

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL  
GOLFO DE CARIACO, ESTADO SUCRE, VENEZUELA.**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre Universidad  
Central de Venezuela por **la Br.  
Nayher Alexmarg Aranguren  
Fernández** como requisito para  
aprobar la asignatura Proyecto  
Geoquímico II y optar al título de  
**Licenciada en Geoquímica.**

Caracas, septiembre de 2012.

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Determinación de mercurio en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela", presentado por la Br. Nayher Alexmarg Aranguren Fernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.

---

Prof. José Gutiérrez

Por:

Prof. Armando Ramírez

Tutor

†

---

Prof. Carlos Barrios

Jurado

---

Prof. Santiago Marrero

Jurado

## **DEDICATORIA**

**A mis padres y hermana que siempre me han dado todo su apoyo y amor y al profesor Armando Ramírez, ejemplo de lucha, constancia, sabiduría y humildad.**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar a Dios y a la Virgen, fuentes inagotables de luz y de amor.

A mis padres Nancy y Henry y mi hermana Rebeca por su comprensión y paciencia y por brindarme su apoyo y amor impulsándome siempre a seguir adelante, además de alegrarme cada instante, haciendo así que mi recorrido por la vida sea mucho más fácil.

A la Universidad Central de Venezuela y al Instituto de Ciencias de la Tierra por brindarme todos los recursos para mi desarrollo profesional y humano, permitiéndome pasar momentos inolvidables junto a mis compañeros y profesores en la casa que vence las sombras.

A mi tutor, el profesor Armando Ramírez, quien con su cariño, sabiduría y paciencia me guio durante la carrera y en la elaboración del proyecto, dejándome grandes enseñanzas académicas y humanas, mostrándome que con perseverancia, humildad y amor podemos lograr todo lo que nos proponemos.

A Adriana, Jaime y Yelismar, por estar conmigo de manera incondicional durante toda mi carrera ayudándome cada vez que los necesitaba, a María y Rossina por su apoyo y ocurrencias durante estos últimos semestres y a Víctor y Raúl por escucharme y hacerme reír en todo momento.

Al grupo de Geoquímica de Campo 2011: Ariana, Irania, Andrés, Janswill, Walther, Johana, Rosangel, Omnain, Eduard, Adriana, Jaime y María, quienes más que mis compañeros son mis amigos y hermanos. Les agradezco por ayudarme siempre y sobre todo por sacarme una sonrisa cuando más lo necesitaba, y como nos dijo el profe, por estar siempre en las buenas y en las malas.

A toda mi familia por su apoyo y cariño y a la familia Fernández Fernández por darme hospedaje y hacerme sentir como en casa.

Al profesor Carlos Yáñez por guiarme durante la última etapa de mi tesis brindándome todo su apoyo y conocimientos.

A todos mis profesores por brindarme los conocimientos necesarios para continuar en esta nueva etapa de mi vida, especialmente los profesores Raiza, Santiago y Carlitos por siempre tener la mejor disposición, orientándome y brindándome toda su ayuda y cariño, y a las profesoras Patricia y Karlita por estar pendientes y preocuparse por mi siempre de manera incondicional.

Al grupo de trabajo del Instituto Oceanográfico de Venezuela, especialmente a los profesores Francisco, Gregorio y Ramón por su colaboración en las salidas de campo y sus importantes aportes al proyecto.

A María Miquilareno y Juan Gómez por su comprensión y apoyo durante el transcurso de mi carrera y la elaboración de mi tesis.

A la profesora Marsia y a los estudiantes del laboratorio de Estudios Ambientales del IZT por prestarme el laboratorio y por brindarme la mayor colaboración posible.

Al señor Fernando y a Ángel por toda la colaboración que me brindaron en la elaboración de la parte experimental de mi tesis.

Al señor Arturo y a todos los que me ayudaron a tamizar y a pulverizar las muestras.

A todos los que de alguna u otra forma contribuyeron en la elaboración de este proyecto.

## RESUMEN

En el presente trabajo fue llevado a cabo la determinación de mercurio en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, con el fin de estudiar su distribución espacial en la fracción lodo fino. Se establecieron 71 puntos de muestreo para la toma de sedimentos, de los cuales en 68 se realizó el estudio granulométrico y en 65 el análisis de las fracciones limo y limo fino-arcilla; mientras que en 10 puntos se realizó la determinación del metal en todas las fracciones granulométricas para así establecer su distribución en función del tamaño de partícula.

El tratamiento físico de las muestras fue llevado a cabo siguiendo la metodología empleada por Tosiani *et al.* (2005). El análisis de mercurio fue realizado mediante espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío. Las muestras fueron llevadas a solución a través de una digestión ácida por reflujo con agua regia a 50°C por dos horas, siguiendo la metodología de Contreras (2006).

Los resultados indican que la fracción más abundante en el Golfo de Cariaco es el lodo fino, representando el 47,0 % del total. Este se localiza principalmente en la zona central y región oriental del golfo. Le sigue en abundancia la clase arena (41,0 %), ubicada preferentemente en la zona occidental y cercana a la costa sur. Luego el limo grueso (8,9 %), en los alrededores del poblado de Marigüitar; y las gravas (3,6 %), que se acumulan en el sector nor-occidental y en la zona sur-oriental. Esta distribución es producto de factores batimétricos, fisiográficos y de energía que caracterizan los distintos sectores del golfo.

La concentración de mercurio en los sedimentos superficiales de toda la región está directamente relacionada con la granulometría, y el aporte de sedimentos de ríos y quebradas que desembocan en el golfo, especialmente del río Manzanares, encontrándose las mayores concentraciones en los sedimentos más finos. Los valores

de dichas concentraciones oscilaron entre 66,5 y 19.090  $\mu\text{g/Kg}$  para la fracción limo, con una mediana de 1.360  $\mu\text{g/Kg}$ ; entre 37,0 y 8.110  $\mu\text{g/Kg}$  en la fracción limo fino-arcilla, siendo la mediana de 131  $\mu\text{g/Kg}$ . Los valores ponderados en la fracción lodo fino oscilaron entre 37,0 y 10.890  $\mu\text{g/Kg}$ , con una mediana de 148  $\mu\text{g/Kg}$ . En la mayoría de los sedimentos estudiados la acumulación es preferencial en los limos.

La distribución espacial del mercurio y su abundancia indican que la región occidental presenta los mayores y más significativos signos de alteración antrópica, ya que las concentraciones de mercurio son hasta 40 veces más altos que los valores naturales, o de línea base, establecidos a nivel mundial, así como a las cifras permitidas por los organismos encargados de la regulación de estos. En cambio la mayoría (91,4 %) de los sedimentos colectados en la región oriental mostraron valores que se encuentran en el rango de los valores de línea base.

## ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	PÁGINA
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	3
2.1. General	3
2.2. Específicos	3
<b>3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	4
3.1. Marco teórico	4
3.1.1. El mercurio y sus características	4
3.1.2. Ciclo biogeoquímico del mercurio	6
3.1.3. Sedimentos y distribución granulométrica del fondo marino	9
3.1.4. Técnicas de análisis para la determinación de mercurio en sedimentos	11
3.2. Antecedentes	13
3.3. Zona de estudio	19
3.3.1. Ubicación	19
3.3.2. Marco geológico local	22
3.3.3. Batimetría	29
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	31
4.1. Etapa de campo	31
4.2. Etapa de laboratorio	34
4.2.1. Equipos	38
4.2.2. Reactivos	38
4.3. Tratamiento de los datos	38
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	41

5.1.	Distribución granulométrica de los sedimentos del Golfo de Cariaco	41
5.2.	Concentración de mercurio en las fracciones finas de los sedimentos	52
5.3.	Variabilidad en la concentración de mercurio en las diferentes fracciones granulométricas	62
5.4.	Distribución espacial de la concentración de mercurio	67
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>75</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>78</b>
<b>9.</b>	<b>APÉNDICES</b>	<b>86</b>
9.1.	<b>Apéndice A.</b> Distribución granulométrica de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	86
9.2.	<b>Apéndice B.</b> Curva de calibración del mercurio.	88
9.3.	<b>Apéndice C.</b> Validación del método.	89
9.4.	<b>Apéndice D.</b> <i>Concentración de mercurio en las fracciones F1 y F2.</i>	90
9.5.	<b>Apéndice E.</b> Concentración de mercurio ponderada en la fracción lodo fino.	91
9.6.	<b>Apéndice F.</b> Concentración de mercurio en los sedimentos captados en 10 las estaciones de muestreo del Golfo de Cariaco.	92
9.7.	<b>Apéndice G:</b> Parámetros estadísticos de las concentraciones de mercurio determinadas en el Golfo de Cariaco.	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	PÁGINA
<b>Figura 1.</b> Ciclo biogeoquímico del mercurio. (Modificado de Higuera y Oyarzun, 2005).	7
<b>Figura 2.</b> Estructura de los minerales de arcilla. A) Tipo 1:1 y B) Tipo 1:2. (Tomado de Melgarejo, 2003).	11
<b>Figura 3.</b> Técnicas y métodos usados para la determinación de mercurio en sedimentos.	12
<b>Figura 4.</b> Ubicación de la zona de estudio. (Modificado de Martínez, 2002).	21
<b>Figura 5.</b> Formaciones geológicas presentes en la zona de estudio (Modificado de Caraballo, 1982).	28
<b>Figura 6.</b> Mapa batimétrico de la zona de estudio. (Modificado de Audemard <i>et al.</i> 2007).	30
<b>Figura 7.</b> Distribución de los puntos de muestreo en el área de estudio.	32
<b>Figura 8.</b> Imágenes que esquematizan las labores de tamizado, digestión ácida por reflujo y filtración de las soluciones obtenidas durante dicha digestión.	35
<b>Figura 9.</b> Esquema de la separación granulométrica de los sedimento del golfo.	36
<b>Figura 10.</b> Esquema del tratamiento físico de las alícuotas de los sedimento a analizar.	37
<b>Figura 11.</b> Esquema del tratamiento químico de las alícuotas de los sedimento a analizar.	37
<b>Figura 12.</b> Equipos empleados para la determinación de mercurio: a) Digestor por reflujo y b) Espectrómetro de fluorescencia atómica.	39
<b>Figura 13.</b> Proporción de las clases grava, arena y lodo en los sedimentos	42

captados en este estudio en todo el Golfo de Cariaco

<b>Figura 14.</b> Proporción de las clases grava, arena, limo grueso y lodo fino en los sedimentos captados en este estudio en todo el Golfo de Cariaco.	45
<b>Figura 15.</b> Valores porcentuales de las fracciones a) grava y b) arena en las distintas estaciones de muestreo.	48
<b>Figura 16.</b> Valores porcentuales de las fracciones a) limo grueso y b) lodo fino en las distintas estaciones de muestreo.	49
<b>Figura 17.</b> Distribución geográfica de la fracción a) grava y b) arena en el Golfo de Cariaco.	50
<b>Figura 18.</b> Distribución geográfica de la fracción a) limo grueso y b) lodo fino en el Golfo de Cariaco.	51
<b>Figura 19.</b> Gráfico de cajas y bigotes de las fracciones F1 (Var 1) y F2 (Var 2).	53
<b>Figura 20.</b> Gráfico de cajas y bigotes de la fracción lodo fino.	55
<b>Figura 21.</b> . Gráfico de barras de la concentración de mercurio en la fracción F1 por punto de muestreo.	58
<b>Figura 22.</b> Gráfico de barras de la concentración de mercurio en la fracción F2 por punto de muestreo.	59
<b>Figura 23.</b> Gráfico de barras de la concentración de mercurio en la fracción lodo fino por punto de muestreo y de la distribución de los cuatro grupos de concentración.	60
<b>Figura 24.</b> Diagramas de barras de la concentración de mercurio en las diferentes fracciones granulométricas de las estaciones a) 22, b) 26,c) 33, d) 44 y e) 51.	64
<b>Figura 25.</b> Diagrama de barras de la concentración de mercurio en las diferentes fracciones granulométricas de las estaciones a) 55, b) 57, c) 61, d) 66 y e) 67.	65
<b>Figura 26.</b> Gráfico de concentración de mercurio en las fracciones F1 y F2 en los puntos de muestreo donde se encontró suficiente material para el análisis.	66

<b>Figura 27.</b> Distribución espacial del mercurio de las fracciones a) F1 y b) F2 en el Golfo de Cariaco.	68
<b>Figura 28.</b> Distribución espacial del mercurio de la fracción lodo fino en el Golfo de Cariaco.	69
<b>Figura 29.</b> Gráfico de cajas y bigotes de la fracción lodo fino para las regiones occidental (Var 1) y oriental (Var 2).	72
<b>Figura 30.</b> Pluma de descarga del Río Manzanares. (Tomado de CIMAB, 2010).	74
<b>Figura 31.</b> Curva de calibración para los análisis de mercurio.	88

## ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	PÁGINA
<b>Tabla 1.</b> Características fisicoquímicas del mercurio. (Modificado de Greenwood y Earnshaw, 1997).	5
<b>Tabla 2.</b> Clasificación de los sedimentos clásticos de acuerdo a su tamaño (Modificado de Nichols,2009).	9
<b>Tabla 3.</b> Ubicación geográfica de los puntos de muestreo en el Golfo de Cariaco.	33
<b>Tabla 4.</b> Porcentajes de las fracciones granulométricas de grava, arena, limo grueso y lodo fino de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	43
<b>Tabla 5.</b> Parámetros estadísticos de las fracciones granulométricas de grava, arena, limo grueso y lodo fino de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	45
<b>Tabla 6.</b> Guía de valores permitidos por la NOAA´s y la Guía de Canadá. (Modificada de de Astudillos <i>et al.</i> , 2005, Gutiérrez <i>et al.</i> , 2007 y Rodríguez, 2005).	61
<b>Tabla 7.</b> Guía de calidad del sedimento para mercurio propuesta por DelValls <i>et al.</i> (1998).	61
<b>Tabla 8.</b> Concentración de mercurio en la región oriental del Golfo de Cariaco.	70
<b>Tabla 9.</b> Concentración de mercurio en la región occidental del Golfo de Cariaco.	71
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje en peso de cada una de las fracciones granulométricas determinada en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.	86
<b>Tabla 11.</b> Concentración de mercurio en el patrón certificado Seronorm LOT 0512627.	89
<b>Tabla 12.</b> Precisión del método utilizado para las determinaciones de mercurio	89

en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. La muestra utilizada fue la 24 F1.

**Tabla 13.** Concentración de mercurio en las fracciones F1 y F2 de todos los puntos de muestreo del Golfo de Cariaco. 90

**Tabla 14.** Concentración de mercurio en la fracción lodo fino en los sedimentos captados en todos los puntos de muestreo del Golfo de Cariaco. 91

**Tabla 15.** Concentración de mercurio en todas las fracciones granulométricas. 92

**Tabla 16.** Parámetros estadístico de todas las fracciones de los sedimentos captados en 10 puntos de muestreo en  $\mu\text{g/Kg}$ . 93

**Tabla 17.** Parámetros estadísticos de las fracciones F1, F2 y lodo en todas las estaciones del Golfo de Cariaco en  $\mu\text{g/Kg}$ . 93

## 1. INTRODUCCIÓN

El mercurio (Hg) es un elemento químico considerado como metal pesado, que posee una gran variedad de estados físicos y químicos con propiedades tóxicas intrínsecas a cada uno de ellos (Español, 2006). La presencia de mercurio en el ambiente tiene implicaciones importantes ya que este produce efectos dañinos en los seres vivos, debido a que es un metal que es acumulado en los tejidos blandos provocando enfermedades irreversibles e incluso la muerte. Por esto, es necesario conocer los niveles del elemento en los componentes del ecosistema, y así poder identificar a tiempo posibles focos de contaminación y de esta forma instaurar medidas para la remediación o inmovilización de este elemento (Carrasquero y Adams, 2002).

El ciclo biogeoquímico natural del mercurio incluye el transporte atmosférico, la depositación en el suelo y el océano y la volatilización, siendo el depósito final de este los sedimentos del fondo del océano. Los seres humanos han alterado este ciclo con la quema del carbón, la minería y actividades industriales aumentando la cantidad de mercurio que circula entre la atmósfera, el océano y el suelo (Spada *et al.*, 2012).

Generalmente, los metales alcanzan a los ecosistemas costeros ya sea por depositación atmosférica o transportados por las aguas fluviales, por lo que su destino principal son los sedimentos, lo que origina que estos constituyan un gran depósito de metales (Magesh *et al.*, 2011).

Asimismo, el tamaño de grano del sedimento indica la procedencia de las partículas y las condiciones de transporte y depositación; además, es uno de los principales factores que controla la acumulación y distribución del mercurio (Tranchida *et al.*, 2011).

Generalmente las determinaciones de mercurio son realizadas tanto para mercurio total o para sus especies orgánicas, principalmente metil-mercurio, representando el metil-

mercurio solo una fracción muy pequeña del mercurio total, el cual es en la mayoría de los casos menor al 1 % (Ramírez, 2009).

Debido a lo arriba planteado, el propósito de este estudio es determinar la distribución espacial de las concentraciones de este elemento en el Golfo de Cariaco y en las diferentes clases granulométricas de un conjunto de muestras que representen los sitios más probables de acumulación de este elemento, y de esta forma establecer su asociación en función del tamaño de partícula.

La importancia de esta investigación radica en que el Golfo de Cariaco representa uno de los 5 sectores que conforman el área total de distribución y de pesca en el nor-oriente de Venezuela. Además, el golfo es considerado como un refugio de fauna, con una gran importancia tanto a nivel socioeconómico como ecológico, presentando la influencia de las descargas de diversos ríos como el Carinicuao (Márquez *et al.*, 2005).

Para el mejor aprovechamiento del ecosistema del Golfo de Cariaco es necesario lograr condiciones óptimas de su medio ambiente y buena calidad de sus sedimentos para así poder tener altos beneficios económicos y mayor cúmulo de conocimientos científicos para el crecimiento y producción regional.

En vista de la poca información que existe en este importante ecosistema se planteó la realización de esta investigación geoquímica en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, cuyos resultados permitirán ampliar los conocimientos de calidad ambiental de estos y su posible grado de alteración antrópica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo General**

Determinar la distribución espacial de las concentraciones de mercurio de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Establecer la distribución granulométrica de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.
- Determinar las concentraciones de mercurio en las fracciones finas (lodo fino) de las muestras de sedimentos de la zona de estudio.
- Establecer la distribución de mercurio en función del tamaño de las partículas del sedimento de algunas localidades que representen los sitios más probables de acumulación de este elemento dentro de la región.
- Establecer la distribución espacial de las concentraciones de mercurio en los sedimentos del Golfo de Cariaco.

### **3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

A continuación serán descritos los fundamentos teóricos que están relacionados con la investigación planteada, así como algunos antecedentes y características de la zona de estudio.

#### **3.1 Marco teórico**

En este punto se explican las bases teóricas en las que se fundamenta el presente proyecto de investigación, las cuales sirvieron de soporte para la elaboración del trabajo.

##### **3.1.1. El mercurio y sus características**

El mercurio es encontrado en la naturaleza como cinabrio ( $\text{HgS}$ ) y como metacinabrio (sulfuro mixto). Estos dos sulfuros pueden encontrarse en cantidades apreciables en yacimientos de otros sulfuros como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) y otros sulfuros de zinc ( $\text{ZnS}$ ), cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y plomo ( $\text{PbS}$ ). Este mineral al ser calentado a una temperatura aproximada de  $600^\circ\text{C}$  es transformado en mercurio elemental (Greenwood y Earnshaw, 1997).

El mercurio es un metal blando, plateado, ubicado en el grupo 12 de la tabla periódica y sus características fisicoquímicas principales están plasmadas en la tabla 1. Es líquido a temperatura ambiente, con densidad elevada, calor específico poco elevado, líquido muy poco compresible, muy alta tensión superficial, capacidad calorífica muy débil y con capacidad de amalgamación con otros metales (Greenwood y Earnshaw, 1997).

**Tabla 1.** Características fisicoquímicas del mercurio. (Modificado de Greenwood y Earnshaw, 1997).

Característica fisicoquímica	
<b>Número atómico</b>	80
<b>Peso atómico</b>	200,61 g/mol
<b>Punto de fusión</b>	-38,9 °C
<b>Punto de ebullición</b>	356,9 °C
<b>Densidad (20°C)</b>	13,5955 g/ cm <sup>3</sup>
<b>Tensión superficial</b>	480,3 din/cm <sup>3</sup>

Greenwood y Earnshaw (1997) señalan que este metal conduce mal la corriente eléctrica a temperatura ambiente pero puede convertirse en un excelente conductor en las proximidades del cero absoluto (superconductor). A altas temperaturas, en estado de vapor, conduce la electricidad. Tiene un coeficiente de dilatación térmica prácticamente uniforme entre 0°C y 300°C por lo que es utilizado en la construcción de termómetros y por su elevada densidad y baja presión de vapor también es usado en barómetros y bombas de vacío.

Estos mismos autores agregan que el mercurio disuelve numerosos metales pesados con los que forma amalgamas, porque los metales más ligeros (primera serie de transición) son insolubles en mercurio; esta es la razón por lo que los recipientes de hierro son utilizados para su almacenamiento. Además, reacciona con los halógenos y es inerte frente a los ácidos; sin embargo, se disuelve en ácido nítrico concentrado y en ácido sulfúrico concentrado y en caliente.

Así como en su estado elemental, el mercurio existe en los estados de oxidación I y II en los que el átomo de mercurio ha perdido uno y dos electrones, respectivamente. Los compuestos de mercurio son siempre divalentes, pero la tendencia del mercurio es utilizar electrones de valencia, así la unión del ión mercúrico a átomos de mercurio forma el ión mercurioso. Este metal reacciona para formar sales inorgánicas como cloruros, nitratos y sulfuros; igualmente, el mercurio (II) origina una clase importante de compuestos organometálicos que están caracterizados por el enlace del elemento a uno o dos átomos de carbono (Greenwood y Earnshaw, 1997).

De acuerdo a Español (2006) la presencia de mercurio en la naturaleza presenta dos características especiales, debido a las propiedades atípicas de este metal:

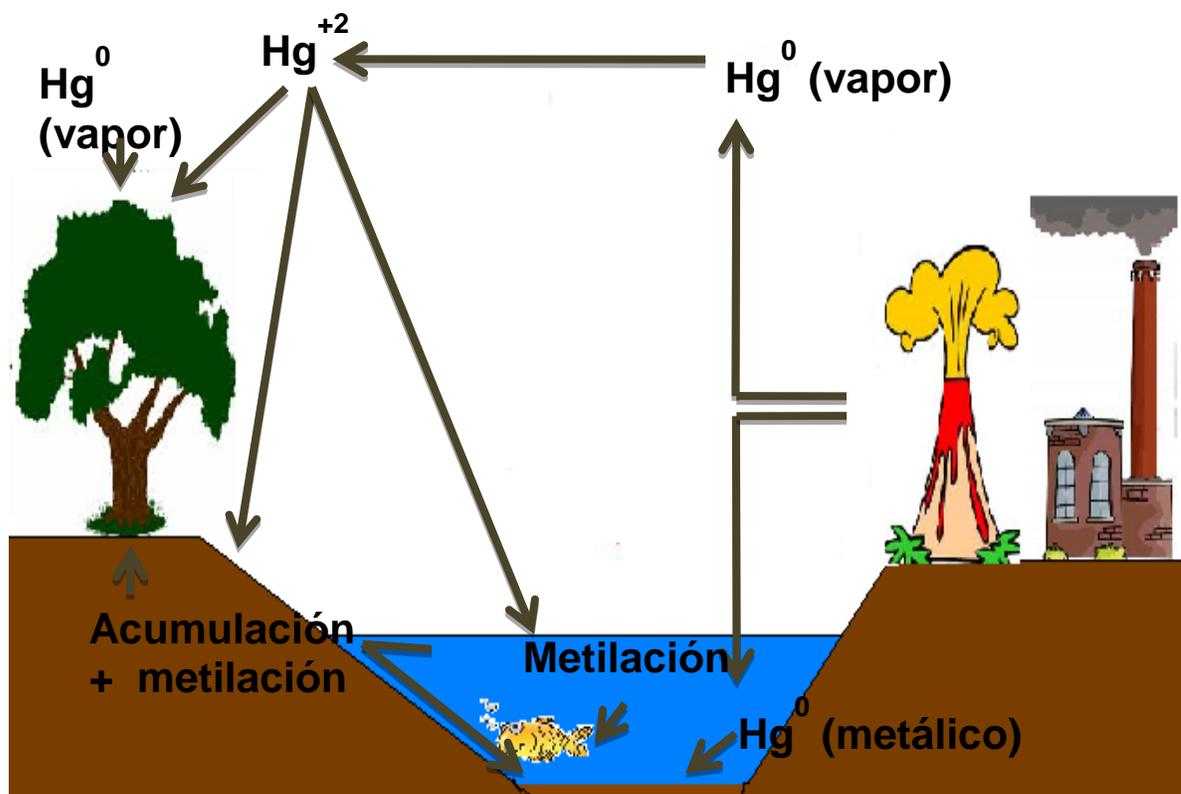
- Su elevada densidad hace que sea acumulado fácilmente en las arcillas y otros sedimentos, por lo que es depositado rápidamente en el terreno o en las aguas de ríos u océanos, disminuyendo su movilidad y limitando su extensión a cercanías del foco de emisión.
- Su relativamente alta tensión de vapor en estado metálico o elemental, hace que la evaporación desde los depósitos minerales y durante los procesos industriales sea elevada.

### **3.1.2. Ciclo biogeoquímico del mercurio**

Con el nombre de ciclo biogeoquímico es conocido el conjunto de los procesos que aseguran el reciclado permanente y más o menos rápido de un elemento químico, a través del cual pasan del estado orgánico al estado mineral y viceversa. Estos ciclos contribuyen a asegurar el equilibrio y permanencia de la biosfera. Sin embargo, existen puntos de donde los elementos son acumulados. Estos elementos, al cabo de cierto

tiempo pueden volver a ponerse en circulación, ya sea por procesos naturales como la erosión o por actividades humanas (Dajoz, 2002).

Selin (2009) señala que el ciclo biogeoquímico natural del mercurio incluye el transporte, la depositación desde la atmósfera a la tierra y el océano y la volatilización, siendo el sumidero final de mercurio los sedimentos del fondo del océano (figura 1).



**Figura 1.** Ciclo biogeoquímico del mercurio. (Modificado de Higuera y Oyarzun, 2005).

Selin (2009) explica que el mercurio es emitido a la atmósfera por procesos naturales a través de la evaporación desde minerales y aguas, erosión de la corteza terrestre y la actividad volcánica y por actividades humanas tales como la minería, metalurgia e industria, aportando por flujo natural una cantidad muy pequeña de mercurio en comparación con las fuentes antrópicas.

Los seres humanos han alterado el ciclo biogeoquímico del mercurio con la quema de carbón, la minería y actividades industriales, que aportan el mercurio a los almacenamientos sedimentarios a largo plazo introduciéndolo en la atmósfera. Debido a estas actividades la cantidad de mercurio que circula entre la atmósfera, el océano y la tierra va a seguir aumentando, pudiendo afectar al medio ambiente y a los seres humanos (Selin, 2009).

Selin (2009) añade que el mercurio llega al océano por varias vías: por la lluvia y precipitación seca o por bioabsorción por parte de vegetales y su posterior incorporación al océano por medio de los restos de éstos. Asimismo, indica que las concentraciones medias de mercurio total en el océano están en el orden de  $3 \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$ . Modelos recientes han demostrado que las concentraciones en la mayoría de las cuencas oceánicas no están en estado de equilibrio con respecto a los aportes atmosféricos y es probable que continúe aumentando en las próximas décadas.

