 18 se muestran los resultados obtenidos para el FE y el I-geo se muestra en las tablas 19, 20 y 21 obtenidos teniendo en cuenta los valores de línea base de Turekian y Wedepohl empleando al Fe como elemento normalizador.

El FE puede dar una idea para diferenciar una fuente antropogénica de una de origen natural. Los valores cercanos a 1 sugieren un origen cortical (de la corteza) mientras que los >10 se consideran que tienen un origen no-cortical. Además, el factor de enriquecimiento también puede ayudar a la determinación del grado de contaminación por metales.

Por su parte, el índice de geoacumulación (I-geo) permite determinar el grado de contaminación en un determinado ambiente por lo que resulta más confiable a la hora de realizar estudios ambientales. Es decir, con el FE se detectan anomalías en la concentración del metal que pudiesen indicar un aporte antrópico al sistema mientras que con el I-geo se determina específicamente si el ambiente de estudio está contaminado o no.



5.4.1. Factor de Enriquecimiento.

**Tabla 13.** Valores de factor de enriquecimiento  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período marzo 2010 usando la ecuación 1 establecida por Ergin et al (1991) [53]

Elemento	de	Al $\pm$	Ca $\pm$	Mg $\pm$	Cd	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
Muestreo		0,2	0,01	0,1	$\pm 4$	0,3	0,3	0,2	0,2	0,6	0,4	0,3
Caño tuy		1,2	0,10	0,6	12	1,2	1,7	1,4	0,6	2,5	1,6	1,7
El Guapo		0,5	0,05	0,6	12	1,2	1,3	1,4	1,0	2,3	1,3	1,3
Madre Casaña		0,6	0,00	0,3	4	0,7	0,9	0,9	0,4	1,0	0,7	0,9
El Mono		0,6	0,11	0,5	11	1,1	1,3	1,0	0,6	1,6	1,2	1,3
El Placer		0,5	0,00	0,6	11	0,4	1,2	0,7	0,3	2,3	0,6	0,5
Las Lapas		0,7	0,06	0,4	9	1,3	1,7	1,4	0,3	2,3	1,5	1,2
Caño Pirital		0,5	0,03	0,3	6	0,9	1,2	1,1	0,3	1,6	1,2	0,8
Carambola		0,4	0,22	0,4	12	1,0	1,2	1,1	0,5	1,8	1,1	0,9
La Boca		0,9	0,32	0,6	16	1,2	1,6	1,1	0,5	2,8	1,8	1,5

<2 deficiencia de enriquecimiento, 2-5 **enriquecimiento moderado**, 5-20 **enriquecimiento significativo**, 20-40 **enriquecimiento muy alto** >40 **enriquecimiento extremadamente alto**

**Tabla 14.** Valores de factor de enriquecimiento  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período marzo 2011 usando la ecuación 1 establecida por ergin et al (1991) [53]

Elemento	de	Referencia: Fe										
Punto	de	Al $\pm$	Ca $\pm$	Mg $\pm$	Cd	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
Muestreo		0,08	0,007	0,1	$\pm 3$	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3
Caño tuy		0,31	0,248	0,6	7	0,6	0,6	0,6	0,4	1,0	0,8	0,8
El Guapo		0,32	0,052	0,4	12	0,7	0,8	0,8	0,6	1,0	0,8	0,7
Madre Casaña		0,30	0,052	0,5	14	0,7	0,7	0,9	0,4	1,2	0,8	0,9
El Mono		0,19	0,130	0,3	12	0,6	0,6	0,6	0,3	0,8	0,5	0,6
El Placer		0,34	0,210	0,5	11	0,7	0,9	0,8	0,7	1,3	0,7	0,9
Las Lapas		0,32	0,067	0,3	14	0,5	0,8	0,9	0,3	1,0	0,5	0,7
Caño Pirital		0,11	0,014	0,1	7	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,1
Carambola		0,27	0,076	0,4	15	0,7	0,9	0,9	0,3	1,2	0,8	0,8
La Boca		0,21	0,106	0,3	8	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3	0,5	1,0

<2 deficiencia de enriquecimiento, 2-5 **enriquecimiento moderado**, 5-20 **enriquecimiento significativo**, 20-40 **enriquecimiento muy alto** >40 **enriquecimiento extremadamente alto**

**Tabla 15.** Valores de factor de enriquecimiento  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período agosto 2011 usando la ecuación 1 establecida por Ergin et al (1991) <sup>[53]</sup>

Elemento de

Referencia: Fe

Punto de Muestreo	Al $\pm$	Mg $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
	0,2	0,2	6	0,4	0,4	0,5	0,2	0,6	0,4	0,8
Caño tuy	0,5	0,4	12	0,7	0,6	0,6	0,4	1,1	0,6	1,3
El Guapo	0,6	0,4	6	0,5	0,4	0,7	0,5	0,6	0,5	1,5
Madre Casaña	0,2	0,3	15	1,3	1,0	2,0	0,5	1,9	1,0	2,1
El Mono	0,5	0,8	21	1,4	1,5	1,4	0,9	1,9	1,5	3,2
El Placer	0,3	0,4	3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,6
Las Lapas	0,3	0,4	11	1,1	1,0	1,1	0,4	1,6	0,9	1,7
Caño Pirital	0,3	0,2	12	0,9	0,9	1,2	0,4	1,4	0,9	1,5
Carambola	0,3	0,3	12	1,0	0,9	1,2	0,3	1,4	0,9	1,4

<2 deficiencia de enriquecimiento, 2-5 **enriquecimiento moderado**, 5-20 **enriquecimiento significativo**, 20-40 **enriquecimiento muy alto** >40 **enriquecimiento extremadamente alto**

Para calcular el factor de enriquecimiento se utilizó la ecuación establecida por Ergin et al (1991) <sup>[53]</sup>

$$FE = \frac{\left(\frac{Cn}{Cm}\right)_{muestra}}{\left(\frac{Cn}{Cm}\right)_{referencia}}$$

Se emplea el Fe como elemento de referencia en la determinación del FE anteriormente descrita debido a las siguientes razones **1.** El Fe está asociado con los sedimentos de tamaño fino, **2.** La geoquímica del Fe es similar a la de muchos elementos traza y **3.** La concentración natural del Fe tiende a ser uniforme en el tiempo. [79]

Según los resultados obtenidos usando esta ecuación, se observa que el Cd presenta un enriquecimiento significativo para todos los puntos en los 3 períodos muestreados, sin embargo, en el punto El Mono para agosto de 2011 se observa un enriquecimiento muy alto, mientras que en el mismo período El Placer se encuentra moderadamente enriquecido. Las fuentes antrópicas para este elemento son los vertederos de basura, el uso de fertilizantes de fosfato, las aguas residuales y los depósitos de chatarra, todo lo cual está presente en la laguna, La forma más común de encontrarlo en los desechos es en forma de iones  $Cd^{+2}$ , haluros y óxidos de Cd, como  $Cd(OH)_2$  y formando complejos Cd-CN [15,79] el Zn da un enriquecimiento moderado para los puntos El Mono y Madre Casaña, este último también se encuentra moderadamente enriquecido en Cu para agosto de 2011.

Aunado a esto en el período de marzo 2010 también se encontró un enriquecimiento moderado en las concentraciones de Ni.

Estos valores son contrastantes con los obtenidos por González (2012) ya que este autor encontró que hacía las zonas de Laguna Grande, Laguna Arena y El Cazote no existía una amenaza significativa con respecto a ninguno de los elementos antes mencionados. Cabe destacar que la zona evaluada por este investigador es considerada como menos intervenida o afectada por la actividad humana e industrial que las zonas de El Guapo, El Placer y La Boca.

**Tabla 16.** Valores de factor de enriquecimiento  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período marzo 2010 usando la ecuación 2 usada por goncalves et al <sup>[55]</sup>

Puntos de Muestreo	Al $\pm$	Ca $\pm$	Fe $\pm$	Mg $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
	0,2	0,01	0,3	0,1	$\pm 3$	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3
	1,1	0,10	1,0	0,5	11	1,2	1,6	1,4	0,5	2,4	1,5	1,7
Caño Tuy												
El Guapo	0,7	0,07	1,3	0,8	16	1,6	1,8	1,8	1,3	3,0	1,7	1,7
Madre Casañas	1,2	0,00	2,0	0,5	9	1,3	1,7	1,8	0,8	2,0	1,3	1,7
El Mono	0,7	0,14	1,3	0,6	14	1,4	1,6	1,3	0,8	2,0	1,5	1,6
El Placer	0,6	0,00	1,2	0,8	14	0,5	1,4	0,9	0,4	2,9	0,8	0,6
Las Lapas	1,0	0,07	1,3	0,6	12	1,7	2,3	1,9	0,4	3,1	2,0	1,6
Caño Pirital	0,7	0,04	1,5	0,4	9	1,4	1,9	1,7	0,4	2,4	1,8	1,3
Carambola	0,6	0,32	1,5	0,6	17	1,5	1,8	1,6	0,7	2,6	1,6	1,3
La Boca	0,8	0,26	0,8	0,5	13	1,0	1,3	0,9	0,4	2,3	1,5	1,2

< 1 Comportamiento natural, > 1 Por encima del valor base

**Tabla 17.** Valores de factor de enriquecimiento  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período marzo 2011 usando la ecuación 2 usada por goncalves et al <sup>[55]</sup>

Puntos de Muestreo	Al $\pm$	Ca $\pm$	Fe $\pm$	Mg $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
	0,08	0,01	0,02	$\pm 1$	0,2	$\pm 9$	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3
Caño Tuy	0,48	0,39	1,58	1	10,3	1	1,0	1,0	0,6	1,5	1,3	1,3
El Guapo	0,64	0,10	2,02	1	23,3	1	1,5	1,6	1,2	2,1	1,6	1,4
Madre Casañas	0,53	0,09	1,77	1	25,3	1	1,3	1,5	0,8	2,1	1,4	1,6
El Mono	0,39	0,27	2,08	1	25,7	1	1,2	1,2	0,5	1,6	1,0	1,4
El Placer	0,56	0,35	1,65	1	18,3	1	1,4	1,4	1,1	2,2	1,1	1,4
Las Lapas	0,54	0,11	1,70	1	23,0	1	1,4	1,5	0,4	1,8	0,9	1,1
Caño Pirital	0,61	0,08	5,62	1	42,0	1	1,0	2,0	0,4	1,8	1,5	0,7
Carambola	0,49	0,14	1,78	1	26,3	1	1,5	1,6	0,5	2,1	1,5	1,5
La Boca	0,42	0,21	1,98	1	15,7	1	0,5	0,8	0,3	0,6	0,9	2,0

< 1 Comportamiento natural, >1 Por encima del valor base

**Tabla 18.** Valores de factor de enriquecimiento  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período agosto 2011 usando la ecuación 2 usada por Goncalves et al <sup>[55]</sup>

Puntos de Muestreo	Al $\pm$	Fe $\pm$	Mg $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
Muestreo	0,4	0,9	0,4	2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,4	0,3
Caño Tuy	0,6	1,3	0,5	15	0,9	0,8	0,7	0,4	1,3	0,7	1,6
El Guapo	1,2	2,1	0,7	12	0,9	0,9	1,4	1,0	1,3	1,0	3,1
Madre Casañas	0,2	1,0	0,3	15	1,3	1,0	2,0	0,5	2,0	1,0	2,2
El Mono	0,3	0,6	0,5	13	0,8	0,9	0,9	0,6	1,2	0,9	2,0
El Placer	1,1	3,9	1,4	12	1,0	1,1	1,2	0,7	1,6	1,1	2,5
Las Lapas	0,4	1,3	0,5	15	1,4	1,3	1,4	0,5	2,1	1,2	2,1
Caño Pirital	0,3	1,3	0,2	16	1,2	1,2	1,7	0,5	1,8	1,2	2,0
Carambola	0,4	1,4	0,4	17	1,4	1,3	1,6	0,5	2,0	1,3	2,0

< 1 Comportamiento natural, **>1 Por encima del valor base**

La ecuación utilizada por Goncalves et al<sup>[55]</sup> relaciona la concentración del metal en el sedimento y la correspondiente para el nivel base

$$FE=CM/CB$$

Los resultados obtenidos utilizando esta ecuación son comparables a los observados al comparar la concentración de los elementos con los valores base encontrándose que las concentraciones de Fe, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb y Zn en general para la mayoría de los puntos de muestreo están por encima de los valores considerados como base, sin embargo, utilizando la ecuación propuesta por Ergin et al

(1991) se pudo discernir que sólo el Cd presenta realmente un riesgo potencial para el ecosistema.

