

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA ZONA
ESTE DEL GOLFETE DE CUARE Y SU ZONA PRÓXIMA COSTERA, ESTADO FALCÓN”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por
el **Br. Moreno Bustamante Ronald De
Jesús**, para aprobar la asignatura Proyecto
Geoquímico II y optar al Título de Licenciado
en Geoquímica.

Caracas, Julio, 2009

ACTA

APROBADO EN NOMBRE DE LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA por los
Miembros del Jurado Examinador

Prof. Williams Meléndez
Tutor

Prof. Armando Ramírez
Jurado

Prof. Ramón Montero
Jurado

DEDICATORIA

A mi madre y hermano, porque ustedes dos le dan significado a mi vida, por estar siempre a mi lado significando lo bonito de la familia, sepan que los amo con todo mi corazón...

Ronald De Jesús Moreno Bustamante

AGRADECIMIENTOS

Ante todo quiero agradecer a Dios Todopoderoso por haberme dado vida, salud y permitido culminar mis estudios de buena manera, mil gracias por todo Señor.

A la Universidad Central de Venezuela por abrir sus puertas para que un bachiller que no tenía idea de lo que significaba la universidad, pudiera cumplir su sueño y ser hoy día un Licenciado.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) por el financiamiento a través del Proyecto N° 03005749-2004, denominado “Estudio biogeoquímico del Golfete de Cuare”.

También, agradecer de todo corazón a mi madre, una gran mujer que lo significa todo para mí. Mamá usted es la protagonista principal de este logro en mi vida, porque ha sido posible gracias al apoyo, la compañía y todo el sacrificio que usted hizo para darnos educación, mil gracias mamá, para mí usted es una Licenciada y este es su logro, te amo mamá.

Así mismo, agradecer a mis tutores el Profesor Williams Meléndez y el Profesor Carlos Yánes por haberme recibido como tesista, así como por el apoyo, los sabios consejos y críticas que humildemente tenían para mí, porque gracias a todo eso pudimos culminar con éxito este proyecto. De igual manera agradecer a los jurados, el Profesor Armando Ramírez y el Profesor Ramón Montero por haber dedicado el tiempo y el compromiso de evaluarme.

Igualmente, agradecer al profesor Santiago Gómez y a Nelson por el apoyo y colaboración en la recolección de las muestras, así como toda la amistad que nos brindaron durante el campo.

Del mismo modo, realizar un gran agradecimiento al profesor Carlos Barrios, que hoy día a tu corta edad te has convertido en un excelente profesor, pero más que eso para mí también has sido un hermano, amigo, preparador, compañero, tutor y cebecugeista. Tu ayuda incondicional durante mi carrera de pre-grado fue muy importante, sobre todo por los grandes consejos que me brindaste en todo momento, de corazón te doy muchas gracias por todo amigo mío.

A ti Virginia, te agradezco por ser una fuente de inspiración para mí que me permitió lograr esta meta, también por tus consejos y palabras lindas que tienes conmigo, por ser paciente y abrir tu corazón para mí, te quiero mucho.

Todos mis amigos y amigas que formaron parte de mí en esta estadía en la universidad, en especial a las chicas Josluisette, Indra Angie, RomiQ, Joselin y Carigirl; así mismo, a mis panas y hermanos Edwin, Leo, Carlos, Emanuel, Luiyin, David (Gordox), Paul y Jesús (Gisus). Igualmente, a todos los demás que se me escapan, en especial a Bj, por ser la persona más carismática y divertida que formo y unió a CEBECUGEO. Muchos éxitos en sus vidas hermanas y hermanos, gritemos por siempre una gran uuuueeeeeeeeeeeeeeeeeeeee.

Los panas que trabajan en los laboratorios que ayudaron en el proyecto, empezando por Ángel, el Sr. Fernando, Franco, Luis Vilchez y Luis Feo. A todos mil gracias por todo.

Por último agradecer al resto de mi familia (madrina, tías, tíos, primos y primas) por siempre estar pendiente de mí, por su valiosa ayuda y palabras de aliento.

Esta hoja se queda pequeña para agradecer a muchas más personas que son parte de mi vida, los quiero a todos y muchas gracias de corazón.

RESUMEN

En el presente estudio fue determinada la concentración de Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Sr, Pb, Zn y Hg, en la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la sección este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera. Para ello, fueron captadas 17 muestras de núcleos de 20 cm de largo, seguidamente sometidas a una extracción ácida secuencial con HCl 1M y posteriormente con HNO₃ concentrado. El análisis de estos núcleos fue realizado utilizando la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP). Por su parte el Hg en los sedimentos fue determinado por medio de un equipo analizador de mercurio total (TMA~80). Así mismo fueron realizados análisis de Difracción de Rayos X para establecer las fases minerales presentes en las muestras de sedimentos con el propósito de conocer su asociación con las concentraciones de los elementos.

Los resultados obtenidos indican que la fracción lodo es la dominante en la zona de estudio dentro del Golfete de Cuare con un promedio de 95%; mientras que, en la zona próxima costera predominan arenas muy fina en aproximadamente un 55%. La concentración de Al, Fe, Mn, Cu, Zn y Pb dentro del golfete, es mayor en relación a la zona próxima costera, pero el Co presenta un comportamiento contrario. Por otro lado, el Mg, Ni, Cr y Hg muestran una mayor homogeneidad en sus concentraciones en el sistema bajo estudio; finalmente el Ca y el Sr aumentan hacia la boca del golfete. A su vez, verticalmente es notada una distribución homogénea de los metales estudiados en el golfete; mientras que en la zona próxima costera puede observarse un aumento de la concentración de estos en función de la profundidad.

El Al está asociado a fases de hidróxidos de aluminio amorfas o alumino-silicatos pobremente cristalinos; por su parte, los elementos Fe y Mn están incorporados a oxi-hidróxidos amorfos y cristalinos; mientras que, el Ca y el Sr a carbonatos. Los metales Co, Cu, Zn, Ni y Pb están como elementos sorbidos sobre las arcillas, y/u oxi-hidróxidos de Fe, también asociados a estos últimos por coprecipitación.

El análisis de Difracción de Rayos X pudo constatar la presencia de fases minerales como goetita, calcita, cuarzo y arcillas en los sedimentos de fondo de la zona bajo estudio.

Palabras clave: metales traza, sedimentos, geoquímica, Golfete de Cuare.

INDICE

Índice general

INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general:	4
Objetivos específicos:	4
MARCO TEÓRICO	5
Sedimento	5
Fuentes y orígenes de los metales	5
Fuente natural.....	5
Fuentes antrópicas.....	6
Mecanismos de introducción de metales en los sistemas tipo estuarios	6
Procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en el sistema de estudio	7
Adsorción.....	7
Intercambio iónico.....	7
Precipitación	7
Coprecipitación.....	8
Floculación	8
Acomplejamiento.....	8
Quelatación:	8
Parámetros que controlan la movilidad de los metales traza	9
Potencial iónico (densidad de carga).....	9
Concentración del ión hidrógeno (pH)	10
Potencial oxidación-reducción (Eh)	10
Salinidad.....	11
Temperatura	11
Antecedentes	11
Zona de estudio	16
Ubicación	17
Relieve.....	17
Clima.....	18

Suelos	18
Geología regional	18
Geología local	18
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
Actividad de laboratorio	21
Tratamiento físico.....	21
Tratamiento químico.....	22
Análisis mineralógico	23
Tratamiento de datos	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
Distribución granulométrica de los sedimentos.....	25
Determinación del coeficiente de variación (C.V.)	28
Distribución espacial de los elementos químicos	31
Aluminio, hierro, manganeso, magnesio, calcio y estroncio (Al, Fe, Mn, Mg, Ca y Sr)...	31
Mercurio (Hg)	38
Cobalto, cobre, níquel, plomo, zinc y cromo (Co, Cu, Ni, Pb, Zn y Cr.	39
Distribución vertical de los elementos bajo estudio.....	45
Análisis de Difracción de Rayos X	50
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS	58
APÉNDICES	63

Índice de figuras

Figura 1 Movilidad de los elementos	10
Figura 2. Ubicación de la zona de estudio	17
Figura 3 Ubicación de los 17 puntos de muestreo	21
Figura 4 Esquema de la metodología experimental	24
Figura 5 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, profundidad de 0-5 cm.....	25
Figura 6 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, profundidad de 5-10 cm.....	26
Figura 7 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, profundidad de 10-15 cm.....	26
Figura 8 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, profundidad de 15-20 cm.....	27
Figura 9 Gráficos de frecuencia acumulada para Zn, Co, Fe y Cu; en el extracto de HCl y HNO ₃	30
Figura 10 Ubicación de las poblaciones de datos establecidas a partir de los gráficos de frecuencia	31
Figura 11 Distribución espacial de las concentraciones de Al, Fe, y Mn en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.....	33
Figura 12 Distribución espacial de las concentraciones de Mg, Ca y Sr en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.....	34
Figura 13 Correlaciones extracto HCl 1M a) Al/Cr; b) Al/Fe; c) Mn/Fe. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg ⁻¹)	35
Figura 14 Correlaciones extracto HNO ₃ a) Ca/Mg; b) Mg/Al. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg ⁻¹)	36
Figura 15 Correlaciones extracto HCl de Sr/Ca. Los ejes muestran la concentración de los elementos	37
Figura 16 Distribución espacial de las concentraciones de Hg en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.....	38
Figura 17 Distribución espacial de las concentraciones de Co, Cu y Zn en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.....	40

Figura 18 Distribución espacial de de las concentraciones de Ni, Cr y Pb en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zoma próxima costera.....	41
Figura 19 Correlaciones extracto HNO ₃ a) Ni/Fe; b) Co/Mn; c) Cu/Co; d) Zn/Co; e) Pb/Co; f) Ni/Co. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg ⁻¹)	44
Figura 20 Concentraciones de metales en perfiles de sedimentos de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera	46
Figura 21 Concentraciones de metales en perfiles de sedimentos de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera	49
Figura 22 Difractograma de la muestra 4 sin realizar extracción ácida	51
Figura 23 Difractograma de la muestra 4 después de la extracción con HCl.....	52
Figura 24 Difractograma de la muestra 4 después de realizar las extracciones con HCl y HNO ₃	52
Figura 25 Difractograma de la muestra 11 sin realizar extracción ácida	53
Figura 26. Difractograma de la muestra 11 después de la extracción con HCl.....	53
Figura 27 Difractograma de la muestra 11 después de realizar las extracciones con HCl y HNO ₃	54
Figura 28 Difractograma de la muestra 16 sin realizar extracción ácida	54
Figura 29 Difractograma de la muestra 16 después de la extracción con HCl.....	55
Figura 30 Difractograma de la muestra 16 después de realizar las extracciones con HCl y HNO ₃	55

Índice de tablas

Tabla 1 Coeficiente de variación (C.V.) de la concentración de los elementos bajo estudio en las extracciones realizadas y en la muestra total	29
Tabla 2 Coeficiente de variación espacial y vertical de la concentración de los elementos bajo estudio en las extracciones realizadas y en la muestra total	29
Tabla 3 Intervalo y concentración promedio de Al, Fe, Mn, Mg, Ca y Sr en la zona de estudio	31
Tabla 4 Intervalo y concentración promedio de Co, Cu, Ni, Pb, Zn y Cr en la zona de estudio	39
Tabla 5 Concertación promedio de metales traza	49
Tabla 6 Coordenadas de las estaciones de muestreo	63
Tabla 7 Características generales de las muestras de núcleos de los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.....	64
Tabla 8 Concentración de los patrones para cada elemento	65
Tabla 9 Concentración de los elementos bajo estudio en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, en el extracto de HCl	67
Tabla 10 Concentración de los elementos bajo estudio en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, en el extracto de HNO ₃	70
Tabla 11 Concentración de Hg en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera	73

INTRODUCCIÓN

Los sistemas costeros son franjas en el planeta donde entran en contacto el sistema terrestre, atmosférico y marino, formando una delgada cinta que bordea los continentes desde las zonas árticas hasta las desérticas, pasando también por las más lluviosas. A su vez, constituyen marcos de extraordinaria importancia para la sociedad humana desde el punto de vista económico, social y medio ambiental. En ellas coexisten diversos ecosistemas de gran productividad y por consiguiente, necesarios para la subsistencia y desarrollo de comunidades humanas locales, pero son también muy vulnerables frente a la acción del hombre (Miranda, 2003).