Español (2006) menciona algunos ejemplos de fuentes antrópicas de mercurio: centrales térmicas, combustibles fósiles, producción de cemento, minería y metalurgia de hierro, acero, zinc, oro y otros metales no férreos, minería y metalurgia del mercurio, minería artesanal de oro y plata, producción de cloro-sosa, fabricación de lámparas, amalgamas dentales, producción de termómetros, manómetros, instrumentos eléctricos, incineración de residuos sólidos urbanos, incineración de residuos industriales, cremación y vertederos de basura.

### **3.1.3. Sedimentos y distribución granulométrica del fondo marino**

El depósito final de mercurio son los sedimentos, los cuales son definidos por Méndez (2006) como los fragmentos, granos y partículas originados por la meteorización y

erosión de las rocas preexistentes los cuales son transportados y continuamente modificados hasta los lugares de depósito final denominados ambientes sedimentarios.

Los sedimentos del fondo marino no tienen una distribución uniforme, siendo estos inexistentes en las dorsales y mientras más lejos se está de estas más abundantes estarán. En los océanos existen sedimentos de tres tipos: terrígenos, biológicos y hidrogénicos. Más del 90 % de los sedimentos acumulados en el fondo del mar son terrígenos (Seóanez *et al.*, 2000), definidos por Nichols (2009) como material compuesto por partículas o clastos derivados de rocas preexistentes.

Igualmente existe desigualdad en la distribución de las distintas fracciones granulométricas en los sedimentos marinos. Según Nichols (2009) estos son clasificados en base a la escala de tamaño establecida por Wentworth en 1922, en arcillas, limos, arenas (muy finas, finas, medias, gruesas y muy gruesas), gránulos, guijarros y gravas (tabla 2).

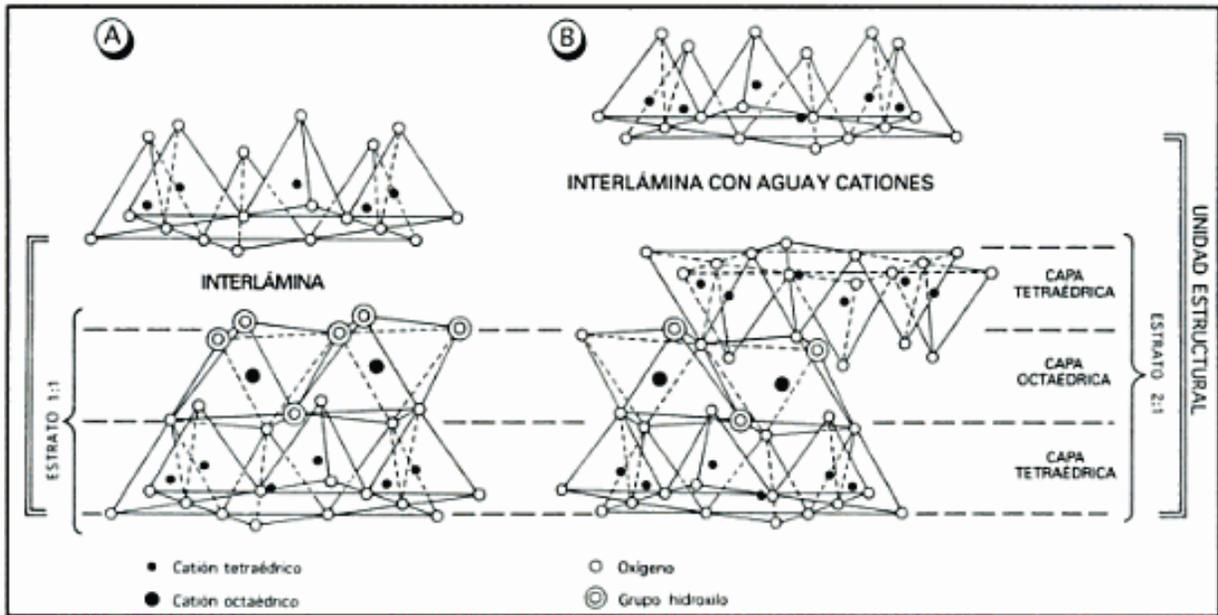
**Tabla 2.** Clasificación de los sedimentos clásticos de acuerdo a su tamaño (Modificado de Nichols, 2009).

Diámetro (mm)	Sedimento
>2	Gravas
2-1	Arenas muy gruesas
1-0,5	Arenas gruesas
0,5-0,25	Arenas medias
0,25-0,125	Arenas finas
0,125-0,0625	Arenas muy finas
0,0625- 0,0039	Limos
<0,0039	Arcillas

El tamaño de grano es uno de los principales factores que controla la acumulación y distribución del mercurio, debido a que las diferentes fracciones de los sedimentos tienen capacidades distintas de retener metales (González *et al.* 2006). Respecto a lo anterior, La Cruz (2010) señala que las partículas de menor diámetro favorecen las reacciones de absorción superficial una vez que el mercurio se oxida por el efecto de las condiciones ambientales.

Núñez (2000) indica que las arcillas tienen la capacidad de adsorber y cationes que están disponibles en las soluciones, definido esto como la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

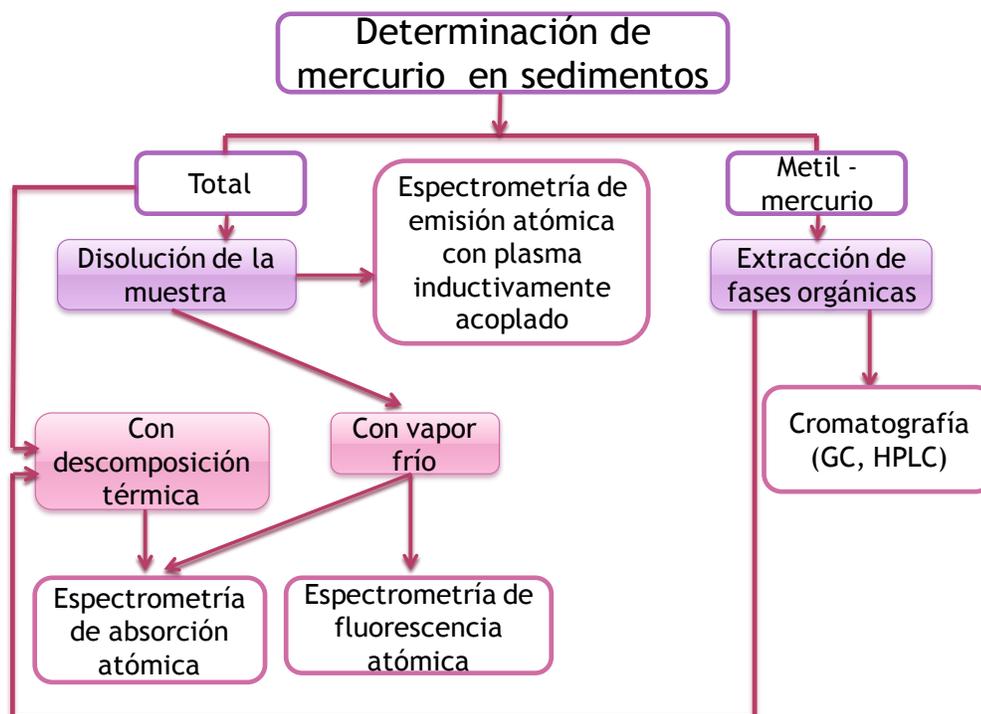
Este autor también indica que dependiendo de la estructura de las arcillas (figura 2), estas pueden inmovilizar cationes de distintas formas. Las arcillas pueden retener cationes en su superficie externa, debido a que su organización estructural y la unión de puentes de hidrógeno no permiten su dilatación o expansión y la captura interlaminar de cationes, por lo que presenta una baja capacidad de intercambio de cationes. Este mecanismo de retención es conocido como adsorción y es un fenómeno de superficie. Otras arcillas son capaces de retener cationes no solo en su superficie sino también inter e intra-laminarmente, proceso llamado absorción. Estas arcillas generalmente tienen mayor CIC.



**Figura 2.** Estructura de los minerales de arcilla. A) Tipo 1:1 y B) Tipo 1:2. (Tomado de Melgarejo, 2003).

### 3.1.4. Técnicas de análisis para la determinación de mercurio en sedimentos

Las técnicas de análisis generalmente usadas para la determinación de mercurio en sedimentos son espectrometría de fluorescencia atómica, espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, espectrometría de absorción atómica y cromatografía (figura 3).



**Figura 3.** Técnicas y métodos usados para la determinación de mercurio en sedimentos.

La espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado consiste en la introducción de una muestra líquida hacia un plasma de argón en el que la energía del plasma permite la excitación de los electrones de valencia de los elementos. Luego de volver a su estado fundamental, la energía emitida por los electrones, debido a la excitación es medida en forma de radiación electromagnética en la zona (UV/Visible) del espectro, donde la intensidad de dicha radiación es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Montaser y Strasheim, 1998).

La espectrometría de fluorescencia atómica está basada en la medida de la radiación emitida por los átomos de una muestra, previamente excitados mediante una radiación electromagnética. En esta técnica es medida la absorción de resonancia que es producida después del proceso de absorción (Olsen, 1990).

La espectrometría de absorción atómica mide la radiación emitida cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica (Hernández y González, 2002).

Los métodos de análisis los más usados para la determinación de mercurio son mostrados en la figura 3. El método del vapor frío consiste en la reducción del  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}^0$  que posteriormente es transferido a una celda de observación con un gas inerte (Ramírez, 2009). Este método está acoplado a la espectrometría de absorción atómica y la espectrometría de fluorescencia atómica.

Por su parte, el método de descomposición térmica se fundamenta en que el Hg es directamente volatilizado de la muestra por calor y es pre-concentrado en un hilo de oro. Posteriormente esta amalgama es nuevamente calentada y el elemento es analizado por la técnica del vapor frío a través de la espectrometría de absorción atómica. Esta técnica no requiere tratamiento previo de la muestra (Carrasquero y Adams, 2002).

### **3.2. Antecedentes**

En esta sección están descritos algunos estudios nacionales e internacionales relacionados con este proyecto de investigación y que sirven como base y soporte del mismo.

Martínez (2002) realizó la determinación de los metales Cd, Zn, Cu, Ni y Pb en 21 muestras de sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. El análisis químico lo realizó en sedimento total, el cual fue pulverizado, homogeneizado, tratado con  $\text{HNO}_3$  y analizado mediante espectrometría de emisión atómica. El análisis granulométrico fue realizado por tamizado, separando la fracción fina por el método de la pipeta y la fórmula de Stokes. Los resultados reflejan un incremento en la concentración de los

metales hacia la parte central del golfo. De igual manera, los sedimentos de la costa norte del golfo presentan concentraciones de estos metales superiores a las obtenidas en la costa sur, con excepción del Pb.

Carrasquero y Adams (2002) determinaron el contenido de mercurio en 32 muestras de suelos procedentes del Callao, estado Bolívar, las cuales fueron secadas al aire, tamizadas (< 2000  $\mu\text{m}$ ), trituradas, homogeneizadas y analizadas mediante espectrometría de absorción atómica por vapor frío y espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica. Las concentraciones de Hg encontradas oscilan entre 50  $\mu\text{g/Kg}$  y 17.310  $\mu\text{g/Kg}$ , comprobándose mediante el uso de muestras de referencias que ambas técnicas tienen buena exactitud y precisión y que producen resultados similares sin producir errores sistemáticos, siendo el uso de la espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica más ventajosa en cuanto a costos, tiempo y laboriosidad de las determinaciones.

Márquez *et al.* (2005) determinaron los metales Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, Ni, Cd y Pb, además de carbono orgánico, materia orgánica total, carbonato total y el contenido hídrico de 13 muestras de sedimentos superficiales del litoral norte del Golfo de Cariaco. Los metales fueron determinados por digestión ácida de 1 gramo de sedimento seco con una mezcla azeotrópica 3:1:1 de  $\text{HNO}_3$ , HCl y  $\text{HClO}_4$ . Las lecturas fueron realizadas por espectrofotometría de absorción atómica. Como resultado se obtuvo una tendencia de un aumento de todos los parámetros estudiados en las estaciones más próximas a la zona litoral. La concentración de los elementos estudiados es baja, excepto para el Cd, el cual está en niveles de contaminación.

Contreras F. (2006) determinó la concentración de mercurio en 83 muestras de sedimentos tomados en lavaderos y molinos mineros de la Amazonía venezolana las cuales fueron secadas a temperatura ambiente. Luego fueron tamizadas y las

fracciones < 2000  $\mu\text{m}$  fueron pulverizadas, determinando la concentración de mercurio mediante espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica. Las concentraciones varían entre 780  $\mu\text{g/Kg}$  y 744.020  $\mu\text{g/Kg}$  con un valor promedio de 19.200  $\mu\text{g/Kg}$ , estando estos valores por encima de los valores de fondo.

Contreras R. (2006) determinó la distribución espacial del tamaño de grano y la concentración de los elementos Mg, K, Ca, Fe, Cu, Zn y Hg en la fracción lodo (< 62,5  $\mu\text{m}$ ) la cual constituye más del 95 % de las muestras de sedimento de fondo de Río Grande, Delta del Orinoco. Esta fracción fue sometida a digestión secuencial con HCl y HNO<sub>3</sub> para el análisis de Mg, K, Ca, Fe, Cu y Zn y con agua regia para mercurio. Las concentraciones de los metales fueron obtenidas mediante espectroscopia de absorción atómica. Los valores de mercurio encontrados están alrededor de 60  $\mu\text{g/Kg}$ , los cuales están por debajo de los reportados a nivel mundial como valores de línea base.

Gómez *et al.* (2006) cuantificaron la composición porcentual de cada fracción granulométrica y los niveles de las concentraciones de Cd, Cu, Zn y Pb en 15 muestras de sedimentos superficiales de la Bahía de Panamá. Separaron las fracciones gruesas (grava y arena) del material más fino (limo y arcilla) usando tamices mayores de 63  $\mu\text{m}$  en un equipo *Ro – Tap* con columna *Tyler*. Las fracciones obtenidas fueron pesadas y expresadas como porcentaje de la muestra original. Los metales fueron determinados en muestras liofilizadas que fueron digeridas con HNO<sub>3</sub> concentrado y analizados en un espectrofotómetro de absorción atómica. Los resultados señalan que la fracción que predomina es la arena, con poca uniformidad en los sedimentos, mostrando acumulación de estos metales principalmente en sedimentos finos (< 125  $\mu\text{m}$ ).

Gutiérrez *et al.* (2007) estudiaron la distribución y el enriquecimiento de mercurio en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California, México. Para

esto, fueron pesadas 0,5 g de sedimento seco los cuales fueron tratados previamente con HNO<sub>3</sub> y HCl. La cuantificación de mercurio fue realizada por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica usando la técnica de vapor frío. Asimismo cuantificaron la fracción < 62,5 µm. Las concentraciones de mercurio mostraron una distribución espacial homogénea en la zona de estudio siendo la media de 58, 2 µg/Kg.

Moreno (2009) realizó la caracterización geoquímica de la fracción lodo y determinó la concentración de los metales Al, Ca, Sr, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn y Hg en la fracción (< 62,5 µm) de sedimentos de fondo de la zona este del Golfo de Cuare. El análisis de mercurio fue realizado a través de espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica. Los resultados indican que este elemento presenta un promedio de concentración en los sedimentos de 44 µg/kg y el rango de concentración es de 7-57 µg/kg.

Ramírez (2009) realizó el análisis de mercurio en 5 muestras de agua y sedimentos superficiales del río Coatzacoalcos y la presa La Zacatena, México. Utilizó el sedimento total a los que llevó a solución usando HNO<sub>3</sub> y HF y posteriormente determinó el mercurio mediante absorción atómica con vapor frío. Los resultados obtenidos muestran que la concentración más alta de mercurio está en el punto localizado frente a una planta de cloro-álcali y las concentraciones más bajas fueron encontradas en los puntos más alejados de la fuente de contaminación, estando entre 100 µg/Kg y 115.700 µg/Kg.

Fuentes *et al.* (2010) determinaron la distribución de Cd, Cu, Pb, Mn, Ni y Zn en las fracciones geoquímicas de 12 muestras de sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. Los sedimentos fueron secados al aire, tamizados con un tamiz de 62,5 µm, pre-digeridos en HNO<sub>3</sub> concentrado y finalmente examinados con el espectrofotómetro de absorción atómica con llama. Las concentraciones de los metales en cada fracción geoquímica fueron obtenidas por el método modificado de extracción secuencial de

Buró de la comunidad europea. Los resultados señalan que las concentraciones más altas fueron registradas en la región más oriental, costa norte y en el centro del golfo.

La Cruz (2010) determinó los niveles de mercurio en aguas, sedimentos y peces del río Yuruari en las cercanías del Callao. En los sedimentos estudió el mercurio en las fracciones más finas ( $< 62,5 \mu\text{m}$ ), haciendo la digestión con agua regia y analizándolos con un espectrofotómetro de fluorescencia atómica con vapor frío. Para las muestras de sedimento obtuvo una mediana de concentración de mercurio de  $215 \mu\text{g/Kg}$  con un intervalo de concentración entre 74 y  $691 \mu\text{g/Kg}$  los cuales están por encima de los valores de fondo para la zona.

Henríquez (2011) determinó la concentración de los metales Al, Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Cd y Hg en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy. De las 31 muestras de sedimentos tomadas 5 fueron tamizadas en húmedo a través de los tamices de 2000, 1000, 500, 250, 149 y  $62,5 \mu\text{m}$  determinando en ellas las concentraciones de los metales. En el resto de las muestras las concentraciones de los elementos fueron determinadas solo en las fracciones  $< 62,5 \mu\text{m}$ . El análisis de mercurio fue realizado con espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica. Los resultados indicaron que las concentraciones de mercurio fueron mayores en las fracciones  $< 62,5 \mu\text{m}$  siendo el promedio de estas de aproximadamente  $40 \mu\text{g/Kg}$ .

Magesh *et al.* (2011) estudiaron los elementos Ni, Pb, Co, Cu, Zn, Cd, Mn, Fe y Al en 30 muestras de sedimentos y las variaciones de tamaño de grano del estuario Tamiraparani, India. Para ello, tomaron dos muestras en cada punto, una para evaluar la granulometría y otra para realizar el estudio de metales. Para la granulometría las muestras secas fueron tamizadas mecánicamente y separadas las conchas, para posteriormente tamizarlas con una malla de  $62 \mu\text{m}$  durante, obteniendo las arenas. Los

limos y las arcillas fueron separados mediante el método de la pipeta. Las muestras destinadas al análisis de metales correspondían a sedimentos totales, los cuales fueron secados, pulverizados y tratados con agua regia y HF y finalmente analizados por medio de espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado. Fue encontrada una alta concentración de Cd y contaminación moderada de Zn y Pb asociado a las plantas químicas cercanas y actividades portuarias.

Navarro (2011) realizó un estudio geoquímico de los metales pesados Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Zn y Hg en sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy. El mercurio fue determinado con espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica. Las concentraciones de mercurio encontradas oscilan entre 30 y 1.500  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  y un promedio de 800  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .

Uluturhan *et al.* (2011) determinaron la concentración de Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Fe, Al y Li y de en 8 muestras de sedimentos superficiales del lago Homa. Para esto separaron la fracción  $< 62,5 \mu\text{m}$ , la llevaron a solución en un sistema de digestión de microondas con  $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{HClO}_4$  y HCl y la analizaron en el espectrofotómetro de absorción atómica con vapor frío, obteniendo como resultados contaminación moderada de Ni, Cr, y Cd proveniente posiblemente del drenaje de agua agrícola, industrial, doméstico y aguas residuales y una concentración media de mercurio de 331  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .

Spada *et al.* (2012) determinaron mercurio total y metil-mercurio en sedimentos superficiales y organismos marinos del Golfo Taranto, Mar Mediterráneo. Los sedimentos fueron pulverizados y homogeneizados e introducidos en un equipo de espectrometría de absorción atómica por descomposición térmica. Los resultados de las concentraciones de mercurio reflejan alta contaminación del metal en los sedimentos de la zona costera ya que fue encontrada una media de concentración de mercurio total de

2.800  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  mientras que la media de la concentración de metil-mercurio en sedimentos fue de 11  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .

En la mayoría de los estudios que anteceden este trabajo de investigación las muestras escogidas para la determinación de los metales pesados son las fracciones  $< 62,5 \mu\text{m}$  y el sedimento total, lo que llevó a realizar la distribución granulométrica en 10 muestras seleccionadas para poder correlacionar la acumulación del metal en estudio con los diferentes tamaños de grano. Sin embargo, las concentraciones de mercurio tienden a aumentar en las fracciones  $< 62,5 \mu\text{m}$ , por lo que en el resto de las muestras fueron realizadas las determinaciones en las fracciones de limos y arcillas.

En sedimento, es determinado principalmente mercurio total debido a que el metil – mercurio, en la mayoría de los casos, representa una proporción menor al 1 % del mercurio total.

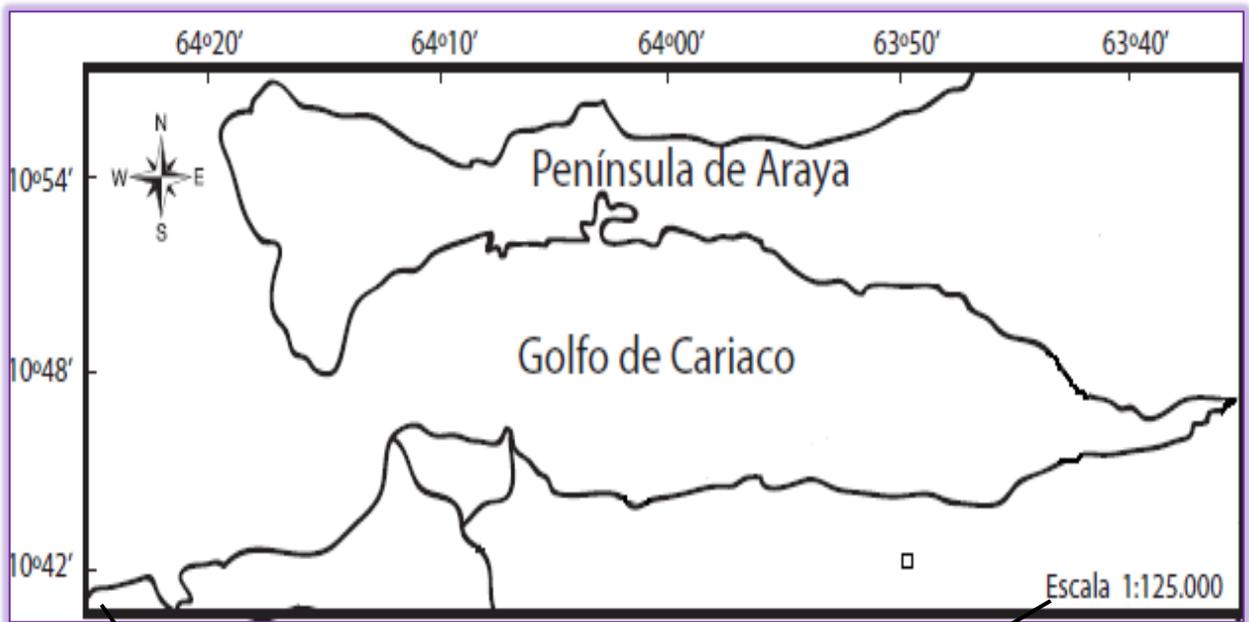
Igualmente fue encontrado que los análisis para la determinación de mercurio fueron realizados principalmente con espectrometría de absorción atómica con vapor frío, sin embargo en este estudio fue determinado el metal con la espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío debido a que esta técnica tiene mayor sensibilidad.

### **3.3. Zona de estudio**

En esta parte del trabajo es descrita de manera detallada el Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela, área escogida para la realización del proyecto de investigación.

### 3.3.1. Ubicación

El Golfo de Cariaco está situado en la región nororiental de Venezuela entre 10° 25' - 10° 35' latitud N y 63° 13' 40" - 63° 39' 50" de longitud W. (figura 4). El mismo tiene aproximadamente 62 km de longitud en sentido este - oeste y un máximo de 15 km en su parte más ancha. El golfo cubre un área de 642 km<sup>2</sup>, su volumen es 31,5 x 10<sup>6</sup> km<sup>3</sup> aproximadamente y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m de profundidad. Su entrada está ubicada por el oeste, con un ancho aproximado de 5,5 km y su característica topográfica principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada en la parte sur de la región central, con una profundidad cercana a los 93 m (Okuda *et al.*, 1978).



**Figura 4.** Ubicación de la zona de estudio. (Modificado de Martínez, 2002).

Quintero *et al.* (2006) señalan que en la costa sur del Golfo de Cariaco desembocan 34 cursos de agua los cuales representan los mayores caudales, mientras que en la costa norte lo hacen 45 pero en caudales reducidos y de muy poco recorrido por lo que estos tienen muy poca influencia sobre la hidrología del golfo.

### 3.3.2. Marco geológico local

La cuenca del Golfo de Cariaco drena por la zona norte las formaciones Barrigón, Carúpano, Chiguana, Copey, Cubagua, Cumaná, Laguna Chica, Manicuare y Tunapui las cuales están descritas en el Léxico Estratigráfico de Venezuela (1997) como es mostrado a continuación.

- **Formación Barrigón:** en la unidad tipo está compuesta de base a tope de una caliza arenosa amarilla, seguida de una intercalación de margas terrosas, calizas arenosas y limos arenoso-calcáreos. El tope presenta una arena muy fina sobre la cual descansa un conglomerado marino de cantos de cuarzo metamórfico bastante redondeados, cementados por material calcáreo y restos de conchas. Es de colores blanquecinos con alto contenido de carbonatos bioclásticos. Presenta abundante arenas y gravas de cuarzo metamórfico.
- **Formación Carúpano:** consiste principalmente en filitas y esquistos calcáreos grafitosos, capas delgadas y lenticulares de caliza recristalizada presentes a diferentes niveles con mayor o menor frecuencia. La parte media de la unidad consiste de filitas calcáreas y grafitosas, hacia cuya parte superior hay desarrollos de lentes de calizas delgadas y grafitosas, intercaladas con filitas y esquistos calcáreos y grafitosos, que localmente, en especial hacia el extremo oriental de la región, aumenta en el contenido de cuarzo, grafito y disminuye en el contenido calcáreo. Asimismo, en la parte superior de la unidad están

desarrolladas filitas micáceas grafitosas, con capas algo de yeso de origen secundario entre los planos de foliación; localmente afloran las filitas calcáreas y calizas que caracterizan la mayor parte de la unidad. Una característica muy notable es la gran cantidad de vetas delgadas de calcita y siderita.

