

## ESTUDIO GEOQUÍMICO EXPLORATORIO Y DISTRIBUCIÓN DE MERCURIO EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL DELTA DEL RÍO MITARE, ESTADO FALCÓN

Mariacarolina VELÁSQUEZ<sup>1</sup> & Manuel MARTÍNEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UCV, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, Caracas. Correo-e.: mariacarolina.vd@gmail.com

### RESUMEN

Con la finalidad de establecer los procesos geoquímicos que actualmente gobiernan la composición de los sedimentos del delta del río Mitare y contribuir al desarrollo de su línea base ambiental, fue llevado a cabo un estudio geoquímico exploratorio de los sedimentos finos (<62,5µm) superficiales, acarreados por este sistema. Un conjunto de 30 muestras de sedimentos se llevaron a solución mediante dos técnicas de ataque químico: extracción secuencial en dos etapas y fusión alcalina; fueron determinados 14 elementos químicos incluyendo el mercurio. Este estudio permitió establecer varios puntos de partida para próximas investigaciones geoquímicas en el área. El primero de ellos es la existencia de una marcada distinción geoquímica entre el ambiente fluvio-deltaico y las planicies costeras adenañas a Punta Caimán, apenas a 5 km del delta. Segundo, los sedimentos llegan al delta con pocos cambios composicionales desde las secuencias rocosas de la Cuenca Central de Falcón. Tercero y de gran importancia al hacer referencia a los procesos internos de la cuenca, el sistema de *nebkhas* presente en la planicie deltaica proviene de la redispersión eólica de los sedimentos del mismo sistema. Finalmente, las concentraciones de mercurio se presentan en una relación tres veces superior a la fuente de sedimentos, lo cual permite concluir que la distribución de mercurio en las costas de Falcón presenta una amplia variabilidad geoquímica que amerita un estudio más detallado.

*Palabras claves:* delta del río Mitare, huella geoquímica, proveniencia, ambiente.

### ABSTRACT

With the aim of to establish the geochemical processes controlling the composition of the sediments from the Mitare River Delta, and as a contribution for the development of the environmental baseline, an exploratory geochemical study was made on the fine sediment (<62.5 microns) transported by this system. A set of 30 samples of superficial sediments were carried to solution by two techniques: sequential extraction and alkaline fusion, and 14 elements were determined by ICP-OES, including mercury. This study release several starting points for further geochemical researches in the area. The first of them is the geochemical distinction between the fluvio-deltaic

environment and the coastal plains, adjacent to Punta Caimán, just 5 km from the delta. In second place, the sediments are carried to the delta with few compositional changes from the original rock sequences of the Falcón Basin. The third point is very important, because it makes reference to the internal processes of the basin; the *nebkhas* system present in the deltaic plain comes from the eolian dispersal of sediments of the same delta. Finally, the mercury concentrations are presented in a ratio three times higher than the source of sediment, which leads to the conclusion that the distribution of mercury in the coast of Falcón has a wide geochemical variability that deserves further study.

*Keywords:* environment, geochemistry footprint, Mitare River Delta, provenance.

### INTRODUCCIÓN

El sistema deltaico del río Mitare, ubicado en la costa noroccidental venezolana (Fig. 1), constituye el área receptora de las aguas que transcurren por parte de la secuencia sedimentaria de la Cuenca de Falcón, la cual es importante, en lo que concierne a la probable existencia de rocas madres generadoras de hidrocarburos. En la actualidad esta cuenca presenta baja actividad antrópica, aunque se han explotado yacimientos de carbón en su parte media y se localiza en el área de influencia de los vientos que derivan de la zona industrial al este del estado. Distintos investigadores han descrito desde el punto de vista geomorfológico (RABASSÓ, 1974), sedimentológico y estratigráfico (RIVAS & ROJAS, 1997) al delta del río Mitare. Incluso se efectuó un estudio de los nutrientes transportados por este río (ANDARA, 1993); sin embargo, hasta el momento no se han realizado trabajos que permitan establecer la huella geoquímica que lo caracteriza, a fin de complementar la interpretación de la evolución geológica de la cuenca y definir el origen de los sedimentos, los procesos geoquímicos que gobiernan su composición y el grado de afección humana. Este trabajo constituye un aporte que permite esclarecer algunas de las interrogantes que existen sobre las características geoquímicas del delta del río Mitare.