En los sistemas costeros alterados por el hombre, los metales traza presentan concentraciones relativamente elevadas en los sedimentos, guardando una relación en su concentración con el tamaño de las partículas y la cantidad de materia orgánica, alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema (Acosta *et al.*, 2002).

Los elementos traza son transportados por los ríos y transferidos a los sistemas costeros a través de los estuarios, siendo distribuidos entre la fase disuelta y suspendida; mientras que, su biodisponibilidad depende en gran medida de las propiedades químicas de las partículas y formas disueltas como la formación de complejos (Censi *et al.*, 2006). En tal sentido, la determinación de la concentración de metales en los sedimentos podría indicar los niveles de contaminación en el medio.

La relativa estabilidad de los sedimentos, favorece la evaluación de la presencia de metales. En contraste con los compuestos orgánicos, los metales traza persisten en los ecosistemas bajo diferentes formas químicas; por lo tanto, pueden ser localmente acumulados o transportados a través de largas distancias, su cuantificación permite establecer los niveles característicos en ese ambiente y revelar situaciones anómalas de concentraciones que podrían afectar a los organismos o convertirse en una amenaza para la salud humana (Céspedes *et al.*, 2004; Marchand *et al.*, 2006).

Diversos factores físicos y químicos de un sistema natural, tales como temperatura, potencial iónico, acidez (pH), potencial de oxidación-reducción (redox) y salinidad, influyen en la movilización, dispersión, distribución y concentración de metales, los cuales pueden ser

incorporados en las fases orgánicas e inorgánicas (Siegel, 2002; Du Laing *et al.*, 2008). Estos metales pueden ser movilizados al medio ambiente en concentraciones significativamente mas altas en relación a los niveles naturales, si estos están biodisponibles, pueden llegar a ser tóxicos para las formas de vida (Siegel, 2002).

La parte norte de Venezuela está constituida por sistemas costeros, uno de estos es el Golfete de Cuare, ubicado al sureste del estado Falcón. Consiste en una bahía costera de 1982 hectáreas que se extiende a lo largo de la vertiente norte del Cerro de Chichiriviche. Es un cuerpo de agua comunicado permanente y directamente con el mar por una boca de aproximadamente 560 metros de ancho, lo que le permite mantener una alta estabilidad en sus condiciones fisicoquímicas, a excepción de periódicos cambios en la salinidad, determinados por los aportes de agua de las quebradas intermitentes del Cerro Chichiriviche y los provenientes del río Sanare y los caños El Estero y Dieguito (MARN-FUDENA, 1989).

El Golfete de Cuare está bordeado por bosques de mangle, los cuales junto a las zonas circundantes, conforman el Refugio de Fauna Silvestre de Cuare. Esto le otorga mucha importancia para el país, debido a que contribuye a la conservación de especies en peligro de extinción y de casi el 70% de las aves residentes y migratorias de todo el territorio nacional, así como en su valor económico y turístico para los pobladores de la zona (MARNR, 1993; Barreto 2004).

En la zona costera del estado Falcón se han ejecutado y siguen ejecutándose de forma acelerada, obras de infraestructura e industriales para desarrollos urbanísticos y turísticos, que han contribuido a una rápida degradación y desaparición de los recursos naturales; así como, la actividad ganadera y agrícola con el uso indiscriminado de las tierras y de los cursos de agua. Como consecuencia de esto, los ecosistemas de las zonas costeras y próximo costeras, han sufrido alteraciones importantes (Barreto, 2004).

En algunas zonas del Golfete de Cuare se ha estado observando un progresivo proceso de degradación de distintas especies de manglares, debido a esto los Institutos de Ciencias de la Tierra y Zoología Tropical han estado realizando varios trabajos en la línea de investigación de la Geoquímica Ambiental; con la finalidad de establecer evidencias de las actividades antrópicas

tanto turísticas, como comerciales y urbanas en zonas adyacentes al Golfete de Cuare que pudieran estar afectando a dicho ecosistema.

Entre los diversos estudios que han sido realizados pueden destacarse: 1) caracterización hidrogeoquímica de las aguas superficiales que drenan la zona costera entre Boca de Aroa y Boca del Tocuyo, incluyendo el área de influencia del Parque Morrocoy (Barreto, 2006); 2) caracterización geoquímica de los suelos y aguas intersticiales asociadas a los manglares degradados en el Golfete de Cuare (Raga, 2006); 3) distribución de metales en los sólidos suspendidos del río Tocuyo y su zona de influencia, específicamente en la albufera norte del golfete (Ramírez, 2006; Rivas, 2008) y 4) la variabilidad espacial y vertical de algunos elementos mayoritarios y traza en los sedimentos depositados en la parte oeste y central del Golfete de Cuare (Ramos, 2006; De Freitas, 2008; Orta, 2008). Dichos estudios fueron realizados enfocándose principalmente en determinar los posibles mecanismos o vías de entrada al sistema en estudio de metales traza de origen antrópico.

Debido a que existe un vacío de información en el sector este del golfete con relación a la composición química de sus sedimentos de fondo, particularmente la que corresponde a la boca de este cuerpo de agua, así como de los sedimentos de fondo de las áreas próximas costeras, se plantea un proyecto de investigación que permita determinar la distribución espacial y vertical en las concentraciones de algunos elementos mayoritarios y traza.

Los resultados de este trabajo complementarán la información que existe con respecto a este tópico en la zona de estudio, que conjuntamente serán de gran importancia para establecer valores de línea base para futuros estudios ambientales en la zona.

Objetivo general:

- Realizar una caracterización geoquímica de la fracción lodo de los sedimentos de fondo del sector este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.

Objetivos específicos:

- Realizar un estudio granulométrico de los sedimentos de fondo a captar en la zona este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.
- Determinar la distribución espacial y vertical en los primeros 20 cm de la columna de sedimentos de Al, Ca, Sr, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn y Hg en la fracción lodo de dichos sedimentos.
- Identificar los principales minerales presentes en esta fracción.

MARCO TEÓRICO

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.

Sedimento: partículas no consolidadas producto de la alteración que sufren las rocas y suelos debido a la acción de la meteorización física, química y biológica; también por precipitación química de soluciones acuosas o por secreciones de organismos. Este a su vez, es transportado por el agua, el viento o los glaciares y depositado cuando disminuye la energía del fluido que lo transporta. En estos procesos son derivados generalmente minerales relativamente más resistentes al proceso de alteración (minerales primarios), minerales formados in situ (minerales secundarios y fracciones amorfas) y fragmentos de roca. (Keeler, 1992; Boggs, 1995).

Los minerales secundarios y las fracciones amorfas son los componentes más importantes del sedimento, debido a que poseen una mayor reactividad química, regulando la composición de las aguas en las cuales ellos están en contacto (Ramírez, 1980).

Los metales traza y compuestos de mayor carácter tóxico tienden a acumularse en las fracciones del sedimento de menor tamaño de grano y en zonas consideradas de baja energía (Medina, 2000).

Fuentes y orígenes de los metales

Las fuentes y orígenes de los metales en los sistemas naturales pueden ser naturales y antrópicos.

Fuente natural: la fuente natural de los metales en el ambiente son las rocas, las cuales una vez expuestas en la superficie de la tierra, son afectadas por los procesos de meteorización y erosión. Muchos de los metales son encontrados en concentraciones traza en los minerales formadores de roca, unos pocos metales potencialmente tóxicos forman su propia fase mineral pasando a ser un importante componente de los minerales formadores de roca, por ejemplo: el Cr el cual cristaliza como mineral cromita (FeCr_2O_4) y el Ni que se encuentra formando forsterita ($\text{Mg}_2[\text{Ni}]\text{SiO}_4$) como una sustitución del Mg en las etapas de diferenciación magmática (Brownlow, 1996).

La mayoría de los metales tienden a concentrarse en los fluidos residuales durante las últimas etapas de diferenciación magmática formando precipitados minerales debido a la disminución de la temperatura y reacciones químicas; por ejemplo: cinabrio (HgS), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS₂) y pirita (FeS₂); por otro lado, el Cd puede sustituir al Zn en la esfalerita (Zn[Cd]S) (Siegel, 2002).

Fuentes antrópicas: las actividades humanas, inevitablemente han incrementado las concentraciones de metales en muchos de los sistemas naturales acuáticos, por medio de actividades industriales como: refinación de petróleo y producción de reactivos químicos; desarrollo turísticos que incluyen urbanización, transporte en embarcaciones; minería, exploración costa afuera de petróleo y gas, así como agricultura y efluentes domésticos (Ansari *et al.*, 2004; García *et al.*, 2008).

Mecanismos de introducción de metales en los sistemas tipo estuarios

Los sedimentos son un agente significativo de transporte de metales traza en sistemas naturales, como resultado de esto, está creciendo el interés en el estudio de la naturaleza de las interacciones entre los sedimentos y estos metales. El comportamiento de los metales traza en el ambiente acuático está fuertemente influenciado por la adsorción sobre las partículas orgánicas e inorgánicas.

Los metales traza están generalmente distribuidos en dos fases, una fase disuelta en la columna de agua que incluye iones e iones complejos; y otra fase suspendida que corresponde a elementos sorbidos o formando parte de la estructura mineral. Esta distribución depende de las características físicas y químicas de los sedimentos, incluyendo la mineralogía, superficie adsorbente y el tamaño de la partícula, junto con las condiciones del ambiente como salinidad, pH, tipo y concentración de materia orgánica (Cuéguen y Dominik, 2003; Wu *et al.*, 2005).