#### 5.4.2. Índice de Geoacumulación.

**Tabla 19.** Valores del índice de geoacumulación  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período marzo 2010 usando la ecuación 3 usada por Singh et al <sup>[56]</sup> y López, I. Y col <sup>[33]</sup>

Puntos de Muestreo	Al $\pm$	Ca $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Fe $\pm$	Mg $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
	0,4	$\pm 2$	0,4	0,3	0,3	0,5	0,2	0,6	0,2	0,4	0,4	0,3



Caño Tuy	-0,4	-4	16,6	8,2	-5,3	-1,6	-8,9	-8,6	-1,5	0,7	0,0	0,2
El Guapo	-1,1	-4	17,1	8,7	-4,8	-1,2	-8,8	-8,1	-0,2	1,0	0,1	0,2
Madre Casañas	-0,3		17,7	8,2	-5,7	-1,4	-8,9	-8,2	-0,9	0,4	-0,2	0,2
El Mono	-1,0	-3	17,0	8,4	-5,0	-1,4	-8,9	-8,6	-1,0	0,4	0,0	0,1
El Placer	-1,3		17,0	8,7	-5,0	-2,8	-9,1	-9,2	-1,9	0,9	-0,9	-1,2
Las Lapas	-0,6	-4	17,1	8,3	-5,2	-1,0	-8,4	-8,1	-1,8	1,0	0,4	0,1
Caño Pirital	-1,0	-5	17,3	7,8	-5,6	-1,4	-8,7	-8,2	-2,0	0,7	0,2	-0,2
Carambola	-1,3	-2	17,2	8,4	-4,7	-1,3	-8,8	-8,4	-1,0	0,8	0,1	-0,2
La Boca	-1,0	-3	16,4	8,1	-5,1	-1,9	-9,2	-9,2	-1,8	0,6	0,0	-0,3

Igeo < 0 no contaminado,

0 < Igeo < 1 no contaminado - moderadamente  
contaminado,

5 < Igeo extremadamente contaminado

**Tabla 20.** Valores del índice de geoacumulación  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período marzo 2011 usando la ecuación 3 usada por Singh et al <sup>[56]</sup> y López, I. Y col <sup>[33]</sup>

Puntos de Muestreo	Al $\pm$	Ca $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Fe $\pm$	Mg $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
	0,2	$\pm 1$	0,6	0,3	0,3	0,6	0,4	0,6	0,5	0,4	0,6	0,6
Caño Tuy	-1,6	-2	17,3	9,1	-5,4	-2,0	-9,6	-9,0	-1,4	0,0	-0,2	-0,3
El Guapo	-1,2	-4	17,7	8,9	-4,3	-1,4	-9,0	-8,4	-0,4	0,5	0,1	-0,1
Madre Casañas	-1,5	-4	17,5	8,8	-4,2	-1,5	-9,2	-8,4	-1,0	0,5	-0,1	0,1
El Mono	-1,9	-2	17,7	8,6	-4,1	-1,6	-9,4	-8,7	-1,5	0,1	-0,6	-0,1
El Placer	-1,4	-2	17,4	8,9	-4,6	-1,7	-9,1	-8,5	-0,5	0,5	-0,5	-0,1
Las Lapas	-1,5	-4	17,4	8,1	-4,3	-2,0	-9,1	-8,4	-1,7	0,2	-0,8	-0,4
Caño Pirital	-1,3	-4	19,2	8,5	-3,4	-1,3	-9,6	-8,0	-1,9	0,3	0,0	-1,0
Carambola	-1,6	-3	17,5	8,5	-4,1	-1,4	-9,0	-8,3	-1,6	0,5	0,0	0,0
La Boca	-1,8	-3	17,7	8,3	-4,8	-2,7	-10,5	-9,3	-2,2	-1,3	-0,7	0,4

Igeo < 0 no contaminado

0 < Igeo < 1 no contaminado - moderadamente contaminado

5 < Igeo extremadamente contaminado

**Tabla 21.** Valores del índice de geoacumulación  $\pm$  desviación estándar obtenidos para el período agosto 2011 usando la ecuación 3 usada por Singh et al <sup>[56]</sup> y López, I. Y col <sup>[33]</sup>

Puntos de Muestreo	Al $\pm$	Cd $\pm$	Co $\pm$	Cr $\pm$	Cu $\pm$	Fe $\pm$	Mg $\pm$	Mn $\pm$	Ni $\pm$	Pb $\pm$	Zn $\pm$
Caño Tuy	-1,4	17,0	8,1	-4,9	-1,9	-9,9	-9,4	-1,8	-0,2	-1,0	0,1
El Guapo	-0,3	17,7	8,7	-5,2	-1,9	-9,7	-8,5	-0,6	-0,2	-0,5	1,0
Madre Casañas	-3,3	16,7	7,5	-4,9	-1,5	-9,6	-8,0	-1,5	0,4	-0,6	0,5
El Mono	-2,2	16,0	8,1	-5,1	-2,1	-9,8	-9,2	-1,4	-0,4	-0,7	0,4
El Placer	-0,4	18,6	9,6	-5,2	-1,8	-9,5	-8,7	-1,1	0,1	-0,5	0,7
Las Lapas	-1,9	17,0	8,1	-5,0	-1,3	-9,3	-8,5	-1,6	0,5	-0,3	0,5
Caño Pirital	-2,2	17,1	7,1	-4,8	-1,5	-9,4	-8,3	-1,6	0,3	-0,3	0,4
Carambola	-2,0	17,2	7,9	-4,8	-1,3	-9,2	-8,3	-1,7	0,4	-0,3	0,4

Igeo < 0 no contaminado

0 < Igeo < 1 no contaminado - moderadamente contaminado

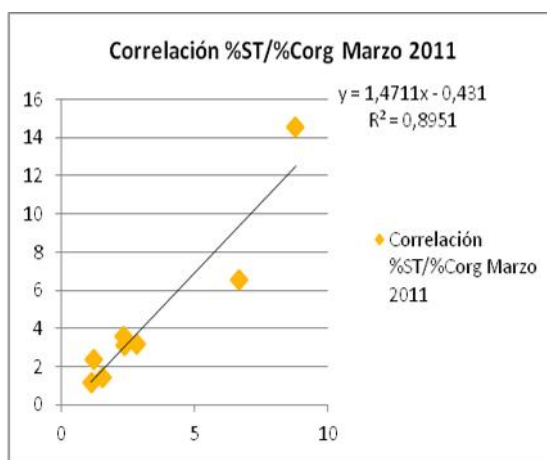
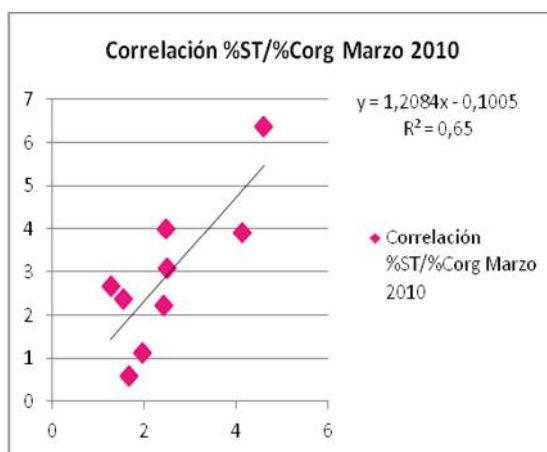
5 < Igeo extremadamente contaminado

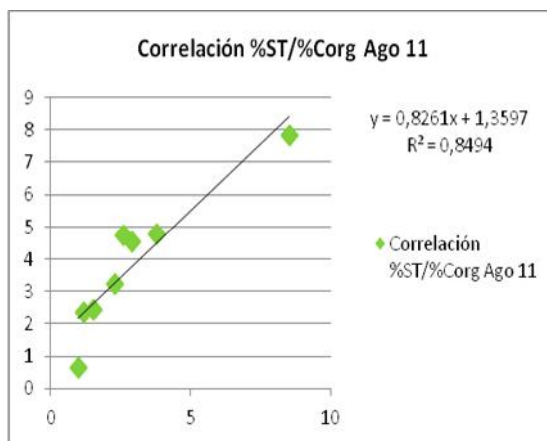
Al calcular el Igeo se obtuvieron en general valores entre 0-1 asociado a un grado de contaminación que va de no contaminado a moderadamente contaminado para los elementos Ni, Pb y Zn para Marzo 2010 y marzo 2011 y para Ni y Zn en Agosto de 2011. Y se obtuvieron valores superiores a 5 que indica contaminación extrema según la clasificación usada por Singh et al <sup>[56]</sup> y López, L. y col <sup>[57]</sup> para los elementos Cd y Co para todos los períodos de muestreo.

En los alrededores de la zona de estudio existen asentamientos urbanos y agrícolas que actúan como fuente antrópica de metales como lo son la población de Tacarigua de la Laguna y Puerto Tuy aledañas a los puntos Caño Tuy (PNLT 2), El Guapo (PNLT3) y La Boca (PNLT19), también las poblaciones de La Palmita, Maimo y Caño Arena cercanas a los puntos Madre Casañas (PNLT4), El Mono (PNLT5) y El Placer (PNLT6) y la población de Las Lapas cercana a los puntos Las Lapas (PNLT 7), Caño Pirital (PNLT 8) y Carambola (PNLT 9), siendo los medios de introducción a la laguna los Caños Pirital y Madre Casañas y El río Guapo que introduce los aportes agrícolas y domésticos del embalse El Guamito (El Guapo).

Lo cual viene a sustentar los resultados y las asociaciones hechas anteriormente para la zona de estudio. De manera natural el Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn pueden provenir de sulfuros tales como Calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), Galena ( $\text{PbS}$ ) y Esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), minerales de sulfuro ferroso tales como Pirita y Marcasita  $\text{FeS}_2$  y de Cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y Escolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) <sup>[79]</sup> las fuentes antrópicas más comunes de estos metales presentes en la zona son los vertederos de basura y aguas residuales, también los pesticidas y montones de chatarra, el Pb puede provenir también de la plomería, manufactura de baterías y escapes de automóviles y el Cu también puede provenir del estiércol de cerdo. <sup>[79]</sup>. Todas estas fuentes de contaminantes están presente en o cerca de los puntos de muestreo de este trabajo de investigación notándose una tendencia en la mayoría de los puntos estudiados particularmente los puntos en donde se observa mayor influencia antrópica en: El Guapo, Madre Casañas, El Mono, Las Lapas, Caño pirital y Carambola.

Por otra parte, según los datos de porcentaje de azufre total (%ST) y porcentaje de carbono orgánico (%Corg) para los puntos bajo estudio en el Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, obtenidos por Brun (2013) <sup>[80]</sup> se calculó el coeficiente de correlación entre estos parámetros para los períodos analizados, obteniéndose en todos los casos un valor de correlación superior a 0,8 por lo tanto se puede considerar que las zonas de El Guapo y El Placer de dicho complejo lagunar son un sistema reductor. Los ambientes euxínicos (condiciones anóxicas sulfídicas) están relacionados con altas concentraciones de azufre y bajos valores de carbono orgánico. Este hecho favorece la formación de sulfuros por medio de la actividad bacteriana. <sup>[81]</sup>