- **Formación Chiguana** fue subdividida en dos miembros: el miembro inferior caracterizado por una ritmita arcillo-limosa, de color gris claro a intermedio, con inclusiones yesíferas y jarosíticas, que meteorizan a amarillo rojizo y rojo violáceo oscuro. Existen numerosas intercalaciones de yeso fibroso estratiforme. El miembro superior de la formación llamado Miembro Las Varas está formado por capas métricas de arenas cuarzosas a calcáreas, localmente limolíticas y conglomeráticas, intercaladas con arcillas arenosas, con desarrollos locales de capas delgadas de yeso. El tope de la sección consta de arenas cuarzosas, con lentes de cantos y guijarros de ftanita y cuarzo, localmente micáceas, con cemento calcáreo y con estratificación cruzada poco desarrollada.
- **Formación Copey** incluye metalavas básicas macizas finamente foliadas, afaníticas, de color verde pistacho y meteorización pardo-rojiza. Consisten en general de una masa densa pseudoisotrópica, formada por agregados de glomérulos de epidoto y clorita con algo de actinolita y pumpellyita en pequeñas agujas, junto con escasos restos de cristales de plagioclasas con desarrollo de estructuras volcánicas, como son almohadillas y amigdalas; están en mayor proporción metatobas foliadas, afaníticas a porfidoblásticas, de color verde con bandas de epidoto y esquistos cuarzo-clorítico epidóticos, muy bien foliadas, localmente actinolíticos; las vetas de calcita son bastante frecuentes.
- **Formación Cubagua** en la parte superior está constituida litológicamente por bancos de moluscos y briozoarios, calizas arrecifales sacaroideas, areniscas

cuarzosas grises, de grano fino, subredondeado, de esfericidad media, areniscas calcáreas, calizas micríticas grises, calcarenitas, caliza bioclástica interestratificada con lutitas gris oliva masivas y laminares con glauconita, arcillas y limolitas grises y como material accesorio hay cuarzo, lignito y pirita. Hacia la parte inferior la formación cambia a una litología consistente de lutitas grises con glauconita y abundantes nódulos de pirita acompañadas de limolitas grises y algunos intervalos arenosos interdigitados con los clásticos más finos.

- **Formación Cumaná** está constituida en su mayoría por bancos de moluscos y briozoarios; restos de corales; calizas micríticas, fragmentadas; calizas orgánicas de colores claros; calizas oolíticas; lodolitas (mudstones), de color gris claro intercaladas con arcillas de color gris claro a gris azulado, con abundantes fragmentos de moluscos; calcarenitas fosilíferas; areniscas calcáreas; areniscas cuarzosas, grisáceas, de grano fino a muy fino, subredondeadas a subangulares, con esfericidad media, muy calcáreas, probablemente periarrecifales; también limolitas color oliva. Además, pueden conseguirse como materiales accesorios nódulos de pirita, lignito, glauconita, chert, granos de cuarzo y micas claras. Hay también en parte rocas volcánicas y basálticas transportadas.
- **Formación Laguna Chica** consiste en filitas cuarzo-cloríticas verdes (99 % de la unidad), a veces pizarrosas o carbonáceas, con intercalaciones de cuarcita blanca en capas delgadas las cuales comúnmente exhiben estructura de *“boudinage”*.
- **Formación Manicuaire** consiste en esquistos cuarzo-micáceos (70 %), frecuentemente granatíferos (almadino) y epidóticos, con abundantes intercalaciones de cuarcitas (29 %) y algunas bandas de esquistos anfibólicos (tremolita-actinolita), mármol y gneis. Contiene bandas alternas de espesor

variable, con porfidoblastos de plagiocasa y granate (en los esquistos) y de cuarzo, biotita, muscovita y óxido de hierro (en las cuarcitas). Toda la secuencia contiene vetas tabulares de cuarzo blanco o ahumado, paralelas o transversales a la foliación. Ocasionalmente, estas vetas de cuarzo están asociadas a cristales de cianita.

- **Formación Tunapui** está dividida en tres intervalos principales: inferior, medio y superior. El intervalo inferior, consiste de esquistos y filitas cuarzo-cloríticos y capas de caliza maciza; esta parte del intervalo está en contacto de falla con el resto de la secuencia, el cual consiste de esquistos y filitas cloríticas y grafitosas que desarrollan zonas de conglomerados de matriz esquistosa, parcialmente calcárea, con granulometría variable; lentes de caliza delgada y esquistos calcáreos micáceos algo grafitosos; en el intervalo también existen capas lenticulares de cuarcitas, esquistos cloríticos cuarzo-feldespáticos, zonas muy grafitosas, capas delgadas de caliza y filitas sericíticas; en las zonas central y occidental de la región.

El intervalo medio muestra intercalaciones de esquistos conglomeráticos de cuarzo oscuro, grano fino. El intervalo superior está caracterizado por desarrollos lenticulares de calizas en capas delgadas muy recrystalizadas, asociadas a esquistos conglomeráticos de color oscuro y filitas micáceas o grafitosas; en la parte superior del intervalo hay esquistos cuarzo-feldespáticos cloríticos o grafitosos y cuarcitas micáceas grises algo cloríticas.

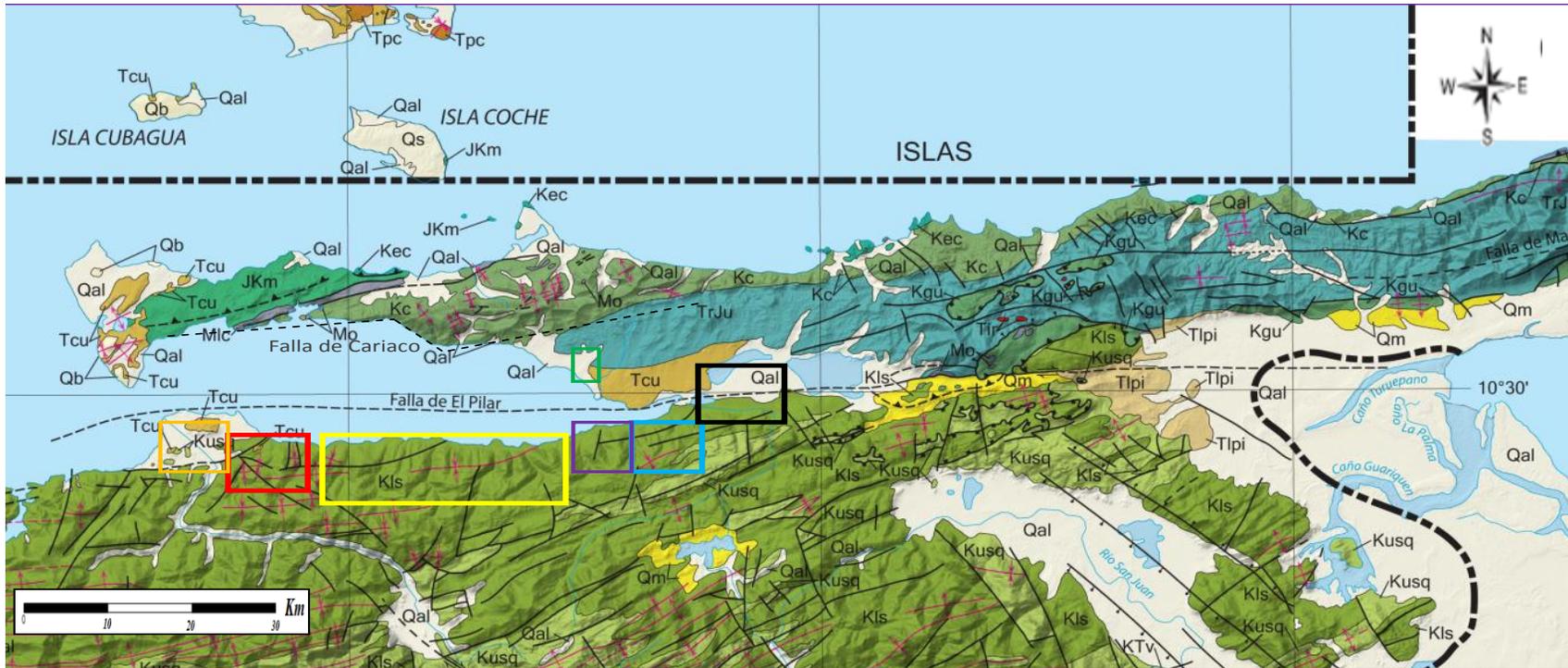
La parte sur de la cuenca drena las formaciones Barranquín, Caigüire, Cumaná, Taguarumo y Valle Grande descritas en Léxico Estratigráfico de Venezuela (1997) de la siguiente manera:

- **Formación Barranquín** fue definida como "un gran espesor de areniscas cuarcíticas, rojizo-blanquecino, intercaladas con lutitas varicoloreadas con capas ocasionales de calizas verdosas o negras, más comunes en la parte superior".
- **Formación Caigüire** fue subdividida en dos miembros informales, descritos en secuencia ascendente según los afloramientos de la sección tipo: miembro inferior: arcilla marrón, yesífera, poco fosilífera. Intercalación de grava arenosa con grava arenosa de grano fino a grueso con muy pocas lentes de arcilla. Las guijas y guijarros son de chert gris y negro, arenisca, esquisto sericítico y cuarzo blanco y ahumado. El espesor de este miembro medido en la sección tipo es de 155 metros.

Miembro Superior, de tope a base en: Marga fosilífera yesífera; capas lenticulares de arcillas y areniscas intercaladas; marga fosilífera yesífera con conchas; capa de arcilla gris; marga fosilífera yesífera con abundantes conchas; arena fina, gris y blanca, lenticular, con pocas lentes delgadas de arcilla; arcilla gris, con lentes delgadas de arena fina y lentes de grava y gravilla cuyas guijas y guijarros son de caliza gris y chert; intercalación de arenisca de grano fino con estratificación cruzada, conglomerados y gravas. Las guijas y guijarros son de caliza, chert negro, cuarzo blanco y esquisto sericítico; capa de arcilla gris con pocas lentes de arena; intercalación de gravas y arenas. Las gravas contienen guijarros de cuarzo blanco, caliza, chert y esquisto sericítico, angulares y subredondeados; arcillas grises intercaladas con arenas y areniscas de grano fino; gravas y conglomerados de grano fino hacia la base y de grano grueso hacia la parte superior, intercalados con lentes de arena. Guijarros subredondeados de cuarzo, chert y esquisto sericítico e intercalación de arcillas y arenas de grano fino con pocas lentes conglomeráticas.

- **Formación Taguarumo** consiste en una secuencia de lutitas y areniscas, con dominio de las primeras, donde con frecuencia se hallan calizas verdes. Las lutitas forman paquetes macizos plurimétricos y sus lutitas son negras. La Formación Taguarumo se distingue en base a que sus intervalos pelíticos están dominados por ritmitas limo-arenosas y limolitas. Las ortocuarцитas son de colores claros, las limolitas son negras, meteorizando a rojo, amarillo y verdoso; las ritmitas son de color gris a castaño.
- **Formación Valle Grande** en su sección tipo está constituida predominantemente por margas de color grisáceo oscuro, que meteoriza a gris claro y crema, con delgadas intercalaciones de calizas y areniscas glauconíticas, con fósiles de conchas de color marrón verdoso que meteorizan a marrón claro verdoso. Estas intercalaciones solo representan un pequeño porcentaje de la sucesión.

En la figura 5 puede observarse la distribución de las formaciones descritas anteriormente. Algunas formaciones no aparecen ubicadas en el mapa debido a que estas corresponden a afloramientos muy pequeños en la zona de interés.



*Leyenda:*

<b>JKm</b>	Fm. Manicuaire (Jurásico a cretácico)	<b>TrJu</b>	Fms. Uquire y Mauro (Triásico a Jurásico)
<b>MLe</b>	Fm. Laguna chica (Mesozoico)		Fm. Chiguana
<b>KLs</b>	Sucre (Cretácico temprano)		Fm. Frontado
<b>Tcu</b>	Fm. Cubagua (Mioceno)		Fm. Valle Grande
			Fm. Taguarumo
			Fm. Cubagua
			Fm. Coche
			Fm. Caigüire

**Figura 5.** Formaciones geológicas presentes en la zona de estudio (Modificado de Caraballo, 1982).

### **3.3.3. Batimetría**

En cuanto a la batimetría, Caraballo (1982) señala que la plataforma de Cumaná ha sido dividida en 3 zonas bien diferenciadas entre sí de acuerdo a la morfología de su fondo: zona occidental, zona central y zona oriental. Esto puede observarse en la figura 6.

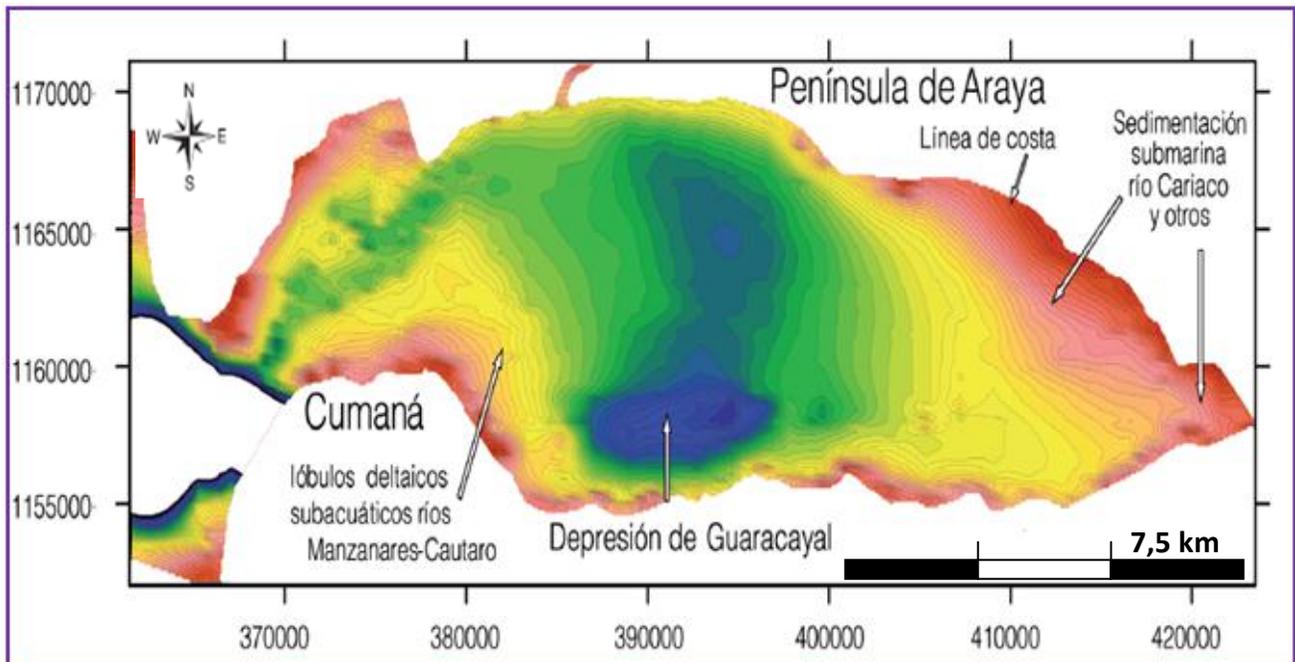
Caraballo (1982) indica que la zona occidental es la comprendida desde la boca o entrada del golfo, al oeste, y la línea imaginaria que une los pronunciados salientes rocoso y arenoso de Punta Salazar, al norte y Punta Delgada al sur. De las 3 zonas consideradas, es la región de relieve submarino más accidentado. En ella existe una zona amplia, extensa y bien definida por la isóbata de los 55 m, de aproximadamente unos 13.200 km en sentido N-S, en la que hay una especie de cañón o valle submarino localizado inmediatamente a la entrada del golfo que alcanza entre 80 y 150 m de profundidad hasta unos 4.400 km, la cual es la vía por donde penetran las aguas profundas al golfo provenientes del extremo más oriental de la depresión este de la Fosa de Cariaco.

La zona central está comprendida entre la línea Punta Salazar-Punta Delgada, al oeste, y aquella más al este que une las prominencias costeras de Punta Cerro Abajo, al norte, Punta Marigüitar, al sur. Es la que tiene mayores dimensiones y mayor volumen de agua y su fondo es relativamente plano con respecto a las otras dos zonas. Resalta dentro de esta zona la localización en su margen meridional de los máximos valores de la profundidad del golfo los cuales están alrededor de 90 y 95 m. Otro rasgo geomorfológico de importancia dentro de la zona central y parte de la occidental del Golfo de Cariaco lo constituye un extenso delta submarino que cubre una gran extensión del fondo, dando origen a una barrera natural que impide el intercambio de las masas de agua de las zonas occidental y central del golfo, y es responsable de una

zona anóxica localizada en las aguas profundas del área centro sur del golfo (Caraballo, 1982).

La zona oriental del Golfo de Cariaco se considera como la comprendida entre la línea Cerro Abajo – Cerro Marigüitar y la desembocadura del río Cariaco. En esta zona se localizan las menores profundidades del Golfo de Cariaco. Las profundidades máximas de esta zona son de 55 m las cuales disminuyen progresivamente hacia el área nororiental (Caraballo, 1982).

En general, la morfología submarina del golfo está evidenciando claramente un carácter asimétrico, lo que constituye una barrera para que los sedimentos de las distintas regiones no puedan mezclarse.



**Figura 6.** Mapa batimétrico de la zona de estudio. (Modificado de Audemard et al. 2007).

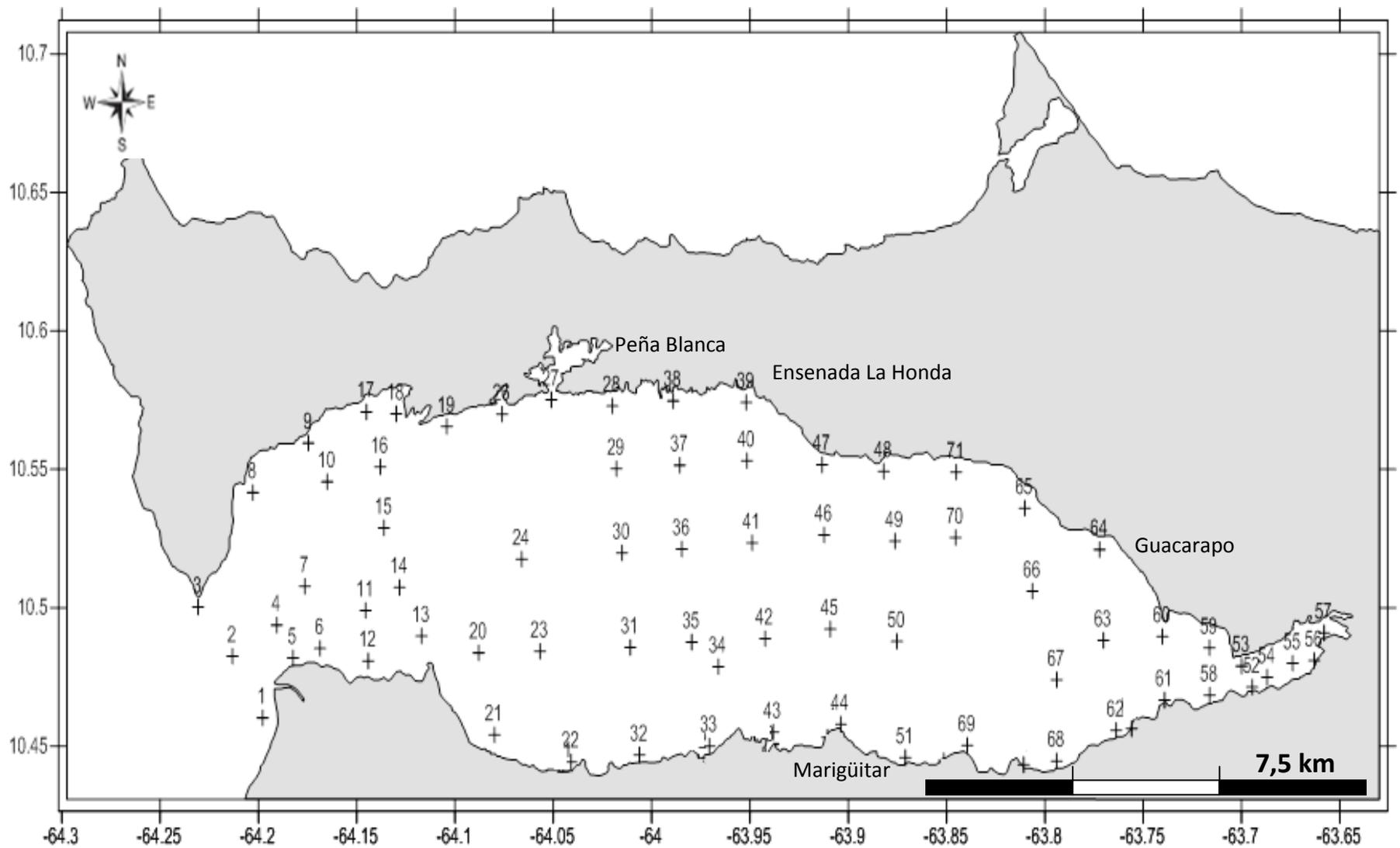
## **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Seguidamente será presentada la metodología experimental llevada a cabo para la realización de la presente investigación. Esta se dividió en dos etapas: la primera consistió en el desarrollo de la actividad de campo, donde fueron recolectadas las muestras de sedimento en toda la zona de estudio; la segunda comprendió los ensayos de laboratorio, que incluyeron el tratamiento físico y el análisis químico de las muestras para la determinación del mercurio, para finalmente, proceder al tratamiento de los resultados obtenidos, su análisis e interpretación. A continuación se describirá cada una de las etapas abordadas.

### **4.1. Etapa de campo**

De acuerdo a la interpretación previa de los mapas del área de estudio, se diseñó un programa de muestreo de manera tal de incluir una serie de estaciones que permitiera obtener datos representativos de todo el golfo. La figura 7 indica la distribución geográfica de los puntos de muestreo o estaciones donde fueron recolectadas las muestras de sedimentos. Nótese que se establecieron 71 puntos, cuyas coordenadas pueden apreciarse en la tabla 3.

La campaña de muestreo fue realizada entre el 29 de octubre y el 2 de noviembre de 2010, en el Buque Oceanográfico Guaiquerí II del Instituto Oceanográfico de Venezuela. En este período fueron recolectadas las 71 muestras de sedimentos superficiales, con una draga del tipo "Box Corer". Estas fueron almacenadas en bolsas de polietileno y conservadas a bajas temperaturas hasta su procesamiento en el laboratorio.



**Figura 7.** Distribución de los puntos de muestreo en el área de estudio.

**Tabla 3.** Ubicación geográfica de los puntos de muestreo en el Golfo de Cariaco.

<b>Estación</b>	<b>Longitud</b>	<b>Latitud</b>
1	64,1978W	10,4603N
2	64,2132W	10,4825N
3	64,2307W	10,5004N
4	64,1907W	10,4938N
5	64,1824W	10,4819N
6	64,1687W	10,4854N
7	64,1764W	10,5078N
8	64,2028W	10,5417N
9	64,1746W	10,5596N
10	64,1650W	10,5456N
11	64,1455W	10,4991N
12	64,1441W	10,4809N
13	64,1170W	10,4899N
14	64,1282W	10,5074N
15	64,1362W	10,5289N
16	64,1380W	10,5509N
17	64,1450W	10,5708N
18	64,1299W	10,5701N
19	64,1042W	10,5656N
20	64,0880W	10,4837N
21	64,0800W	10,4541N
22	64,0410W	10,4444N
23	64,0568W	10,4843N
24	64,0661W	10,5176N
26	64,0760W	10,5700N
27	64,0510W	10,5752N
28	64,0200W	10,5729N
29	64,0179W	10,5502N
30	64,0151W	10,5199N
31	64,0109W	10,4857N
32	64,0062W	10,4469N
33	63,9707W	10,4501N
34	63,9661W	10,4788N
36	63,9847W	10,5213N
37	63,9857W	10,5515N
38	63,9891W	10,5742N
39	63,9519W	10,5742N
40	63,9516W	10,5532N
41	63,9489W	10,5235N
42	63,9423W	10,4889N
43	63,9382W	10,4551N
44	63,9039W	10,4580N
45	63,9091W	10,4924N
46	63,9123W	10,5264N
47	63,9133W	10,5517N
48	63,8820W	10,5494N
49	63,8762W	10,5241N
50	63,8753W	10,4879N
51	63,8710W	10,4459N
52	63,6946W	10,4714N
53	63,7000W	10,4790N
54	63,6870W	10,4750N
55	63,6740W	10,4800N
56	63,6630W	10,4810N
57	63,6580W	10,4910N
58	63,7162W	10,4685N
59	63,7163W	10,4856N
60	63,7403W	10,4896N
61	63,7391W	10,4667N
62	63,7638W	10,4557N
63	63,7702W	10,4883N
64	63,7722W	10,5210N
65	63,8103W	10,5360N
66	63,8063W	10,5061N
67	63,7940W	10,4740N
68	63,7940W	10,4447N
69	63,8395W	10,4504N
71	63,8451W	10,5490N

## 4.2. Etapa de laboratorio

En la figura 8 pueden observarse imágenes de la etapa de laboratorio. El tratamiento físico de las muestras para el análisis granulométrico y químico está esquematizado en las figuras 9 y 10, siguiendo la metodología empleada por Tosiani *et al.* (2005); es decir las muestras fueron tamizadas en húmedo a través de los tamices de 2000, 1000, 500, 250, 125, 63 y 45  $\mu\text{m}$ . Para la separación del lodo fino (sedimento inferior a 45  $\mu\text{m}$ ) en limo y limo fino-arcilla fue utilizado un tubo de vidrio que permitió su segregación por asentamiento.

Posteriormente las distintas fracciones fueron secadas en una estufa a 55 °C y pesadas en seco. Luego fue realizado un cuarteo de cada una de las fracciones de las diferentes muestras, con el fin de tomar alícuotas de aproximadamente 5 g de las distintas clases, desde grava hasta arena fina, que finalmente fueron pulverizadas manualmente en un mortero de ágata. En el caso de las clases limo y limo fino-arcilla, estas fueron disgregadas en su totalidad en un mortero de ágata y cuarteadas hasta obtener una porción suficiente para el análisis químico de mercurio. Dichas porciones fueron almacenadas en frascos de polietileno previamente rotulados.