Fig. 1. Zona de Estudio: Delta del río Mitare. Edo. Falcón, Venezuela.

## METODOLOGÍA

Con el empleo de un barreno (sección longitudinal 15 cm y transversal 6 cm), se tomó un total de 30 muestras de distintos subambientes sedimentarios del delta del río Mitare: planicie costera, canales activos, dunas tipo *nebkhas*, planicie de inundación, barra de meandro y fluvial. Las muestras fueron almacenadas en campo y transportadas al laboratorio en bolsas plásticas individuales; posteriormente se secaron y tamizaron en seco, para recoger la fracción granulométrica menor a 62,5 $\mu$ m. Esta fracción se dividió a su vez en tres alícuotas: la primera se llevó a solución parcial a través del método de extracción secuencial (en dos etapas: HCl 1M y HNO<sub>3</sub> concentrado), la segunda se llevó a

solución total por fusión alcalina (LIBERATORE, 1993) y la tercera se utilizó para los análisis de mercurio total en medio sólido empleando el equipo DMA-80 y mineralógico por DRX. Se determinó la concentración de las especies Al, Ca, Fe, Mg, Si, Na, K, Ti, Mn, Ba, Pb, Zr y Cr (para las dos primeras alícuotas de muestra) a través de las técnicas de Espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplada a plasma (EEO-IAP) y Espectrometría de emisión atómica con fuente de llama (EEA-Llama). Los datos arrojados por estos procedimientos fueron traducidos por medio de herramientas de la estadística paramétrica bivariada y multivariada. Para la interpretación de la proveniencia de los sedimentos se hizo el cálculo de los intervalos de similitud geoquímica (MARK & KAMBER, 2010) con la

ecuación 1, tomando como referencia la composición reportada para el material compuesto de arcillita de Falcón-MCAF (CASTILLO, 2009; GÁMEZ, 2009):

$$\text{Intervalo de similitud} = \sum_i [M_i^{\text{Fuente}}] - [M_i^{\text{Mitare}}] \quad \text{Ec 1}$$

Donde  $[M_i^{\text{Fuente}}]$  y  $[M_i^{\text{Mitare}}]$  son las concentraciones del elemento  $M_i$  en la fuente y en el delta del río Mitare, respectivamente. El intervalo de similitud geoquímica es un parámetro que calcula la suma total de las diferencias en la concentración de cada elemento entre la muestra de interés y una segunda muestra, que generalmente puede ser una muestra de referencia. Entre más cercano a cero es el valor del Intervalo de similitud, más parecida es la muestra de interés a la de referencia, indicando un vínculo genético. Por el contrario, valores altos de la relación sugieren poca o nula relación entre las muestras comparadas (MARK & KAMBER, 2010).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al evaluar el comportamiento de los atributos químicos estudiados en los extractos HCl, HNO<sub>3</sub> y fase residual de la extracción secuencial en los sedimentos del ambiente fluviodeltaico (Fig. 2), se obtuvo que Al, Si, K, Na, Cr, Ba y Pb se asocian preferencialmente a la fase residual. Al, K, Na y Si caracterizan a fases minerales como caolinita, illita, albita y cuarzo determinadas en el análisis mineralógico, Pb y Cr pueden haber sido incorporados a la matriz de aluminosilicatos o coprecipitados con oxo-hidróxidos de Fe y Mn, y el Ba puede estar representado como barita (BaSO<sub>4</sub>) de origen autigénico.

Las especies Mg, Fe y Mn se presentan con cantidades considerables en cada una de las fracciones. El Mg asociado a la fase HCl representa a minerales evaporíticos y carbonáticos; el resto deriva de minerales de arcilla tipo montmorillonita. Por su parte el Fe está relacionado preferencialmente con fases amorfas o cristalinas de oxo-hidróxidos, debido a su dominancia en el extracto HNO<sub>3</sub> y el residuo de este elemento, al igual que para Mg, se asocia a minerales de arcilla. Finalmente el Mn interviene como sustituyente del Fe en sus fases minerales o sorbido en partículas de minerales de arcilla y oxo-hidróxidos.