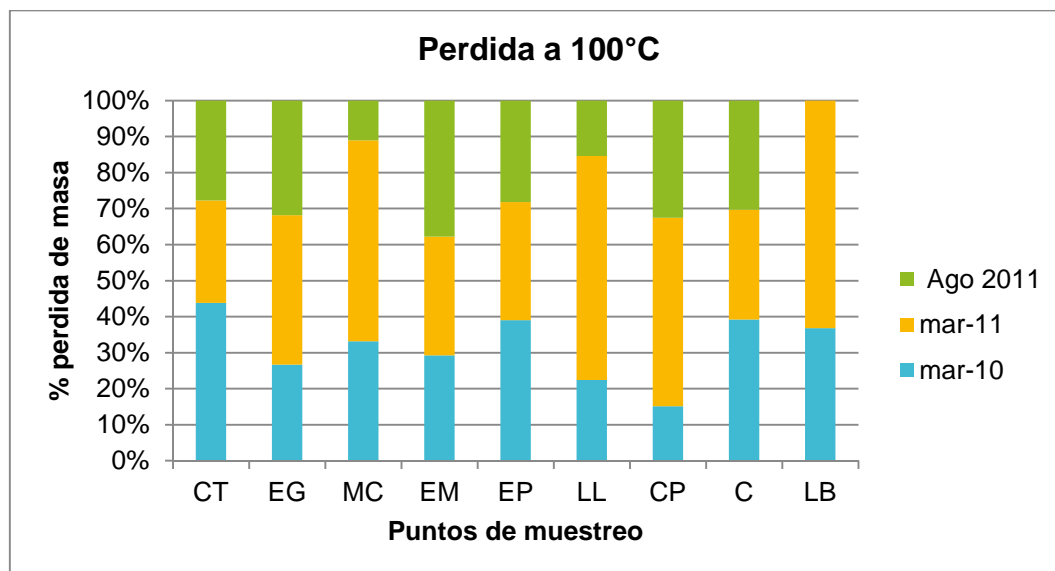




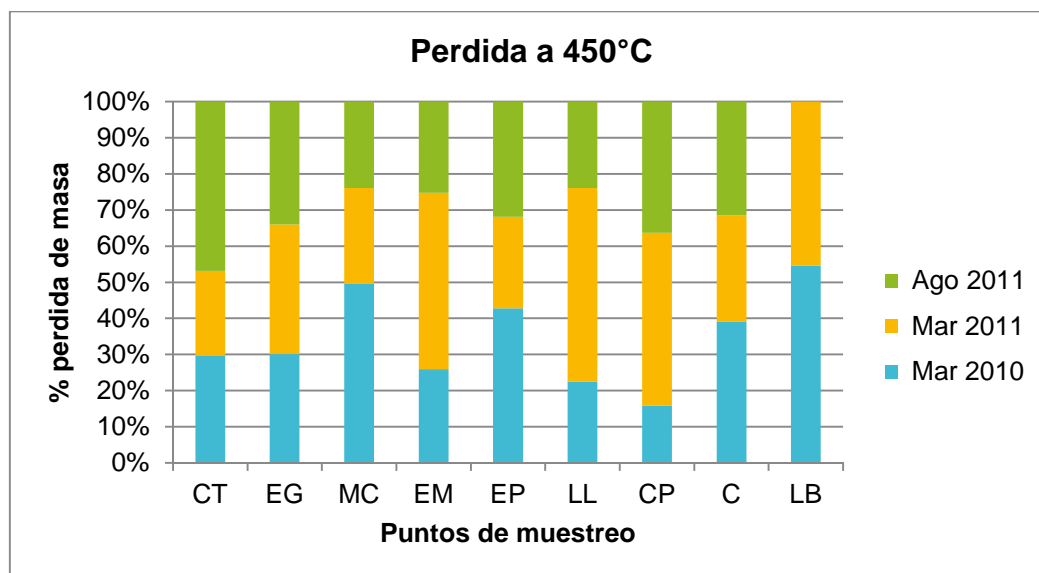
**Figura 49.** Correlación entre %ST / %Corg para los 3 períodos muestreados.

#### 5.5. Termogravimetría.

La pérdida secuencial por ignición o termogravimetría es un método simple para estimar el contenido de materia orgánica y carbonatos en los sedimentos usando las relaciones lineales entre la pérdida por ignición y los valores de carbono orgánico e inorgánico, este método fue usado por Dean (1974) <sup>[83]</sup> al someter las muestras a 450°C se quema la materia orgánica presente en la muestra y posteriormente al ser calentada a 900°C se libera el CO<sub>2</sub> presente en los carbonatos. Los resultados obtenidos muestran que a 100°C se registraron pérdidas entre 1 y 12% obteniéndose las más altas en los puntos madre casaña, el mono, el placer, las lapas y caño pirital lo que confirma la asociación con oxihidróxidos amorfos realizada en el análisis químico.



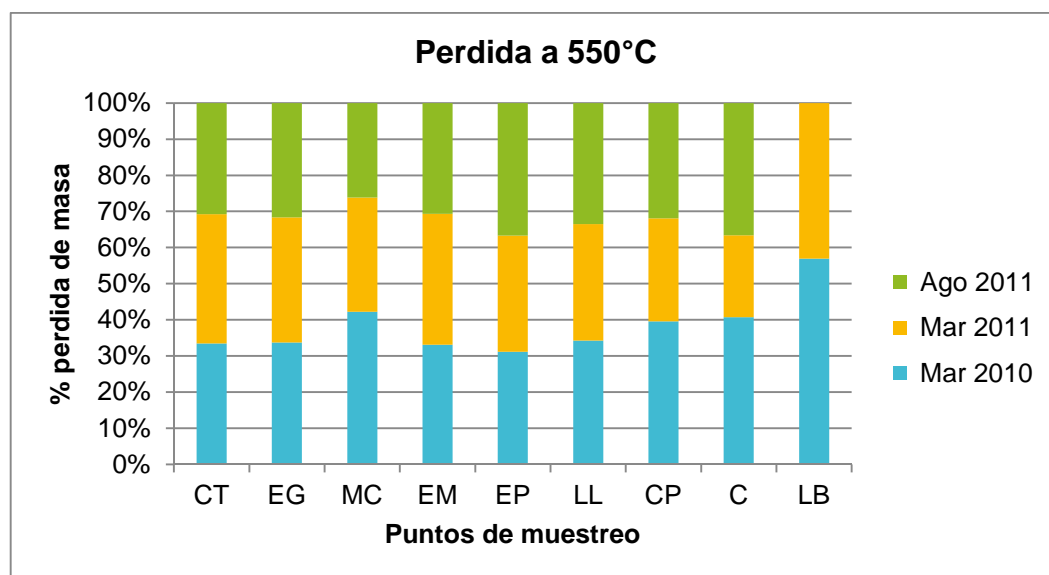
**Figura 50.** Perdida por termogravimetría a 100°C



**Figura 51.** Perdida por termogravimetría a 450°C

Los porcentajes más altos de pérdidas de masa se obtuvieron al someter las muestras a 450°C entre 3 y 25% como se observa en la figura 46 lo que implica que

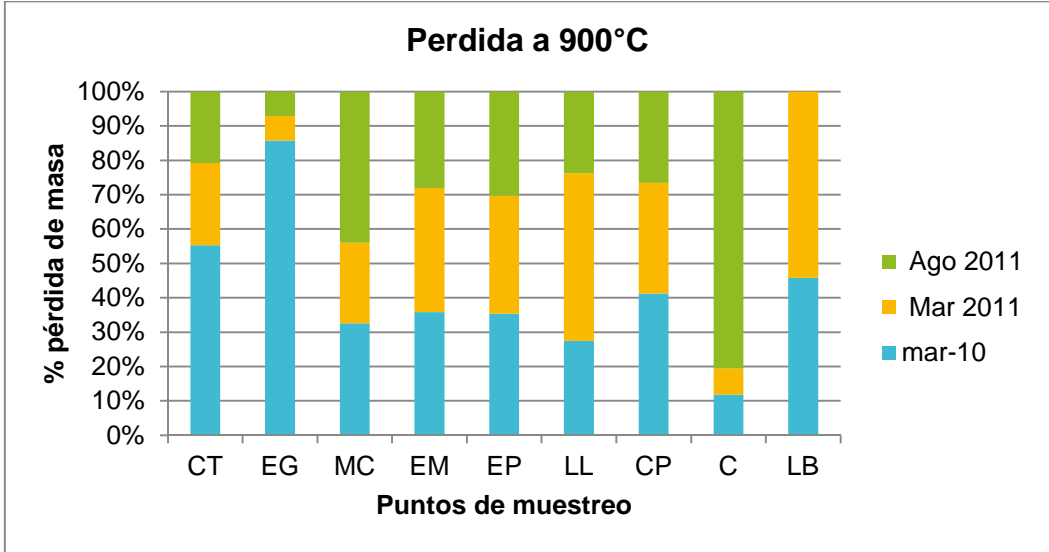
hay un componente importante de materia orgánica (M.O.) en los sedimentos de fondo de la zona estudiada con relevancia en los puntos El Mono, Las Lapas y Caño Pirital donde Brun (2013) obtuvo valores de Corg para estos puntos de 6,66% en El Mono y 8,77% en Caño Pirital para marzo de 2011, mientras que en Agosto de 2011 el porcentaje de Corg medido en los mismos puntos fue de 3,78 y 8,53% respectivamente , lo que corrobora la asociación de los elementos Ni, Cu, Co y Zn encontradas mediante los análisis químicos a esta fase. Estos resultados son menores a los obtenidos por González (2012)<sup>[73]</sup> ya que este autor encontró que dichos valores oscilaron entre 38 y 65 % en pérdidas para todos los períodos de muestreo, siendo una fase importante en la zona suroeste y noroeste de la laguna.



**Figura 5233.** Perdida por termogravimetría a 550°C

En la figura 47 se observa que las pérdidas asociadas a oxihidróxidos cristalinos se encuentran entre 2 y 4% con un comportamiento homogéneo durante los períodos muestreados lo que confirma la asociación con fases minerales de tipo arcillas y silicatos hechas previamente.





**Figura 343.** Perdida por termogravimetría a 900°C

Por otra parte el porcentaje asociado a carbonatos se encontró entre 3 y 10% con valores extremos para El Guapo en marzo 2010 y Carambola en agosto de 2011 que pueden atribuirse a la gran cantidad de bioclastos transportados a la laguna por los tributarios lo cual es comparable con los resultados obtenidos al analizar la distribución granulométrica de los sedimentos en esta zona.



## VI.CONCLUSIONES

La concentración total de los elementos mayoritarios obtenida en las muestras recolectadas en Marzo 2010, Marzo 2011 y Agosto 2011 presentaron valores menores o comparables a los valores considerados línea base reportados por Turekian y Wedepohl para la corteza terrestre en casi todos los puntos, a excepción del Fe que se encontró por encima del valor reportado.

La concentración total de los elementos minoritarios Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn para el período muestreado se encontraron por encima de la línea base en la mayoría de los puntos.

De acuerdo al FE el Cd presenta un enriquecimiento significativo para la mayoría de los puntos de muestreo en todos los períodos estudiados, lo que lleva a decir que las lagunas internas de El Guapo, El Placer y La Boca se encuentran contaminadas con este elemento.

En base al Igeo determinado, los sedimentos de fondo de las lagunas internas El Guapo y El Placer y el sector La Boca del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua se encontraban enriquecidos con Cd, Cr, Ni y Pb para Marzo 2010, con Fe, Cd, Co, Cr, Ni, Pb y Zn para Marzo y Agosto 2011 que provendrían de fuentes antrópicas. En el mismo orden de ideas, los valores obtenidos indicaron que los sedimentos se encuentran en su mayoría en un grado de contaminación que va de no contaminados a moderadamente contaminados con estos elementos, con excepción del Cd y el Co que indicaron extremadamente contaminados.

La concentración de los elementos contaminantes en los sedimentos mostró variaciones espaciales, ubicándose los valores más elevados de contaminación en los puntos Caño Tuy, El Mono, Madre Casañas, Las Lapas, Caño Pirital y Carambola estos

puntos se encuentran cercanos o en las poblaciones aledañas a la laguna y además en o cerca de ellos desembocan los tributarios Caño Pirital, Caño Madre Casañas y el Río El Guapo que colectarían los desechos domésticos y agrícolas, así como las escorrentías durante la época de lluvias llevándolas a la laguna.

Los valores de concentración de los elementos contaminantes fueron mayores en los períodos Marzo y Agosto 2011 después de la Vaguada ocurrida en los meses de diciembre de 2010 a febrero de 2011 esto pudo deberse al mayor aporte de sedimentos y aguas de escorrentía recibido por la Laguna para esas fechas.

## **VII.RECOMENDACIONES**

Se sugiere identificar las fases minerales presentes en los sedimentos de fondo de la Laguna de Tacarigua con el fin de asociar las concentraciones obtenidas por debajo de los valores base a una fase mineral.

Para determinar mejor el impacto del aumento de las poblaciones y asentamientos cercanos al Complejo Lagunar, se recomienda realizar un nuevo estudio de concentraciones elementales para evaluar impacto antrópico.

Continuar el periodo de muestreo y análisis hasta completar el año, para establecer posibles relaciones estacionales con concentración y distribución de los elementos.