La atmósfera acarrea metales traza como gases y partículas que precipitan y se convierten en parte de la superficie de los sistemas. Estos metales pueden ser originados naturalmente por emisiones volcánicas, volatilización de metales como Hg y Se en depósitos minerales y suelos, lo que facilita su transporte atmosférico y su depositación en zonas de bajas temperaturas (Siegel,

2002). Las emanaciones industriales constituyen también, una fuente de metales traza a la atmósfera a través de partículas que pueden contener elementos metálicos.

Procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en el sistema de estudio

Los procesos fisicoquímicos en los estuarios han tenido cierto interés en los últimos años, ya que juegan un papel predominante en la movilidad de los metales traza como materiales disueltos y/o adsorbidos en los sedimentos. Entre estos procesos que ocurren en los sistemas naturales se tienen la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación, la coprecipitación, la floculación, el acomplejamiento y la quelatación.

Adsorción: es un proceso mediante el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de los minerales al ser atraídas por fuerzas que pueden ser electrostáticas, tipo Van Der Waals o químicas. A su vez este proceso es dependiente del pH. Muchas superficies de óxidos, tales como goetita, hematita y óxidos de aluminio a pH alto tienen carga negativa, por lo tanto, los cationes pueden ser adsorbidos desde la solución. Al disminuir el pH ocurre el proceso inverso, adsorbiéndose los aniones que estén en el medio sobre la superficie de los óxidos cargados positivamente. A diferencia de los óxidos, la carga de las arcillas no depende del pH del medio, sino de la sustitución isomórfica que ocurre durante los procesos de formación del cristal mineral (Thornber, 1992; Castellan, 1998).

Intercambio iónico: es un proceso por medio del cual, un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas por intercambio catiónico o negativas por intercambio aniónico, de una solución electrolítica que transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. Este fenómeno está controlado por la naturaleza de las especies involucradas y las condiciones fisicoquímicas del medio (Yariv y Cross, 1979; Rayner-Canham, 2000).

Precipitación: se refiere a la formación de sólidos mediante el proceso de nucleación en una solución por un incremento en la concentración de las especies; es decir, por sobresaturación de la solución. Este proceso está determinado por la naturaleza de las especies presentes y las características fisicoquímicas del medio donde tiene lugar (Yariv y Cross, 1979; Rayner-Canham, 2000).

Coprecipitación: es un proceso por el cual los compuestos solubles, son separados de la solución como resultado de la precipitación de otro elemento más abundante. Un elemento traza que debería estar en solución, coprecipita junto con oxi-hidróxidos de hierro o carbonatos. Durante la coprecipitación ocurren procesos de adsorción, formación de cristales mixtos, oclusión y atrapamiento mecánico (Thornber, 1992).

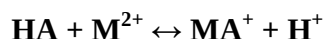
El proceso de adsorción anteriormente descrito, es la fuente más común de coprecipitación. Por su parte, la formación de cristales mixtos ocurre cuando uno de los iones de la red cristalina de un sólido es reemplazado por un ión de otro elemento. En la oclusión, un compuesto queda atrapado durante un crecimiento rápido del cristal; mientras que el atrapamiento mecánico sucede cuando los cristales crecen juntos y en consecuencia una porción de la solución queda atrapada en los pequeños intersticios del cristal (Thornber, 1992; Skoog *et al.*, 2001).

Floculación: es la formación de partículas gruesas (floculos) como resultado de la agregación de partículas más pequeñas que se encuentran en movimiento en un sistema. El proceso es generalmente acelerado por medios mecánicos, físicos y químicos (Yariv y Cross, 1979).

Acomplejamiento: es la unión de un átomo o ión central con uno o más ligandos para formar una especie metal-ligando denominada complejo. La solubilidad de muchos cationes puede ser incrementada considerablemente, cuando forman enlaces con compuestos orgánicos o inorgánicos para formar complejos. El acomplejamiento viene dado por la naturaleza de la especie metálica, tipo de ligando y condiciones fisicoquímicas del medio (Rayner-Canham, 2000).

Quelatación: los quelatos son compuestos cíclicos organometálicos en los que el metal es parte de uno o más anillos de cinco o seis miembros, son de baja densidad y solubilidad en agua y a menudo de color intenso. Las especies que determinan este tipo de compuestos son denominados agentes quelatantes (Rayner-Canham, 2000).

La materia orgánica puede controlar la movilidad de muchos elementos químicos en el ambiente de meteorización y sedimentación, mediante la formación de diversos complejos organometálicos. Estas sustancias tienen grupos carboxílicos COOH y fenólicos OH que permiten la quelatación con cationes metálicos. Se supone que las reacciones son del tipo:



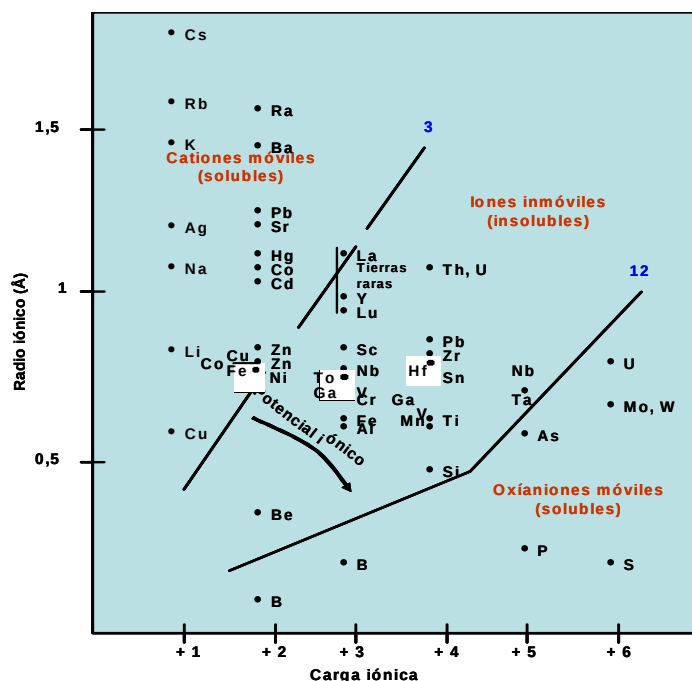
Ecuación 1. Reacciones de quelatación. HA= ácido húmico; M^{2+} = metal divalente; MA^+ = complejo húmico (tomado de Thornber, 1992).

La concentración y movilización de los metales traza está relacionada con el tamaño y tipo de partículas que componen el sedimento; de este modo el As es adsorbido en las fases de óxidos de Fe y el Pb es sorbido en las fases de óxido de Mn; mientras que, otros metales como Cd, Co, Cu, Mo, Ni, V y Zn están sorbidos en las esmectitas. Fases de carbono orgánico en la fracción fina de los sedimentos pueden presentar altas concentraciones de Hg, Cu, Ni, V y Zn (Siegel, 2002).

Parámetros que controlan la movilidad de los metales traza

Los metales traza son movilizados por procesos físicos, químicos y biológicos, en solución como cationes libres (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}) e iones complejos (H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HgCl_4^{2-}) o incorporados a fases sólidas orgánicas e inorgánicas (materia orgánica, oxi-hidróxidos de Fe y Mn y minerales de arcillas) (Siegel, 2002).

Potencial iónico (densidad de carga): se refiere a la relación carga/radio del ión. Muestra el grado de hidratación de una especie química, influyendo en la capacidad de solvatación de los elementos en agua (González, 1982). Como es observado en la figura 1, elementos con bajo potencial iónico, tales como Na, Ca y Mg, permanecen en solución durante el proceso de meteorización y transporte; mientras que elementos con potencial iónico intermedio, son precipitados por hidrólisis, siendo sus iones asociados con grupos hidroxilos procedentes de las soluciones acuosas; y elementos con potencial iónico aún más elevado, forman aniones conteniendo oxígeno, que son a su vez solubles.



Concentración del ión hidrógeno (pH): el pH es la medida de la actividad de iones hidronios en el medio acuoso. En las aguas naturales es de mucha importancia en las reacciones químicas que acompañan a los procesos sedimentarios, debido a que la solubilidad de las especies químicas puede estar controlada por el pH. Un ejemplo de ello es el Fe cuya solubilidad a pH 6 es mucho mayor que para un pH de 8,5; por su parte, el aluminio permanece en solución a pH 3 como Al^{3+} , mientras que a pH 7 precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$ y a pH 8 permanece en solución como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (González, 1982). El pH también influye en la carga de la superficie de los óxidos y de la materia orgánica, así como en la solubilidad de carbonatos y sulfuros (Du Laing *et al.*, 2008).

Potencial oxidación-reducción (Eh): es la medida de la disponibilidad de electrones en el medio; es decir, condiciones oxidantes o reductoras del ambiente. Los metales responden de diferentes maneras a los cambios de Eh. En un ambiente reductor, el Fe permanece en solución como Fe^{2+} y en un ambiente oxidante precipita como Fe_2O_3 (González, 1982; Du Laing *et al.*, 2008). Iones de metales tales como Zn, Cu y Hg pueden ser móviles en aguas oxidantes, pero cuando son movilizados a un ambiente sulfato reductor, precipitan como minerales de sulfuros (Siegel, 2002). Todos estos son ejemplos de la influencia del Eh en el comportamiento de los metales en el ambiente natural.

Salinidad: es una medida referida a la concentración de iones en el agua. Si la concentración de iones en el agua es alta, mayor será la salinidad y viceversa. La salinidad afecta a la especiación de metales disueltos y la toxicidad. Los metales traza pueden ser movilizados por medio de la formación de iones complejos solubles estables de cloruros, por ejemplo, la estabilidad y solubilidad de CdCl_2 es relativamente mas alta que el Cd^{2+} , igual para Zn y Hg. Además, un aumento de la salinidad es asociada con un incremento en las concentraciones de los principales cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , que compiten con los metales traza por los sitios de sorción (García y Dorronsoro, 2000; Du Laing *et al.*, 2008).

Temperatura: este parámetro ejerce una gran influencia en la solubilidad de los compuestos y por lo tanto en la movilización de los metales en pH cercanos a la neutralidad. La solubilidad de los sólidos donde se encuentren los elementos generalmente aumenta con las altas temperaturas (Ramírez, 1980; Siegel, 2002).

Antecedentes

En esta sección serán nombrados algunos estudios realizados a nivel mundial y nacional, relacionados con la investigación que se plantea en este trabajo y que sirven de soporte y justificación para la realización del mismo.

Urrutia *et al.* (2002) observaron un incremento en la concentración de Hg, Pb, Cd, Cu, Cr y Zn en la columna de sedimentos de tres lagos andinos de Chile (Chungará, Laja y Castor). Las muestras de sedimento fueron obtenidas con un muestreador de gravedad, seccionadas a intervalos de 1 cm. Los resultados muestran variaciones verticales en la concentración de los elementos, presentando una mayor concentración en los centímetros superficiales de sedimento. El aumento de metales pesados detectados en estos niveles superficiales, es atribuido tanto a contaminación local como regional.