El Ca se asocia casi en su totalidad a la fase de HCl (92%), y en función de la determinación de calcita en el estudio mineralógico, se plantea que esta fase mineral es la fuente de calcio en los sedimentos del delta.

Ti y Zr no fueron detectados en las etapas de extracción ácida desarrolladas. Su presencia en los sedimentos de estudio se encuentra directamente relacionada con fases minerales de alta resistencia química tales como rutilo (TiO<sub>2</sub>) y circón (ZrSiO<sub>4</sub>).

En la planicie costera, que funge de borde para el ambiente fluvio-deltaico, se determinó que el fraccionamiento geoquímico del grueso de los elementos estudiados, salvo el sodio, presenta variaciones despreciables respecto a su correspondiente repartición en el ambiente deltaico. El Na en este ambiente se presenta con un 70% en el extracto HCl y un 30% en el residuo. La dominancia de la fracción HCl se asocia a la presencia de amplias costras salinas en la planicie costera, constituidas por halita principalmente.

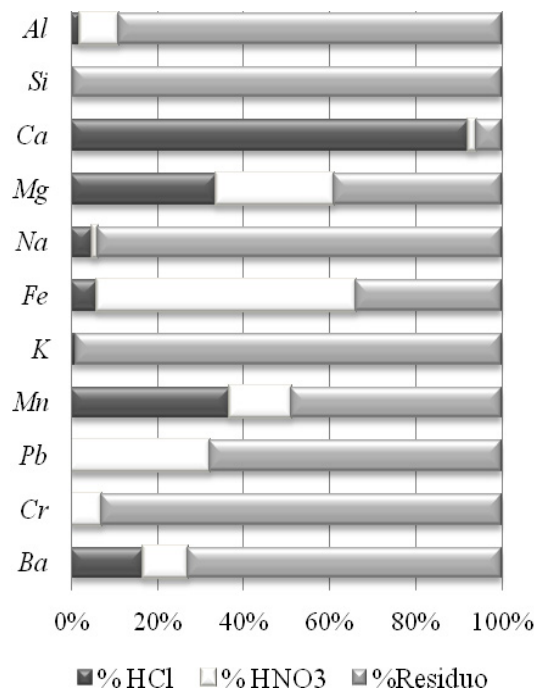


Fig. 2. Fraccionamiento geoquímico de los elementos estudiados en los extractos HCl 1M, HNO<sub>3</sub> concentrado y residuo.

Tabla 1. Resultados del análisis de factores

	FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3
VARIANZA	42%	13%	9%
Al	0,76	0,28	-0,38
Ca	0,21	0,11	0,65
Mg	0,86	0,25	0,15
Si	-0,47	-0,13	0,14
K	0,74	0,16	-0,36
Mn	0,81	0,29	-0,03
Ti	0,55	0,30	0,20
Ba	0,33	0,84	-0,13
Pb	0,58	0,73	-0,10
Zr	-0,79	0,39	-0,20
Cr	-0,14	0,84	0,00
Na	0,58	0,10	0,04
Fe	0,42	0,75	0,03
Hg	0,26	0,19	-0,52

### Análisis de factores

Se aplicó la técnica estadística análisis de factores, para los datos químicos obtenidos para muestra total (fusión alcalina), con la finalidad de restringir las relaciones existentes entre los distintos elementos, a grupos o factores relacionables con procesos geoquímicos particulares, considerando únicamente la varianza común entre los mismos. Los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 1.

El **Factor 1** incluye a Al, Mg, K, Na, Mn, Pb y Ti; elementos de origen terrígeno, típicamente incorporados a la matriz de los aluminosilicatos. Los casos particulares de Mg, K y Na, también pueden estar relacionados a los procesos evaporíticos que tipifican a la cuenca. Los elementos Si y Zr, en sus fases minerales cuarzo y circón respectivamente, guardan un comportamiento contrario a las especies antes mencionadas. Esto se debe a que el cuarzo por su tamaño y el circón por su densidad, son fases minerales que tienden a acumularse en la fracción arena, la cual no fue objeto de este estudio.