## VIII. Bibliografía

- [1] Marcovecchio, J.; Freije, R. y Vazquez Botello, A. (2013). **Procesos químicos en estuarios**. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. ISBN: 978-987-1896-16-5
- [2] Orkun I. D., Galip S., Demet G. K., Turan Y., Cagatayhan B. E. (6-2010): **Speciation and implications of heavy metal content in surface sediments of Akyatan Lagoon–Turkey**. Cukurova University, Environmental Engineering Department, Balcali 01330, Adana, Turkey Junio . Desalination 260 199–210
- [3] Conde, J. (1996): **A profile of laguna de tacarigua, Venezuela: A tropical estuarine coastal lagoon**. *Interciencia* 21(5): 282-292.
- [4] Manahan, S. **Environmental Chemistry** 7ed. Lewis Publishers. 876 pág.
- [5] Rubio B, Gago L, Vilas F, Nombela M, Garcia-Gil S, Alejo I, Pazos O (1996) **Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra**. *Thalassas* 12: 137-152.
- [6] Sadiq M (1992) **Toxic metal chemistry in marine environments**. Marcel Dekker. New York. 390 pp.
- [7] Acosta, V., Lodeiros, C., Senior, W., Martínez, G. (12-2002): **Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela**. INCI, vol. 27, nº 12, p – 686-690. ISSN 0378-1844
- [8] González, M. y Henríquez J. (2002): **Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén**. Departamento de ingeniería geográfica, Facultad de ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Santiago 105 paginas

- [9] Mendez, J.( 2006): **Geología física**. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de ciencias, Universidad Central de Venezuela. 199pag
- [10] Ing. Weber, J. (2003): **Hidráulica del transporte de sedimentos**. Universidad nacional de Córdoba Facultad de ciencias exactas, Físicas y naturales. 27pag
- [11] Hlavay, J, Bógod, I; Cs x,Z. (1995): **Microchemical Journal**, 51 (53-63)
- [12] Tarbuck, E. y Lutgens F. **Ciencias de la tierra, una introducción a la geología física**. 6ed. Prentice Hall. 540pag.
- [13] Iriondo, M. (2006): **Introducción a la Geología**. Editorial Brujas. 3era edición p 73-77
- [14] Álvarez R., Mendoza L. y Vernet G. (2003). **Factores de formación de las lagunas costeras del suroeste del caribe colombiano**. Acta Científica Venezolana. Vol. 54. No. 3 Caracas.
- [15] Isava F. (1996). **Caracterización de la comunidad bacteriana asociada a la interfase agua-sedimento, niveles de sedimentación y su importancia ecológica, en la Laguna de Tacarigua, Estado Miranda**. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. p. 150
- [16] Lentino M. y Bruni A. (1994). **Humedales Costeros de Venezuela: Situación ambiental**. Publicado por Sociedad Conservacionista Audubon de Venezuela. 1era. Edición. p. 76-79
- [17] Perillo, G. y Cuadrado,D. (2013): **Procesos químicos en estuarios**. Cap 2, Clasificación, Geomorfología y sedimentología de estuarios. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. ISBN: 978-987-1896-16-5
- [18] Méndez, J. (2006). **Petrología- Ambientes sedimentarios**. Caracas. PDVSA. INTEVEP. p. 225-269

- [19] Pratolongo, P.; Piovan, M.J.; Zapperi, G.; Negrín, V. González, G. y Botté, S. (2013): **Procesos químicos en estuarios**. Cap 4, Humedales en estuarios. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. ISBN: 978-987-1896-16-5
- [20] Botté, S.; Marcovecchio, J., Fernandez-Severini, M.; Negrin, V.; Panebianco, M.; Simonetti, P.; Buzzi, N.; Delucchi, F. (2013): **Procesos químicos en estuarios**. Cap 10, Ciclo de metales pesados. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. ISBN: 978-987-1896-16-5
- [21]. Smith, K. y Huyck, H. (1999): **An Overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals**. Cap 2. Reviews in Economic Geology, Vol 6A y 6B.
- [22] Zuñinga, F. (1999). **Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados**. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán. México.
- [23] Rybycka, E.; Adamiec, E., Alexander-Kwaterczak, V. (2005): **Distribution of trace metals in the Odra river system: water – suspended matter, sediments**. Limnologica 35, 185-198.
- [24] Medina, H. (2000): **Estudio de los sólidos suspendidos del Río Guaire**. TEG. Facultad de Ciencias. UCV
- [25] Brownlow, H. (1996): **Geochemistry**. Editorial Prentice Hall. Segunda Edición. Boston University. USA 580p
- [26] Castellan, G., 1998. **Fisicoquímica**. Editorial Addison Wesley Longman. Segunda Edición. México. 452 p.
- [27] Glasstone, S., 1972. **Tratado de Química – Física**. Editorial Aguilar S.A. Segunda Edición. España, 1180 p.



- [28] Bueno, H., 1977. **Química Analítica y Análisis Agrícola**. Cuarta Edición. Universidad de Guayaquil.
- [29] Rayner – Canham, G., 2000. **Química Inorgánica Descriptiva**. Editorial Prentice Hall. Segunda Edición. Mexico. 595 p.
- [30] Skoog, D., West, D., Holler, J., Croudi, S., 2001. **Química Analítica**. Editorial Macgraw- Hill. Séptima Edición. México. 795 p.
- [31] Mason, B., 1960. **Principios de Geoquímica**. Editorial Omega. Segunda Edición. Barcelona. 333 p.
- [32] Baird Colin., (2001): **Química Ambiental**. Editorial Reverté.
- [33] López L., Lo Mónaco S., Infante R. y Bifano C. (1998), **Interacción entre la materia orgánica y sedimentos del Lago de Valencia, Venezuela**, informe presentado a Fundación Polar y Fundacite Aragua.
- [34] Mogollón, J.L. (1990), **Comportamiento Geoquímico de Elementos Metálicos en una Cuenca Tropical Contaminada Valencia, Venezuela**. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela.
- [35]. Espiño R. (1989), **Cronología de Metales Pesados, Fosfatos e Hidrocarburos Alifáticos en Núcleos de Sedimento del Lago de Valencia**, Trabajo especial de grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- [36]. Salomons, W., y Forstner, U., (1984). **Metals in the Hydrocycle**. Editorial Springer Verlag. New York. 349 p.
- [37]. Crecelius, E. A.; Johnson, C. J. y Hofer, G. (1974). **Contamination of Soils Near a Copper Sueltes by Arsenic, Antimony and Lead**. Water Air Soil Pollut. 3. (337-342).
- [38] Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntau H., Griepink B., (1993), **Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization**

of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, Int. Journal Environment Analytical Chemistry. 51 (135-151).

[39] Sánchez, M., (2003). **Determinación de Metales Pesados en Suelos de Medina del Campo (Valladolid): Contenido Extraíbles, Niveles de Fondo y de Referencia.** Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, España.

[40] Villegas W. A. (2007): **Análisis ultravioleta y visible: Teoría y práctica en el ejercicio profesional.** Universidad Autónoma de Yucatán.

[41] Lopez, P. y Mandado, J. (2002): **Extracciones químicas secuenciales de metales pesados.** Aplicación en ciencias geológicas. Estudios Geol. (58), 133-144p.

[42] Tessier, A.; Campbell, P.G.C. y Bisson, M. (1979): **Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Analytical chemistry. Vol. 51. No 7 844-851

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

[44] Turekian K., Wedepohl K. (1961). **Geological Society of America Bulletin**, 72 (175-192).

[45] Buchman M.F., (1999). **NOAA Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs)**, NOAA HAZMAT Report 99-1, Coastal protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle WA

[46] United States Environmental Protection Agency (US EPA). 1992. **Sediment classification methods compendium.** US EPA 823-R-92-006, Washington DC, 229 pp.

- [47] Juárez P., Lugo J., Vaca R., (2005), **Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma**, Ciencia Ergo Sum. 12 (155-161).
- [48] Ergin M., Saydam C., Basturk O., Erdem E., Yoruk R., (1991), **Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets of the northeastern Sea of Marmara**, Chemical Geology, 91 (269-285).
- [49] Ugarte Y., (2003), **Caracterización química e interpretación ambiental de los sedimentos del Embalse la Mariposa**, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- [50] Zambrano M., (2006), **Caracterización química y ambiental de los sedimentos del Embalse Tierra Blanca de acuerdo a la concentración de sus elementos mayoritarios y minoritarios**. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- [51] Machado F., (2006), **Fraccionamiento químico y determinación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos del Embalse Tierra Blanca**, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- [52] Zhang J., y Liu C. L., (2002), **Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes**, Estuar. Coast. Shelf S., 54 (1051-1070).
- [53] Sutherland RA., (2000), **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**, Environ Geol, 39 (611-627).
- [54] Lawson D. R., Winchester J., (1979), **A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors**, Atmospheric Environment, 10 (925-930).
- [55] Goncalves E., Boaventura R., Mouvet C. (1992). **The Science of the Total Environment**, 114 (7-24).

- [56] Singh, A.K., Hasnain, S.D., Baaerjee, D.K. (1999), **Grain Size and Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of the Domador Rier a Tributary of the Cower Ganga, India.** *Enviromental Geology* 39(1), 96-98.
- [57] Ugarte Y., (2003), **Caracterización química e interpretación ambiental de los sedimentos del Embalse la Mariposa**, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.
- [58] Loska K., Wiechula D. y Korus I., (2003), **Metal contamination of farming soils affected by industry.** *Environmental International.* 30 (159-165).
- [59] Muller G., (1981), **Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und Seiner Nebenflusse**, *Chemiker- Zeitung*, 6 (157-164).
- [60] Benzo, Diana, (2001), **“Estudio ambiental de la distribución granulométrica de metales pesados en sedimentos del Lago de Maracaibo”**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [61] Turer D., Maynard J., Sansalone J. (2001). **Water Air and Soil Pollution**, 132 (293-314).
- [62] Munendra S., German M. y Sing I. (2002). **“Heavy metals in freshly deposited Stream sediment of rivers associated whith urbanization of the Garra Planin La India”**, *Water, air and soil pollution*, 141 (35-54).
- [63] Forstner, U. (1981). **Metal Pollution Assessnent from Sediment Analysis.** En: *Metal Pollution in the Aquatic Envioronment.* Forstner & Wittmann (Eds.), Springer-Verlag Berlin, Chapt D, 110-196.
- [64] Zhang, M. et al.( 2002) **Concentrations and solubility of heavy metals in muck sediments from the St. Lucie Estuary, U.S.A.** dec

- [65] Pacifico R, Adamo P, Cremisini C, Spaziani F, Ferrara L (2007). **A Geochemical Analytical approach for the Evaluation of Heavy Metal Distribution in Lagoon Sediments.** J Soils Sediments 7 (5) 313–325
- [66] Fujita, M., et al. (2013) **Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu.** Chemosphere, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.023>
- [67] Maanan, M.; Saddik, M.; Maanan, M.; Chaibi, M.; Assobhei, O.; Zourarah, B. (2014) **Environmental and ecological risk assesment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco.** Ecological indicators 48, 616-626.
- [68] Syakti, A. D.; Demelas, C.; Hidayati, N.V.; Rakasiwi, G.; Vassalo, L.; Kumar, N.; Prudent, P.; y Domenauq, P. (2015). **Heavy metals concentrations in natural and human-impacted sediments of Segara Anakan Lagoon, Indonesia.** Environ Monit Assess 187:4079
- [69] Pérez, M. Martínez G. Fermín I. (2006) **Biodisponibilidad de metales traza en sedimentos superficiales Del ecosistema lagunar costero Bocaripo-Chacopata (península de Araya, Estado Sucre).** Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, Univ. Oriente 45 (2): 81-91; 1 Fig., 2 Tabs. 81
- [70] De Freitas F. (2008) **Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón.** Universidad Central de Venezuela. 124pag
- [71] García, E.M.; Bastidas, C.; Cruz-Motta, J.J. y Farina, O. (2011) **Metals in waters and sediments of the Morrocoy National Park, Venezuela: Increased Contamination levels of Cadmiun over time.** Water Air Soil Pollut 214:609-621

[72] Romero G. (2011) **Caracterización geoquímica de los suelos asociados a distintas especies de mangle de la zona oeste del golfo de Coro y noreste de la península de Paraguaná**, Estado Falcón Universidad Central de Venezuela 132pag

[73] González, J. (2012) **Estudio de la abundancia de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo de Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arena del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda**. Universidad central de Venezuela 264 pag

[74] **Dirección de Regiones**. Instituto Geográfico Venezolano Simón Bolívar.

[75] Álvarez, J. (1996) **Ubicación, origen características y problemática ambiental del Parque Nacional Laguna de Tacarigua**. Coordinación PNLT, informe técnico INPARQUES, Venezuela. Páginas 17.