Stummeyer *et al.* (2002) determinaron la composición de los sólidos suspendidos y sedimentos de fondo transportados y depositados en una bahía en Bangladesh. Fueron seleccionados 21 puntos de muestreo durante la época del año en el cual el suministro de sedimentos en la bahía está en su punto más bajo. Estos autores determinaron la composición mineralógica de las muestras, utilizando la técnica de difracción de Rayos-X. Los resultados indican que cuando el

sedimento llega a la zona de estuario ocurre una separación, con un enriquecimiento de cuarzo, feldespato, moscovita y minerales pesados en la fracción de arena fina que son depositados en los canales del estuario. La fracción más fina enriquecida en minerales de arcilla es transportada a la plataforma.

Morillo *et al.* (2004) determinaron la distribución de los metales pesados Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Cr y Mn en sedimentos marinos del suroeste de la costa de España. Para ello, seleccionaron 15 puntos de muestreo distribuidos a lo largo de la línea de costa a una distancia aproximada de 500 m de la misma. Esto permitió demostrar la importancia de la contribución de los ríos a la contaminación de los sedimentos costeros, ya que obtuvieron altas concentraciones de metales en los sedimentos de las zonas cercanas a la desembocadura de los ríos.

Zonta *et al.* (2005) evaluaron el efecto de las inundaciones en el transporte de sedimentos y contaminantes en el estuario del Río Dese en la Laguna de Venecia, Italia. Estos autores concluyen que durante las fases iniciales de inundación, el transporte de sedimentos en suspensión muestra un moderado aumento. La concentración total de la mayoría de los metales pesados en particular Cu, Pb, Cr, Ni y en menor medida Zn, aumentó considerablemente durante los periodos de inundación.

Censi *et al.* (2006) determinaron la distribución de los metales pesados Cu, Cr, Co, Ni, V, Zn y U en el sistema costero al noreste del Golfo de Tailandia; para ello, captaron muestras de agua, partículas suspendidas y sedimentos de fondo, en 23 estaciones de muestreo. Los resultados mostraron que en el sistema costero estudiado, el transporte de metales puede atribuirse a una gran carga de la fracción coloidal, en particular V, Cr, Co, Cu y Zn ya que poseen una afinidad con esta fracción, mientras que Ni y U se asocian preferentemente a la fracción disuelta.

Marchand *et al.* (2006) estudiaron la acumulación de los metales pesados Cu, Co, Pb, Ni, Cr, Zn, Mn, Fe y Hg en el sedimento de grano fino, proveniente de los manglares de la costa de la Guayana Francesa, los resultados obtenidos mostraron que la acumulación de metales pesados puede ser moderada, ya que no existen diferencias apreciables de concentración de los metales entre las muestras colectadas aguas arriba y las muestras colectadas aguas abajo de las áreas urbanas, indicando de esta manera que las concentraciones son el resultado de procesos diagenéticos.

Tang et al. (2008) observaron la distribución espacial y vertical de metales pesados en los sedimentos del Puerto Victoria en Hong Kong. Para ello, escogieron cinco puntos de muestreos en los cuales captaron núcleos de unos 60 cm de largo. Los resultados indican que a profundidades superiores en los núcleos la concentración de metales es mayor, correspondiendo al periodo de 1950-1980, durante el cual hubo un rápido desarrollo urbano e industrial en Hong Kong. Mientras que, a menor profundidad en los núcleos, los aportes de contaminantes han disminuido considerablemente. Este periodo corresponde a las últimas dos décadas, lo cual coincide con la promulgación de controles en el territorio sobre la contaminación de aguas residuales cuyo efecto fue la disminución de la contaminación. También determinaron la relación isotópica entre $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, indicando que la entrada de Pb al puerto es de origen antrópico.

Wang et al. (2008) realizaron la caracterización de metales pesados en los sedimentos de tres ríos en el noreste de China con el fin de determinar la distribución y posible fuente de Hg, Pb, Cd, Zn y Cu. Para ello captaron 20 muestras de núcleos que variaban entre 20 y 35 cm de profundidad, estas a su vez fueron fraccionadas en cada 5 cm. Los resultados mostraron altas concentraciones de los metales, mientras que la correlación de la matriz de datos reveló que la concentración de Pb, Cd, Cu y Zn en los sedimentos presentan una correlación positiva, indicando que estos posiblemente son originados por una misma fuente; no obstante que el Hg no presenta este mismo comportamiento. Según los autores, la contaminación por Hg en los cuerpos de agua se deriva de las actividades de una industria productora de cloro-sódica, mientras que la contaminación por Pb, Cd, Zn y Cu es producto principalmente de la depositación atmosférica, desconociéndose la fuente de proveniencia.

Xing et al. (2008) determinaron la contaminación de metales pesados en los sedimentos de la Bahía Quanzhou, China. Entre los metales determinados están Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Hg y As, en 13 muestras de sedimentos superficiales. Los resultados demuestran que los sedimentos de la bahía de Quanzhou han sido significativamente afectados por la contaminación de metales pesados, sin embargo, no hay correlaciones significativas entre estos, lo que sugiere que estos no están relacionados unos con otros, por lo cual podrían tener diferentes fuentes antrópicas y naturales en los sedimentos.

Cuculić *et al.* (2009) determinaron la distribución de los metales pesados Hg, Cd, Pb, Cu y Zn en agua de mar y sedimentos, en el Parque Nacional Mljet en Croacia. Para ello, fueron escogidos 9 puntos de muestreo donde tomaron muestras de aguas y sedimentos. Para los sedimentos tomaron núcleos de 20 cm aproximadamente de profundidad las cuales fueron divididas cada 5 cm. Los resultados indican que las concentraciones de los metales en la columna de agua y sedimentos, no mostraron valores considerados como contaminación, pero su fuente puede ser consecuencia de factores naturales y/o antrópicos.

Por su parte la concentración de Hg en la columna de agua es relativamente más elevada en comparación con los valores encontrados previamente en la costa croata del Adriático; así mismo, estos valores coinciden con el periodo de fuertes lluvias que vienen acompañadas con un fuerte viento del este. Esto sugiere que el transporte y precipitación atmosférica es la principal fuente de Hg. Igualmente, estos autores señalan que en los sedimentos las mayores concentraciones de los metales, son detectados en la parte más superficial, es decir, en los sedimentos más recientes.

En el ámbito nacional son numerosos los trabajos que guardan relación con la investigación planteada; sin embargo, para fines de este proyecto, sólo serán mencionados aquellos trabajos realizados recientemente en la zona de estudio.

Barreto (2006) estudió hidrogeoquímicamente las aguas superficiales de la zona costera entre el Río Yaracuy y el Río Tocuyo. Para ello, tomó 71 muestras de agua en las diferentes zonas que componen su zona de estudio, a las cuales les midió los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y salinidad; así mismo, cuantificó los sólidos suspendidos y determinó las concentraciones de las especies químicas K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , $SO_4^{=}$ y NO_3^- . Los resultados indican que el Na^+ fue el catión dominante seguido de Mg^{2+} , K^+ y Ca^{2+} ; mientras que el anión dominante es el Cl^- , seguido de $SO_4^{=}$ y NO_3^- , clasificando de esta manera dichas aguas como cloruradas sódicas.

Raga (2006) realizó un estudio de la concentración de Na, K, Mg, Ca, P, N total, C total Fe y S total en muestras de aguas intersticiales y suelos asociados a los manglares vivos y degradados del Golfete de Cuare. Las concentraciones de C, N, P y S obtenidas en dicho estudio, tienden a disminuir desde la zona de manglares bien desarrollados hacia la zona de manglares degradados.

Este comportamiento es debido al mayor aporte de materia orgánica en la zona de manglares bien desarrollados y la menor descomposición que sufre la misma en esta área. Por su parte el Fe, Ca, Na, Mg y K tienen un comportamiento similar, presentando pocas variaciones con la profundidad y una tendencia a disminuir hacia la zona de manglares degradados.

Ramírez (2006) estudió en los sólidos suspendidos del río Tocuyo y del caño El Estero, así como los sedimentos asociados a las llanuras de inundación de ambos sistemas fluviales, con el propósito de determinar la concentración de Ca, Mg, Fe, Mn, Hg, C total y S. El autor concluye que las concentraciones de los elementos obtenidas en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tocuyo y de los sedimentos de fondo de su zona de influencia son bastante variables a lo largo de toda la zona de estudio. Estas concentraciones están por debajo del promedio mundial para sistemas similares, lo cual le permitió señalar que la cuenca baja del Río Tocuyo está siendo controlada por factores naturales del ciclo geoquímico.

Ramos (2006) realizó un estudio geoquímico en 16 muestras de sedimentos superficiales captadas a 5 cm de profundidad en los sedimentos de fondo de la parte oeste del Golfete de Cuare. Para ello determinó de la variabilidad de Ca, K, Mg, P, Na, N, C, Fe y S, analizando la fracción lodo ($< 63 \mu\text{m}$). Igualmente, estudió la distribución granulométrica en la zona oeste del golfete, concluyendo que las arenas gruesas están preferentemente depositadas en los bordes del golfete, mientras que las arenas finas y lodo tienden a concentrarse en la zona central. Por otro lado, encontró que las concentraciones de los elementos P y N están controladas por la materia orgánica, mientras que el S parece provenir de la presencia de sulfatos; finalmente indica que la distribución de Ca, K, Na, Mg y Fe está determinada por la litología.

De Freitas (2008) determinó la concentración y distribución de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn y Hg en los sedimentos de fondo de la parte central del Golfete de Cuare, en 24 muestras de núcleos de 20 cm de largo y 5 cm de diámetro, distribuidas en un mallado de 500 x 1000 m. Los resultados muestran que las mayores concentraciones de Zn, Co, Cd, Ni, Pb y Cu están asociadas a elementos sorbidos, carbonatos y oxi-hidróxidos amorfos. En cuanto a la distribución espacial, las mayores concentraciones de Zn tienden a localizarse hacia el este del sector estudiado; mientras que las concentraciones de Co hacia el norte. El Pb tiende a concentrarse en la zona sur del golfete, en los primeros 5 cm de la columna de sedimentos,

posiblemente relacionadas con las actividades antrópicas; por su parte, el Ni y el Cu tienden a presentarse de forma homogénea en los sedimentos de la zona de estudio. Las concentraciones de Hg presentan la tendencia de localizarse en los bordes del golfete, en los primeros 5 cm de la columna de sedimentos relacionadas posiblemente a fuentes antrópicas.