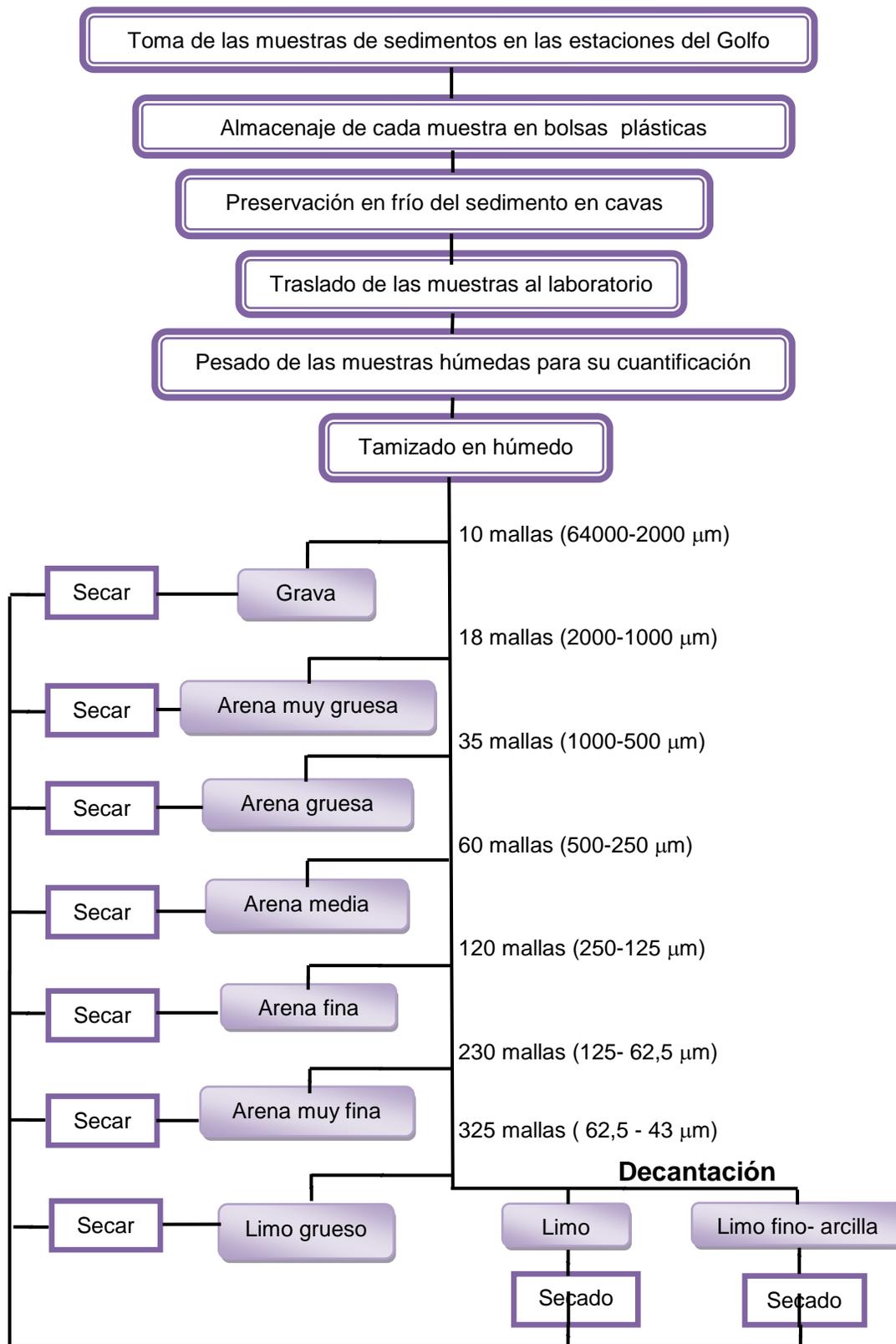
La determinación de las concentraciones de mercurio fue realizada a través de espectrometría de fluorescencia atómica. Para ello fue necesario llevar las muestras a solución a través de una digestión con agua regia siguiendo la metodología empleada por Contreras (2006).

De acuerdo a la referida metodología, las porciones de las clases limo y limo fino-arcilla del sedimento ya secas, con un peso aproximado de 2 g, fueron trasvasadas a unos tubos de ensayo y humedecidas con 2 mL de agua deionizada; luego fueron

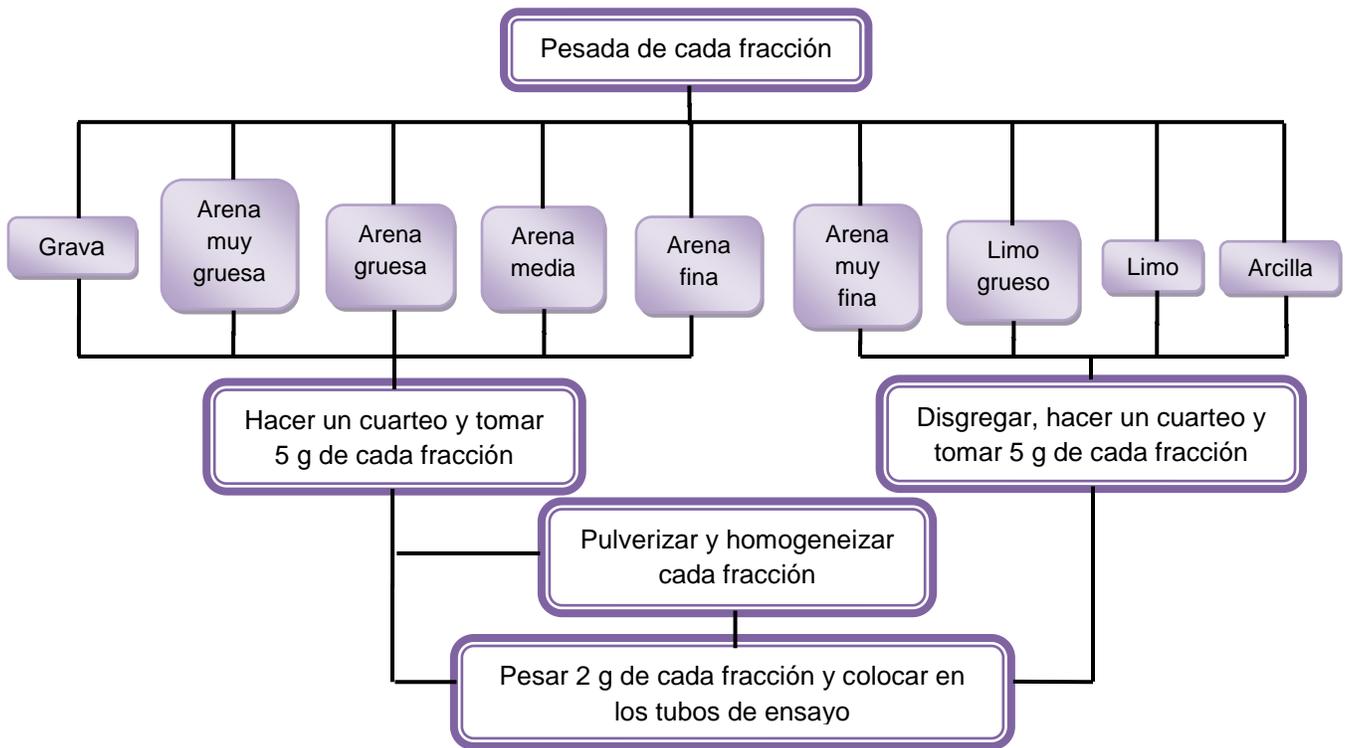
agregados 12 mL de HCl y 4 mL de HNO<sub>3</sub> (agua regia). Las muestras fueron digeridas a una temperatura inferior a 50°C por un tiempo de 2 horas en un digestor por reflujo. Posteriormente fueron filtradas a través de la técnica de filtración simple, con el uso de embudos de tallo largo y papel de filtro *Whatman* número 2 y enrazadas a 50 mL en balones aforados. Los volúmenes obtenidos de cada muestra fueron transvasados a envases plásticos para la posterior cuantificación del mercurio (figura 11).



**Figura 8.** Imágenes que esquematizan las labores de tamizado, digestión ácida por reflujo y filtración de las soluciones obtenidas durante dicha digestión.



**Figura 9.** Esquema de la separación granulométrica de los sedimento del golfo.



**Figura 10.** Esquema del tratamiento físico de las alícuotas de los sedimento a analizar.



**Figura 11.** Esquema del tratamiento químico de las alícuotas de los sedimentos a analizar.

#### 4.2.1. Equipos

En la figura 12 pueden observarse los equipos utilizados para la determinación de mercurio. La digestión de las muestras de sedimentos fue realizada en un digestor por reflujo, el cual cuenta con un controlador de temperatura cuyo máximo es de 200 °C. Se emplearon tubos de vidrios resistentes a altas temperaturas.

Para la determinación de la concentración del mercurio fue empleado un espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, marca *Analytik Jena*, modelo *Mercur*. Este equipo usa una lámpara de vapor de mercurio de alta energía y baja presión. Su alta energía de salida, aumenta considerablemente la sensibilidad del método, siendo capaz de medir concentraciones de mercurio inferiores a 0,1 ppt.

#### 4.2.2. Reactivos

Los reactivos utilizados para la digestión de las muestras de sedimentos superficiales fueron: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65 % p/p marca *Riedel de Haên* y ácido clorhídrico (HCl) al 37 % p/p marca *Riedel de Haên*.

Para la preparación de las soluciones patrones y la determinación de la curva de calibración del mercurio presentada en el apéndice C fue empleado un patrón de mercurio de 2.000 ppb.



**Figura 12.** Equipos empleados para la determinación de mercurio: a) Digestor por refluo y b) Espectrómetro de fluorescencia atómica.

#### 4.3. Tratamiento de los datos

Para el análisis de los resultados de la distribución granulométrica fue elaborada una tabla con el porcentaje de las fracciones grava, arena, limo grueso y lodo fino, presentando los valores: promedio, desviación estándar y valores mínimos y máximos de toda la región. Con los promedios obtenidos fue elaborado un gráfico de tortas, con el porcentaje de las diferentes fracciones. Asimismo fueron realizados gráficos de barras del porcentaje de las cuatro fracciones granulométricas por estación. Para este tratamiento fue utilizado el programa Microsoft Excel (2010). Para este mismo análisis fueron elaborados mapas de la distribución de las cuatro fracciones en el Golfo de Cariaco con el uso del programa Surfer 9, para así determinar la distribución espacial de las diferentes fracciones en el área de estudio.

Por otro lado, con los datos obtenidos de la concentración de mercurio fueron elaborados gráficos de caja y bigote, con el programa STATISTICA 6.0, para así determinar algunos parámetros estadísticos del mercurio en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

En cuanto al análisis exploratorio de la concentración de mercurio, en cada fracción granulométrica, de los 10 puntos de muestreo seleccionados para tal fin, fueron elaborados gráficos de barra para cada estación con las diferentes fracciones, así como un gráfico con las concentraciones de las dos fracciones más finas en las estaciones donde se logró separar estas. Estos gráficos fueron construidos con el programa Microsoft Excel 2010, con el objetivo de conocer el comportamiento de la concentración de mercurio en las distintas fracciones granulométricas.

Igualmente se calculó la concentración total ponderada de mercurio en el lodo fino; es decir en las fracciones limo y limo fino-arcilla, mediante la siguiente fórmula:

$$\sum_{i=1}^n (F_i * [Hg])$$

***F: Fracción [Hg]: Concentración de mercurio***

En este trabajo las fracciones de limo y limo fino-arcilla se han denominado F1 y F2, respectivamente, con el propósito de facilitar su discusión en la próxima sección.

Finalmente fueron elaboradas gráficas de barras para representar las concentraciones de mercurio en las fracciones F1, F2 y lodo fino de cada punto de muestreo con el programa Microsoft Excel (2010) e histogramas con el programa STATISTICA 6.0; además de mapas de contorno de la distribución espacial del mercurio, en función de las tres referidas fracciones mediante el programa Surfer 9 para establecer la distribución espacial del mercurio en el golfo.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos en la presente investigación, así como su interpretación y discusión. Esto se hace de acuerdo al siguiente orden: distribución granulométrica de los sedimentos en el Golfo de Cariaco; valores de concentración de mercurio obtenidos en la fracción fina de los sedimentos superficiales de esta región, variabilidad observada en la concentración de este elemento en las diferentes fracciones granulométricas de algunas muestras de sedimentos seleccionadas para tal fin, y distribución espacial en función de estas concentraciones.

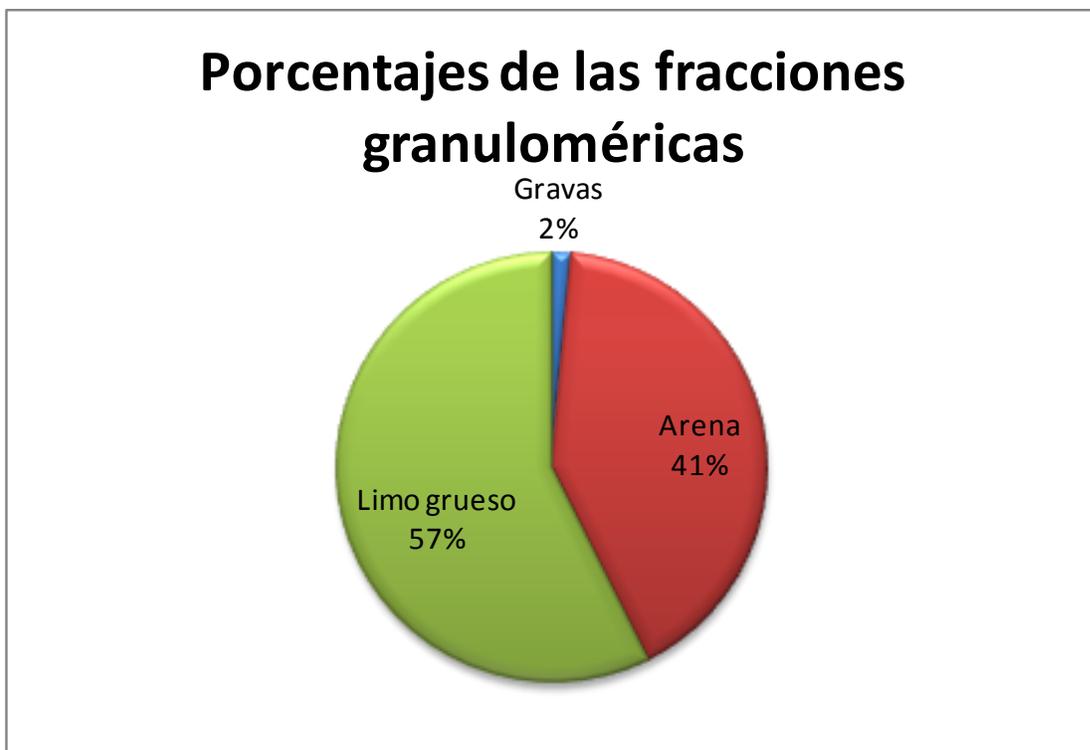
### **5.1. Distribución granulométrica de los sedimentos del Golfo de Cariaco**

La tabla 4 muestra los porcentajes en peso seco de las fracciones granulométricas de los sedimentos del Golfo de Cariaco en todos los puntos de muestreo considerados en este estudio. Estas fracciones corresponden a las clases: grava, arena, limo grueso y lodo fino (limo y limo fino-arcilla). Asimismo, en la tabla 5 pueden visualizarse los valores máximos y mínimos para cada una de las fracciones, así como el promedio y la desviación estándar de estas clases al considerar todo el golfo.

La figura 13 muestra que el lodo, es decir las clases limo grueso, limo y limo fino-arcilla, es el componente más abundante del sedimento del Golfo de Cariaco. Nótese en la tabla 4 que en 37 de las 68 estaciones predomina la fracción lodo fino, la cual representa el 54 % de las clases consideradas en este estudio. Esta fracción varía entre 99 y 0 %, con un valor promedio de 46 %. Le sigue en abundancia la arena por ser la clase mayoritaria en 29 estaciones, lo que corresponde al 43 % del total de dichas estaciones. La arena oscila entre 99 y 0 %, con un valor promedio de 41 %. Las fracciones de la clase arena correspondientes a arena gruesa, arena media y arena fina muestran valores muy cercanos al 20 %, lo que indica una gran uniformidad en su

contenido; mientras que las fracciones arena muy fina y arena muy gruesa muestran la mayor y menor abundancia respectivamente, con valores cercanos al 29 y 10 %. Luego le siguen el limo grueso y las gravas, las cuales prevalecen cada una en una estación, representando así el 1,5 % cada una de ellas. El limo grueso presenta un promedio de 8,9 % y la grava de 3,6 %.

Este orden y abundancia permiten inferir que los sedimentos del Golfo de Cariaco se caracterizan por ser mayoritariamente finos, con una alta tendencia al predominio del lodo fino (figura 14), lo que concuerda con lo encontrado en el estudio de Caraballo (1982).



**Figura 13.** Proporción de las clases grava, arena y limo grueso en los sedimentos captados en este estudio en todo el Golfo de Cariaco

**Tabla 4.** Porcentajes de las fracciones granulométricas de grava, arena, limo grueso y lodo fino de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

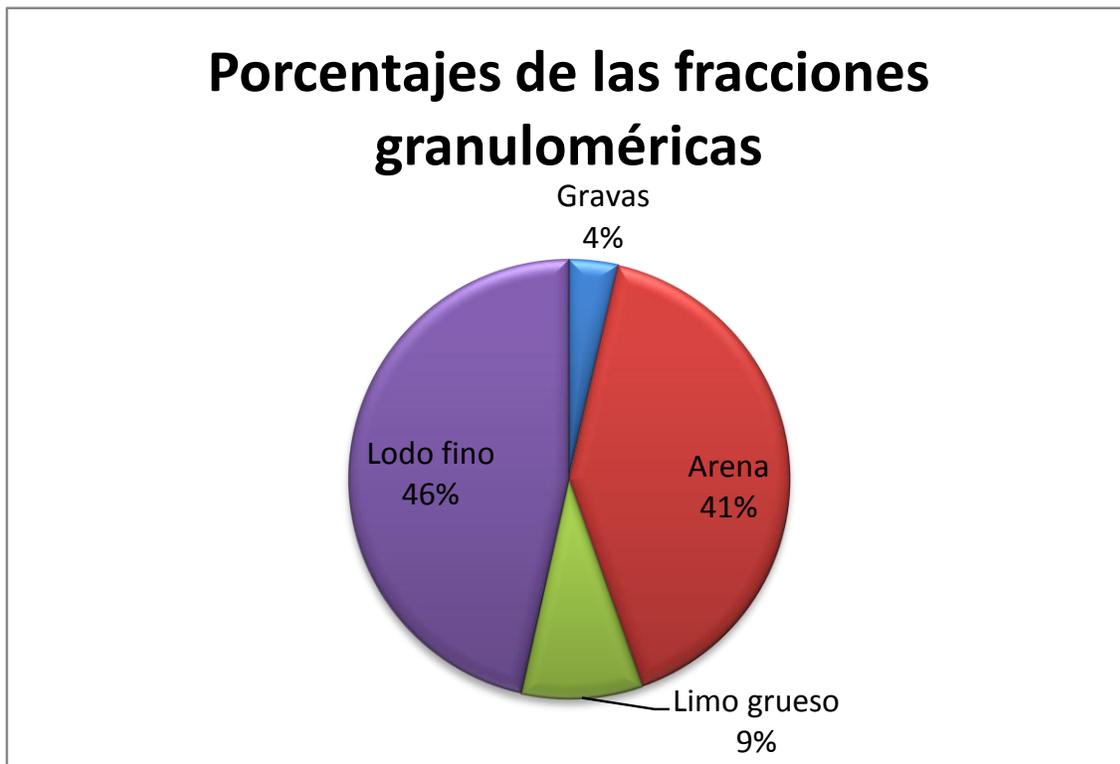
Estación	Longitud	Latitud	%			
			Gravas	Arenas	Limo grueso	Lodo fino
1	64,1978W	10,4603N	0,29	13,80	24,80	61,20
2	64,2132W	10,4825N	0,10	85,60	6,00	8,40
3	64,2307W	10,5004N	9,40	90,10	0,50	0,00
4	64,1907W	10,4938N	0,00	47,50	33,40	19,20
5	64,1824W	10,4819N	0,25	93,60	0,80	5,36
6	64,1687W	10,4854N	0,31	98,42	0,05	1,22
7	64,1764W	10,5078N	3,45	43,96	5,14	47,46
8	64,2028W	10,5417N	7,28	92,66	0,06	0,00
9	64,1746W	10,5596N	2,20	96,97	0,03	0,79
10	64,1650W	10,5456N	12,40	80,51	7,10	0,00
11	64,1455W	10,4991N	0,02	1,44	27,83	70,70
12	64,1441W	10,4809N	0,00	47,09	5,10	47,81
13	64,1170W	10,4899N	1,70	97,97	0,13	0,20
14	64,1282W	10,5074N	0,02	26,50	22,07	51,42
15	64,1362W	10,5289N	54,77	40,62	0,63	3,98
16	64,1380W	10,5509N	1,36	29,17	0,59	68,88
17	64,1450W	10,5708N	2,50	70,38	8,04	19,07
18	64,1299W	10,5701N	0,03	50,38	22,84	26,76
19	64,1042W	10,5656N	0,30	98,90	0,07	0,77
20	64,0880W	10,4837N	0,00	15,83	19,52	64,65
21	64,0800W	10,4541N	0,03	95,26	0,56	4,15
22	64,0410W	10,4444N	0,10	60,10	5,20	34,60
23	64,0568W	10,4843N	0,01	34,32	15,96	49,71
24	64,0661W	10,5176N	1,20	83,50	1,67	13,64
26	64,0760W	10,5700N	4,14	83,22	2,38	10,25
27	64,0510W	10,5752N	2,62	45,69	0,05	51,64
28	64,0200W	10,5729N	0,30	5,18	3,26	91,26
29	64,0179W	10,5502N	0,47	0,99	36,43	62,11
30	64,0151W	10,5199N	3,15	4,43	0,45	91,97
31	64,0109W	10,4857N	0,41	1,37	0,22	98,00
32	64,0062W	10,4469N	0,21	89,12	2,00	8,67
33	63,9707W	10,4501N	0,09	4,08	17,77	78,07
34	63,9661W	10,4788N	0,82	0,39	2,79	96,00

**Continuación Tabla 4.** Porcentajes de las fracciones granulométricas de grava, arena, limo grueso y lodo fino de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

36	63,9847W	10,5213N	0,13	0,36	8,78	90,73
37	63,9857W	10,5515N	0,13	0,72	0,68	98,48
38	63,9891W	10,5742N	0,32	3,16	1,33	95,18
39	63,9519W	10,5742N	5,70	87,55	0,54	6,20
40	63,9516W	10,5532N	11,68	48,18	40,15	0,00
41	63,9489W	10,5235N	0,14	0,45	6,37	93,03
42	63,9423W	10,4889N	0,98	1,36	3,96	93,69
43	63,9382W	10,4551N	0,04	40,36	14,50	45,10
44	63,9039W	10,4580N	0,02	21,83	77,90	0,28
45	63,9091W	10,4924N	0,79	2,21	2,68	94,32
46	63,9123W	10,5264N	0,52	1,13	5,37	92,97
47	63,9133W	10,5517N	9,57	59,26	31,17	0,00
48	63,8820W	10,5494N	14,21	84,39	1,40	0,00
49	63,8762W	10,5241N	0,62	2,03	0,20	97,15
50	63,8753W	10,4879N	0,42	0,35	17,03	82,20
51	63,8710W	10,4459N	5,88	90,33	0,39	3,40
52	63,6946W	10,4714N	16,51	76,10	2,34	5,04
53	63,7000W	10,4790N	0,26	1,77	2,57	95,39
54	63,6870W	10,4750N	0,03	4,59	2,21	93,17
55	63,6740W	10,4800N	1,66	4,96	1,44	91,94
56	63,6630W	10,4810N	0,10	1,88	1,43	96,59
57	63,6580W	10,4910N	5,43	39,27	4,15	51,15
58	63,7162W	10,4685N	0,44	1,45	2,49	95,62
59	63,7163W	10,4856N	0,21	5,67	0,76	93,36
60	63,7403W	10,4896N	40,47	52,35	0,76	6,42
61	63,7391W	10,4667N	0,06	84,06	5,35	10,54
62	63,7638W	10,4557N	0,02	69,18	30,80	0,00
63	63,7702W	10,4883N	0,00	2,06	1,21	96,74
64	63,7722W	10,5210N	17,32	63,69	17,28	1,71
65	63,8103W	10,5360N	0,05	58,57	2,40	38,97
66	63,8063W	10,5061N	0,22	24,00	14,40	61,50
67	63,7940W	10,4740N	0,00	5,60	22,90	71,50
68	63,7940W	10,4447N	0,16	74,36	0,29	25,18
69	63,8395W	10,4504N	0,00	46,59	5,20	48,30
71	63,8451W	10,5490N	0,04	0,38	0,00	99,59

**Tabla 5.** Parámetros estadísticos de las fracciones granulométricas de grava, arena, limo grueso y lodo fino de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

	%			
	Gravas	Arenas	Limo grueso	Lodo fino
<b>Promedio</b>	3,6	41	8,9	46
<b>Desviación estándar</b>	8,8	36	13	39
<b>Valor máximo</b>	55	99	78	99
<b>Valor mínimo</b>	0,0	0,35	0,0	0,0



**Figura 14.** Proporción de las clases grava, arena, limo grueso y lodo fino en los sedimentos captados en este estudio en todo el Golfo de Cariaco.

En cuanto a la distribución espacial de los sedimentos, en función de las clases que lo constituyen, puede observarse en la figura 15 que la proporción de grava es significativa en las estaciones 10, 15, 45, 46, 58 y 62. Estas estaciones se localizan en el sector centro-occidental, y en la zona nor-oriental del golfo (figura 17), lo cual coincide con Caraballo (1982), quien indica que la presencia de gravas en estas zonas está relacionada con la localización de importantes restos de corales y niveles de terrazas antiguas que aportan material biogénico de tamaño grueso al fondo marino de estos lugares.

La distribución espacial de las arenas es muy resaltante, ya que junto a la fracción lodo es la que ocupa una porción importante del lecho marino del golfo. La figura 15 indica claramente que una alta proporción de las estaciones donde se captaron las muestras de sedimentos presentan concentraciones de arena por encima del 30 %. Las más altas concentraciones de arena se encuentran en la zona occidental (figura 17), y cercana a la costa sur. De acuerdo a Caraballo (1982) y Quintero *et al.* (2006), esto es producto del transporte y depósito de sedimentos provenientes de los numerosos ríos y quebradas que desembocan por ese extenso tramo litoral del golfo, y que drenan las unidades litológicas sedimentarias que afloran en ese sector. Caraballo (1982) también indica que las fracciones de arena gruesa están localizadas muy cerca de restos de arrecifes o arriba de los mismos.

Otra de las fracciones que presenta amplia distribución en el Golfo de Cariaco es la de lodo fino (figura 16), la cual presenta altos porcentajes en una gran cantidad de estaciones, principalmente en gran parte del área central y región oriental de la zona de estudio (figura 18), contrastando con la fracción limo grueso que es mayoritaria en pocas estaciones del golfo.