[76] Lentino M. y Bruni A. (1994) **Humedales Costeros de Venezuela: Situación ambiental**. Publicado por Sociedad Conservacionista Audubon de Venezuela. 1era. Edición. p. 76-79

[77] Urbani, Franco (2002) **El río Miguelena de Camurí Grande, estado Vargas: Una ventana a la geología de la Cordillera de la Costa**. Guía de Excursiones Geológicas No. 02-1, Universidad Central de Venezuela (UCV) y FUNVISIS. Ediciones Sociedad Venezolana de Geólogos.

[78] Isava, F. (1995): **Caracterización de la comunidad bacteriana asociada a la interfase agua-sedimentos, niveles de sedimentación y su importancia ecológica, en la laguna de Tacarigua-Edo. Miranda**. Escuela de Biología, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Agosto. Páginas 57.

[79] Sparks, D.L. (2005). **Toxic metals in the environment: the role of surfaces**. Elements, Vol. 1 number 4. Pp 193-197

[80] Cox, P.A. (1995): **The elements on earth, Inorganic Chemistry in the Environment**. Fellow of New College and Lecture in Inorganic Chemistry. University of Oxford. New York, Páginas 287.

[81] Lopez, N.; Borrego, J.; Morales, J.A y Carro, B. (2006): Variación estacional de los contenidos en carbono orgánico, inorgánico y azufre en los sedimentos del estuario de los rios Tinto y Odiel (SO España). *Geogaceta*, 40, 295-298. ISSN: 0213683x

[82] Brun, M. (2013): Estudio Geoquímico de los elementos C, N y S en los sedimentos de fondo provenientes del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 89 paginas

[83]Dean, W. (1974): Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods. *Journal of sedimentary petrology*, vol 44. Number 1. P 242-248

## IX. APÉNDICES

**APÉNDICE 1.** Concentración de los patrones y curvas de calibración.

**Tabla 22.** Valores de intensidad y concentración de los patrones utilizados para las curvas de calibración para los elementos Na, K y Ca.

Na (Extracto HCl 1M) Curva Alta		Na (Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo) Curva Baja		K (Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)		Ca(Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)	
Conc.(mg/L)	I	Conc(mg/L)	I	Conc (mg/L)	I	Conc(mg/L)	I
1	8589	0,2	990	1,0	4435	1	0,04
2	15508	0,4	1706	1,6	8126	2	0,07
3	21609	0,6	2368	2,0	10286	3	0,11
4	26808	0,8	2926	4,0	17153	5	0,16
5	32207	1,0	3724	5,0	23653	10	0,31

**Tabla 23.** Valores de Absorbancia y concentración de los patrones utilizados para las curvas de calibración para los elementos Fe y Mg.

Fe (Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)		Mg(Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)	
Conc(mg/L)	A	Conc (mg/L)	A
5	0,04	0,6	0,09
10	0,08	1,2	0,17
15	0,12	2,0	0,30
20	0,16	5,0	0,73
25	0,20	10,0	1,30

Residuo= HCl<sub>(c)</sub> + HNO<sub>3(c)</sub> + HF<sub>(c)</sub>

**Tabla 24.** Valores de intensidad y concentración de los patrones utilizados para las curvas de calibración para los elementos Al, Cd y Co.

Al (Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)		Cd (Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)		Co(Extractos HCl 1M, Extractos HNO <sub>3(c)</sub> y Residuo)	
Conc(mg/L)	I	Conc(mg/L)	I	Conc(mg/L)	I



10	1203	0,01	2537	0,05	854
100	11044	0,02	7073	0,10	1756
150	17479	0,03	10864	0,15	2745
200	23769	0,05	16561	0,25	5007
250	29921	0,10	34242	0,50	10108

**Tabla 25.** Valores de intensidad y concentración de los patrones utilizados para las curvas de calibración para los elementos Cr, Cu y Mn.

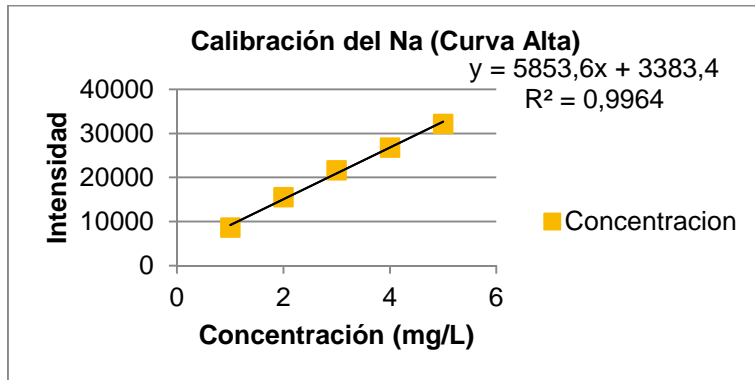
<b>Cr (Extractos HCl 1M, Extractos HNO<sub>3(c)</sub> y Residuo)</b>		<b>Cu (Extractos HCl 1M, Extractos HNO<sub>3(c)</sub> y Residuo)</b>		<b>Mn(Extractos HCl 1M, Extractos HNO<sub>3(c)</sub> y Residuo)</b>	
<b>Conc(mg/L)</b>	<b>I</b>	<b>Conc(mg/L)</b>	<b>I</b>	<b>Conc(mg/L)</b>	<b>I</b>
0,1	890	0,1	2233	2	79779
0,2	1876	0,2	4651	4	172831
0,3	3041	0,3	7050	6	254581
0,5	5194	0,5	11771	10	438203
1,0	10931	1,0	24016	20	882225

**Tabla 26.** Valores de intensidad y concentración de los patrones utilizados para las curvas de calibración para los elementos Ni y Pb.

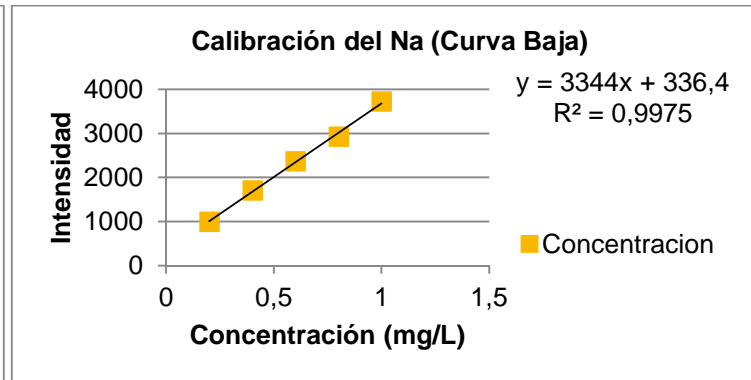
<b>Ni (Extractos HCl 1M, Extractos HNO<sub>3(c)</sub> y Residuo)</b>		<b>Pb (Extractos HCl 1M, Extractos HNO<sub>3(c)</sub> y Residuo)</b>	
<b>Conc (mg/L)</b>	<b>I</b>	<b>Conc (mg/L)</b>	<b>I</b>
0,2	2303	0,312	0,002
0,4	4826	0,625	0,008
0,6	7201	1,250	0,010
1,0	12525	2,500	0,022
2,0	25228	5,000	0,041

**Tabla 27.** Valores de intensidad y concentración de los patrones utilizados para las curvas de calibración para el Zn.

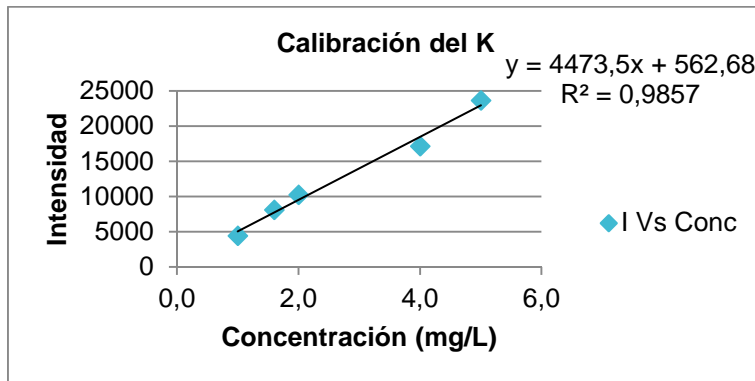
<b>Zn (Extractos HCl 1M y HNO<sub>3(c)</sub>)</b>		<b>Zn (Residuo)</b>	
<b>Conc (mg/L)</b>	<b>I</b>	<b>Conc (mg/L)</b>	<b>I</b>
0,625	0,023	0,0625	0,070
1,250	0,049	0,6250	0,156
2,500	0,097	1,2500	0,289
5,000	0,187	2,5000	0,562
10,000	0,361	5,0000	0,961



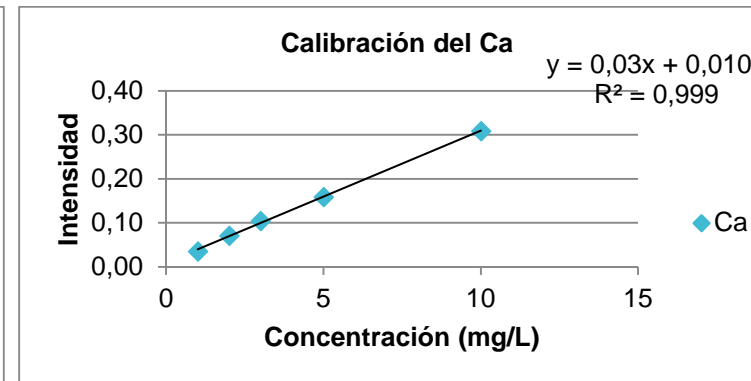
**Figura 51.** Curva de calibración para el Na (curva alta)



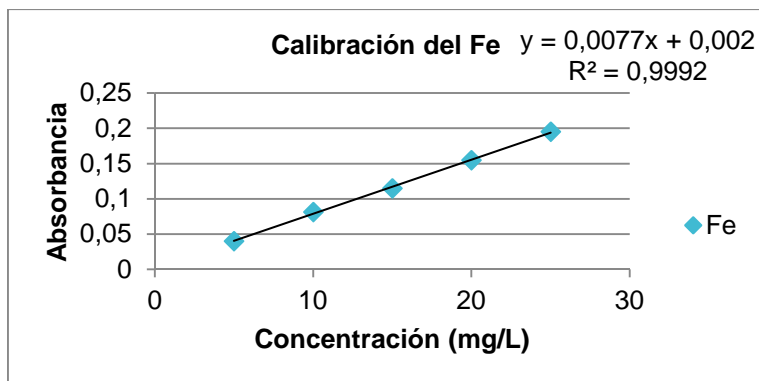
**Figura 52.** Curva de calibración para el Na (curva baja)



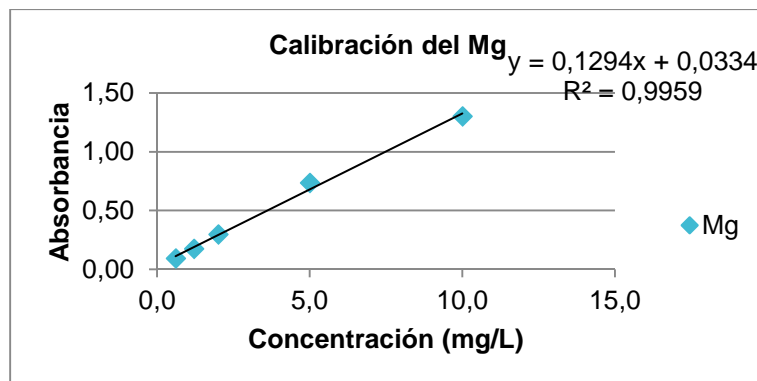
**Figura 53.** Curva de calibración para el K



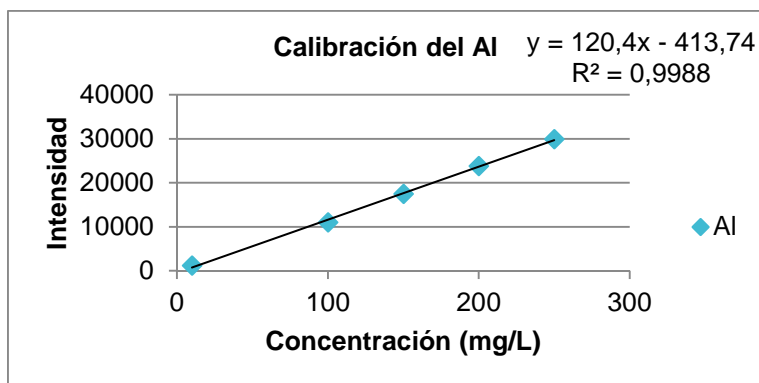
**Figura 54.** Curva de calibración para el Ca