Rivas (2008) estableció la distribución y abundancia de algunos elementos mayoritarios y traza en los sólidos suspendidos del Río Tocuyo y Caño El Estero, así como en sedimentos de las zonas de inundación de ambos cuerpos fluviales ubicados al norte del Golfete de Cuare. Los resultados obtenidos indican que para los sedimentos, la mayoría de los elementos presentaron los valores más altos de concentración en los primeros 5 cm de profundidad, en la cual la presencia de algunos elementos mayoritarios y traza como Al, Ca, Fe, Mg, P, Sr, Ba, Mn, Co y Ni, posiblemente estén controladas por factores naturales; mientras que, el factor antrópico puede estar controlando la presencia de Cu, Pb, Cr, Zn y Hg en la zona. A su vez, este autor realizó una aproximación del factor de enriquecimiento (FE) con el fin de establecer si los valores de concentración determinados en un sistema son producto de un efecto antrópico o un proceso natural. En ese sentido los elementos Hg, Pb, y Zn presentaron $FE > 1,5$, indicando una posible influencia antrópica en la concentración de estos elementos.

Orta (2008) realizó un estudio de la concentración de Fe, Mn, Ca, Mg, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr y Hg, en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, específicamente en la parte oeste de la zona. Para ello, captó un total de 16 muestras de núcleos que dividió en secciones de 5 cm hasta llegar a los 15 cm de profundidad. La autora concluye que las concentraciones de los elementos Ca, Mg, Fe y Mn están controladas por factores como litología, influencia del agua de mar, topografía y relieve. Mientras que las concentraciones de Cu, Pb, Ni, Cr, Zn, Cd y Hg están controlados además por los factores antes mencionados por las actividades antrópicas.

Zona de estudio

El Golfete de Cuare es una bahía costera de 1.982 hectáreas que se extiende a lo largo de la vertiente norte del Cerro de Chichiriviche. Es un cuerpo de agua comunicado permanente y directamente con el mar por una boca de aproximadamente 560 metros de ancho, con una profundidad que oscila entre 2 a 6 metros. El golfete está bordeado de bosques de mangle, numerosos canales y cuevas, así mismo posee planicies de descarga de grandes ríos. El drenaje en

el área es deficiente debido a las bajas pendientes del terreno, característica que da origen a extensiones del territorio con un régimen de inundaciones que, a su vez, depende de los patrones de precipitación y mareas. La zona costera está conformada por manglares e islas, además de existir importantes planicies de desbordamiento y un sistema de islas y cayos de origen coralino (MARN-FUDENA, 1989).

Ubicación: el Golfete de Cuare está ubicado dentro del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare (figura 2), hacia la región centro oeste de Venezuela, en la costa oriental del estado Falcón-Municipio Monseñor Iturriza. Su localización geográfica es de 10°48'-11° 02' latitud norte y 68° 14' - 68° 22' longitud oeste (MARN-FUDENA, 1989).

Relieve: el área de estudio está caracterizada por una topografía homogénea, destacándose la presencia de elevaciones menores a los 500 m.s.n.m. representadas por los cerros Misión, Sanare y Chichiriviche, este último es el más cercano al golfete. Sin embargo, estas son de poca elevación, por lo que predominan los terrenos planos conformados por sedimentos aluvionales recientes que encierran los valles bajos de los ríos Tocuyo, Aroa y Yaracuy, además de sus planicies (MARN-FUDENA, 1989).

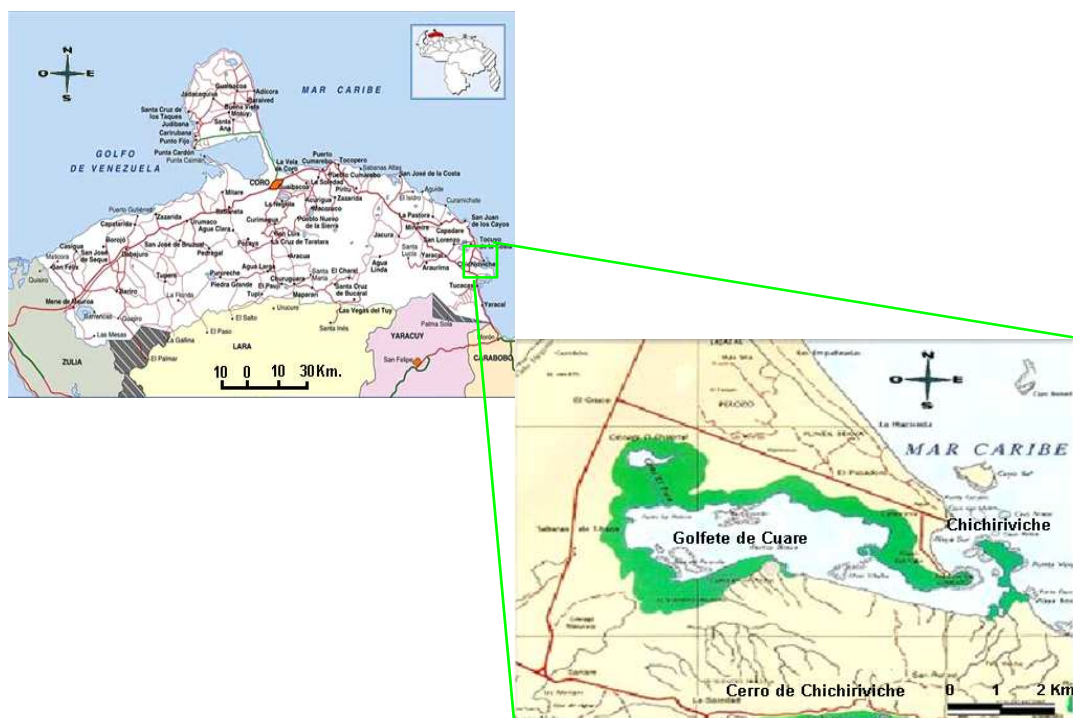


Figura 2. Ubicación de la zona de estudio (modificado de IGVS, 1997)

Clima: la temperatura media anual oscila entre 25 y 27 °C. Sin embargo, existen registros de máximas absolutas de 36 y 37 °C en los días más calurosos del año. La precipitación media anual es de 1.100 mm en la zona de Cuare. En general, la precipitación máxima ocurre en los meses de octubre y noviembre, mientras que la mínima entre febrero y marzo (MARNR, 1993).

Suelos: los suelos son mayormente arcillosos y sus superficies están sometidas a la influencia de las mareas y de las aguas de inundación de los ríos. Presentan una baja permeabilidad, trayendo como consecuencia graves problemas de inundación. En el Cerro Chichiriviche, los suelos presentan un horizonte oscuro de materia orgánica de profundidad variable, que descansa directamente sobre roca caliza (MARNR, 1993).

Geología regional

El área de estudio está ubicada en la Cuenca de Falcón, originada a finales del Eoceno, la cual alcanzó su máximo desarrollo y profundización a inicios del Oligoceno. La sedimentación en esta cuenca fue una respuesta a un marco tectónico diferente al de la sedimentación en las cuencas del Lago de Maracaibo, Barinas- Apure y la Cuenca Oriental. A medida que la Placa del Caribe se desplazaba hacia el este durante el Oligoceno, empezaron a generarse cuencas extensionales asociadas a transcurrancia, especialmente al norte de Falcón. Al oriente de Falcón durante el Oligoceno-Mioceno Superior, empezó a desarrollarse una cuenca marina abierta donde fueron depositados sedimentos de tipo arcillas, arcillas-margosas y limosas, limos y arenas, representados por el Grupo Agua Salada (González de Juana *et al.*, 1980).

Geología local

Las formaciones más cercanas a la zona de estudio son la Formación Capadare y la Formación Agua Linda. El Cerro Chichiriviche es la unidad geológica representativa de la zona de estudio, correspondiente a la Formación Capadare, compuesta de base a tope por areniscas limosas de color amarillo terroso, cuarzosas y micáceas, intercaladas con calizas marrones lenticulares, calizas dolomíticas de color blanquecino de grano fino mal estratificadas; calizas arrecífales de color crema densas y fosilíferas hacia el tope; así como de roca fosfática, cuarzosa y conglomerática hacia la base y muy fosilíferas hacia el tope. Por último, calizas relativamente arenosas de color marrón claro a pardo amarillento. La edad de dicha formación corresponde al

Mioceno Medio, se reportan espesores variables entre 150 y 300 m (González de Juana *et al.*, 1980; Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

La Formación Agua Linda, consiste de una intercalación de lutitas y calizas con menor proporción de conglomerados calcáreos, areniscas calcáreas y limolitas. Hacia la parte inferior, en la parte media y hacia la parte superior de la formación, se observan intervalos más duros formados por calizas grises a pardo amarillentas en capas gruesas. Algunos autores indican un espesor de 1295 m, pero es un valor estimado ya que en la sección tipo no aflora la base ni el tope. La edad de dicha formación corresponde al Mioceno Medio (González de Juana *et al.*, 1980; Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Seguidamente son descritas las diferentes etapas seguidas durante la realización de esta investigación.

Simultaneamente a la campaña de muestreo, fue realizada la interpretación de los mapas correspondientes a la zona de estudio, para aplicar la metodología usada por De Freitas (2008). Esta consistió en un muestreo sistemático, a través del trazado de una malla de 500 m x 1000 m que representa la distancia entre cada una de las estaciones tentativamente planificadas para la recolección de las muestras, las cuales van a depender de las condiciones ambientales y físicas de acceso de la zona. Para muestrear la zona próxima costera fueron ubicados puntos a una distancia de 200 m de la línea de costa, con una separación entre cada estación de 2 km. La figura 3 representa la distribución geográfica de los puntos muestreados durante este estudio, nótese que existen 12 puntos de muestreo dentro del golfete, 4 puntos en la zona próxima costera y 1 punto ubicado en el Parque nacional Morrocoy, específicamente en la zona de embarcadero de Playa Mero ubicada cerca de Tucacas.

La campaña de muestreo fue realizada en dos etapas, la primera el 4 de Agosto de 2008, que permitió la reelección de sedimentos en los puntos 1 al 11 y el 17, que corresponden a la parte este del Golfete de Cuare así como la de Playa Mero; la segunda el 16 de enero de 2009, que conllevó a recolectar las muestras en los puntos 12 a 16, que corresponden a la boca del Golfete de Cuare y su zona próxima costera.

La recolección de las muestras de núcleos de sedimentos de fondo del golfete, fue realizada con un tubo de plástico reforzado de PVC, de aproximadamente 30 cm de largo y 5 cm de diámetro, posteriormente conservadas a bajas temperaturas para evitar posibles procesos de descomposición por acción bacteriana.