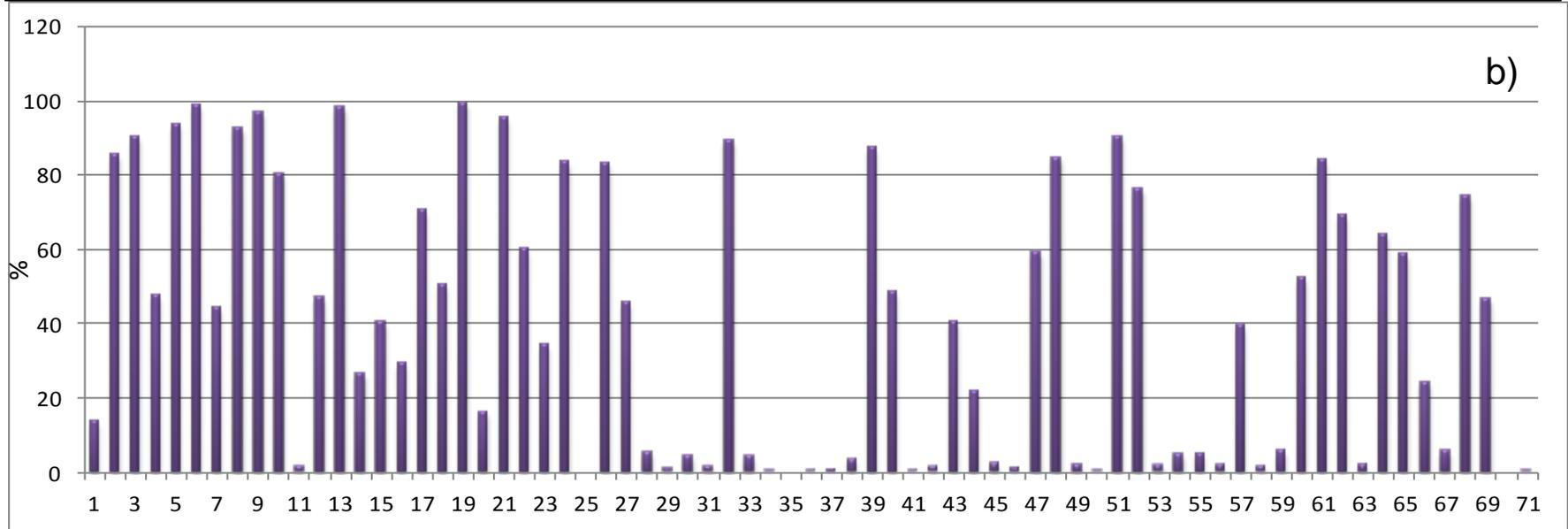
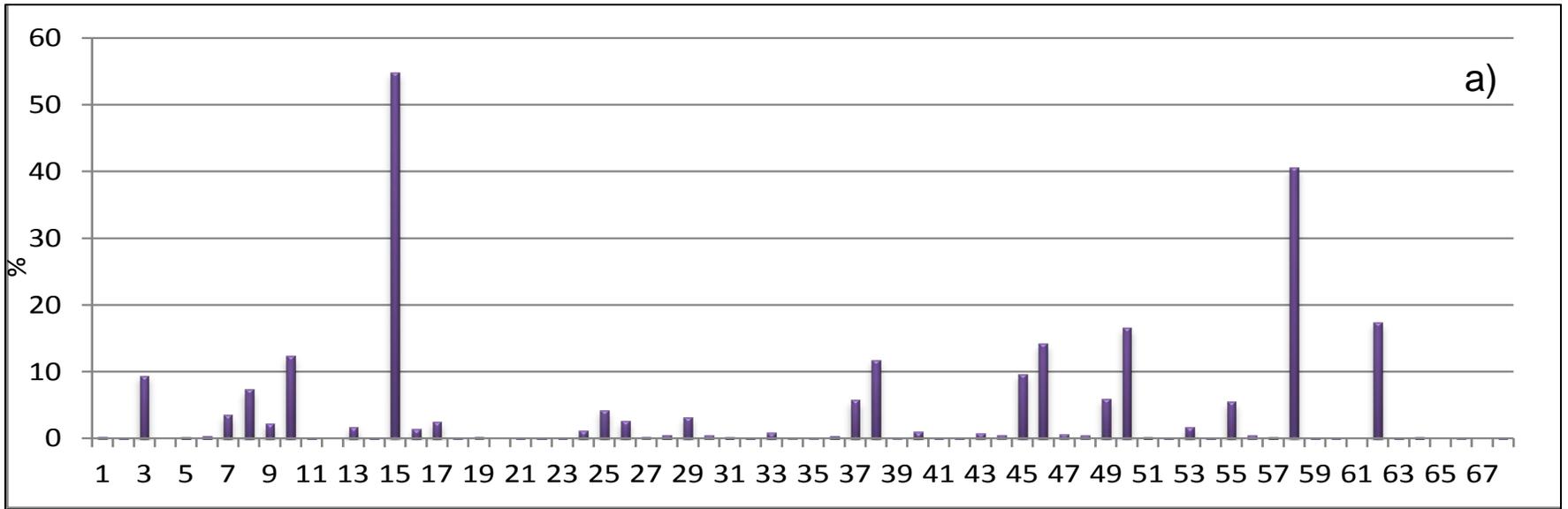
Las figuras 16 y 18 indican que el mayor porcentaje de limo grueso se ubica en la estación 42, en los alrededores del poblado de Marigüitar, la cual alcanza un valor de

78 %, y en las estaciones cercanas a la población de Cumana, posiblemente por una importante influencia de la desembocadura del Manzanares. Caraballo (1982) atribuye este comportamiento al aporte de material limo procedente de las áreas continentales adyacentes.

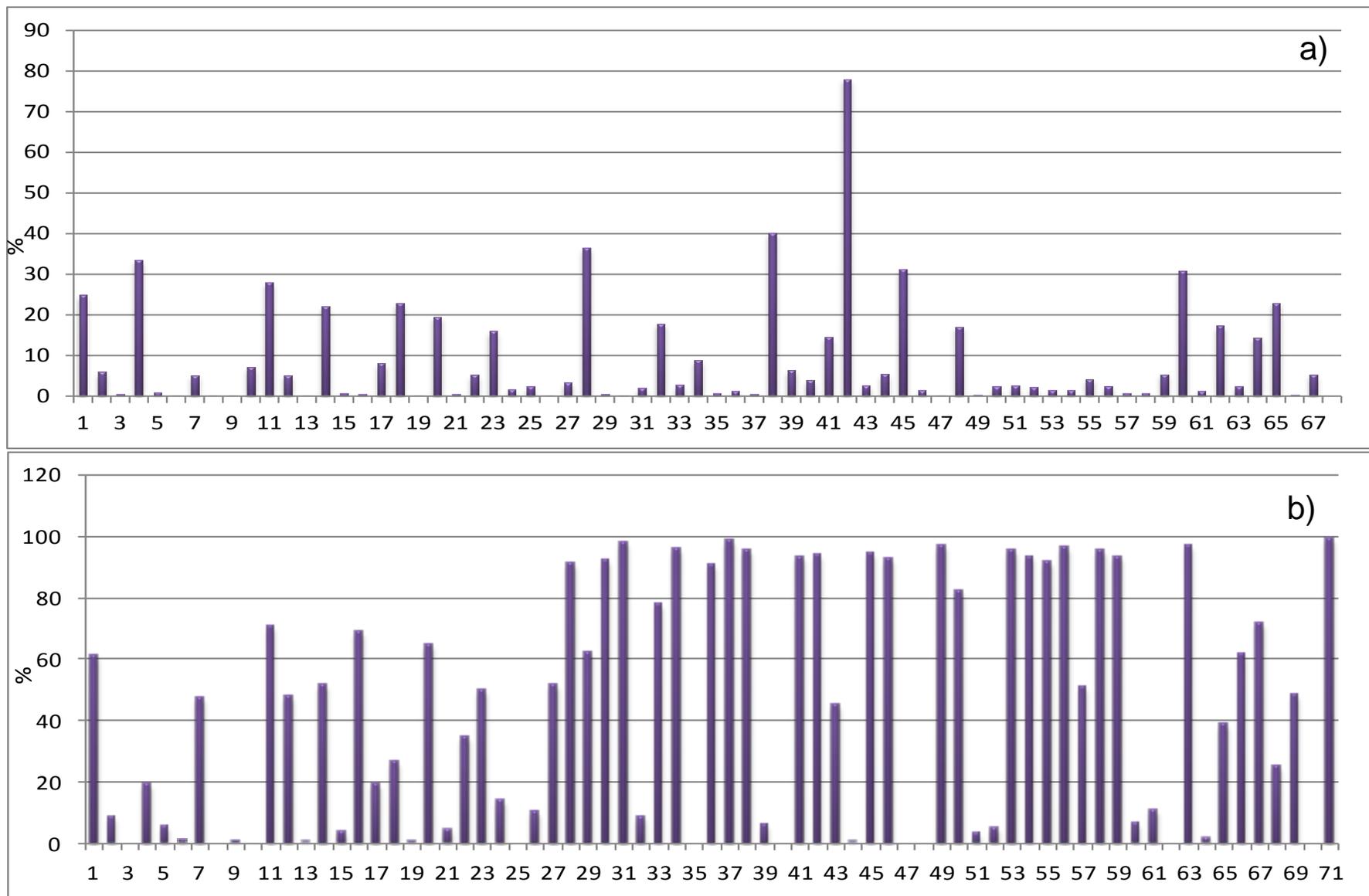
La fracción de lodo fino presenta las mayores proporciones de concentración en la zona central y región oriental del Golfo de Cariaco (figura 18), en particular, el área ocupada por la depresión de Guaracayal, al igual que la depresión de Cerro Abajo. Estas zonas se caracterizan por presentar mayores profundidades.

En estas depresiones, y otros sectores de la región oriental del golfo como la Ensenada Grande del Obispo, en los alrededores de Los Cachicatos, y también en El Saco del golfo, las cifras de esta clase de sedimento oscilan entre 60 y 95 %. Todos estos puntos se caracterizan por presentar condiciones fisiográficas que favorecen una disminución de la velocidad de la corriente marina y energía del sistema, así como mayores profundidades, como es el caso de las depresiones.

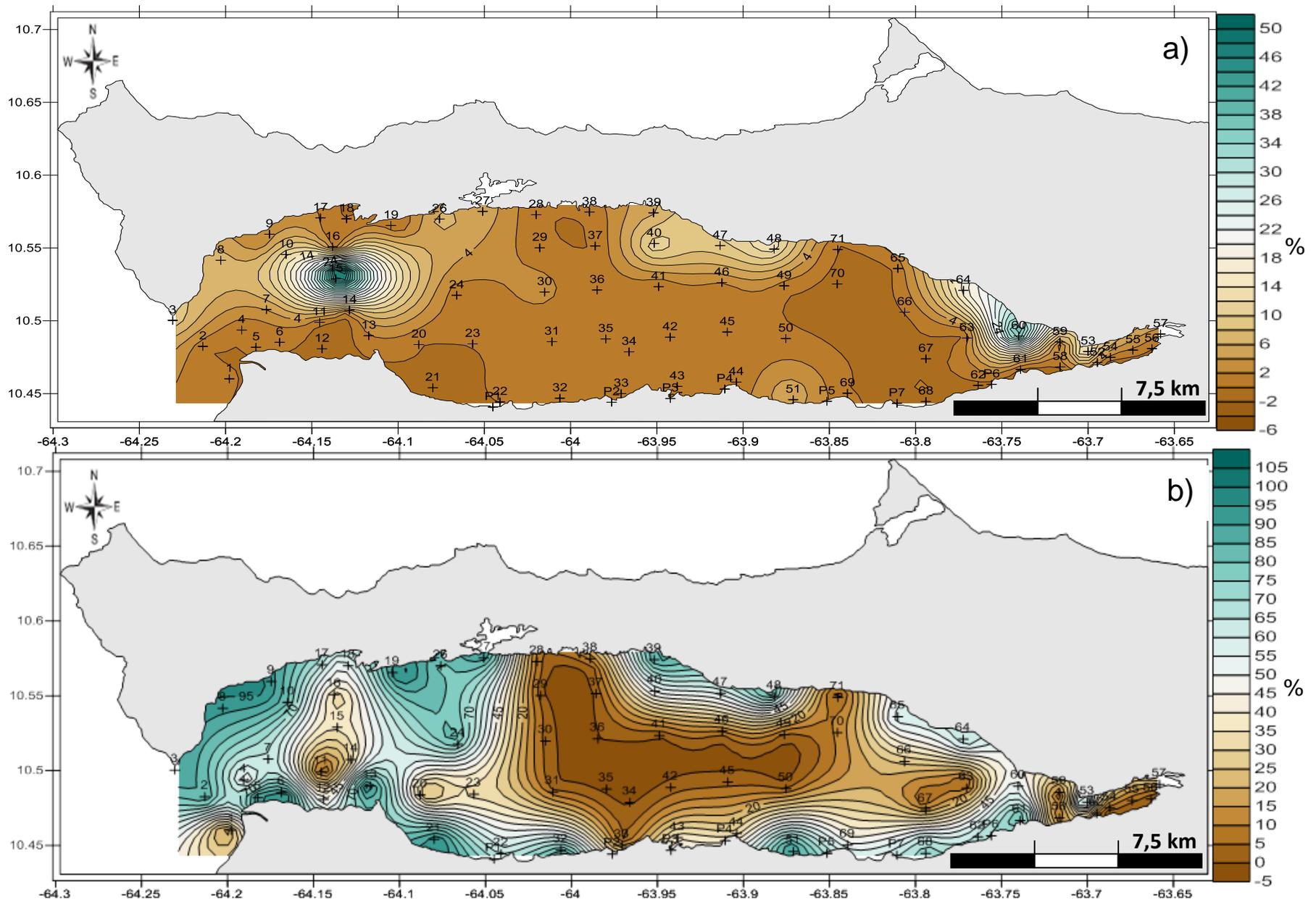
De acuerdo a lo discutido anteriormente puede decirse que la distribución granulométrica de los sedimentos del Golfo de Cariaco está controlada por la batimetría, fisiografía y energía de los distintos sectores de la región, encontrándose los sedimentos de mayor tamaño en las zonas de menor profundidad y donde hay acumulaciones de bioclastos o presencia de arrecifes, o cerca de la desembocadura de quebradas o ríos que drenan sobre rocas sedimentarias clásticas; mientras que el sedimento fino se presentan a mayor profundidad como lo es la depresión de Guarayacal o donde hay sectores restringidos que condicionan una menor energía y velocidad de corriente.



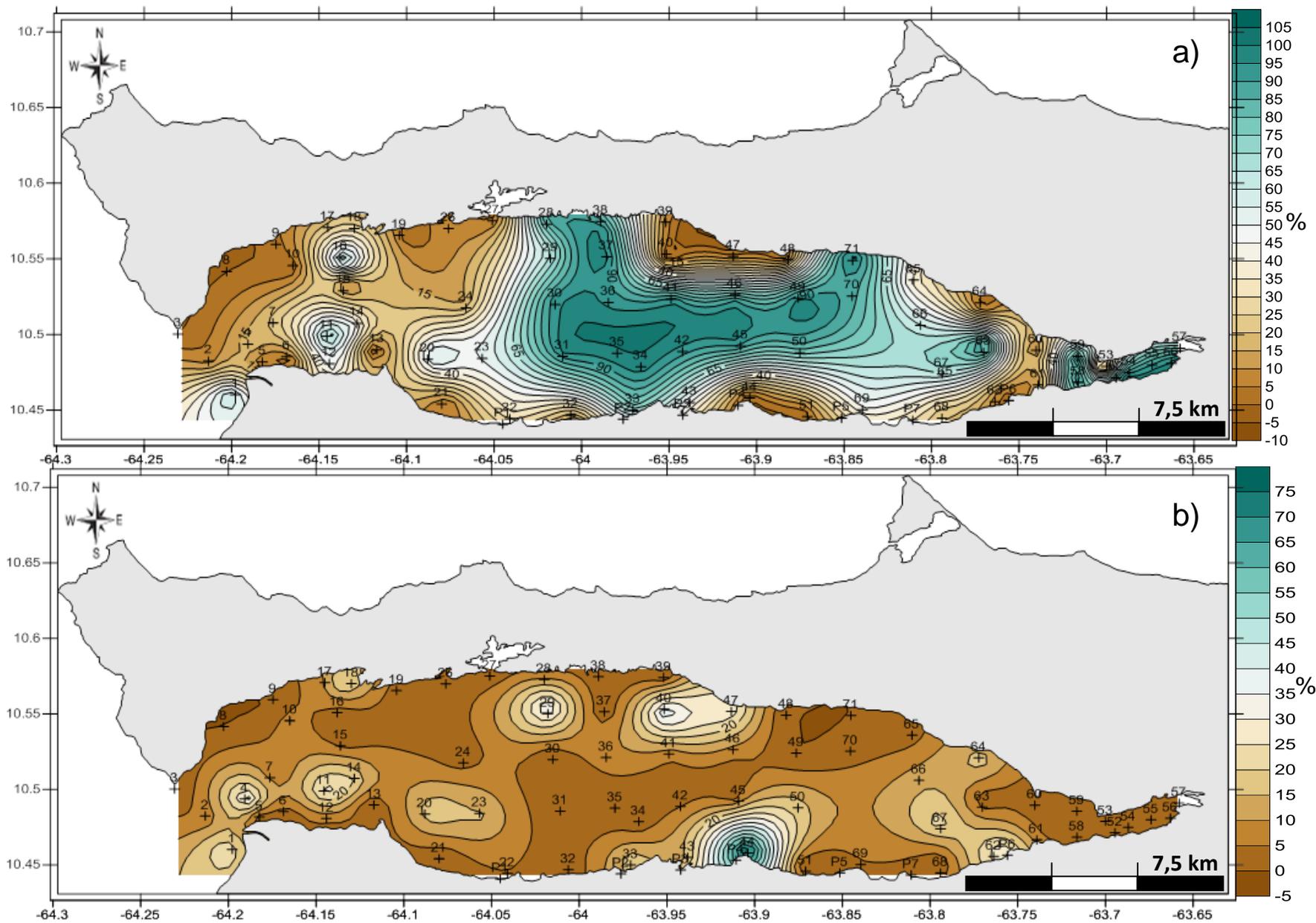
**Figura 15.** Valores porcentuales de las fracciones a) grava y b) arena en las distintas estaciones de muestreo.



**Figura 16.** Valores porcentuales de las fracciones a) limo grueso y b) lodo fino en las distintas estaciones de muestreo.



**Figura 17:** Distribución geográfica de la fracción a) grava y b) arena en el Golfo de Cariaco.



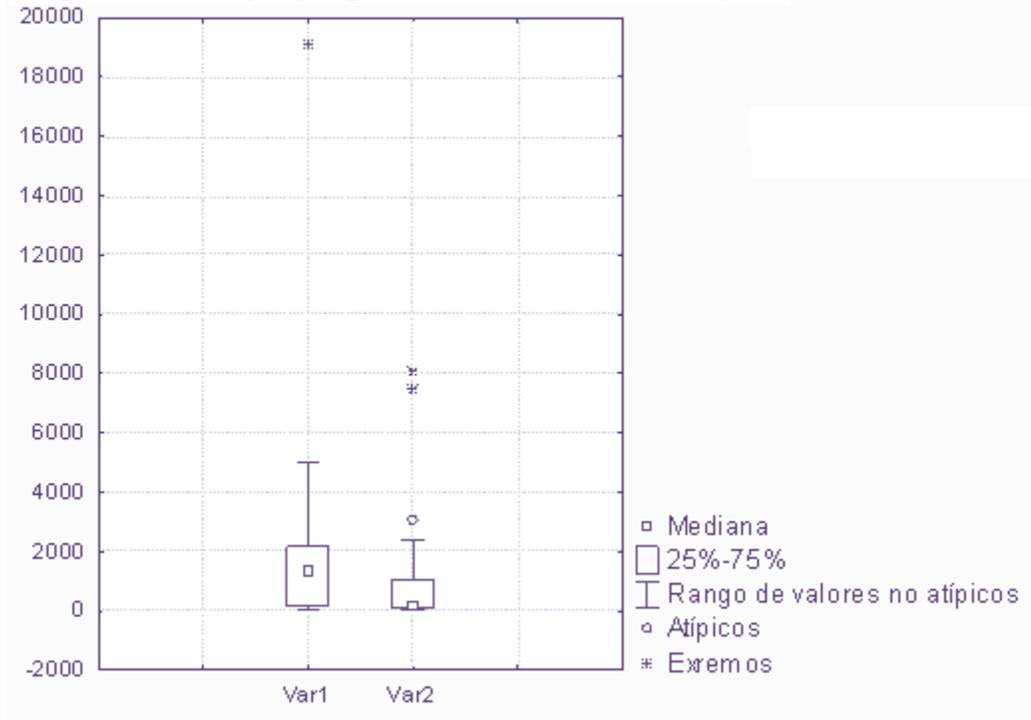
**Figura 18.** Distribución geográfica de la fracción a) lodo fino y b) limo grueso en el Golfo de Cariaco.

## **5.2. Concentraciones de mercurio en las fracciones finas de los sedimentos superficiales**

En el apéndice D, tabla 12, pueden observarse las concentraciones de mercurio en los sedimentos superficiales captados en los diferentes puntos de muestreo del Golfo de Cariaco. Estos valores corresponden a los que presentaron las fracciones de limo (F1) y limo fino-arcilla (F2). El apéndice E, en la tabla 13, muestra las concentraciones de mercurio en la fracción de lodo fino. En ambas tablas las concentraciones están en unidades de  $\mu\text{g/Kg}$ . A partir de estas tablas se elaboró la figura 19.

La figura 19 ilustra los parámetros estadísticos descriptivos más característicos de las concentraciones de mercurio en las fracciones F1 y F2. La concentración mínima de la fracción F1 es de  $66,5 \mu\text{g/Kg}$  y la máxima de  $19.090 \mu\text{g/Kg}$ , con una mediana de  $1.360 \mu\text{g/Kg}$ . En el mismo gráfico puede notarse que este valor máximo es anómalo. Además, 11 de los datos representados en este gráfico; es decir, el 47,8 % de la población tienen valores entre la mediana y el umbral superior (comprendidos entre 50 y 75 %), que pertenecen a las estaciones 23, 26, 33, 36, 37, 41, 48, 50, 52, 62 y 69, y los cuales muestran una mayor dispersión que los 12 datos (52,2 %) que se encuentran entre el 25 y 50 % y que corresponden a las estaciones 1, 2, 3, 4, 7, 11, 14, 16, 17, 18, 24 y 44. El bigote inferior es más corto que el superior; por ello el 25 % de las menores concentraciones están más agrupadas que el 25 % de las mayores. El rango intercuartílico es  $2.170 \mu\text{g/Kg}$ ; es decir, el 50 % de la población está comprendida en ese valor de concentración.

Diagramas de cajas y bigotes de las fracciones F1 y F2



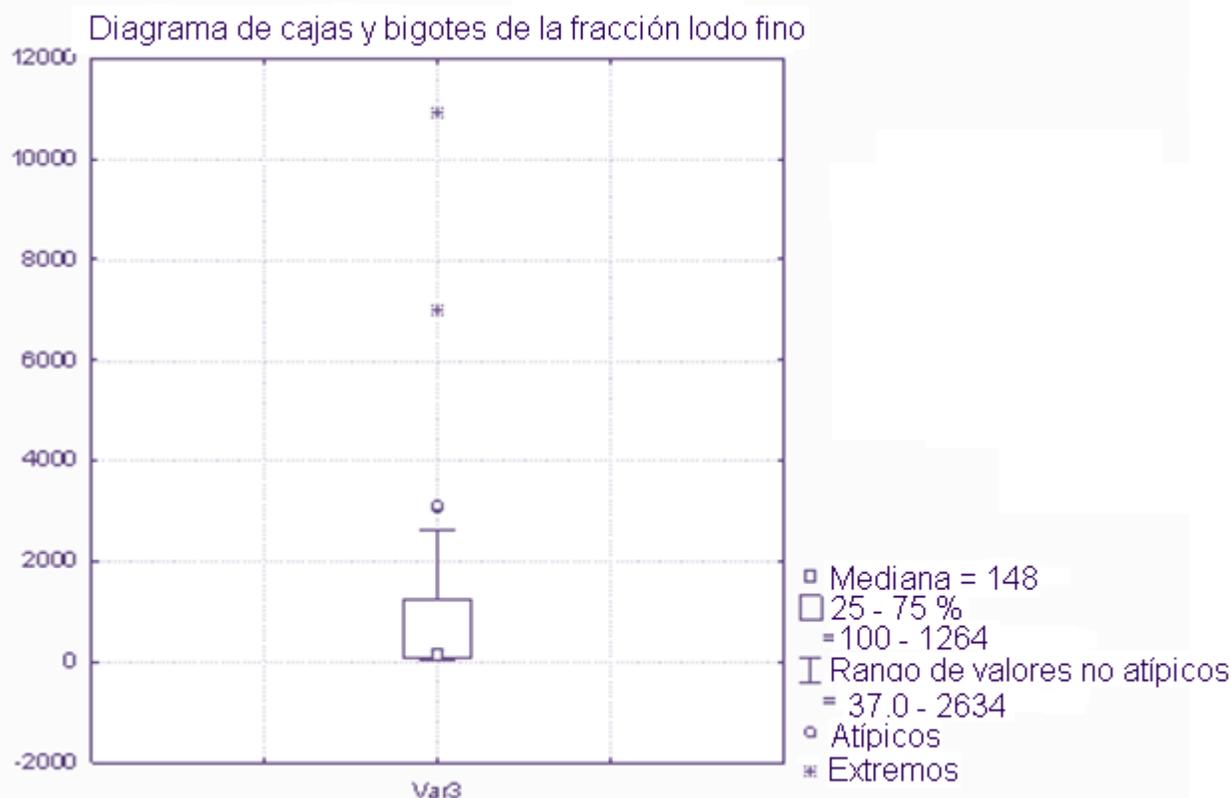
**Figura 19.** Gráfico de cajas y bigotes de las fracciones F1 (Var 1) y F2 (Var 2).

Para la fracción F2 el valor mínimo es de 37,0  $\mu\text{g/Kg}$  y el máximo de 8.110  $\mu\text{g/Kg}$ , el cuál es un dato anómalo. La mediana de esta población de datos es de 131  $\mu\text{g/Kg}$ ; además que se visualizan dos valores atípicos de 3.060  $\mu\text{g/Kg}$  y 3.100  $\mu\text{g/Kg}$ . Igualmente 28 datos de los que componen esta representación gráfica; es decir, el 48,3 % de la población se ubican entre la mediana y el umbral superior (datos entre el 50 y 75 %) y corresponden a las estaciones 2, 4, 5, 7, 12 – 24, 26 – 29, 39, 44, 46, 51, 54, 60 y 66. Los valores de concentración de mercurio en F2 de estas estaciones son más dispersos que los 30 valores ( 51, 7 %) que se encuentran entre la mediana y el umbral inferior (25 y 50 %) de las estaciones 6,9, 30 - 34, 37, 38, 41 - 45, 49, 50 - 53, 55 – 59, 61, 63, 65, 67, 68 y 71. El bigote inferior es más corto que el superior; lo que indica que el 25 % de las menores concentraciones están más agrupadas que el 25 %

de las mayores. El rango intercuartílico es de 960  $\mu\text{g/Kg}$ ; es decir, el 50 % de la población está comprendida en esa magnitud de concentración.

Al hacer una comparación de la concentración de mercurio entre las fracciones F1 y F2 de los sedimentos del golfo puede observarse una menor mediana en la fracción F2 (130  $\mu\text{g/Kg}$ ), mientras que la población de datos de la fracción F1 tiene el mayor valor (1.360  $\mu\text{g/Kg}$ ). Esto parece indicar una tendencia del mercurio a acumularse mayoritariamente en la fracción de limo (F1).

Los parámetros estadísticos de las concentraciones de mercurio en la fracción de lodo fino pueden observarse en la figura 20, donde la mínima es de 37,0  $\mu\text{g/Kg}$  y la máxima de 10.890  $\mu\text{g/Kg}$ , con una mediana de 148  $\mu\text{g/Kg}$ . En este caso se repiten los dos valores atípicos de 3.060  $\mu\text{g/Kg}$  y 3.100  $\mu\text{g/Kg}$  observados en la fracción F2 debido que para las estaciones (5 y 39), donde se captaron estos sedimentos, solo había limo fino-arcilla. En cambio, se pueden observar dos valores extremos de 7.000  $\mu\text{g/Kg}$  y 10.890  $\mu\text{g/Kg}$ , que corresponden a las estaciones 1 y 11, ubicadas en los alrededores de la desembocadura del río Manzanares. Asimismo, puede apreciarse que 30 datos, es decir, el 48,4 % de la población con valores entre la mediana y el umbral superior (datos entre el 50 y 75 %) pertenecientes a las estaciones 2 - 5, 7, 10, 12 - 24, 26, 27, 29, 39, 44, 48, 51, 54, 60, 64 y 66, están más dispersos que los 32 valores (51,6 %) que se encuentran entre la mediana y el umbral superior (25 y 50 %), que corresponden a las estaciones 6,9, 30 - 34, 36 - 38, 41 - 46, 49, 50 - 53, 55 - 59, 61, 63, 65, 67 - 69 y 71. El bigote inferior es más corto que el superior; por ello el 25 % de las menores concentraciones están más agrupadas que el 25 % de las mayores. El rango intercuartílico es 1.164  $\mu\text{g/Kg}$ ; es decir, el 50 % de la población está comprendida en ese valor de concentración.