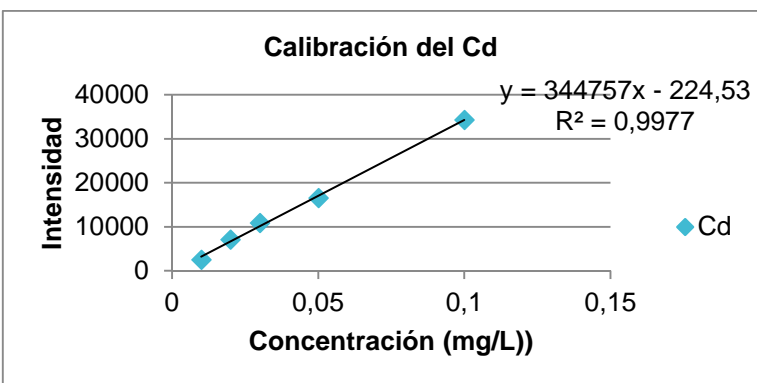
**Figura 55.** Curva de calibración para el Fe



**Figura 56.** Curva de calibración para el Mg



**Figura 57.** Curva de calibración para el Al



**Figura 58.** Curva de calibración para el Cd

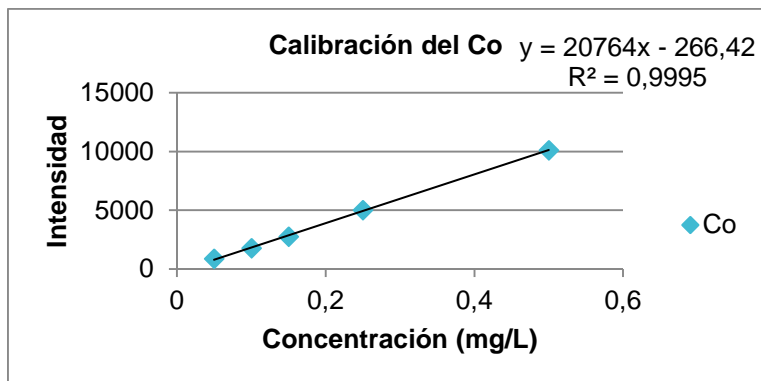


Figura 59. Curva de calibración para el Co

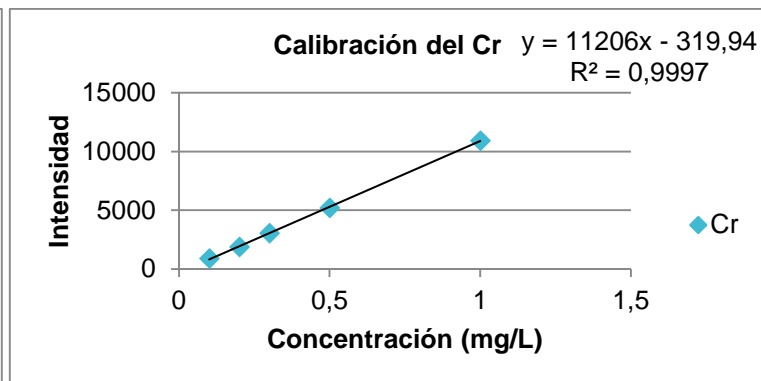


Figura 60. Curva de calibración para el Cr

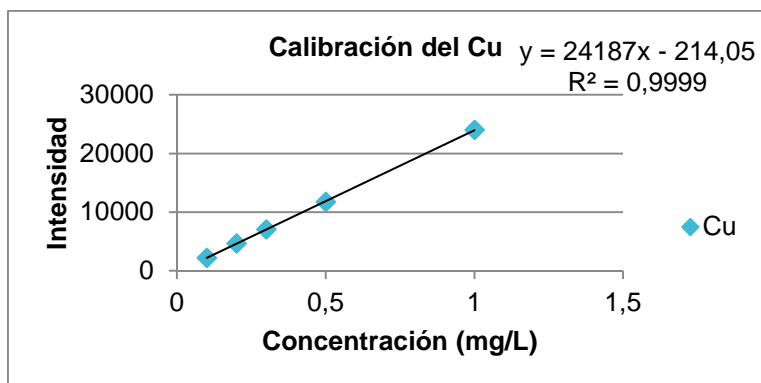


Figura 61. Curva de calibración para el Cu

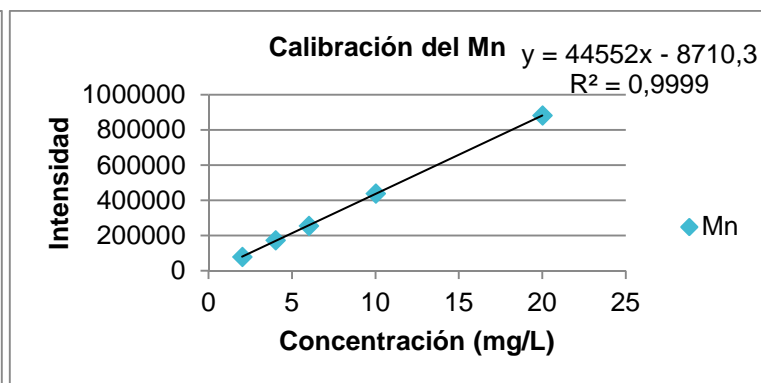


Figura 62. Curva de calibración para el Mn

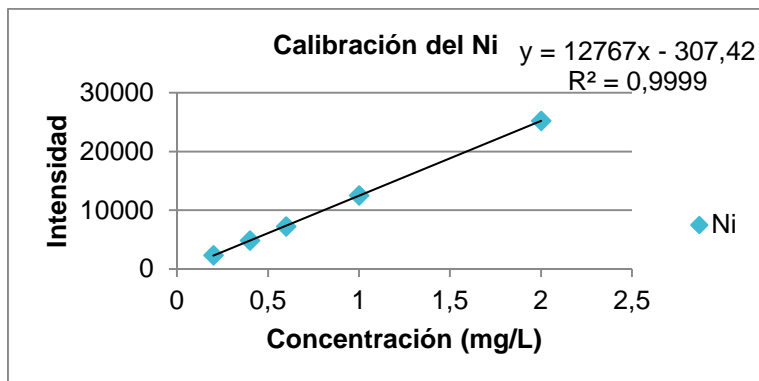


Figura 63. Curva de calibración para el Ni

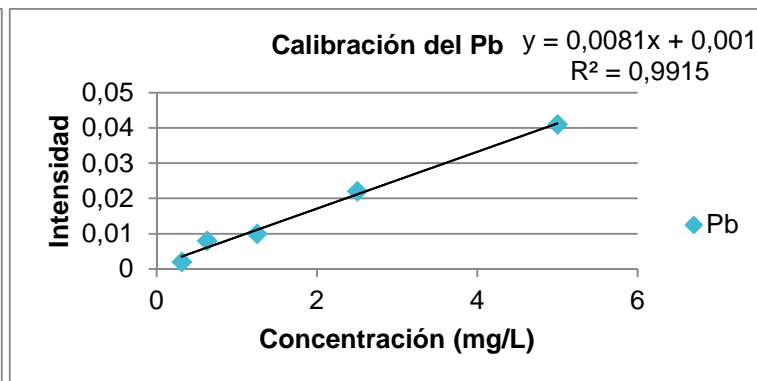


Figura 64. Curva de calibración para el Pb

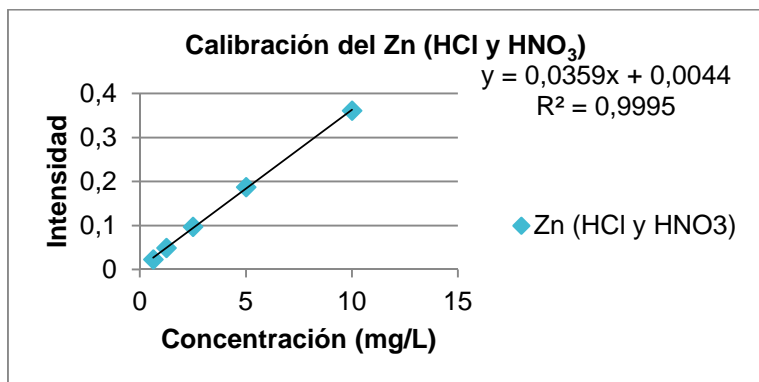


Figura 65. Curva de calibración para el Zn (HCl y HNO<sub>3</sub>)

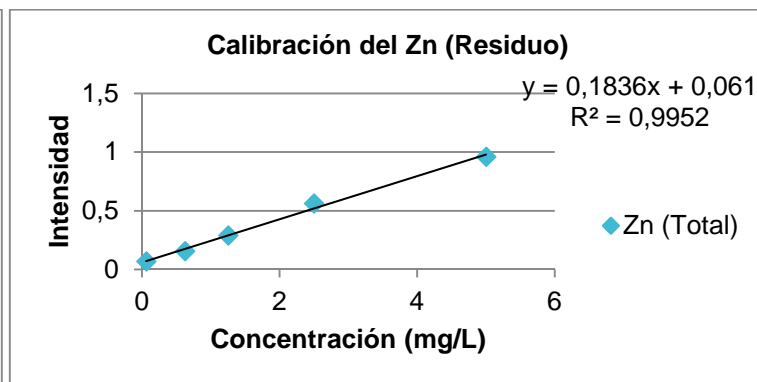


Figura 66. Curva de calibración para el Zn (Residuo)

**APÉNDICE 2.** Descripción física de las muestras de sedimentos de fondo de las lagunas El Guapo y El Placer y el sector La Boca del Complejo Lagunar laguna de Tacarigua.

**Tabla 28.** Descripción física de las muestras de sedimentos para el período marzo 2010.

Nomenclatura	Nombre del punto	Laguna Interna	Características	
			Color	Olor
PNLT 2	Caño tuy	El Guapo	Gris oscuro	Sin olor
PNLT 3	El Guapo	El Guapo	Gris claro	Sin olor
PNLT 4	Caño madre Casañas	El Guapo	Gris oscuro	Sin olor
PNLT 5	Caño El Mono	El Placer	Marrón oscuro	Sin olor
PNLT 6	El Placer	El Placer	Gris oscuro	Desagradable
PNLT 7	Las Lapas	El Placer	Gris oscuro	Sin olor
PNLT 8	Caño pirital	El Placer	Gris oscuro	Sin olor
PNLT 9	Carambola	El Placer	Gris oscuro	Desagradable
PNLT 19	La Boca	La Boca	Marrón	Sin olor

**Tabla 29.** Descripción física de las muestras de sedimentos para el período marzo 2011.

Nomenclatura	Nombre del punto	Laguna Interna	Características	
			Color	Olor
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	El Guapo	Gris oscuro	Sin olor
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	El Guapo	Gris claro	Sin olor
<b>PNLT 4</b>	Caño madre Casañas	El Guapo	Gris oscuro/ negro	Sin olor
<b>PNLT 5</b>	Caño El Mono	El Placer	Marrón oscuro/ negro	Sin olor
<b>PNLT 6</b>	El Placer	El Placer	Gris oscuro	Sin olor
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	El Placer	Gris oscuro	Sin olor
<b>PNLT 8</b>	Caño pirital	El Placer	Gris oscuro	Sin olor
<b>PNLT 9</b>	Carambola	El Placer	Marrón oscuro	Sin olor
<b>PNLT 19</b>	La Boca	La Boca	Marrón	Sin olor

**Tabla 30.** Descripción física de las muestras de sedimentos para el período agosto 2011.

Nomenclatura	Nombre del punto	Laguna Interna	Características	
			Color	Olor
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	El Guapo	Marrón oscuro	Sin olor
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	El Guapo	Marrón claro	Sin olor
<b>PNLT 4</b>	Caño madre Casañas	El Guapo	Gris oscuro	Sin olor
<b>PNLT 5</b>	Caño El Mono	El Placer	Marrón oscuro/ negro	Sin olor
<b>PNLT 6</b>	El Placer	El Placer	Gris oscuro	Sin olor
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	El Placer	Marrón oscuro	Sin olor
<b>PNLT 8</b>	Caño pirital	El Placer	Gris oscuro	Combustible
<b>PNLT 9</b>	Carambola	El Placer	Marrón oscuro	Sin olor
<b>PNLT 19*</b>				

) **No se muestreo el punto PNLT 19 para ese período por no estar dadas las condiciones del medio.**