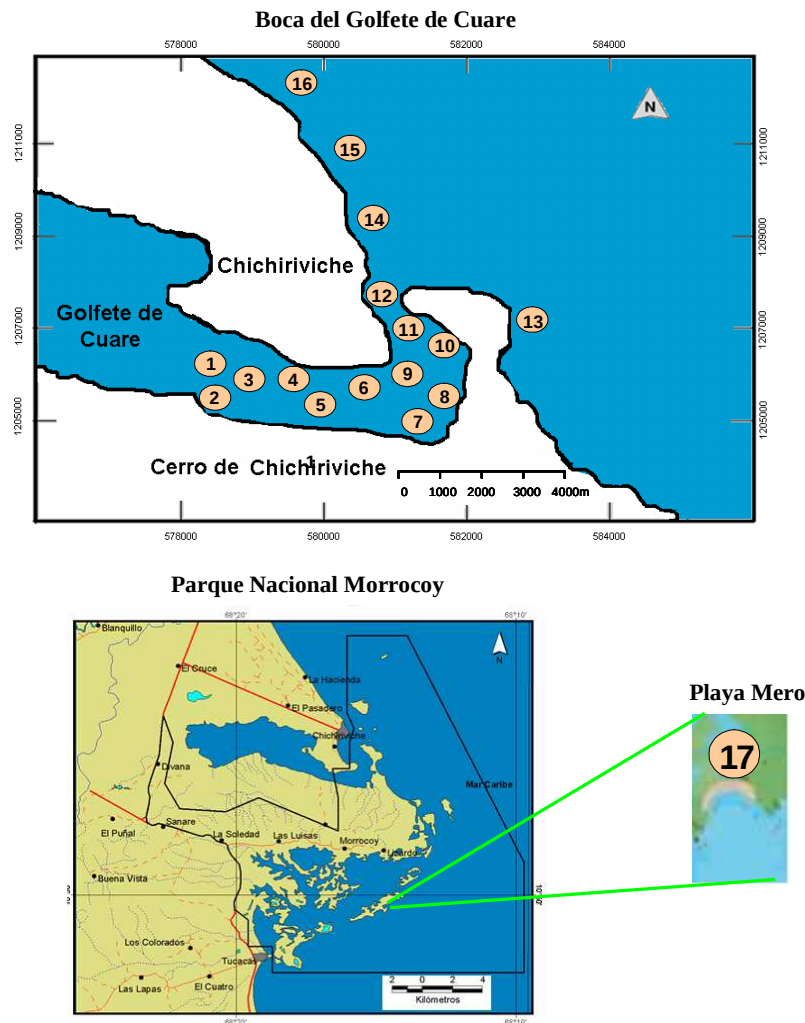


Figura 3 Ubicación de los 17 puntos de muestreo (modificado García 2008)

Actividad de laboratorio

A continuación serán descritas las actividades de laboratorio realizadas para llevar a cabo este proyecto geoquímico, específicamente el tratamiento físico y químico de las muestras de núcleo. En la figura 4 es mostrado el esquema experimental seguido en este estudio.

• Tratamiento físico

El tratamiento físico de las muestras incluyó una descripción física de los núcleos tomando en cuenta el color, olor, textura y presencia de conchas. Seguidamente, fue realizada la división de

los núcleos cada 5 cm obteniendo un total de 4 submuestras por núcleo, que posteriormente fueron tamizadas en húmedo en tamaños de 250 μm , 125 μm y 62,5 μm , Este proceso permitió obtener cuatro clases granulométricas, a saber: arena media, arena fina, arena muy fina y lodo. Finalmente, las fracciones granulométricas fueron secadas y pesadas para posteriormente determinar la distribución del tamaño de los granos de sedimentos tanto vertical como espacialmente.

La fracción de interés para los análisis químicos es la menor a 62,5 μm (lodo), debido a que los metales traza están en mayor concentración en esta fracción, puesto que existe una fuerte asociación de los metales con los sedimentos de grano fino (Salomons y Förstner, 1984; Morillo *et al.*, 2004; Xing *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008).. Por lo tanto, esta fracción fue pulverizada en un mortero de porcelana y almacenada para su posterior tratamiento químico y análisis.

• Tratamiento químico

El tratamiento químico consistió en la digestión ácida de las muestras seguido de la determinación de los elementos Al, Ca, Sr, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn y Hg.

Determinación de Al, Ca, Sr, Fe, Mg, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn las concentraciones de estos elementos en los sedimentos, fue conocida mediante la realización de una extracción ácida secuencial. Esto con la finalidad de relacionar la concentración de estos elementos a las diferentes fases minerales.

El proceso de extracción secuencial fue realizado pesando 2 g de muestra a los cuales les fueron agregados en frío 40 mL de HCl 1M, agitando constantemente cada 4 horas por un tiempo aproximado de 48 horas. De esta manera es obtenida en solución, las especies sorbidas, oxi-hidróxidos amorfos y carbonatos; seguidamente, la muestra fue filtrada utilizando papel de filtro, con el propósito de separar el residuo insoluble de la fracción soluble en el extracto ácido. La fracción soluble fue enrasada en un balón aforado de 50 mL con agua deionizada y guardado para su posterior análisis. Por su parte el residuo fue lavado con agua deionizada y secado, luego tratado con 10 mL de HNO₃ concentrado en un beaker, con calentamiento a una temperatura aproximada de 95 °C durante 2 horas, para obtener en solución, los elementos asociados a fases

de oxi-hidróxidos cristalinos, sulfuros, materia orgánica y disolución parcial de arcillas; esta fue seguidamente filtrada y enrasada a 50 mL con agua deionizada.

La determinación de la concentración de los elementos de interés, fue realizada utilizando la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica con Fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP).

Determinación de Hg: la determinación de Hg se llevó a cabo a través de un analizador de mercurio total, TMA~80. Para ello, las muestras de sedimentos fueron colocadas directamente en el equipo para su análisis.

La metodología seguida consistió en pesar 0,2 g de la muestra que fueron colocados en capsulas de níquel, las cuales fueron insertadas en el equipo TMA~80 (Analizador de Mercurio Total).

Para poder conocer las concentraciones de los elementos, fueron realizadas las curvas de calibración para cada uno de estos, basándose en patrones multielementales preparados en el laboratorio a partir de soluciones madres. Igualmente, fueron preparados las soluciones blancos para cada metodología propuesta.

Para evaluar la repetibilidad del método, fueron realizados los análisis de una muestra por quintuplicado para cada digestión realizada con HCl 1M, HNO₃ concentrado, luego con los datos fue determinado el coeficiente de variación para cada elemento, lo cual es un reflejo de la precisión del método.

• **Análisis mineralógico**

Con la finalidad de establecer las fases minerales presentes en las muestras de sedimentos que permita asociarlos con las concentraciones de los elementos obtenidas durante las extracciones correspondientes, así como corroborar las fases minerales que son disueltas en cada extracción, a la muestra original previo a su tratamiento químico, les fueron realizados análisis de Difracción de Rayos X; así mismo, dicho análisis también fue realizado a las fracciones correspondientes a los residuos de las extracciones con HCl 1M y HNO₃. Estos análisis fueron aplicados a tres muestras seleccionadas.

Tratamiento de datos

Esta etapa consistió en el tratamiento de los datos obtenidos, para ello fueron calculados los coeficientes de correlación entre los distintos elementos analizados, con la finalidad de inferir asociaciones entre los mismos, así como la desviación estándar y el coeficiente de variación, permitiendo obtener una apreciación sobre la homogeneidad espacial y vertical del sistema en cuanto a la concentración de los elementos en los sedimentos.

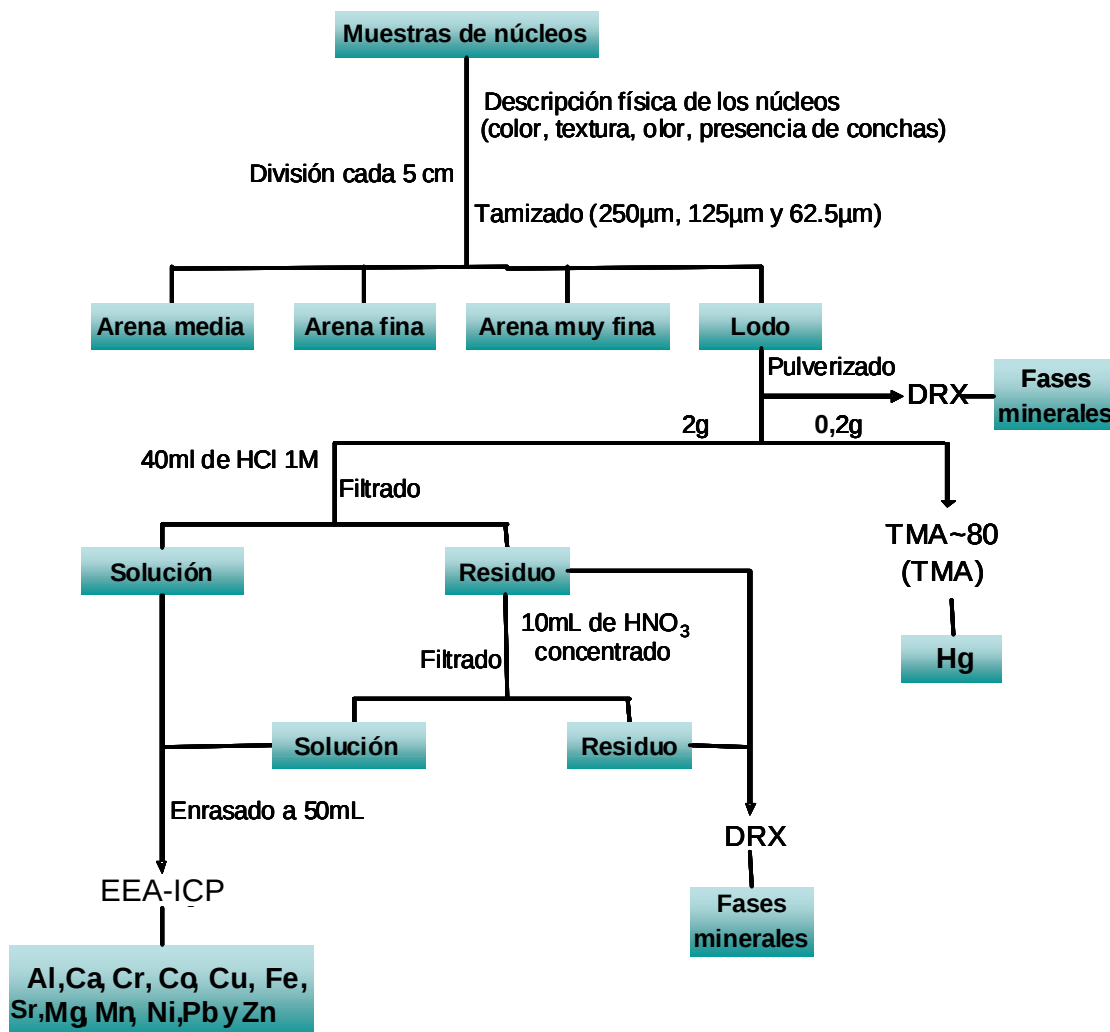


Figura 4 Esquema de la metodología experimental

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente sección son presentados los resultados obtenidos, así como la interpretación y discusión de los mismos. Primero es tratada la distribución granulométrica de los sedimentos, seguido de la variabilidad y distribución espacial y vertical de la concentración de Al, Ca, Sr, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb y Zn y Hg, finalmente la caracterización mineralógica de los sedimentos.