El **Factor 2** reúne a Fe, Cr, Ba y Pb; esta asociación hace referencia al conjunto de fases amorfas y cristalinas de oxi-hidróxidos de Fe o minerales pesados, coprecipitaciones de Pb y Cr y cantidades traza de Ba. Por su parte la varianza que corresponde al **Factor 3**, se restringe al elemento Ca como principal representante de los procesos carbonáticos que caracterizan a la cuenca.

Tabla 2. Intervalos de similitud entre los diferentes depósitos del delta del Mitare respecto a MCAF (0)

Ambiente	Intervalo de similitud
Planicie costera	(0-21)
Canal activo 2	(0-8)
Planicie de inundación	(0-7)
Canal activo 1	(0-7)
Barra de meandro	(0-6)
Fluvial	(0-5)
Duna tipo <i>nebkhas</i>	(0-4)

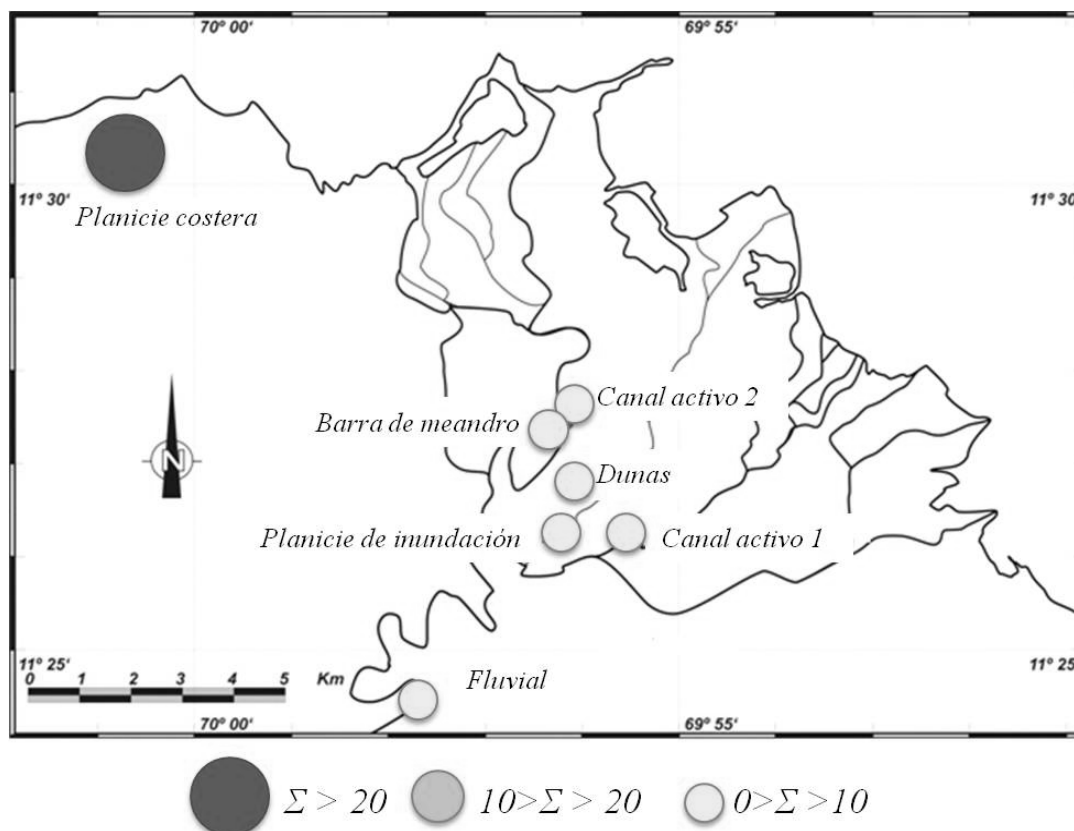


Fig. 3. Mapa del delta del río Mitare en donde se representan los intervalos de similitud geoquímica respecto a la fuente (MCAF).

### Proveniencia

La tabla 2 muestra los resultados obtenidos a partir del análisis de similitud geoquímica, en donde los valores menores a 10 indican semejanza composicional respecto al material de referencia y mayores a 10 gran disimilitud geoquímica. En este caso se empleó como referencia de la composición del material parental, a la muestra compuesta MCAF y se obtuvo que el grueso de los subambientes estudiados son similares entre sí y con la fuente composicionalmente; poniendo en manifiesto un nivel bajo de alteración química de los sedimentos durante su retrabajo y transporte y la no intervención de otras fuentes en el aporte de los mismos (como por ejemplo el Istmo de Paraguaná).