**Figura 20.** Gráfico de cajas y bigotes de la fracción lodo fino.

Las características descritas para la fracción lodo fino parecen indicar la presencia de más de una población de datos en las concentraciones de mercurio en esta fracción fina de los sedimentos del golfo. Para visualizar dichas poblaciones fueron elaboradas las figuras 21, 22 y 23. Nótese que la fracción de limo fino (figura 23) muestra cuatro grupos de estaciones cuyos sedimentos presentan distintos niveles de concentración de mercurio.

Aunque no es posible comparar dichos niveles con valores naturales de línea base de mercurio locales, ya que no se dispone de datos sobre los niveles previos a los aportes de origen antrópico en la zona, en el presente estudio se comparan los resultados de

este elemento con valores de línea base de otros ambientes costeros en el mundo donde se han realizado estudios geoquímicos ambientales de este tipo.

El primer grupo de valores de concentraciones de mercurio corresponden a los más bajos e incluye a 42 estaciones; es decir el 64,6 % del total de los sedimentos analizados. Estos valores oscilan entre 37,0 y 320  $\mu\text{g/Kg}$ , con un promedio de 125  $\mu\text{g/Kg}$ , los cuales pueden ser considerados como naturales cuando se comparan con los valores de los estudios realizado por Buccolieri *et al.* (2006), en sedimentos marinos superficiales del Golfo de Taranto en Italia, quienes reportan niveles de fondo para la zona en un rango de 70 – 410  $\mu\text{g/Kg}$ . En cambio, algunos (27) son superiores a los valores indicados por Gutiérrez *et al.* (2007), en la fracción lodo de sedimentos marinos superficiales de la costa noroccidental de Baja California, México, donde encontraron concentraciones que oscilan entre 30,4 y 96,5  $\mu\text{g/Kg}$ . No obstante, ambos intervalos son considerados por los referidos autores como naturales para dichas áreas de estudio.

Asimismo, este primer grupo coincide con las concentraciones obtenidas como valores de fondo por diversos autores, en la fracción lodo, entre los que se pueden mencionar a Contreras R. (2006), en sedimentos fluviales del río Grande, Delta del Orinoco; La Cruz (2010), en sedimentos fluviales del río Yuruari; y Henríquez (2011) en la cuenca del río Tuy. Estos valores son: 60, 215 y de 40  $\mu\text{g/Kg}$ , respectivamente.

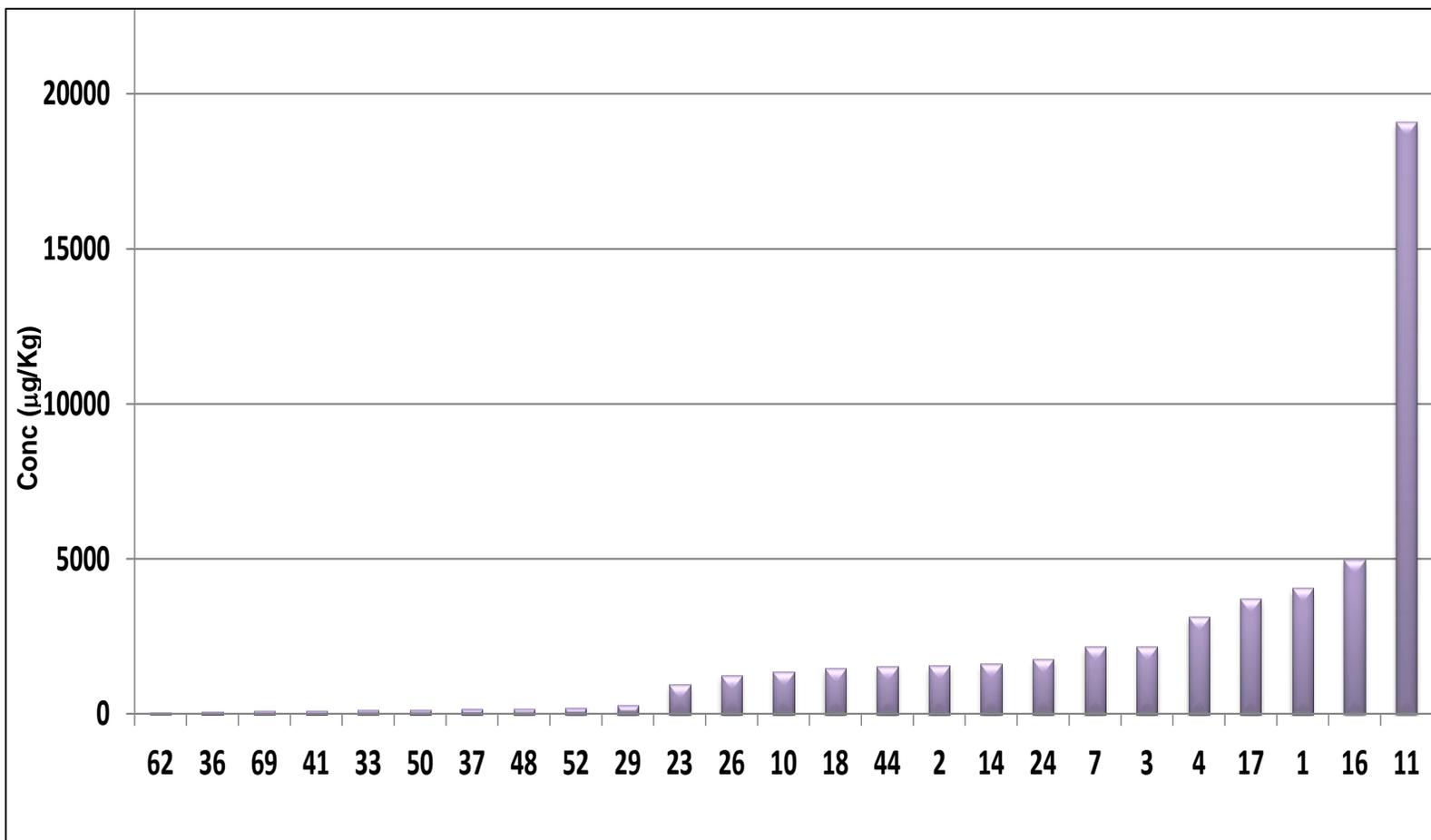
Se tiene un segundo grupo de valores conformado por 19 estaciones, lo que representa el 29,2 % y cuyas concentraciones varían entre 860 y 2.630  $\mu\text{g/Kg}$  con promedio de 1.620  $\mu\text{g/Kg}$ ; es decir, 2,7 o 9 veces más alto que los valores adoptados como naturales en este estudio. En ese rango de concentración entran los resultados de zonas intervenidas o impactadas obtenidos por Astudillo *et al.* (2005) en la fracción lodo de sedimentos marinos superficiales de distintas áreas de Venezuela, específicamente en las zonas de La Brea (820  $\mu\text{g/Kg}$ ), Yaguaraparo (900  $\mu\text{g/Kg}$ ) y Chacopata (930  $\mu\text{g/Kg}$ )

estado Sucre; Margarita, estado Nueva Esparta (940  $\mu\text{g/Kg}$ ) y Pedernales, estado Delta Amacuro (1.520  $\mu\text{g/Kg}$ ), así como en Chaguaramas en el norte de Trinidad (1.600  $\mu\text{g/Kg}$ ). Otros autores han obtenido resultados dentro de este rango tales como Spada (2012) en los sedimentos marinos superficiales de los mares Taranto, Picolo y Grande del Mar Mediterráneo (2.777  $\mu\text{g/Kg}$ ).

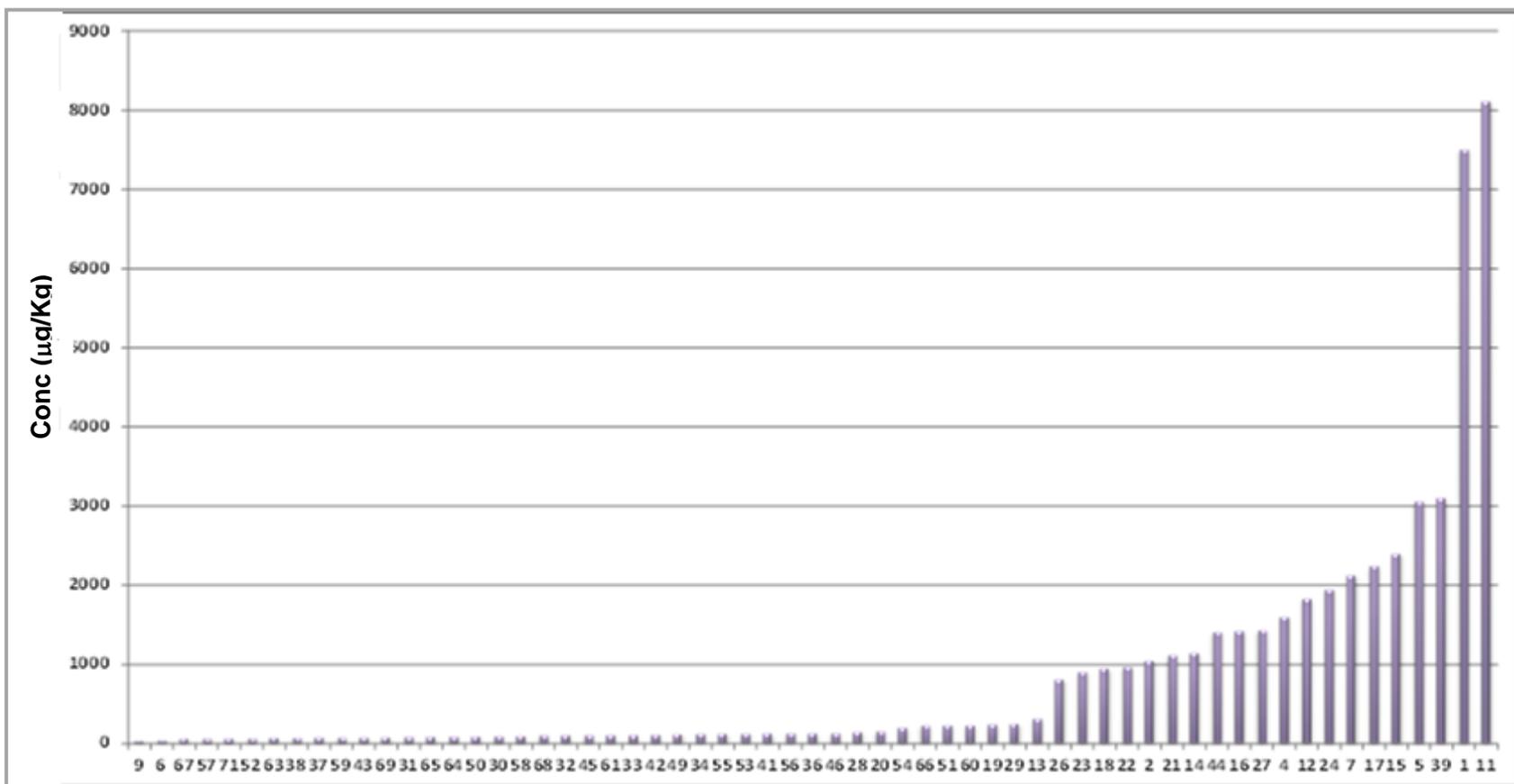
Un tercer grupo de valores (3.060 y 3.100  $\mu\text{g/Kg}$ ) con promedio de 3.080  $\mu\text{g/Kg}$  encontrados en 2 estaciones (3,1 %) y que corresponden a los valores atípicos del lodo fino anteriormente señalados. Estos valores son similares a los encontrados en otras zonas consideradas como impactadas como son: los lodos de sedimentos marinos superficiales del Golfo de Trieste, Italia, (3.038  $\mu\text{g/Kg}$ ) (Covelli *et al.* 2001) y los sedimentos marinos superficiales de la bahía de Minamata en el mar de Yatsushiro en Japón (3.460  $\mu\text{g/Kg}$ ) (Tomiyasu *et al.* 2000).

Finalmente, el cuarto grupo presenta promedio de 8.820  $\mu\text{g/Kg}$  y está conformado por los dos valores extremos (6.740 y 10.890  $\mu\text{g/Kg}$ ) ya indicados. A pesar de ser valores altos que muestran alteración ambiental en las estaciones 1 y 11 del golfo, estos son menores a los valores encontrados por Contreras, F. (2006) y Ramírez (2009) en sedimentos fluviales (fracción < 2000  $\mu\text{m}$  y fracción < 64  $\mu\text{m}$ ; en este orden) alterados ambientalmente, que alcanzan concentraciones de 744.000  $\mu\text{g/Kg}$  y 116.000  $\mu\text{g/Kg}$ , respectivamente, así como los encontrados en los sedimentos marinos de la Bahía de Noruega donde el promedio de mercurio total fue de 250.000  $\mu\text{g/Kg}$  (Skei, 1978).

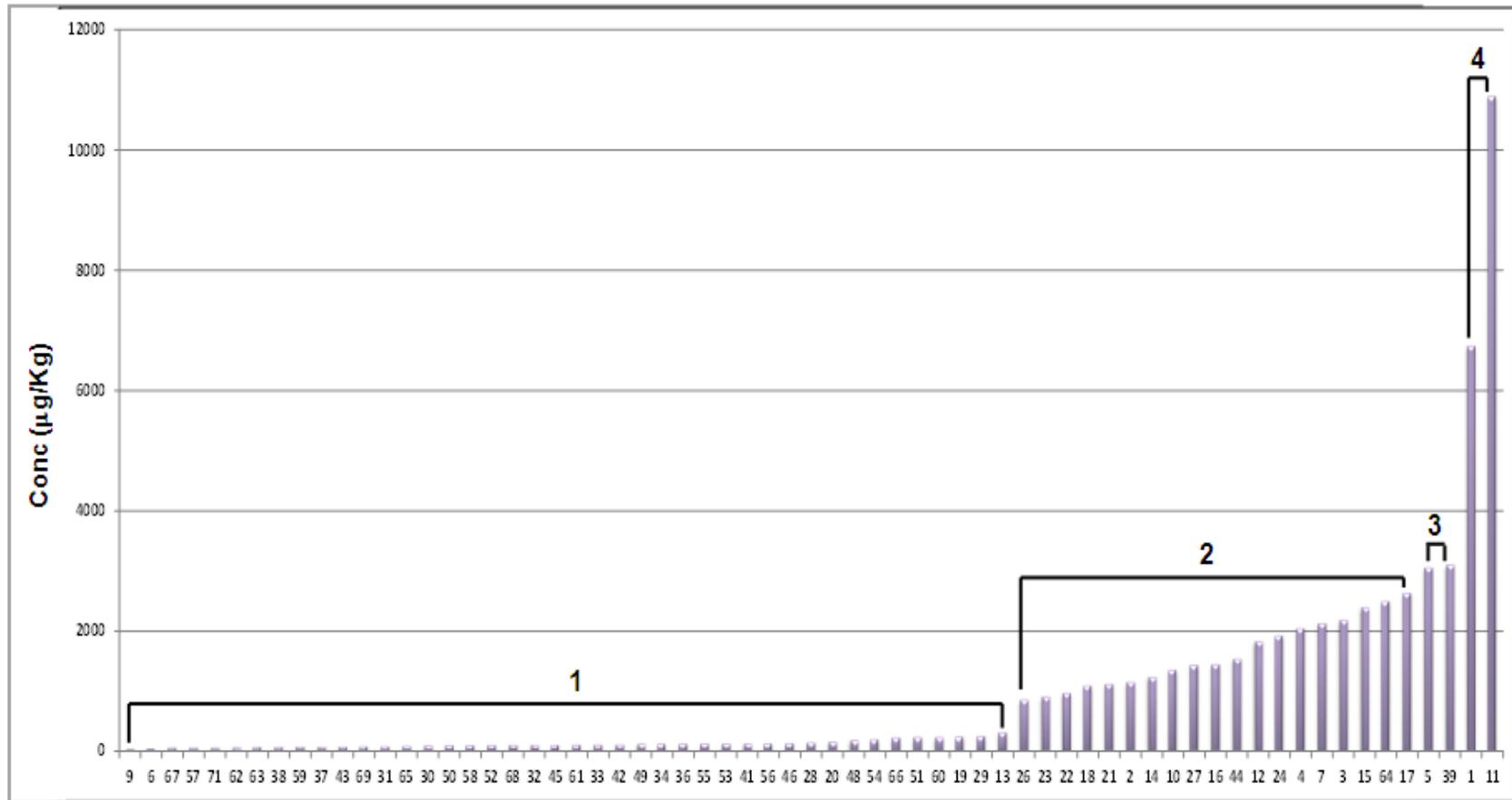
La tabla 6 muestra los valores de la guía de calidad de sedimentos marinos, adoptada por el NOAA's (National Status and Trends Program) de USA y la guía de Canadá.



**Figura 21.** Gráfico de barras de la concentración de mercurio en la fracción F1 por punto de muestreo.



**Figura 22.** Gráfico de barras de la concentración de mercurio en la fracción F2 por punto de muestreo.



**Figura 23.** Gráfico de barras de la concentración de mercurio en la fracción lodo fino por punto de muestreo y de la distribución de los cuatro grupos de concentración.

Ambas normas definen los valores a partir de los cuales pueden producirse efectos biológicos en el medio, en función de la concentración del metal en el sedimento. Son definidos así, los niveles de efectos mínimos (NEM) y de efectos probables (NEP).

**Tabla 6.** Guía de valores permitidos por la NOAA´s y la Guía de Canadá. (Modificada de de Astudillos et al., 2005, Gutiérrez et al., 2007 y Rodríguez, 2005).

Normas	NEM ( $\mu\text{g/Kg}$ )	NEP ( $\mu\text{g/Kg}$ )
NOAA´s	150	710
Guía de Canadá	130	700

Igualmente, puede visualizarse en la tabla 7 la guía de calidad del sedimento propuesta por DelValls et al. (1998) para el mercurio, quienes determinaron los valores correspondientes a la inexistencia de efectos biológicos adversos y aquellos donde se producen efectos biológicos adversos.

**Tabla 7.** Guía de calidad del sedimento para mercurio propuesta por DelValls et al. (1998).

	Concentración de Hg ( $\mu\text{g/Kg}$ )
No o mínimos efectos biológicos adversos	< 250
Importantes efectos biológicos adversos	> 570
Área de incertidumbre	250 - 570

Estos valores mencionados anteriormente sugieren que algunas zonas del Golfo de Cariaco están alteradas antrópicamente por mercurio, ya que algunos sedimentos

superficiales del área de estudio presentan concentraciones del metal mayores a las permitidas por los organismos encargados de su regulación.

### **5.3. Variabilidad de la concentración de mercurio en las diferentes fracciones granulométricas**

Es conocido que la granulometría controla la concentración de metales pesados, ya que éstos tienden a ser más abundantes en los sedimentos finos debido a su alta superficie específica, que ofrece una mayor superficie de adsorción, y también por la atracción que ejerce la acumulación de carga negativa sobre las partículas de arcilla (González *et al.*, 2006).

En las figuras 24 y 25 se presenta la distribución de la concentración de mercurio en distintas fracciones granulométricas de las muestras seleccionadas para este fin. Los valores de concentración de estas fracciones pueden consultarse en la tabla 15 del apéndice F. Obsérvese un patrón general de acumulación del mercurio en las fracciones granulométricas más finas, principalmente en las fracciones menores a 62,5  $\mu\text{m}$ , notándose una tendencia a ser mayor en las cuatro últimas fracciones (250 – 125  $\mu\text{m}$ , 125 – 62,5  $\mu\text{m}$ , F1 y F2), pero especialmente en la F1.

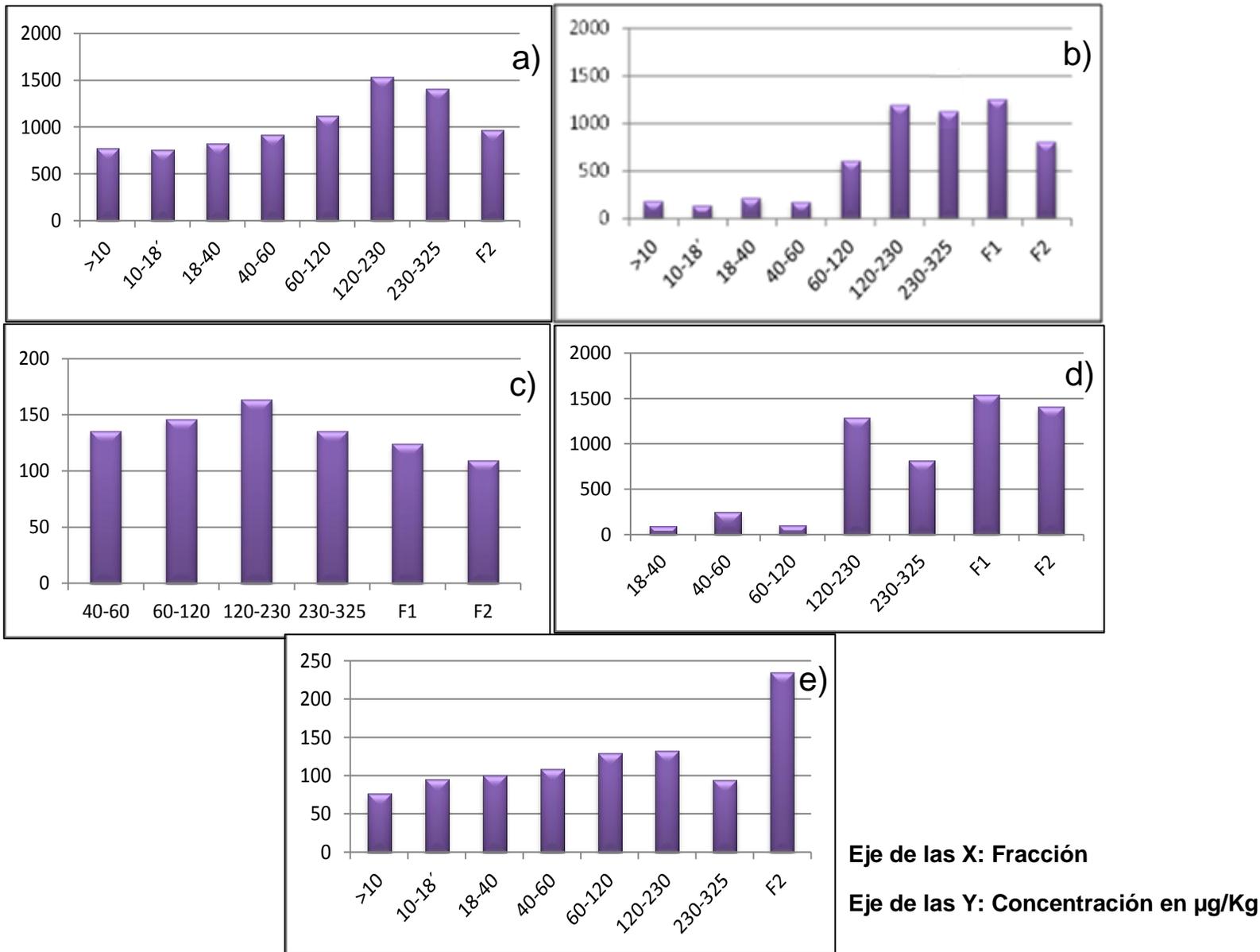
No obstante, es de notar en las citadas figuras, que en algunos casos la concentración es mayor en la fracción de 125 – 62,5  $\mu\text{m}$  y 62,5 - 43  $\mu\text{m}$  que en la fracción de lodo fino (estaciones 22, 33 y 66). De acuerdo a Rodríguez (2012) los sedimentos de arena muy fina de estas tres estaciones están constituidos principalmente por cuarzo: 83,9 % en la estación 22, 75,9 % para la estación 33 y 80,0 % para la 66. Esta misma autora indica que entre las principales características de este mineral, en las tres estaciones, se encuentra un recubrimiento sobre su superficie de color oscuro, el cual es atribuido a una cubierta de óxido. Esto pudiera explicar la alta concentración de mercurio en esta fracción en estos puntos, ya que los óxidos juegan un importante papel en la retención

de metales pesados y en su inmovilización (Galán y Romero, 2008). Estos óxidos muchas veces se encuentran finamente diseminados en los sedimentos por lo que son muy activos, ya que por su baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula tienen una alta capacidad de sorción para metales divalentes. De la fracción de limo grueso de las tres estaciones no se tiene información mineralógica pero se infiere que presentan las mismas características que la fracción arena muy fina.

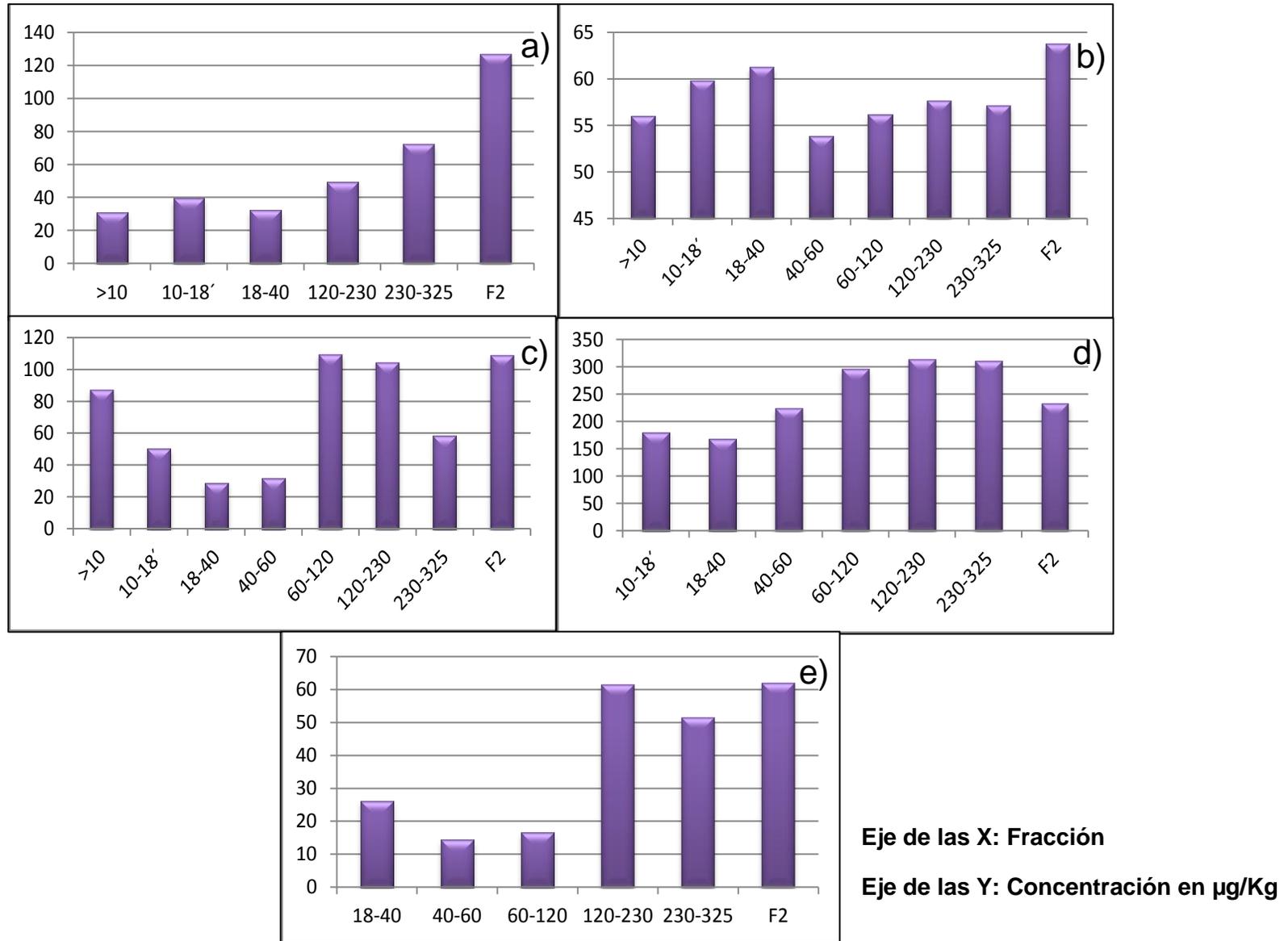
Para el resto de las estaciones fueron encontradas concentraciones más altas en las fracciones de F1 y F2, debido a que estas corresponden a las fracciones más finas, las cuales presentan una alta proporción de arcillas y materia orgánica, con recubrimientos de óxidos, particularmente en zonas tropicales, que le proporcionan un área superficial mucho mayor, por lo tanto, hay mayores puntos de reacción e interacción metal-sedimento (Henríquez, 2011).