Distribución granulométrica de los sedimentos

En general la distribución granulométrica espacial de los sedimentos de fondo de la sección estudiada del Golfete de Cuare es homogénea, apreciándose que la fracción dominante en los sedimentos es la correspondiente a lodo, en más de un 95% (figuras 5, 6, 7 y 8), excepto los puntos 5, 7 y 9, los cuales poseen un mayor porcentaje de arena media 75, 25 y 50 %, respectivamente. Estos resultados pueden interpretarse en función de bancos de arenas y zonas de alta energía observados en esta zona y donde la fuerza de la corriente es mayor, limitando así la sedimentación de las partículas finas.

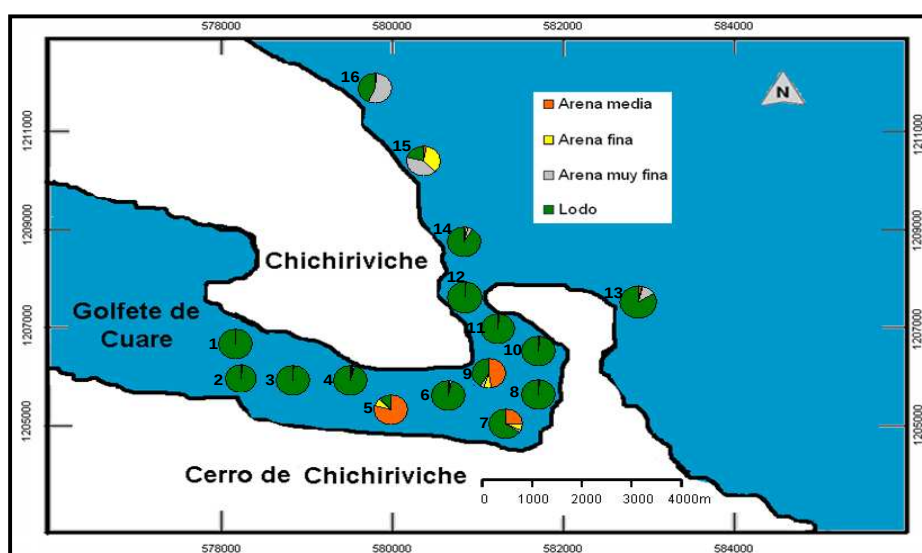


Figura 5 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, a una profundidad entre 0-5 cm

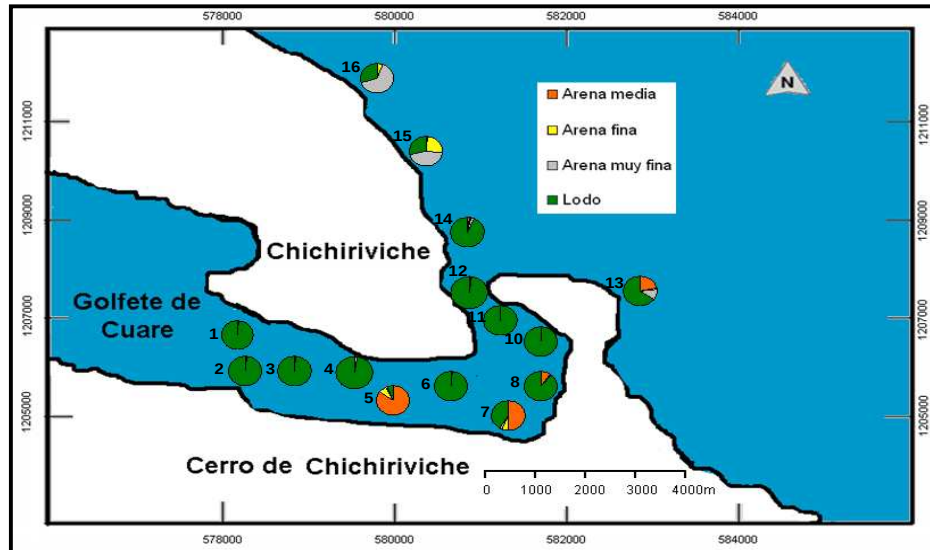


Figura 6 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, a una profundidad entre 5-10 cm

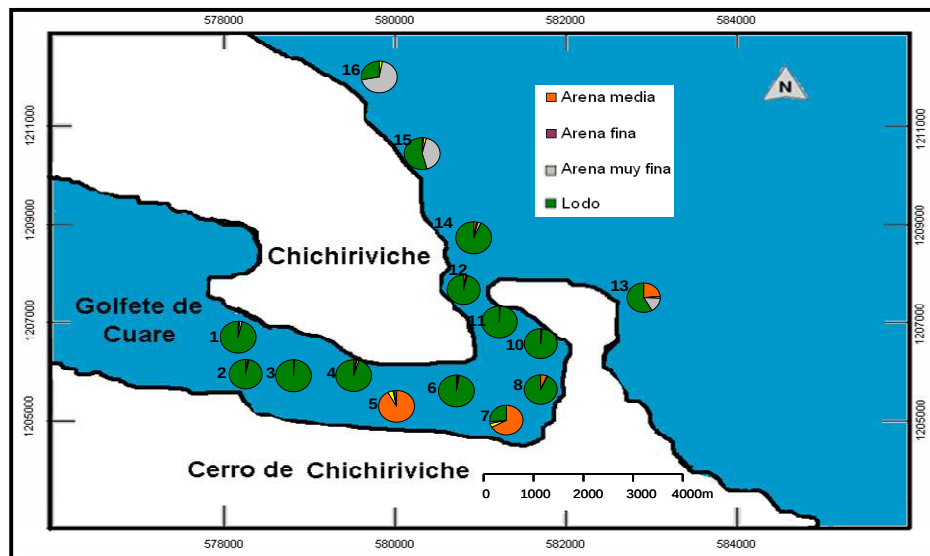


Figura 7 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, a una profundidad entre 10-15 cm

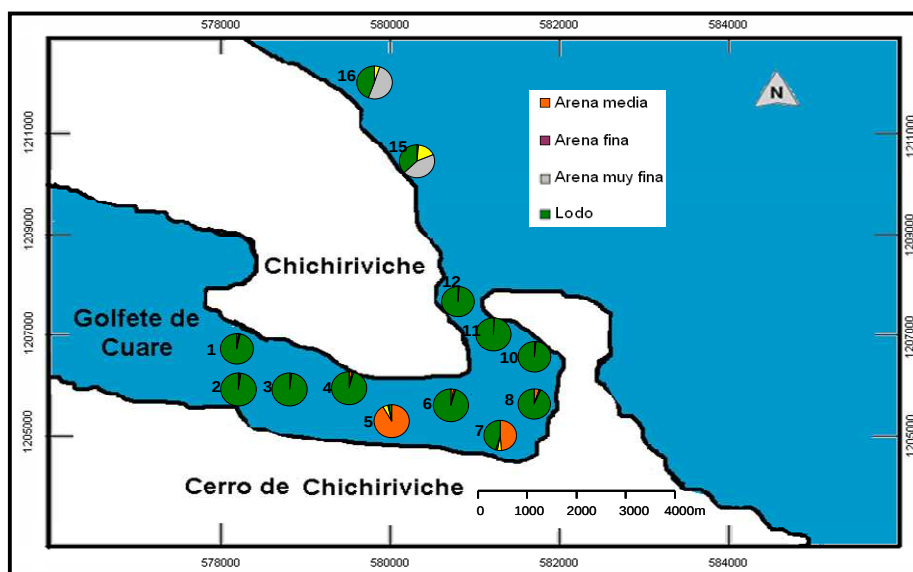


Figura 8 Mapa de distribución granulométrica espacial de los sedimentos, a una profundidad entre 15-20 cm

En la zona próxima costera, la fracción dominante es la fracción de arena muy fina en aproximadamente un 55 % en relación a un 43 % de la fracción lodo. Cabe destacar que esta zona se encuentra influenciada por canales artificiales creados para drenar las aguas de la Albufera en el lado norte, así como por ser una zona de mayor energía.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por De Freitas (2008), quien indica que la fracción lodo es encontrada mayormente en la parte este de su zona de estudio. Los resultados mostrados en el presente estudio, permiten inferir que el lodo en los sedimentos aumenta hacia la boca del Golfo de Cuare, producto posiblemente de la disminución de la energía del medio hacia esa zona.

Por otra parte, la distribución granulométrica vertical de los sedimentos de fondo en la sección estudiada del Golfo de Cuare y en su zona próxima costera, no presenta una preferencia definida para los intervalos de 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm y 15-20 cm. Esto puede estar indicando que no existe un cambio en las condiciones de sedimentación a través del tiempo, en cuanto a la energía del medio.

Para establecer alguna relación entre la distribución granulométrica y las características físicas de los núcleos, fueron realizadas las descripciones de los mismos (apéndice 3), donde puede ser

observado que las muestras tomadas en los puntos 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11 y 12 presentan características físicas muy similares como el color gris oscuro; una granulometría lodosa y pocas conchas; pero las muestras 5, 7 y 9 mostraron características físicas diferentes, como una granulometría areno-lodosa, un color marrón claro y una gran cantidad de restos de conchas. Estos puntos de muestreo corresponden a un banco de arena ubicado en esa zona, el cual fue observado durante la toma de la muestra como se indicó anteriormente. Las muestras que corresponden a los puntos 13 y 17 pertenecen a Punta Varadero y Playa Mero respectivamente, estas presentaron características físicas totalmente diferentes, mostrando un color gris claro y una granulometría arenosa. Por último, las muestras tomadas en los puntos 14, 15 y 16 también presentaron características diferentes a las demás, tales como granulometría de arena fina, un color marrón oscuro y ausencia de conchas. Estas observaciones podrían indicar que en el sistema bajo estudio están presentes tres tipos diferentes de materiales que componen los sedimentos en los distintos puntos, posiblemente producto de diferentes fuentes de los sedimentos en cada zona, así como variaciones en la energía del medio.

Determinación del coeficiente de variación (C.V.)

A continuación serán presentados y discutidos en primer lugar, los resultados correspondientes a la precisión del método analítico utilizado, seguido de los cálculos del coeficiente de variación aplicado a la concentración de cada elemento, con la finalidad de obtener una apreciación sobre la homogeneidad espacial y vertical del sistema.

Para evaluar la precisión del método analítico implementado, fueron realizados los análisis químicos para una muestra por quintuplicado en cada extracción, posteriormente fue calculado el coeficiente de variación (tabla 1). En general, el menor porcentaje de variación lo presentan los elementos en el extracto de HCl en relación al HNO_3 , esto puede estar asociado a la metodología experimental aplicada al realizar las extracciones secuenciales, reflejándose en el coeficiente de variación determinado para la extracción ácida con HNO_3 ; sin embargo, los coeficientes de cada elementos son bajos, indicando que se cuenta con buena repetibilidad del método y por consiguiente con una buena precisión,

Tabla 1 Coeficiente de variación (C.V.) de la concentración de los elementos bajo estudio en las extracciones realizadas y en la muestra total

		Al	Ca	Sr	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
C.V. (%)	HCl	1	1	1	2	1	2	3	0	2	2	4	2	-
	HNO₃	9	6	9	4	8	3	2	3	1	2	12	8	-
	Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2

Con la finalidad de determinar la homogeneidad espacial y vertical del sistema en estudio en cuanto a la concentración de los elementos en los sedimentos, fueron calculados los coeficientes de variación para cada uno de estos (tabla 2). Puede observarse un alto coeficiente de variación espacial con un promedio de 50%, esto señala que existe una alta dispersión espacial en la concentración de los elementos en los sedimentos, los mayores coeficientes de concentración lo poseen Ca y Sr, asumiendo que estos elementos están asociados a los carbonatos, los valores indican la acumulación preferencial de sedimentos calcáreos en algunas zonas del area de estudio, específicamente los puntos 13 y 17.