La gran planicie costera situada a escasos km al oeste del delta, hacia Punta Caimán, es muy disímil respecto a la huella geoquímica tanto de MCAF como de los sedimentos del delta (Fig. 3). Otros procesos geoquímicos (precipitación de sales, aportes marinos y abundancia de carbonatos) son los responsables de las diferencias observadas como se indicó anteriormente.

Finalmente, la huella geoquímica de las dunas tipo *nebkhas* presentes en este sistema deltaico (SUÁREZ *et al.*, 1999), indica que provienen del retrabajo de sedimentos del mismo plano deltaico, como consecuencia de procesos eólicos locales.

### Mercurio

La concentración de mercurio promedio (N=30 muestras) determinada en este estudio para el delta del río Mitare ( $110 \pm 11 \mu\text{g/Kg}$ ), supera a los promedios que representan la composición de otros sistemas naturales como, la Corteza Continental ( $40 \mu\text{g/Kg}$ ; WEDEPOHL, 1995) y la pelita promedio mundial ( $29 \mu\text{g/Kg}$ ; GAO *et al.*, 1998). Para MCAF se reporta una concentración de mercurio de  $33 \pm 11 \mu\text{g/Kg}$  y como este material representa a la composición general de las fuentes de sedimentos finos en esta cuenca, se obtiene que el sistema estudiado está enriquecido en este elemento respecto a su material parental.

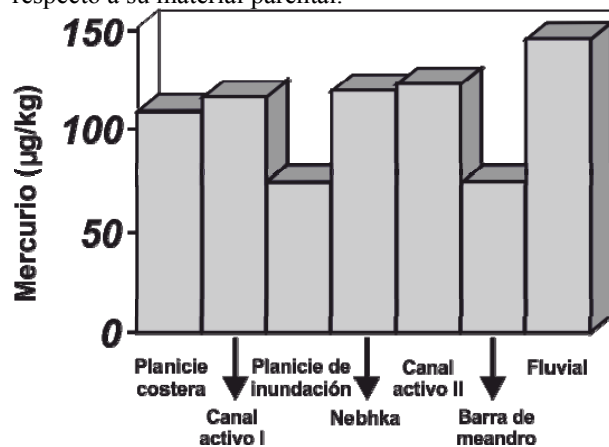


Fig. 4. Distribución de mercurio en los distintos subambientes deltaicos muestrados.

Por otro lado, se cotejó la concentración de mercurio obtenida en este trabajo con las reportadas por MORENO (2009) y DE FREITAS (2008) para los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare y su zona próxima costera ( $44$  y  $100 \mu\text{g/Kg}$ , respectivamente) y las obtenidas por ROMERO (2011) en los suelos de manglar de la zona sur de punta Caimán (mínimo  $19$  y máximo  $51 \mu\text{g/Kg}$ ) y la laguna de Boca de Caño al noreste de la Península de Paraguaná (mínimo  $1$  y máximo  $9 \mu\text{g/Kg}$ ); todos sistemas sedimentarios de la costa de Falcón.

Estos datos indican que la zona costera del estado Falcón presenta una amplia variabilidad desde el punto de vista de la distribución de Hg. Aquellos ambientes que se ubican hacia el sur de la Península de Paraguaná, incluyendo el delta del río Mitare, se encuentran enriquecidos en este elemento. Lo anterior podría ser consecuencia de la redistribución de mercurio de origen atmosférico, que deriva de aerosoles asociados a la actividad industrial-petroquímica, por efecto de los agentes eólicos que dominan en la región, en dirección oeste-suroeste (QUINTERO & TEREJOVA, 2008). No se dispone de información detallada acerca de los valores de concentración de mercurio en las litologías obre las que discurre el río Mitare. Si bien se puede hipotetizar sobre los posibles enriquecimientos en este elemento en los carbones de Cerro Pelado, lo cierto es que la muestra de referencia MCAF, utilizada en este trabajo y que representa de algún modo la contribución ponderada de las litologías de la cuenca, muestra valores muy reducidos de este elemento ( $33 \mu\text{g/Kg}$ ).