**Tabla 31.** Distribución granulométrica para Marzo 2010.

Nomenclatura	Nombre del punto	Laguna Interna	% p/p Fracción	
			< 63µm	> 63µm
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	El Guapo	51,7	48,3
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	El Guapo	99,8	0,2
<b>PNLT 4</b>	Caño madre Casañas	El Guapo	82,1	17,9
<b>PNLT 5</b>	Caño El Mono	El Placer	92,3	7,7
<b>PNLT 6</b>	El Placer	El Placer	98,3	1,7
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	El Placer	99,6	0,4
<b>PNLT 8</b>	Caño pirital	El Placer	94,6	5,4
<b>PNLT 9</b>	Carambola	El Placer	98,7	1,3
<b>PNLT 19</b>	La Boca	La Boca	51,7	48,3



**Tabla 32.** Distribución granulométrica para Marzo 2011.

Nomenclatura	Nombre del punto	Laguna Interna	% p/p Fracción	
			<63 $\mu$ m	> 63 $\mu$ m
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	El Guapo	27,8	72,2
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	El Guapo	99,7	0,3
<b>PNLT 4</b>	Caño madre Casañas	El Guapo	93,2	6,8
<b>PNLT 5</b>	Caño El Mono	El Placer	40,6	59,4
<b>PNLT 6</b>	El Placer	El Placer	85,1	14,9
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	El Placer	96,9	3,1
<b>PNLT 8</b>	Caño pirital	El Placer	10,6	89,4
<b>PNLT 9</b>	Carambola	El Placer	98,4	1,6
<b>PNLT 19</b>	La Boca	La Boca	3,3	96,7

**Tabla 33.** Distribución granulométrica para Agosto 2011.

Nomenclatura	Nombre del punto	Laguna Interna	% p/p Fracción	
			<63 $\mu$ m	> 63 $\mu$ m
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	El Guapo	51,7	48,3
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	El Guapo	99,8	0,2
<b>PNLT 4</b>	Caño madre Casañas	El Guapo	82,1	17,9
<b>PNLT 5</b>	Caño El Mono	El Placer	92,3	7,7
<b>PNLT 6</b>	El Placer	El Placer	98,3	1,7
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	El Placer	99,6	0,4
<b>PNLT 8</b>	Caño pirital	El Placer	94,6	5,4
<b>PNLT 9</b>	Carambola	El Placer	98,7	1,3

**Apéndice 3.** Concentraciones por extracto de las muestras de sedimentos de fondo de las lagunas El Guapo y El Placer y el sector La Boca del Complejo Lagunar laguna de Tacarigua.

**Tabla 34.** Concentraciones por extracto de los elementos Al y Ca para el período Marzo 2010 expresada en ( $\mu\text{g/g}$ ).

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Al			Ca		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	8606	14150	68334	1815	174	155
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	13160	17015	25967	1232	124	122
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	9703	13147	72541	2769	152	170
<b>PNLT 5</b>	El Mono	9740	9387	39641	1366	166	124
<b>PNLT 6</b>	El Placer	nd	15445	34462	722	157	112
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	13417	13891	49946	6597	199	168
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	10300	13947	33739	1232	124	122
<b>PNLT 9</b>	Carambola	10739	8034	29671	2769	152	170
<b>PNLT 19</b>	La Boca	3560	11758	44808	5356	197	267

**Tabla 35.** Concentraciones por extracto de los elementos Fe y K para el período Marzo 2010 expresada en ( $\mu\text{g/g}$ ).

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Fe			K		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	22255	17214	6254	1509	1354	151
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	30977	27335	3966	1029	1320	102
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	56825	27849	8019	866	1064	87
<b>PNLT 5</b>	El Mono	27020	27067	6145	1379	1490	134
<b>PNLT 6</b>	El Placer	28653	24595	5200	1724	1570	169
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	30183	26799	5808	1147	1702	116
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	46061	20829	5209	1249	1681	126
<b>PNLT 9</b>	Carambola	25545	38921	4630	1564	1586	154
<b>PNLT 19</b>	La Boca	16966	16365	5480	1442	1125	144

**Tabla 36. Concentraciones por extracto de los elementos Na y Mg para el período Marzo 2010 expresada en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Na			Mg		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	6386	976	45	5824	1995	601
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	2601	464	23	9475	2176	232
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	2601	394	63	6094	1892	347
<b>PNLT 5</b>	El Mono	6749	727	32	7781	1820	333
<b>PNLT 6</b>	El Placer	9932	900	26	9759	1809	402
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	4588	361	45	6842	1811	269
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	2769	397	74	4945	1542	49
<b>PNLT 9</b>	Carambola	25545	38921	4630	1564	1586	154
<b>PNLT 19</b>	La Boca	16966	16365	5480	1442	1125	144

**Tabla 37. Concentraciones de los elementos Cd y Co para el período Marzo 2010 expresada en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Cd			Co		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	0,52	0,94	1,90	8,45	3,25	10,76
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	0,59	3,18	0,96	14,49	3,37	12,34
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	0,92	0,50	1,17	10,58	3,34	11,15
<b>PNLT 5</b>	El Mono	0,51	2,69	1,03	10,61	2,85	12,77
<b>PNLT 6</b>	El Placer	nd	2,68	1,45	nd	3,13	6,82
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	0,61	1,71	1,34	18,54	4,12	9,97
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	0,62	0,39	1,68	11,20	3,03	11,98

<b>PNLT 9</b>	Carambola	0,62	3,87	0,57	9,51	5,19	13,18
<b>PNLT 19</b>	La Boca	0,26	1,89	1,73	4,55	3,79	9,96

**Tabla 38. Concentraciones de los elementos Cr y Cu para el período Marzo 2010 expresada en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Cr			Cu		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	25	27	92	32	17	13
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	43	27	89	52	19	10
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	29	27	95	42	20	18
<b>PNLT 5</b>	El Mono	31	22	95	18	31	12
<b>PNLT 6</b>	El Placer	nd	27	102	nd	28	12
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	51	34	122	33	39	12
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	43	33	90	45	22	10
<b>PNLT 9</b>	Carambola	36	24	99	1	56	14
<b>PNLT 19</b>	La Boca	12	24	82	14	13	13

**Tabla 39. Concentraciones de los elementos Mn y Ni para el período Marzo 2010 expresada en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Mn			Ni		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	246	133	78	27	18	118
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	879	188	65	46	24	133
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	467	88	133	32	18	86
<b>PNLT 5</b>	El Mono	381	184	82	32	17	86
<b>PNLT 6</b>	El Placer	nd	261	73	nd	20	176
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	199	104	75	57	26	127
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	163	97	69	43	19	103

**Tabla 40. Concentraciones de los elementos Pb y Zn para el período Marzo 2010 expresada en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Pb			Zn		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	11	4	15	84	40	38
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	13	4	16	99	37	27
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	11	4	11	76	35	53
<b>PNLT 5</b>	El Mono	11	4	16	81	27	46
<b>PNLT 6</b>	El Placer	nd	3	13	nd	30	31
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	14	4	23	90	32	28
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	13	3	20	67	24	31
<b>PNLT 9</b>	Carambola	9	6	18	72	24	28
<b>PNLT 19</b>	La Boca	19	4	13	54	42	38

**Tabla 41. Concentraciones por extracto de los elementos Al y Ca para el período Marzo 2011 expresada en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Al			Ca		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	7512	15530	4947	8468	196	
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	12434	19454	7210	2238	67	
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	11528	12345	42626	1924	99	
<b>PNLT 5</b>	El Mono	7260	12076	7106	5851	117	
<b>PNLT 6</b>	El Placer	11607	16479	78556	7524	151	
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	10696	16279	7602	2395	132	
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	2733	8045	10374	1580	108	
<b>PNLT 9</b>	Carambola	14222	12492	24875	2876	109	
<b>PNLT 19</b>	La Boca	7138	13404	4214	4431	206	

**Tabla 42. Concentraciones por extractos de los elementos Fe y K para el período Marzo 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Fe			K		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	22001	26235	1840	1342	2119	77
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	35185	30164	2357	1337	2917	118
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	35995	22851	3399	743	1354	97
<b>PNLT 5</b>	El Mono	44798	26739	2456	1110	1755	98
<b>PNLT 6</b>	El Placer	27107	25403	6894	1978	2395	146

<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	27289	26415	2509	1814	2301	120
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	29980	62328	2721	1168	1380	77
<b>PNLT 9</b>	Carambola	37480	23376	2821	1219	1561	55
<b>PNLT 19</b>	La Boca	37973	27655	3111	1041	1970	67

**Tabla 43. Concentraciones por extracto de los elementos Na y Mg para el período Marzo 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Na			Mg		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	5761	1031	26	11456	2050	64
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	6189	1198	24	8989	2257	182
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	991	158	60	7759	1429	1002
<b>PNLT 5</b>	El Mono	6185	767	34	5900	2475	150
<b>PNLT 6</b>	El Placer	11205	1014	110	10163	1548	2682
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	10320	1079	20	5696	1159	748
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	569	249	12	1533	499	438
<b>PNLT 9</b>	Carambola	7709	439	nd	8315	1174	655
<b>PNLT 19</b>	La Boca	1544	496	20	5206	1995	159

**Tabla 44. Concentraciones de los elementos Cd y Co para el período Marzo 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Cd			Co		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	0,45	2,52	0,13	6,87	3,46	6,26

<b>PNLT 3</b>	El Guapo	3,52	3,09	0,42	12,53	3,76	9,18
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	3,70	2,28	1,65	14,64	2,94	6,34
<b>PNLT 5</b>	El Mono	4,44	2,37	0,92	11,34	2,37	9,13
<b>PNLT 6</b>	El Placer	0,57	2,53	2,37	9,71	2,47	8,25
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	3,59	2,61	0,73	9,60	2,37	5,46
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	5,62	6,00	1,02	20,41	2,97	5,28
<b>PNLT 9</b>	Carambola	4,36	2,30	1,00	17,27	2,51	4,25
<b>PNLT 19</b>	La Boca	2,03	2,71	1,26	7,14	3,53	5,28

**Tabla 45. Concentraciones de los elementos Cr y Cu para el período Marzo 2011 expresado en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Cr			Cu		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	22	29	39	8	31	5
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	40	30	67	44	20	6
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	36	25	57	44	17	8
<b>PNLT 5</b>	El Mono	22	28	53	28	21	7
<b>PNLT 6</b>	El Placer	36	27	67	29	20	13
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	29	31	67	38	24	5
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	12	27	54	13	67	8
<b>PNLT 9</b>	Carambola	53	27	45	33	32	7
<b>PNLT 19</b>	La Boca	22	26	57	20	16	7

**Tabla 46. Concentraciones por extracto de los elementos Mn y Ni para el período Marzo 2011 expresado en (µg/g).**



Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Mn			Ni		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	263	171	41	24	26	52
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	791	159	43	42	25	72
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	524	70	52	45	21	77
<b>PNLT 5</b>	El Mono	285	119	43	29	20	59
<b>PNLT 6</b>	El Placer	509	181	232	34	18	95
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	193	141	46	35	20	64
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	120	178	45	36	16	67
<b>PNLT 9</b>	Carambola	286	88	46	57	16	79
<b>PNLT 19</b>	La Boca	191	87	51	22	18	66

**Tabla 47. Concentraciones por extracto de los elementos Pb y Zn para el período Marzo 2011 expresado en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Pb			Zn		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	7	6	12	73	34	13
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	12	4	16	92	34	10
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	12	3	13	91	30	27
<b>PNLT 5</b>	El Mono	10	3	6	86	23	20
<b>PNLT 6</b>	El Placer	11	3	8	84	26	23
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	12	3	3	73	25	10
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	16	6	8	35	14	20
<b>PNLT 9</b>	Carambola	14	2	10	98	22	27
<b>PNLT 19</b>	La Boca	14	4	13	133	52	22

**Tabla 48. Concentraciones de los elementos Al y Ca para el período Agosto 2011 expresado en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Al			Ca		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	9145	6736	30349			
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	10893	14294	36867			
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	nd	5226	7156			
<b>PNLT 5</b>	El Mono	13087	7688	4689			
<b>PNLT 6</b>	El Placer	13553	13194	6495			
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	13959	14259	3883			
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	8425	12132	4852			
<b>PNLT 9</b>	Carambola	10337	14370	5489			
<b>PNLT 19*</b>	La Boca						

**Tabla 49. Concentraciones de los elementos Fe y K para el período Agosto 2011 expresado en (µg/g).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Fe			K		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	25337	29295	4610	1908	2099	100
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	33524	29504	4092	1127	2453	145
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	32081	13733	1982	533	1242	100
<b>PNLT 5</b>	El Mono	28783	nd	nd	1625	1995	83
<b>PNLT 6</b>	El Placer	27591	30394	3070	2108	2349	89
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	32404	24709	2483	1090	1811	122
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	33319	26471	3264	1002	1846	83
<b>PNLT 9</b>	Carambola	32771	30926	2438	1332	2084	104
<b>PNLT 19*</b>	La Boca						