La acumulación del mercurio en las fracciones granulométricas más finas de este estudio concuerda con los resultados obtenidos por Fernández (2006), quien observa un incremento en la concentración de mercurio al disminuir el tamaño de grano, como resultado de una importante acumulación del mercurio en la fracción  $< 147 \mu\text{m}$ , y cuya concentración es 6 veces mayor a la fracción más gruesa. Asimismo con los estudios de Contreras R. (2006), Moreno (2009), La Cruz (2010) y Henríquez (2011), quienes determinaron el metal en sedimentos superficiales correspondientes a la fracción granulométrica  $< 62,5 \mu\text{m}$  por ser la más activa desde el punto de vista geoquímico.

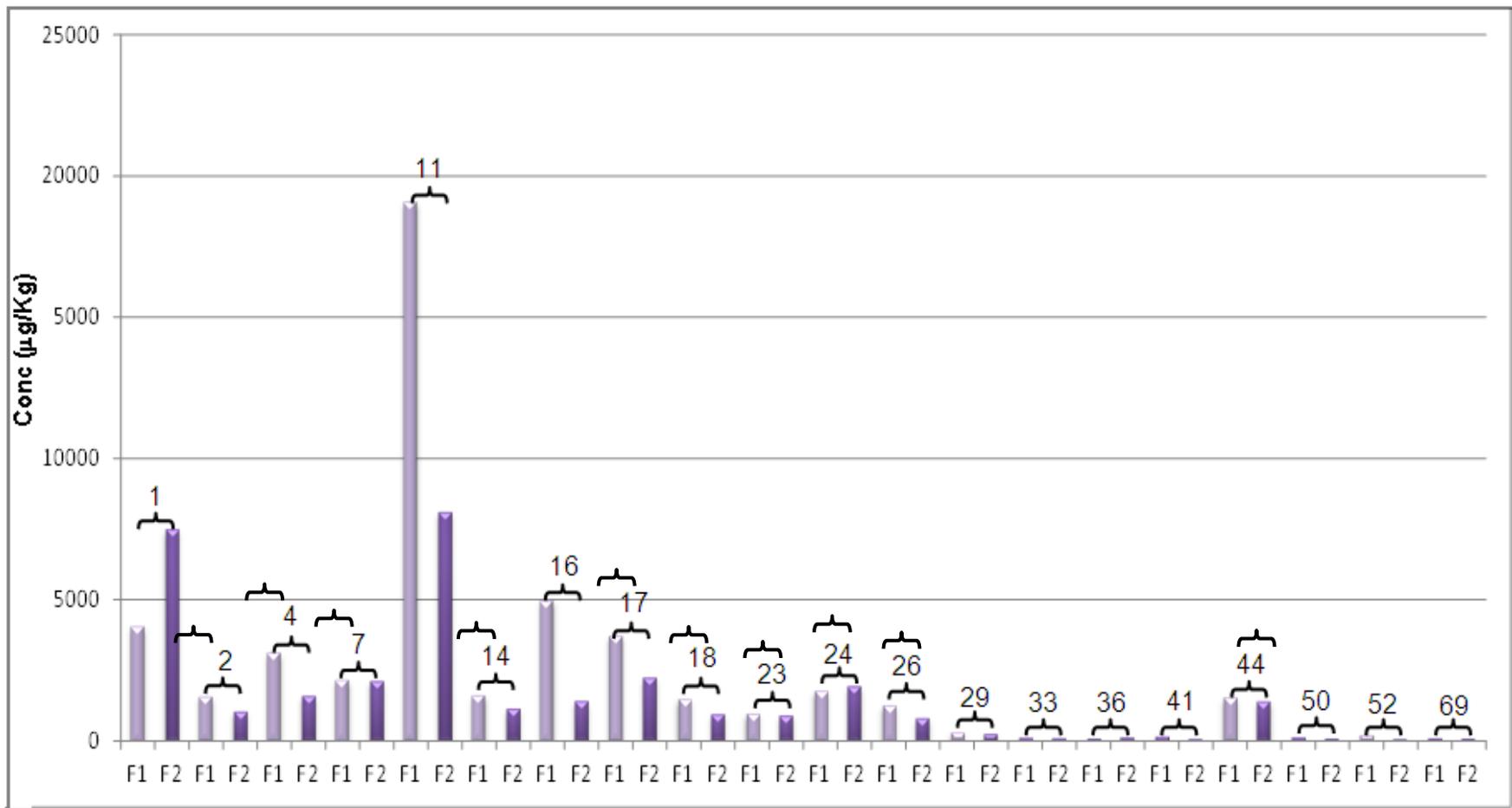
Sin embargo, en la figura 26 puede observarse una tendencia a diferenciarse las fracciones F1 y F2 en cuanto a las concentraciones de mercurio, observándose que en la mayoría de los puntos la fracción F1 es la que acumula mayor cantidad de mercurio. Por lo que puede decirse que entre las fracciones relativamente más finas (250 - 125  $\mu\text{m}$ , 125 - 62,5  $\mu\text{m}$ , F1 y F2), la F1 sería la más adecuada como indicador para el estudio de mercurio en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.



**Figura 24.** Diagramas de barras de la concentración de mercurio en las diferentes fracciones granulométricas de las estaciones a) 22, b) 26, c) 33, d) 44 y e) 51.



**Figura 25.** Diagrama de barras de la concentración de mercurio en las diferentes fracciones granulométricas de las estaciones a) 55, b) 57, c) 61, d) 66 y e) 67.



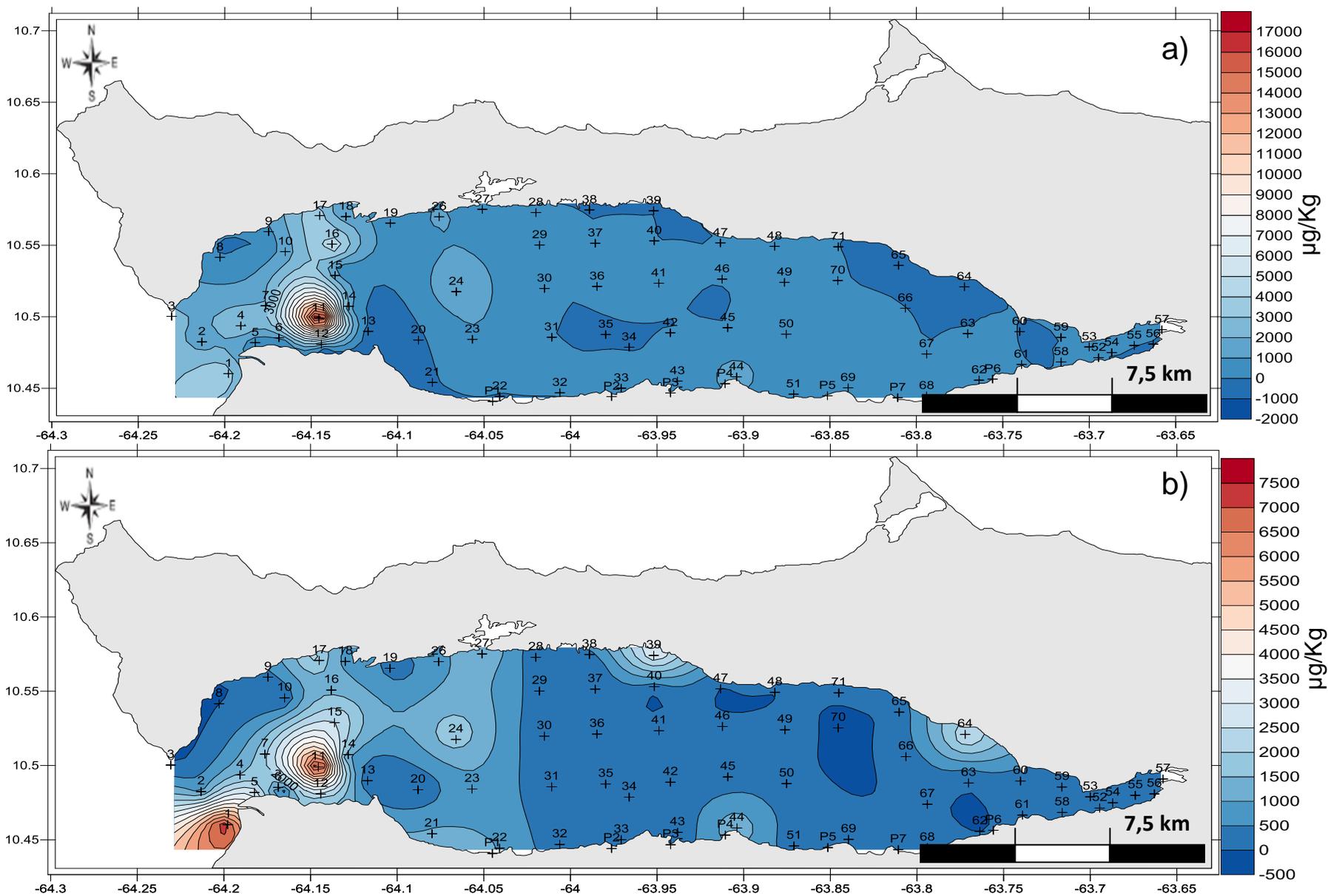
**Figura 26.** Gráfico de concentración de mercurio en las fracciones F1 y F2 en los puntos de muestreo donde se encontró suficiente material para el análisis.

#### **5.4. Distribución espacial de la concentración de mercurio**

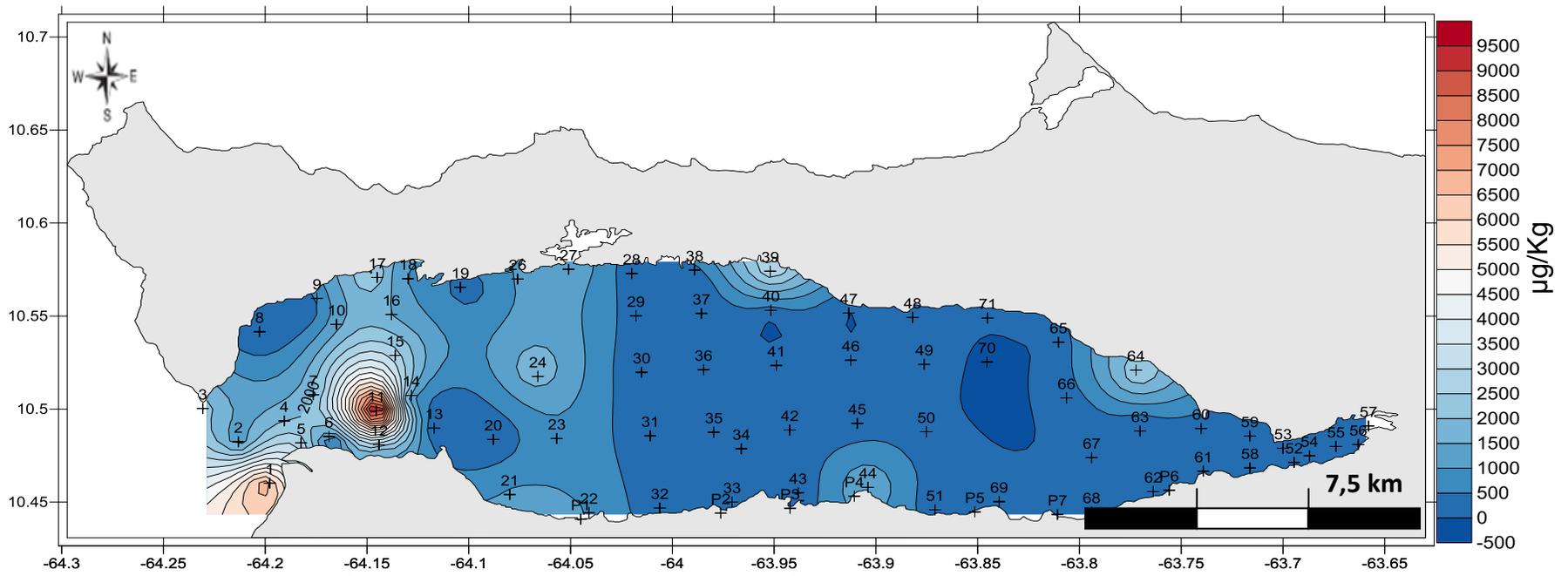
Para visualizar la distribución espacial del mercurio y su variabilidad regional serán utilizadas nuevamente las tablas 13 y 14 (apéndice D y E), y las figuras 21, 22 y 23, así como la 27 y 28, con el fin de visualizar la distribución espacial de este elemento y su variabilidad regional.

En las figuras 27 y 28 puede observarse que la mayoría de los valores más bajos, que corresponden al primer grupo señalado en la página 56, se ubican en la región oriental del golfo, los cuales son similares a los valores de línea base o naturales, y están por debajo de los valores permitidos por las normas. En cambio, en la zona occidental se registran los valores más altos de toda la región. Debido a esto, se elaboraron las tablas 8 y 9 con el fin de agrupar la concentración de mercurio en las estaciones correspondiente a la región oriental y occidental, respectivamente, y el diagrama de caja y bigote de la fracción lodo fino (figura 29), el cual presenta los parámetros estadísticos de las concentraciones de la fracción lodo fino de ambas regiones. Esta figura muestra diferencias significativas entre estas.

En la región oriental, de 35 estaciones, 32 presentan valores que se encuentran dentro del rango del grupo 1 (figura 23), lo que representa un 91,4 % de las estaciones. En esta zona está ubicada la desembocadura del Río Cariaco, el cual no está aportando mercurio al golfo. Sin embargo, dos estaciones presentan valores que pertenecen al grupo 2 lo que representa un 5,7 %; estas estaciones son la 44 y la 64. Esta mayor concentración en la estación 44 puede deberse a que en ese punto desemboca un río que drena por las poblaciones Maturincito, el Sector Miramar y Marigüitar, que puede estar aportando mercurio al golfo. En cuanto a la estación 64, es un punto que también presenta evidencia de alteración atribuido a aportes antrópicos ya que la región es asentamiento de la población de Guacarapo.



**Figura 27.** Distribución espacial del mercurio de las fracciones a) F1 y b) F2 en el Golfo de Cariaco.



**Figura 28.** Distribución espacial del mercurio de la fracción lodo fino en el Golfo de Cariaco.

**Tabla 8.** Concentración de mercurio en la región oriental del Golfo de Cariaco.

Región	Estación	F1 (µg/Kg)	F2 (µg/Kg)	Lodo fino (µg/Kg)
Oriental	33	120	110	110
	34	ND	130	130
	35	ND	ND	ND
	36	82,5	130	130
	37	166	77,8	78,1
	38	ND	73,7	73,7
	39	ND	3.100	3.100
	40	ND	ND	ND
	41	100	130	130
	42	ND	110	110
	43	ND	78,5	78,5
	44	1540	1.410	1.540
	45	ND	110	110
	46	ND	130	130
	47	ND	ND	ND
	48	190	ND	185
	49	ND	120	120
	50	140	90,2	97,9
	51	ND	230	230
	52	210	66,0	100
	53	ND	130	130
	54	ND	200	200
	55	ND	130	130
	56	ND	130	130
	57	ND	63,7	63,7
	58	ND	100	100
	59	ND	78,0	78,0
	60	ND	230	230
	61	ND	110	110
	62	67	ND	66,5
	63	ND	73,3	73,3
64	ND	2.500	2.500	
65	ND	87,4	87,4	
66	ND	230	233	
67	ND	61,8	61,8	
68	ND	110	110	
69	98,2	81,5	83,1	
70	ND	ND	ND	
71	ND	64,4	64,4	

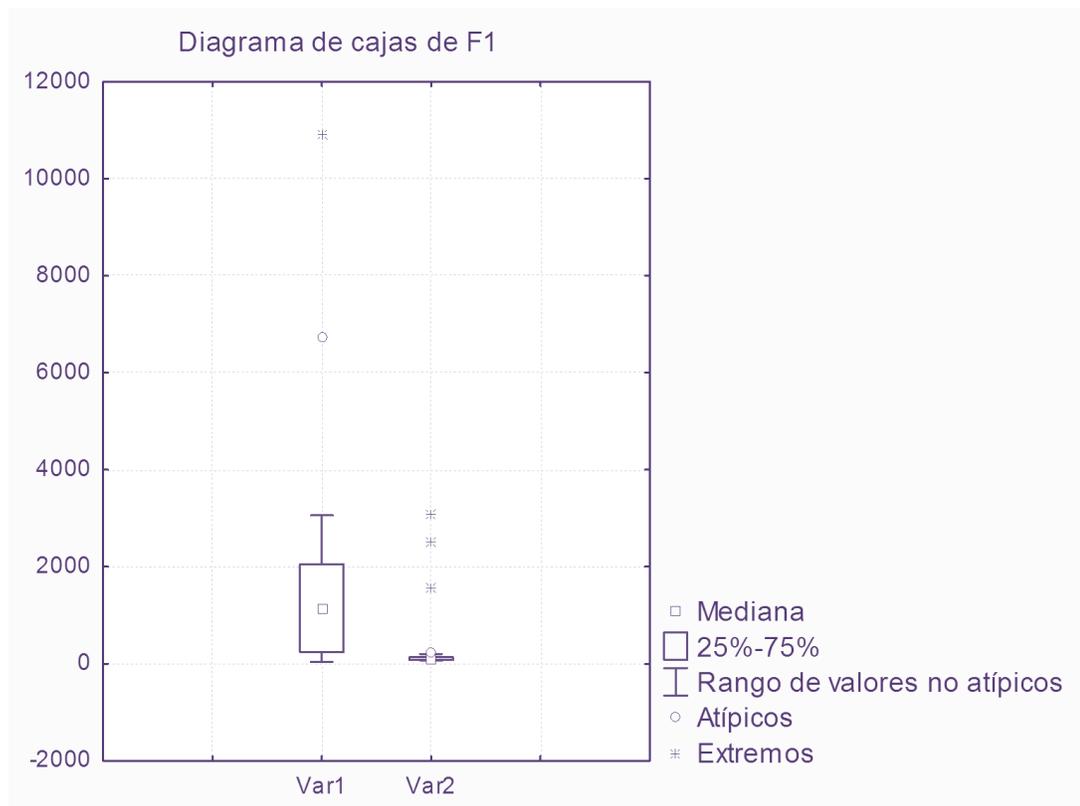
ND: No determinado

**Tabla 9.** Concentración de mercurio en la región occidental del Golfo de Cariaco.

Región	Estación	F1 ( $\mu\text{g/Kg}$ )	F2 ( $\mu\text{g/Kg}$ )	Lodo fino ( $\mu\text{g/Kg}$ )
Occidental	1	4.060	7.500	6.740
	2	1.570	1.050	1.150
	3	2.190	ND	2.190
	4	3.130	1.600	2.050
	5	ND	3.060	3.060
	6	ND	43,6	43,6
	7	2.170	2.130	2.130
	9	ND	37,0	37,0
	10	1.360	ND	1.360
	11	19.090	8.110	10.890
	12	ND	1.830	1.830
	13	ND	320	320
	14	1619	1.150	1.240
	15	ND	2.400	2.400
	16	4.980	1.420	1.450
	17	3720	2.250	2.630
	18	1490	950	1.100
	19	ND	240	240
	20	ND	160	160
	21	ND	1.120	1.120
	22	ND	970	970
	23	970	910	910
	24	1771	1.950	1.930
	25	ND	ND	ND
	26	1260	810	860
	27	ND	1.440	1.440
	28	ND	150	150
	29	300	250	260
	30	ND	96,5	96,5
	31	ND	84,3	84,3
	32	ND	110	110

ND: No determinado

La estación 39 presenta un valor de concentración perteneciente al grupo 3 (figura 23), el cual es considerado con un valor atípico. Este valor alto puede ser debido a aportes antrópicos ya que en la región está asentada las poblaciones Peña Blanca y Ensenada la Honda.



**Figura 29.** Gráfico de cajas y bigotes de la fracción lodo fino para las regiones occidental (Var 1) y oriental (Var 2).

Los valores altos y muy altos, los cuales coinciden con los grupos 2, 3 y 4 indicados anteriormente (figura 23), están localizados en la parte más occidental del golfo, especialmente en la entrada del mismo. Muchos de los sedimentos de esta región presentan concentraciones que superan hasta 40 veces los valores de línea base a nivel mundial y los valores límites establecidos por las diferentes normas, por lo tanto esta es un área que presenta alteración ambiental, de hecho, de 30 estaciones que

pertenecen a esta región, 17 presentan concentraciones que se ubican en el grupo 2, representando el 56,6 %. Un valor pertenece al grupo 3, por lo que representa el 3,3 % y dos puntos de muestreo presentan concentraciones ubicadas en el grupo 4, constituyendo el 6,6 % y los cuales consisten en los valores extremos.

La región occidental del golfo anteriormente citada corresponde a la zona que presenta mayor influencia de la descarga del Río Manzanares, el cual es el río más importante de la región, que descarga en la entrada del golfo (Márquez *et al.*, 2005). Este descarga 600 millones de m<sup>3</sup>/año y atraviesa las ciudades de Cumanacoa y Cumaná (CIMAB, 2010) en las cuales son realizadas diferentes actividades agropecuarias, industriales y de esparcimiento, que han incrementado considerablemente en los últimos años. Su cauce recibe las aguas residuales de todas esas actividades sin ningún tratamiento y con poco control por las autoridades respectivas (Martínez *et al.*, 2005).

El Río Manzanares recibe las descargas de más de diez afluentes, donde el río Guasdua aporta el mayor número de contaminantes domésticos e industriales provenientes de los desechos de la central azucarera de Cumanacoa y los efluentes domésticos de los centros poblados de la región (Martínez *et al.*, 2005).

La figura 30 muestra la descarga del Río Manzanares en el Golfo de Cariaco, donde se puede observar claramente la pluma de la descarga que atraviesa prácticamente la boca de entrada del golfo.



**Figura 30.** *Pluma de descarga del Río Manzanares. (Tomado de CIMAB, 2010).*

A pesar de estos altos valores en la región occidental, esta zona presenta once puntos que corresponden al grupo 1, lo que equivale al 36,6 % del total. A este grupo pertenecen las estaciones 6 y 13. Esta baja concentración en ambas estaciones muestra que no hay una distribución homogénea del metal en esta zona del golfo.

Las estaciones 9 y 19 también pertenecen a este primer grupo y sus bajas concentraciones se deben a la lejanía del foco de emisión lo que origina una disminución de la concentración de mercurio por dilución. En las estaciones desde la 28 a la 32 ocurre lo mismo que en el caso anterior, debido a que estas ocupan el área de la región occidental más alejada a la fuente de emisión.

## 6. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos en este estudio se desprenden las siguientes conclusiones:

- La fracción más abundante en el Golfo de Cariaco es el lodo fino representando el 54,4 % del total. Esta se localiza principalmente en la zona central y región oriental del golfo. Le sigue en abundancia la clase arena que corresponde al 42,6 %, y se encuentran en la zona occidental y cercana a la costa sur. Luego el limo grueso y las gravas representando el 1,5 % cada una. El primero abunda en los alrededores del poblado de Marigüitar. Las gravas predominan en el sector nor-occidental y en la zona sur-oriental. Esta distribución es producto de factores batimétricos, fisiográficos y de energía que caracterizan los distintos sectores del golfo.
- La concentración de mercurio en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco está directamente relacionada con la granulometría, encontrándose las mayores concentraciones en los sedimentos más finos. Los valores de dichas concentraciones oscilaron entre 66,5 y 19.090  $\mu\text{g/Kg}$  para la fracción limo, con una mediana de 1.360  $\mu\text{g/Kg}$ ; entre 37,0 y 8.110  $\mu\text{g/Kg}$  en la fracción limo fino-arcilla, siendo la mediana de 131  $\mu\text{g/Kg}$ . Los valores ponderados en la fracción lodo fino oscilaron entre 37,0 y 10.890  $\mu\text{g/Kg}$ , con una mediana de 148  $\mu\text{g/Kg}$ . En la mayoría de los sedimentos estudiados la acumulación es preferencial en los limos.
- Los resultados obtenidos sugieren que espacialmente la región occidental presenta los mayores y más significativos signos de alteración antrópica, ya que las concentraciones de mercurio son hasta 40 veces más altos que los valores naturales, o de línea base, establecidos a nivel mundial, así como a las cifras permitidas por los organismos encargados de su regulación. En cambio la mayoría (91,4 %) de los

sedimentos colectados en la región oriental mostraron valores que se encuentran en el rango de valores de línea base.

## 7. RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, se plantean las siguientes recomendaciones para investigaciones posteriores:

- Tomar muestras de sedimentos a diferentes profundidades en los puntos que presentan signos de alteración antrópica para definir la distribución de mercurio verticalmente, y con la ayuda de isótopos estables de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{202}\text{Hg}$  determinar la edad de la contaminación.
- Determinar las concentraciones de mercurio de los sedimentos fluviales aportados por los ríos más importantes que drenan hacia el golfo, para determinar el grado de contribución (o no) de este metal por estos cursos de agua.
- Analizar este elemento en otros componentes naturales de la zona de estudio como muestras de agua, suelos u organismos (marinos) para determinar la magnitud de la contaminación en la zona de estudio.
- Determinar la concentración de otros metales que puedan resultar potencialmente tóxicos en el área.
- Continuar con el seguimiento de este trabajo, de manera de tratar las fuentes de mercurio y de otros posibles metales que producen la alteración ambiental al Golfo de Cariaco.