La distribución de este elemento en los distintos subambientes del delta del río Mitare (Fig. 4), manifiesta que las concentraciones más bajas se asocian a los ambientes de barra de meandro y planicie de inundación, y las concentraciones más altas se relacionan al resto de los depósitos, particularmente al ambiente fluvial.

### CONCLUSIONES

La huella geoquímica de los sedimentos finos de la planicie deltaica del río Mitare guardan una gran correspondencia y similitud con la roca fuente, determinada por las rocas sedimentarias de la Cuenca Central de Falcón.

Los procesos fluviales y eólicos son los principales protagonistas en la distribución de las características geológicas y geoquímicas de los depósitos del delta del río Mitare.

La planicie costera occidental, cercana a Punta Caimán, está gobernada por procesos químicos que la diferencian notablemente del delta, a pesar de su cercanía.

La distribución de concentraciones elevadas de Hg a lo ancho de la cuenca conlleva a pensar que el sistema está siendo influenciado en cierta medida, por las

actividades industriales-petroquímicas que se desarrollan en la zona norte del estado Falcón.

## BIBLIOGRAFÍA

- ANDARA A. 1993. *Transporte de nutrientes por los ríos Mitare, Tocuyo, Yaracuy, Unare, Neverí y Manzanares*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. Tesis de Maestría para optar al título de Magister en Geoquímica, inédito, 129 p.
- CASTILLO L. 2009. *Estudio de la homogeneidad química de las variables Si, Ca, Fe, K, Ti, Ba, Ce, Pb, Ni, Sc, Sn, Sr, Sb, La, Y y Mo, en la muestra compuesta de arcillita de Falcón (MCAF), candidata a material de referencia*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica, inédito, 116 p.
- DE FREITAS F. 2008. *Distribución de Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Chichiriviche, estado Falcón*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica, inédito, 112 p.
- GÁMEZ C. 2009. *Estudio de la homogeneidad química de las variables Al, Mg, Mn, Na, P, Co, Cu, Cr, V, Zn y Zr, en la muestra compuesta de arcillita de Falcón (MCAF), candidata a material de referencia*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica, inédito, 120p.
- GAO S., T.C. LUO, B.R. ZHANG, H.F. ZHANG, Y.W. HAN, Z.D. ZHAO & Y.K. HU. 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (1): 959-975.
- LIBERATORE P.A. 1993. Determination of major elements in geological samples by ICP-AES Instrumental work; *Varian Australia Pty Ltd. ICP-AES*. 9 p.
- MARX S.K. & B.S. KAMBER. 2010. Trace-element systematics of sediments in the Murray-Darling Basin, Australia: Sediment provenance and paleoclimate implications of fine scale chemical heterogeneity. *Applied Geochemistry*; 25: 1221-1237.
- MORENO R. 2009. *Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, estado Falcón*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica, inédito, 73 p.
- QUINTERO A. & G. TEREJOVA. 2008. Influencia de las corrientes marinas sobre el transporte de sedimentos en la boca del Golfete de Coro, Venezuela. *Boletín Instituto Oceanográfico de Venezuela*. Cumaná. 47 (1): 77-87.
- RABASSÓ J. 1974. El Delta del río Mitare, noroeste de Venezuela. *Boletín informativo de la AVGMP*; 17 (7-9): 131-140.
- RIVAS D. & T. ROJAS. 1997. *Modelo sedimentológico, análisis de facies y estratigrafía del delta del río Mitare, estado Falcón*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Geólogo, inédito, 204 p.
- ROMERO G. 2011. *Caracterización geoquímica de los suelos asociados a distintas especies de mangle de la zona oeste del Golfete de Coro y noreste de la Península de Paraguaná, estado Falcón*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica, inédito, 100 p.
- SUÁREZ C., S. LARA, L.F. GONZÁLEZ, R. GIL & O. GONZÁLEZ. 1999. Estudio sedimentológico de las nebkhas de Mitare, Costa Norcentral del estado Falcón, Venezuela. *Bol. Soc. Venezolana de Geól.*, 24 (2): 22-32.
- WEDEPOHL K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (1): 217-239.