**Tabla 50. Concentraciones por extracto de los elementos Na y Mg para el período Agosto 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Na			Mg		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	12407	1397	50	8044	25	25
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	5241	970	34	8801	36	36
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	nd	2	52	5226	nd	nd
<b>PNLT 5</b>	El Mono	13087	1722	16	7688	nd	nd
<b>PNLT 6</b>	El Placer	13553	2163	19	9484	59	59
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	6155	1057	32	7712	nd	nd
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	3324	847	1	3854	nd	nd
<b>PNLT 9</b>	Carambola	9834	1339	24	6782	nd	nd
<b>PNLT 19*</b>	La Boca						

**Tabla 51. Concentraciones por extracto de los elementos Cd y Co para el período Agosto 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Cd			Co		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	2,63	0,22	1,70	9,62	1,40	6,63
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	3,11	0,29	0,58	11,47	2,27	7,52
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	3,25	0,29	1,05	14,69	2,55	6,85
<b>PNLT 5</b>	El Mono	0,45	2,53	0,86	5,95	2,47	7,25
<b>PNLT 6</b>	El Placer	2,86	0,29	0,43	8,86	2,11	8,50
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	3,35	0,38	0,63	17,34	2,75	6,94
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	3,52	0,25	1,14	13,01	2,30	8,37
<b>PNLT 9</b>	Carambola	3,29	0,28	1,41	14,64	2,78	9,08
<b>PNLT 19*</b>	La Boca						

**Tabla 52. Concentraciones por extracto de los elementos Cr y Cu para el período Agosto 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Cr			Cu		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	28	11	33	14	12	8
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	35	17	55	42	21	12
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	36	18	35	42	41	7
<b>PNLT 5</b>	El Mono	16	27	39	11	20	7
<b>PNLT 6</b>	El Placer	32	18	49	28	20	9
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	50	21	43	21	35	7
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	17	19	68	13	41	20
<b>PNLT 9</b>	Carambola	37	23	59	14	48	11
<b>PNLT 19</b>	La Boca						

**Tabla 53. Concentraciones de los elementos Mn y Ni para el período Agosto 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Mn			Ni		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	293	27	59	32	12	47
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	725	104	56	39	17	55
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	330	77	46	47	17	70
<b>PNLT 5</b>	El Mono	261	181	48	19	18	42
<b>PNLT 6</b>	El Placer	431	111	55	33	17	60
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	227	157	48	61	18	64

<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	281	80	52	38	15	71
<b>PNLT 9</b>	Carambola	253	98	52	45	19	73
<b>PNLT 19</b>	La Boca						

**Tabla 54. Concentraciones de los elementos Pb y Zn para el período Agosto 2011 expresado en ( $\mu\text{g/g}$ ).**

Nomenclatura	Muestra	Elemento					
		Pb			Zn		
		HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo	HCl	HNO <sub>3</sub>	Residuo
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	10	1	3	84	10	14
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	12	3	11	81	18	10
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	11	3	6	88	nd	9
<b>PNLT 5</b>	El Mono	6	3	9	35	26	11
<b>PNLT 6</b>	El Placer	11	3	8	79	18	13
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	11	4	8	86	20	12
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	7	3	14	90	16	19
<b>PNLT 9</b>	Carambola	12	4	9	71	19	14
<b>PNLT 19*</b>	La Boca						

**APÉNDICE 4.** Concentraciones **Totales** de las muestras de sedimentos de fondo de las lagunas El Guapo y El Placer y el sector La Boca del Complejo Lagunar laguna de Tacarigua.

**Tabla 55 .** Concentraciones totales para los elementos Al, Ca, Fe, K, Na y Mg del período **Marzo 2010.**

Período: Marzo 2010							
Nomenclatura	Punto de Muestreo	Elemento					
		Al(µg/g)	Ca (µg/g)	Fe (µg/g)	K(µg/g)	Na(µg/g)	Mg(µg/g)
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	91091	705	45722	3014	7408	8420
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	56142	104	62277	2451	3087	11883
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	95391	242	92693	2017	3059	8333
<b>PNLT 5</b>	El Mono	58769	193	60231	3003	7507	9934
<b>PNLT 6</b>	El Placer	49908	654	58448	3463	10858	11971
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	77255	98	62789	2965	4993	8922
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	57986	25	72098	3057	3241	6536
<b>PNLT 9</b>	Carambola	40444	210	60000	2004	10017	2000

**Tabla 56.** Concentraciones totales para los elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn del período **Marzo 2010.**

Período: Marzo 2010									
Nomenclatura	Punto de Muestreo	Elemento							
		Cd(µg/g)	Co(µg/g)	Cr(µg/g)	Cu(µg/g)	Mn(µg/g)	Ni(µg/g)	Pb(µg/g)	Zn(µg/g)
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	3,36	22,46	144,10	61,78	456,79	162,75	30,40	160,70
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	4,73	30,20	159,60	81,99	1132,33	202,78	33,06	163,04
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	2,59	25,07	151,07	79,69	687,80	136,54	26,40	164,58
<b>PNLT 5</b>	El Mono	4,23	26,24	148,28	60,01	647,48	135,09	30,68	154,81
<b>PNLT 6</b>	El Placer	4,13	9,95	128,97	40,31	334,15	195,18	15,70	61,67
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	3,67	32,63	206,68	84,72	378,83	210,12	40,92	150,09
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	2,69	26,21	166,69	77,37	328,73	164,88	35,29	122,39
<b>PNLT 9</b>	Carambola	5,06	27,87	158,81	71,20	629,44	178,06	32,66	123,50
<b>PNLT 19</b>	La Boca	3,88	18,31	117,64	38,92	357,06	156,26	29,77	115,76

**Tabla 57 .** Concentraciones totales para los elementos Al, Ca, Fe, K, Na y Mg del período **Marzo 2011.**

Período: Marzo 2011							
Nomenclatura	Punto de Muestreo	Elemento					
		Al(µg/g)	Ca (µg/g)	Fe (µg/g)	K(µg/g)	Na(µg/g)	Mg(µg/g)
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	38572	1245	74472	5581	7823	15556
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	51343	46	95513	7171	8585	13503
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	42651	447	83448	5514	5919	12590
<b>PNLT 5</b>	El Mono	31411	212	98275	4620	7720	10849
<b>PNLT 6</b>	El Placer	44564	799	77914	6767	13232	13260
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	43254	199	80120	6415	12478	8014
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	49043	388	265078	8346	5131	9993
<b>PNLT 9</b>	Carambola	39207	497	84231	4340	8588	10663
<b>PNLT 19</b>	La Boca	33947	573	93284	4982	2536	9197

**Tabla 58 .** Concentraciones totales para los elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn del período **Marzo 2011.**

Período: Marzo 2011										
Nomenclatura	Punto de Muestreo	Elemento								
		Cd(µg/g)	Co(µg/g)	Cr(µg/g)	Cu(µg/g)	Mn(µg/g)	Ni(µg/g)	Pb(µg/g)	Zn(µg/g)	
<b>PNLT 2</b>	Caño tuy	3,1	16,6	89,4	45,2	474,9	102,0	25,3	119,3	
<b>PNLT 3</b>	El Guapo	7,0	25,5	137,4	70,0	994,2	139,5	31,4	136,9	
<b>PNLT 4</b>	Madre Casaña	7,6	23,9	117,0	68,9	646,8	143,3	28,4	148,0	
<b>PNLT 5</b>	El Mono	7,7	22,8	103,7	56,0	447,6	108,0	19,6	128,5	
<b>PNLT 6</b>	El Placer	5,5	20,4	130,2	62,2	922,1	147,5	21,9	133,8	
<b>PNLT 7</b>	Las Lapas	6,9	17,4	128,0	67,5	379,9	119,0	17,1	107,6	
<b>PNLT 8</b>	Caño Pirital	12,6	28,3	89,3	87,9	342,6	122,5	30,4	70,7	
<b>PNLT 9</b>	Carambola	7,9	25,1	136,8	72,3	425,1	139,7	29,0	142,2	
<b>PNLT 19</b>	La Boca	4,7	10,7	47,8	36,0	278,7	40,4	18,6	185,6	







**APÉNDICE 5. Correlaciones Interelementales**

**Tabla 61. Marzo 2010**

	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	%Corg	%ST
Al	1,0															
Ca	-0,4	1,0														
Fe	0,6	-0,5	1,0													
K	-0,8	0,6	-0,6	1,0												
Na	-0,6	<b>0,6</b>	-0,4	<b>0,8</b>	1,0											
Mg	-0,4	0,5	-0,1	0,1	0,3	1,0										
Cd	-0,7	0,3	-0,5	0,4	0,6	0,7	1,0									
Co	0,3	-0,8	0,3	-0,4	-0,5	-0,2	0,0	1,0								
Cr	0,3	-0,6	0,4	-0,2	-0,4	-0,1	-0,1	0,8	1,0							
Cu	0,4	-0,8	<b>0,7</b>	-0,6	-0,6	-0,1	-0,2	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	1,0						
Mn	0,0	-0,3	0,3	-0,6	-0,3	0,5	0,4	0,5	0,1	0,4	1,0					
Ni	-0,3	-0,1	-0,2	0,3	0,1	0,5	0,4	0,1	0,4	0,2	0,1	1,0				



Mg	0,4	0,2	-0,2	0,2	0,2	1,0										
Cd	0,4	-0,5	<b>0,9</b>	0,5	-0,2	-0,1	1,0									
Co	0,5	-0,4	0,5	0,4	0,1	0,5	0,8	1,0								
Cr	0,5	-0,1	-0,3	0,1	0,8	0,5	0,0	0,5	1,0							
Cu	0,7	-0,6	0,6	0,6	0,2	0,2	0,8	<b>0,9</b>	0,5	1,0						
Mn	0,5	0,2	-0,3	0,3	0,5	<b>0,9</b>	-0,3	0,3	0,6	0,2	1,0					
Ni	0,6	-0,1	0,0	0,3	0,6	0,6	0,3	0,8	<b>0,9</b>	0,7	0,6	1,0				
Pb	0,6	-0,6	0,4	0,4	-0,2	0,5	0,6	<b>0,8</b>	0,3	0,7	0,4	0,6	1,0			
Zn	-0,5	0,3	-0,7	-0,7	-0,3	0,2	-0,8	-0,6	-0,3	-0,8	0,1	-0,5	-0,3	1,0		
%Corg	0,0	0,0	<b>0,8</b>	0,3	-0,1	-0,5	0,8	0,4	-0,2	0,4	-0,5	0,0	0,0	-0,8	1,0	
%ST	0,2	-0,2	0,9	0,6	-0,1	-0,4	0,9	0,5	-0,2	0,6	-0,4	0,1	0,2	-0,9	<b>0,9</b>	1,0

**Tabla 63.** Agosto 2011.

	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	%Corg	%ST
Al	1,0															
Ca	<b>0,6</b>	1,0														
Fe	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	1,0													
K	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	1,0												
Na	<b>0,7</b>	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	1,0											
Mg	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	1,0										
Cd	-0,7	-0,7	-0,5	-0,7	-0,7	-0,8	1,0									
Co	-0,5	-0,5	-0,1	-0,4	-0,5	-0,4	<b>0,7</b>	1,0								
Cr	-0,2	-0,2	0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,4	<b>0,9</b>	1,0							
Cu	-0,3	-0,5	0,0	-0,3	-0,6	-0,3	0,4	<b>0,7</b>	0,5	1,0						

Mn	<b>0,8</b>	0,3	0,5	0,5	0,3	0,5	-0,8	-0,4	-0,3	0,0	1,0					
Ni	-0,4	-0,4	0,0	-0,3	-0,4	-0,3	<b>0,6</b>	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	-0,5	1,0				
Pb	-0,1	-0,3	0,1	-0,1	-0,2	-0,1	0,3	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>	0,0	<b>0,7</b>	1,0			
Zn	<b>0,7</b>	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5	-0,6	-0,1	0,0	0,3	<b>1,0</b>	-0,2	0,2	1,0		
%Corg	-0,3	-0,2	-0,2	-0,2	-0,1	-0,3	0,4	0,0	0,1	0,0	-0,4	0,0	0,2	-0,4	1,0	
%ST	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	-0,3	0,4	-0,1	0,2	-0,3	-0,4	-0,1	0,2	-0,4	<b>0,9</b>	1,0