#### 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Astudillo, L., Yen, C. y Bekele, I. (2005) Heavy metals in sediments, mussels and oysters from Trinidad and Venezuela. *Revista de Biología Tropical. Universidad de Costa Rica* **53**, 41-53.
- Audemard, F., Beck, C., Moernaut, J., De Rycker, K., De Batist, M., Sanchez, J., Gonzalez, M., Sanchez, C., Versteeg, W., Malave, G., Schmitz, M., Van Welden, A., Carrillo, E. y Lemus, A. (2007) The underwater depression of Guaracayal, estado Sucre, Venezuela: a barrier to the propagation of the coseismic break along the El Pilar Fault. *Interciencia* **32**, 735–741.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell’Atti, A., Di Leo, A. y Maci, A. (2006) Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, southern Italy). *Marine Chemistry* **99**, 227-235.
- Caraballo, L. (1982) El Golfo de Cariaco. Parte 1: Morfología y batimetría submarina. Estructuras y tectonismo reciente. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente* **21**, 13-35.
- Carrasquero, A. y Adams, M. (2002) Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes del Callao, estado Bolívar, Venezuela. *Interciencia* **27**, 191-194.
- CIMAB (2010) *Análisis de línea base sobre el manejo de las aguas residuales domésticas en la región del Gran Caribe*. Informe final. La Habana, Cuba. 46p.

- Contreras, F. (2006) Contaminación ambiental con mercurio en áreas mineras de la Amazonía venezolana (cuenca del río Cuyuní). Tesis doctoral. Facultad de Agronomía, Universidad de Salamanca, México. 276p.
- Contreras, R. (2006) Estudio de la distribución espacial de los elementos Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, Zn, K, Hg y las características texturales de los sedimentos recolectados entre la milla 5 y 40 del río Grande, Delta del Orinoco. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 98p.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvar, M. y Brambati, A. (2001) Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* **16**, 354-362.
- Dajoz, R. (2002) *Tratado de ecología*. Segunda edición. Grupo Mundi prensa, Madrid, España. 587p.
- DelValls, A., Forja, J. y Gómez, A. (1998) El uso del análisis multivariante en la unión de datos de toxicidad y contaminación para establecer guías de calidad de sedimento: un ejemplo con la bahía de Cádiz. *Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California* **24**, 127-154.
- Español, S. (2006) Toxicología del mercurio (Seminario Internacional sobre clínica del mercurio. Memorias). *Academia Nacional de medicina de Colombia*. 60-127.
- Fernández, R. (2006) Desarrollo y aplicación de nuevas metodologías para el estudio del fraccionamiento y movilidad del mercurio en muestras medioambientales. Memoria de Tesis Doctoral. CIEMAT, Ministerio de Educación y Ciencias, Madrid. 321 p.

- Fuentes, M., Rojas, L., Díaz, A. y Martínez, G. (2010) Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela. *Biología tropical* **58**, 129-140.
- Galán, E. y Romero, A. (2008) Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* **10**, 48-60.
- Gómez, J., Fuentes, M., Leone, O. y Vega, C. (2006) Características geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Bahía de Panamá. *Tecnociencia* **8**, 133-132.
- González, M., Méndez, L., López, D. y Vázquez, A. (2006) Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de salina Cruz, Oaxacam, México. *Interciencia* **31**, 647-656.
- Greenwood, N. y Earnshaw, A. (1997) *Chemistry of the elements*. Segunda edición. Editorial Butterworth Heinemann, Reino Unido, Inglaterra. 1305p.
- Gutiérrez, E., Casas, D., Muñoz, A., Macías, J., Segovia, J., Orozco, M. y Daessle, L. (2007) Distribución espacial y enriquecimiento de mercurio en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California, México. *Ciencias Marinas* **33**, 473-482.
- Henríquez, R. (2011) Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 103p.
- Hernández, L. y González, C. (2002) *Introducción al análisis instrumental*. Editorial Ariel Ciencia, Barcelona, España. 456p.

- Higuera, P. y Oyarzun, R. (2005) Contaminación, reales decretos, y el legado minero de España. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense. Disponible en: [http://www.ucm.es/info/crismine/HTML\\_Almaden/Almaden\\_contaminacion.htm](http://www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almaden/Almaden_contaminacion.htm) [Consulta: 2011, Diciembre 05].
- La Cruz, D. (2010) Evaluación de niveles de mercurio en aguas, sedimentos y peces en el río Yuruari, en las cercanías del Callao. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 70p.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela (1997) Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura. Tercera Edición. PDVSA-Intevep, Venezuela. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico> [Consulta: 2011, Diciembre 02].
- Magesh, N., Chandrasekar, N. y Vetha, D. (2011) Spatial analysis of trace element contamination in sediments of Tamiraparani estuary, southeast coast of India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **92**, 618-628.
- Márquez, A., Bonilla, J., Martínez, G., Senior, W., Aguilera, D. y González, A. (2005) Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente* **44**, 89-103.
- Martínez, G. (2002) Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente* **41**, 83-96.
- Martínez, G., Senior, W. y Márquez, A. (2005) Distribución y especiación de metales pesados en el material en suspensión de las aguas superficiales de la pluma del río

Manzanares, edo. Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente* **44**, 75-87.

- Melgarejo, J. (2003) *Atlas de asociaciones minerales en láminas delgadas*. Segunda edición. Universidad de Barcelona. Barcelona, España. 1073p.
- Méndez, J. (2006) *Petrología*. Universidad Central de Venezuela y PDVSA Intevep, Caracas, Venezuela. 363p.
- Montaser, A. y Strasheim, A. (1998) *Instrumentation for Optical Emission Spectrometry*. Segunda edición. Editorial Wiley-VHC, Nueva Jersey, Estados Unidos. 964p.
- Moreno, R. (2009) Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del Golfo de Cuare y su zona próxima costera, estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 72p.
- Navarro, J. (2011) Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 124p.
- Nichols, G. (2009) *Sedimentology and stratigraphy*. Segunda edición. Editorial Offices, Reino Unido, Inglaterra. 419p.
- Núñez, J. (2000) *Fundamentos de edafología*. Segunda edición. Editorial Universidad Estatal a distancia, San José, Costa Rica. 189p.

- Okuda, T., Benítez, J., Bonilla, J. y Cedeño, J. (1978) Características hidrográficas del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente* **17**, 69-88.
- Olsen, E. (1990) *Métodos ópticos de análisis*. Editorial Reverté S. A., Barcelona, España. 678p.
- Quintero, A., Caraballo, L., Bonilla, J., Terejova, G. y Rivadula, R. (2006) Sedimentos marinos costeros del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente* **45**, 127-139.
- Ramírez, P. (2009) Muestreo y análisis de mercurio en sedimentos del río Coatzacoalcos y la presa “La Zacatecana”. Universidad Nacional Metropolitana e Instituto Nacional de Ecología, México. 48p.
- Rodríguez, M. (2012) Caracterización mineralógica de las fracciones de arena y grava de los sedimentos del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 148p.
- Rodríguez, R. (2005) Potencial acuícola de las salinas del Astur (Punta Umbría, Huelva, suroeste de la península Ibérica). *Boletín del Instituto Español de Oceanografía* **21**, 395-406.
- Selin, N. (2009) Global biogeochemical cycling of mercury: A review annual. *Environment Resources* **34**. 43-63.

- Seóanez, M., Varela, R., Ladaria, P., Bellas, E., Fernández, C., Pérez, A., Parafita, J., Berrocal, M., Urquijo, S., García, F. y Seóanez, P. (2000) *Manual de contaminación marina y restauración del Litoral*. Editorial Mundi prensa, Barcelona, España. 565p.
- Skei, J. (1978) Serious mercury contamination of sediments in a Norwegian semi-enclosed bay. *Marine Pollution Bulletin* **9**, 191-193.
- Spada, L., Annicchiarico, C., Cardellicchig, N., Giandomenico, S. y Di Leo, A. (2012) Mercury and methylmercury concentrations in Mediterranean seafood and surface sediments, intake evaluation and risk for consumers. *International Journal oh Hygiene and Environmental Health* **215**. 418-426.
- Tomiyasu, T., Nagano, A., Yonehara, N., Sakamoto, H., Rifardi, O. y Akagi, H. (2000) Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south western Japan: Spatial variations of mercury in sediment. *Science total environment* **257**, 121-132.
- Tosiani, T., Yanes, C. y Ramírez, A. (2005) Sedimentos recientes frente al Delta del Orinoco, Venezuela. Tomado de: Gómez, M., Capaldo, M., Yanes, C. y Martín, A. (2005). *Frente Atlántico venezolano. Investigaciones geoambientales: Ciencias de la Tierra. Tomo II*. Petróleos de Venezuela, S. A. (PDVSA) – Fondo Editorial Fundambiente. Caracas, Venezuela. 159p.
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M. y Mazzola, S. (2011) Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin* **62**, 182-191.

- Uluturhan, E., Kontas, A. y Car, E. (2011) Sediment concentrations of heavy metals in the Homa lagoon (Eastern aegean sea): Assessment of contamination and ecological risks. *Marine Pollution Bulletin* **62**, 1989-1997.

## 5. APÉNDICES

**Apéndice A.** Distribución granulométrica de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

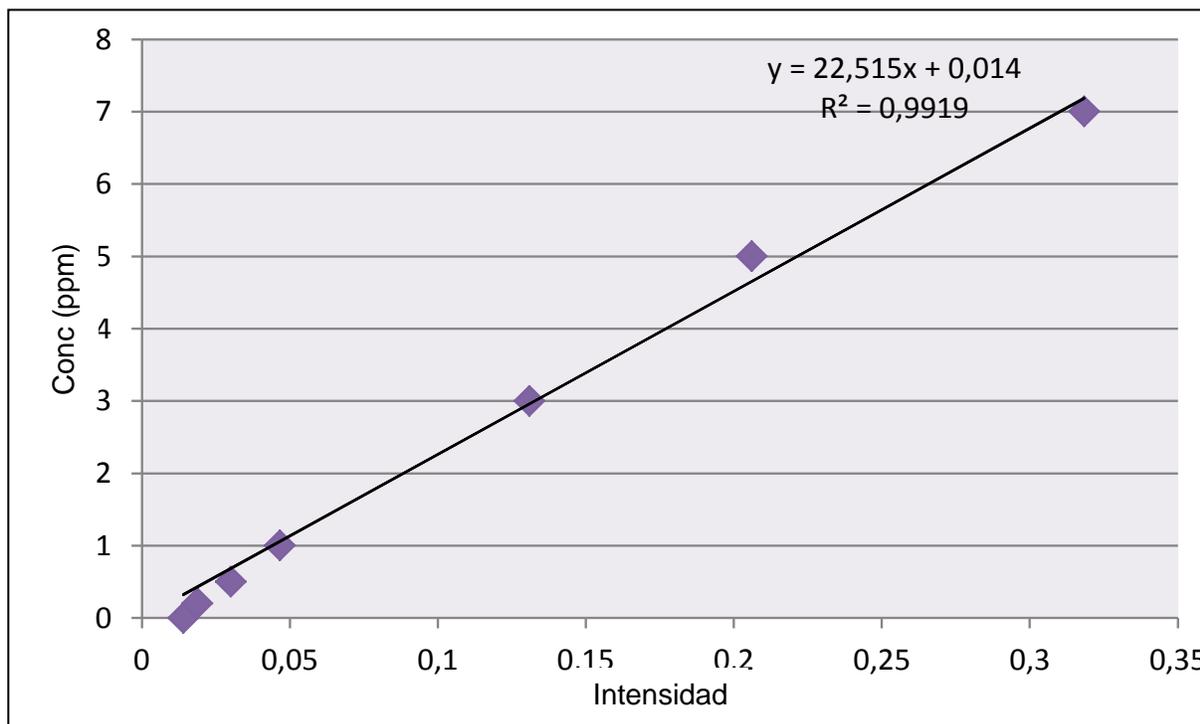
**Tabla 10.** Porcentaje en peso de cada una de las fracciones granulométricas determinada en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

Estación	Longitud	Latitud	Fracción (%)								
			>2000	2000-1000	100-500	500-250	250-125	125-62,5	62,5-43	F1	F2
1	64,1978W	10,4603N	0,29	0,20	0,30	0,40	1,30	11,60	7,50	17,30	61,20
2	64,2132W	10,4825N	0,10	0,20	1,60	3,70	24,70	55,40	3,90	2,10	8,40
3	64,2307W	10,5004N	9,40	16,10	45,80	21,20	6,60	0,40	0,00	0,50	0,00
4	64,1907W	10,4938N	0,00	0,00	0,40	1,20	2,70	43,20	25,50	7,90	19,20
5	64,1824W	10,4819N	0,25	1,20	20,80	38,20	29,20	4,20	0,80	0,00	5,36
6	64,1687W	10,4854N	0,30	1,10	8,40	27,80	61,00	0,20	0,10	0,00	1,20
7	64,1764W	10,5078N	3,45	2,09	8,90	9,36	18,23	5,38	0,47	4,67	47,46
8	64,2028W	10,5417N	7,28	17,40	0,99	67,38	6,33	0,57	0,06	0,00	0,00
9	64,1746W	10,5596N	2,20	8,00	36,00	38,50	14,00	0,50	0,03	0,00	0,79
10	64,1650W	10,5456N	12,40	10,30	28,90	26,20	9,00	6,00	0,90	6,20	0,00
11	64,1455W	10,4991N	0,00	0,00	0,00	0,10	0,20	1,10	3,90	24,00	70,70
12	64,1441W	10,4809N	0,00	0,00	0,10	0,10	11,30	35,40	5,10	0,00	47,80
13	64,1170W	10,4899N	1,70	3,80	48,00	27,90	16,60	1,60	0,10	0,00	0,20
14	64,1282W	10,5074N	0,02	0,10	0,92	2,08	7,60	15,78	7,00	12,07	51,42
15	64,1362W	10,5289N	54,77	10,45	8,46	9,11	8,50	4,10	0,63	0,00	3,98
16	64,1380W	10,5509N	1,36	3,60	6,40	12,60	6,00	0,60	0,10	0,50	68,88
17	64,1450W	10,5708N	2,50	6,00	21,00	15,90	20,60	6,80	1,20	6,80	19,07
18	64,1299W	10,5701N	0,03	0,60	2,50	3,50	11,80	32,00	12,90	9,90	26,76
19	64,1042W	10,5656N	0,30	8,40	54,20	21,30	13,70	1,30	0,10	0,00	0,77
20	64,0880W	10,4837N	0,00	0,00	0,14	0,37	1,53	13,78	19,52	0,00	64,65
21	64,0800W	10,4541N	0,03	0,70	14,70	58,50	16,10	5,20	0,60	0,00	4,15
22	64,0410W	10,4444N	0,10	0,40	1,80	3,80	9,50	44,60	5,20	0,00	34,60
23	64,0568W	10,4843N	0,01	0,10	2,00	5,60	12,80	13,90	13,62	2,74	49,71
24	64,0661W	10,5176N	1,20	3,20	25,10	17,70	19,20	18,30	0,17	1,50	13,64
26	64,0760W	10,5700N	4,14	6,72	22,63	24,59	11,53	17,75	1,14	1,24	10,25
27	64,0510W	10,5752N	2,62	15,59	18,98	6,81	2,94	1,37	1,15	0,00	51,64
28	64,0200W	10,5729N	0,30	0,30	0,30	0,10	0,20	4,36	3,26	0,00	91,26
29	64,0179W	10,5502N	0,47	0,13	0,06	0,08	0,05	0,60	32,70	3,73	62,11
30	64,0151W	10,5199N	3,15	1,70	0,50	0,40	0,40	1,50	0,45	0,00	91,97
31	64,0109W	10,4857N	0,41	0,40	0,20	0,20	0,20	0,40	0,22	0,00	98,00
32	64,0062W	10,4469N	0,21	0,70	7,70	9,80	35,30	35,70	2,00	0,00	8,67
33	63,9707W	10,4501N	0,09	0,00	0,20	0,10	0,30	3,40	2,17	15,60	78,07
34	63,9661W	10,4788N	0,82	0,20	0,00	0,00	0,10	0,10	2,79	0,00	96,00
36	63,9847W	10,5213N	0,13	0,04	0,04	0,16	0,11	0,01	0,07	8,71	90,73

**Continuación Tabla 10.** Porcentaje en peso de cada una de las fracciones granulométricas en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco.

37	63,9857W	10,5515N	0,13	0,10	0,00	0,10	0,20	0,30	0,50	0,30	98,48
38	63,9891W	10,5742N	0,32	0,20	0,20	0,10	0,30	2,40	1,33	0,00	95,18
39	63,9519W	10,5742N	5,70	14,20	29,80	11,60	27,40	4,60	0,54	0,00	6,20
40	63,9516W	10,5532N	11,68	7,30	8,00	7,30	7,30	18,20	40,15	0,00	0,00
41	63,9489W	10,5235N	0,14	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,00	6,37	93,03
42	63,9423W	10,4889N	0,98	0,70	0,10	0,20	0,20	0,30	3,96	0,00	93,69
43	63,9382W	10,4551N	0,04	0,00	0,10	0,20	0,70	39,30	14,50	0,00	45,10
44	63,9039W	10,4580N	0,02	0,04	1,20	2,04	8,12	10,43	51,29	26,61	0,28
45	63,9091W	10,4924N	0,79	0,00	0,00	0,20	0,20	1,80	2,68	0,00	94,30
46	63,9123W	10,5264N	0,52	0,30	0,20	0,20	0,10	0,30	5,37	0,00	93,00
47	63,9133W	10,5517N	9,57	4,20	2,20	2,20	1,80	48,80	31,17	0,00	0,00
48	63,8820W	10,5494N	14,21	20,30	42,60	16,00	5,20	0,30	0,00	1,40	0,00
49	63,8762W	10,5241N	0,62	0,40	0,10	0,10	0,10	1,30	0,20	0,00	97,20
50	63,8753W	10,4879N	0,42	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	17,03	82,20
51	63,8710W	10,4459N	5,88	31,10	35,60	9,60	12,20	1,90	0,39	0,00	3,40
52	63,6946W	10,4714N	16,51	37,45	29,75	2,13	4,23	2,56	0,64	1,70	5,04
53	63,7000W	10,4790N	0,26	0,10	0,30	0,10	0,30	0,80	2,57	0,00	95,39
54	63,6870W	10,4750N	0,03	0,10	0,10	0,10	0,40	3,90	2,21	0,00	93,17
55	63,6740W	10,4800N	1,66	2,30	1,00	0,30	0,30	1,00	1,44	0,00	91,94
56	63,6630W	10,4810N	0,10	0,10	0,20	0,00	0,10	1,40	1,43	0,00	96,59
57	63,6580W	10,4910N	5,43	1,70	14,80	0,70	2,30	19,80	4,15	0,00	51,15
58	63,7162W	10,4685N	0,44	0,39	0,08	0,04	0,07	0,67	2,49	0,00	95,62
59	63,7163W	10,4856N	0,21	0,10	0,20	0,10	0,70	4,50	0,76	0,00	93,36
60	63,7403W	10,4896N	40,47	24,80	14,80	3,40	5,00	4,40	0,76	0,00	6,42
61	63,7391W	10,4667N	0,06	0,50	3,20	6,50	17,00	56,80	5,35	0,00	10,54
62	63,7638W	10,4557N	0,02	0,50	3,40	21,30	6,80	37,20	6,70	24,10	0,00
63	63,7702W	10,4883N	0,00	0,10	0,70	0,40	0,50	0,40	1,21	0,00	96,74
64	63,7722W	10,5210N	17,32	38,10	16,40	3,30	3,70	2,20	17,28	0,00	1,71
65	63,8103W	10,5360N	0,05	0,03	0,40	0,71	5,48	51,95	2,40	0,00	38,97
66	63,8063W	10,5061N	0,20	0,90	1,10	1,60	5,80	14,60	14,40	0,00	61,50
67	63,7940W	10,4740N	0,00	0,00	1,60	1,50	1,50	1,00	22,90	0,00	71,50
68	63,7940W	10,4447N	0,16	0,88	3,96	6,23	14,80	48,49	0,29	0,00	25,18
69	63,8395W	10,4504N	0,00	0,10	0,20	0,62	3,97	41,70	0,00	5,20	48,30
71	63,8451W	10,5490N	0,04	0,04	0,09	0,11	0,14	0,00	0,00	0,00	99,59

**Apéndice B. Curva de calibración del mercurio.**



**Figura 31.** Curva de calibración para los análisis de mercurio

**Apéndice C. Validación del método**

**Tabla 11.** Concentración de mercurio en el patrón certificado Seronorm LOT 0512627.

Elemento	Concentración certificada (µg/Kg)	Concentración determinada (µg/Kg)	Er
Hg	17,7±1,3	17,3	-2,26 %

**Er:** Porcentaje de error medido a través de la siguiente fórmula:

$$Er = [(V_{\text{medido}} - V_{\text{real}})/V_{\text{real}}] \times 100$$

**Tabla 12.** Precisión del método utilizado para las determinaciones de mercurio en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco. La muestra utilizada fue la 24 F1.

Réplica	Hg (µg/Kg)
1	1.774
2	1.771
3	1.772
4	1.769
5	1.767
<b>Promedio</b>	1.770
<b>Desv. Est.</b>	3,0
<b>Varianza</b>	7,4

**Apéndice D. Concentración de mercurio en las fracciones F1 y F2.**

**Tabla 13. Concentración de mercurio en las fracciones F1 y F2 de todos los puntos de muestreo del Golfo de Cariaco.**

Estación	Muestra	Concentración $\mu\text{g/Kg}$
1	F1	4.060
	F2	7.500
2	F1	1.570
	F2	1.050
3	F1	2.190
	F2	ND
4	F1	3.130
	F2	1.600
5	F1	ND
	F2	3.060
6	F1	ND
	F2	43,6
7	F1	2.167
	F2	2.130
9	F1	ND
	F2	37,0
10	F1	1.360
	F2	ND
11	F1	19.090
	F2	8.110
12	F1	ND
	F2	1.830
13	F1	ND
	F2	320
14	F1	1.620
	F2	1.150
15	F1	ND
	F2	2.400
16	F1	4.980
	F2	1.420
17	F1	3.720
	F2	2.250
18	F1	1.490
	F2	950
19	F1	ND
	F2	240
20	F1	ND
	F2	160
21	F1	ND
	F2	1.120
22	F1	ND
	F2	970
23	F1	970
	F2	910
24	F1	1.770
	F2	1.950
26	F1	1.260
	F2	810
27	F1	ND
	F2	1.440
28	F1	ND
	F2	150
29	F1	300
	F2	250
30	F1	ND
	F2	96,5
31	F1	ND
	F2	84,3
32	F1	ND
	F2	110
33	F1	120
	F2	110
34	F1	ND
	F2	130
36	F1	82,6
	F2	130
37	F1	170
	F2	77,8
38	F1	ND
	F2	73,7
39	F1	ND
	F2	3.100
41	F1	110
	F2	130
42	F1	ND
	F2	110
43	F1	ND
	F2	78,5
44	F1	1.540
	F2	1.410
45	F1	ND
	F2	110
46	F1	ND
	F2	130
48	F1	190
	F2	ND
49	F1	ND
	F2	120
50	F1	140
	F2	90
51	F1	ND
	F2	230
52	F1	210
	F2	66,0
53	F1	ND
	F2	130
54	F1	ND
	F2	200
55	F1	ND
	F2	130
56	F1	ND
	F2	130
57	F1	ND
	F2	63,7
58	F1	ND
	F2	100
59	F1	ND
	F2	78,0
60	F1	ND
	F2	230
61	F1	ND
	F2	110
62	F1	66,5
	F2	ND
63	F1	ND
	F2	73,3
64	F1	ND
	F2	2.500
65	F1	ND
	F2	87,4
66	F1	ND
	F2	230
67	F1	ND
	F2	61,8
68	F1	ND
	F2	110
69	F1	98,2
	F2	81,5
71	F1	ND
	F2	64,4

ND: No determinado

**Apéndice E. Concentración de mercurio ponderada en la fracción lodo fino.**

**Tabla 14.** Concentración de mercurio en la fracción lodo fino en los sedimentos captados en todos los puntos de muestreo del Golfo de Cariaco.

Estación	Concentración µg/Kg
1	6.740
2	1.150
3	2.190
4	2.050
5	3.060
6	43,6
7	2.130
9	37,0
10	1.360
11	10890
12	1.830
13	320
14	1.240
15	2.400
16	1.450
17	2.630
18	1.100
19	240
20	160
21	1.120
22	970
23	910
24	1.930
26	860
27	1.440
28	150
29	260
30	96,5
31	84,3
32	110
33	110
34	130
36	130
37	78,1
38	73,7
39	3.100
41	130
42	110
43	78,5
44	1.540
45	110
46	130
48	190
49	120
50	97,9
51	230
52	100
53	130
54	200
55	130
56	130
57	63,7
58	100
59	78,0
60	230
61	110
62	66,5
63	73,3
64	2.500
65	87,4
66	230
67	61,8
68	110
69	83,1
71	64,4

**Apéndice F.** Concentración de mercurio en los sedimentos captados en 10 las estaciones de muestreo del Golfo de Cariaco.

**Tabla 15.** Concentración de mercurio en todas las fracciones granulométricas.

Estación	Muestra	Concentración µg/Kg
22	>10	770
	10-18'	760
	18-40	830
	40-60	920
	60-120	1.120
	120-230	1.530
	230-325	1.410
	F1	ND
	F2	970
	26	>10
10-18'		140
18-40		220
40-60		180
60-120		610
120-230		1.250
230-325		1.570
F1		1.260
F2		810
33	>10	ND
	10-18'	ND
	18-40	ND
	40-60	140
	60-120	150
	120-230	160
	230-325	140
	F1	120
	F2	110
44	>10	ND
	10-18'	ND
	18-40	95,7
	40-60	250
	60-120	100
	120-230	1.290
	230-325	820
	F1	1.540
	F2	1.410
51	>10	76,5
	10-18'	95,3
	18-40	100
	40-60	110
	60-120	130
	120-230	130
	230-325	94,6
	F1	ND
	F2	230
55	>10	30,7
	10-18'	39,6
	18-40	32,4
	40-60	ND
	60-120	ND
	120-230	49,2
	230-325	72,3
	F1	ND
	F2	130
57	>10	56,0
	10-18'	59,8
	18-40	61,2
	40-60	53,8
	60-120	56,2
	120-230	57,6
	230-325	57,1
	F1	ND
	F2	63,7
61	>10	87,2
	10-18'	50,4
	18-40	28,8
	40-60	31,7
	60-120	110
	120-230	100
	230-325	58,1
	F1	ND
	F2	110
66	>10	ND
	10-18'	180
	18-40	170
	40-60	220
	60-120	300
	120-230	310
	230-325	310
	F1	ND
	F2	230
67	>10	ND
	10-18'	ND
	18-40	26,1
	40-60	14,3
	60-120	16,6
	120-230	61,4
	230-325	51,4
	F1	ND
	F2	61,8

ND: No determinado

**Apéndice G.** *Parámetros estadísticos de las concentraciones de mercurio determinadas en el Golfo de Cariaco.*

**Tabla 16.** *Parámetros estadísticos de todas las fracciones de los sedimentos captados en 10 puntos de muestreo en  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .*

Fracción	Máximo	Mínimo	Promedio	Desv. Est.
>10	774	31	202	285
10-18´	756	40	189	255
18-40	829	26	173	254
40-60	918	14	212	277
60-120	1122	17	265	347
120-230	1532	49	495	604
230-325	1566	51	458	593
F1	1540	124	973	749
F2	1411	62	413	476

**Tabla 17.** *Parámetros estadísticos de las fracciones F1, F2 y lodo en todas las estaciones del Golfo de Cariaco en  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .*

Fracción	Máximo	Mínimo	Promedio	Desv. Estándar
F1	19091	67	2094	3800
F2	8109	37	823	1520
Lodo fino	10892	37	928	1711