Tabla 2 Coeficiente de variación espacial y vertical de la concentración de los elementos bajo estudio en las extracciones realizadas y en la muestra total

		Al	Ca	Sr	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
C.V (%) Espacial	HCl	38	101	109	39	30	38	54	35	39	30	28	41	-
	HNO₃	43	44	50	44	29	42	38	36	39	33	33	43	-
	Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34
C.V (%) Vertical	HCl	2	6	3	3	4	3	6	2	8	3	2	3	-
	HNO₃	4	6	12	3	2	2	3	3	3	2	5	5	-
	Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5

El coeficiente de variación vertical promedio para los elementos es aproximadamente 5%, este es mas bajo en relación al coeficiente de variación espacial, indicando que existe una alta homogeneidad en la concentración de los elementos a lo largo de la columna de los sedimentos; así mismo, esto revela que ha existido poco cambio en la fuente o la introducción de fases asociadas a estos metales a través del tiempo, esto concuerda con la distribución granulométrica.

Con el propósito de identificar la presencia de distintas poblaciones de datos en la zona bajo estudio, fueron realizados gráficos de frecuencia acumulada utilizando el programa “*statistica 6.0*”. En este sentido la figura 9 muestra los gráficos de frecuencia acumulada para las

concentraciones de Zn, Cr, Fe, Al, Co, Cu en ambos extractos ácidos. En general, puede observarse que existen tres cambios de pendientes en la gráfica, indicando tres poblaciones de datos en el sistema. La primera corresponde a los sedimentos carbonáticos de Punta Varadero y Playa Mero (puntos 13 y 17), estas muestras presentaron las menores concentraciones de los metales; la segunda población corresponde a la zona próxima costera (puntos 14, 15, y 16); la tercera, corresponde a los sedimentos que están presentes en la sección estudiada del Golfete de Cuare (puntos del 1 al 12). La figura 10 muestra la esta ubicación de las poblaciones establecidas.

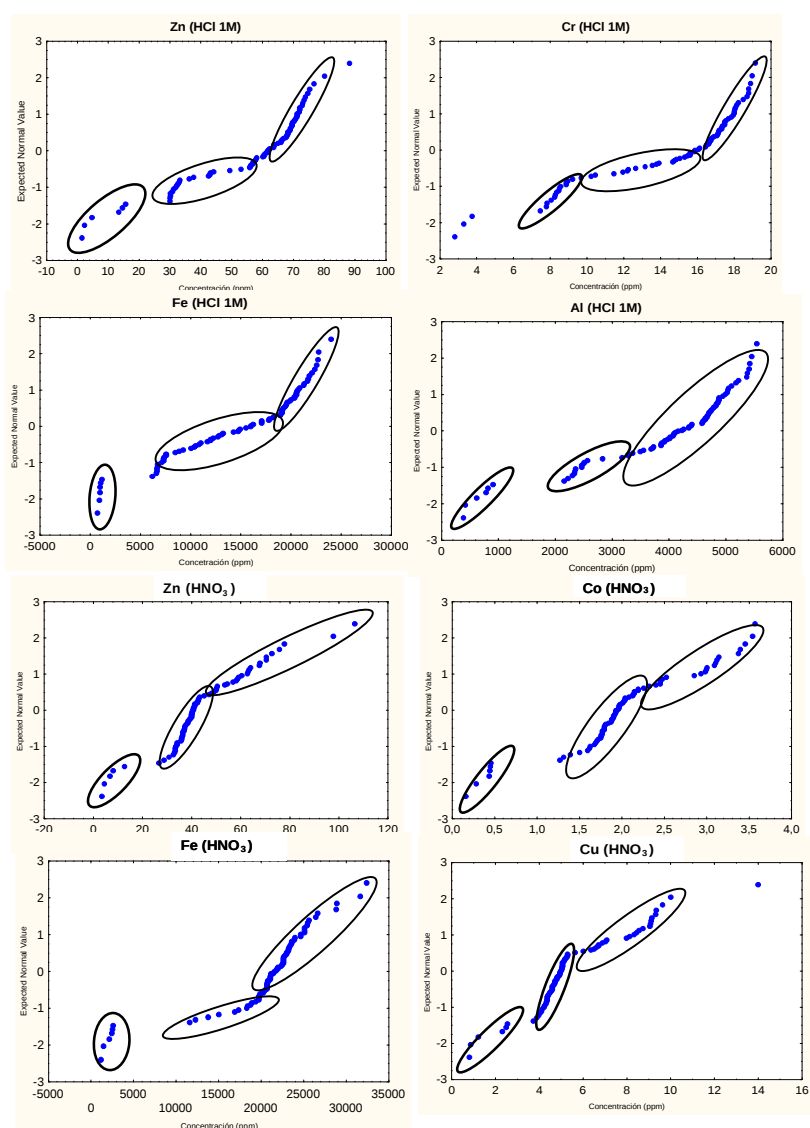


Figura 9 Gráficos de frecuencia acumulada para Zn, Cr, Fe, Al, Co, Cu; en el extracto de HCl y HNO₃

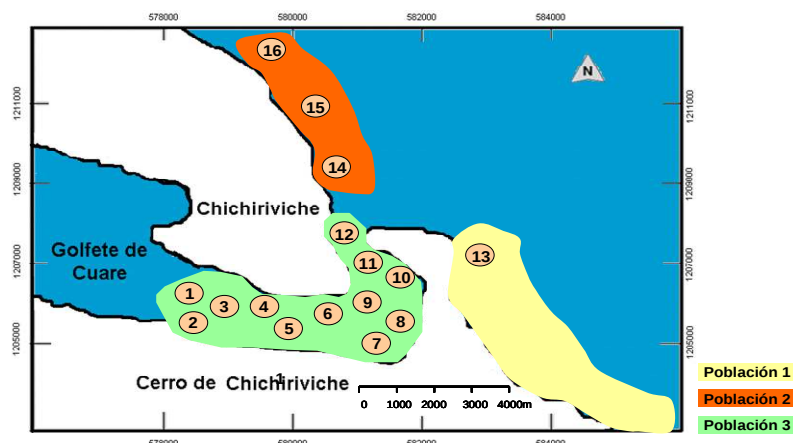


Figura 10 Ubicación de las poblaciones de datos establecidas a partir de los gráficos de frecuencia

Distribución espacial de los elementos químicos bajo estudio

Seguidamente son discutidas, las distribuciones espaciales para las concentraciones de los elementos bajo estudio, así como su concentración en cada extracción ácida.

- **Aluminio, hierro, manganeso, magnesio, calcio y estroncio (Al, Fe, Mn, Mg, Ca y Sr):** para cada uno de estos elementos fue determinado el promedio de la concentración y el intervalo de esta en ambas extracciones ácidas (tabla 3), donde puede observarse que en el extracto de HCl las mayores concentraciones de Al, Fe y Mn están ubicadas en la sección estudiada del golfete, mientras que Mg, Ca y Sr son ubicados en los sedimentos del Parque Nacional Morrocoy. En este mismo sentido, en el extracto de HNO_3 Al, Fe, Mn y Mg presentan las mayores concentraciones en el golfete y la zona costera, a diferencia de Ca y Sr.

Tabla 3 Concentración promedio de Al, Fe, Mn, Mg, Ca y Sr en las zonas bajo estudio

Elemento	Concentración (mg.kg^{-1})					
	Extracto HCl			Extracto HNO_3		
	Golfete	Zona costera	Morrocoy	Golfete	Zona costera	Morrocoy
Al	4511	2547	657	10597	5044	874
Fe	17467	7269	982	20949	26342	2075
Mn	127	104	30	45	69	6,9
Mg	7923	2591	9474	1587	1501	155
Ca	60855	20039	308680	669	360	5493
Sr	342	78	1747	11	1,3	4,2

Las figuras 11 y 12 muestran la distribución espacial de la concentración de Al, Fe, Mn, Mg, Ca y Sr en la fracción lodo de los sedimentos de fondo de la zona bajo estudio. Obsérvese que las mayores concentraciones de Al están presentes en la parte este del Golfete de Cuare en relación a la zona próxima costera, asociadas al extracto de HNO_3 . Nótese que este elemento no está distribuido uniformemente en esta sección del golfete, con valores de concentración de 1,2% en las muestras captadas en los puntos 2, 6 y 12, cuyos valores son mayores en relación a los datos de concentración en las muestras correspondiente a los puntos 5 y 9 que son de aproximadamente un 0,8%. Esto indica que existen cambios puntuales en la concentración Al en los sedimentos. En el extracto de HNO_3 el Al podría estar asociado mayormente a fases de hidróxidos de aluminio amorfas posiblemente alofano, un compuesto de alúmina hidratada, resultante de la alteración química de terrígenos continentales (Parfitt, 1989; Kawano y Tomita, 1996).

Por su parte, el Fe presenta concentraciones que promedian aproximadamente el 2% en el extracto de HCl y HNO_3 en los sedientos de la sección estudiada del golfete; no obstante, en el primer extracto ácido la concentración de Fe disminuye a medida que se acerca a la boca de este cuerpo de agua. Por otro lado, muestra valores de 0,5% hacia los puntos 14, 15 y 16 pertenecientes a la zona próxima costera. Así mismo, las concentraciones de Fe en el extracto de HNO_3 se mantienen invariables a lo largo de la zona bajo estudio.

Asumiendo que el Fe forma parte de los oxi-hidróxidos presentes en la fracción lodo de los sedimentos, ya sea como partículas discretas o recubriendo a otras fases minerales, mediante una capa fina (Haese *et al.*, 1998); y teniendo en cuenta que los oxi-hidróxidos amorfos fueron disueltos en el extracto de HCl y los cristalinos en el extracto de HNO_3 , podría inferirse de los resultados y observaciones, la existencia de una mayor proporción de oxi-hidróxidos de Fe amorfos en la zona bajo estudio del golfete, los cuales disminuyen hacia la boca de este cuerpo de agua y en la zona próxima costera. Por su parte, los oxi-hidróxidos cristalinos en función de la concentración Fe se mantiene constante en los sedimentos en toda la zona de estudio.

En cuanto al Mn, este presenta un comportamiento espacial similar al Fe, con una tendencia a disminuir hacia la boca. Las mayores concentraciones están asociadas al extracto de HCl tanto en la sección estudiada del Golfete de Cuare, así como en la zona próxima costera.

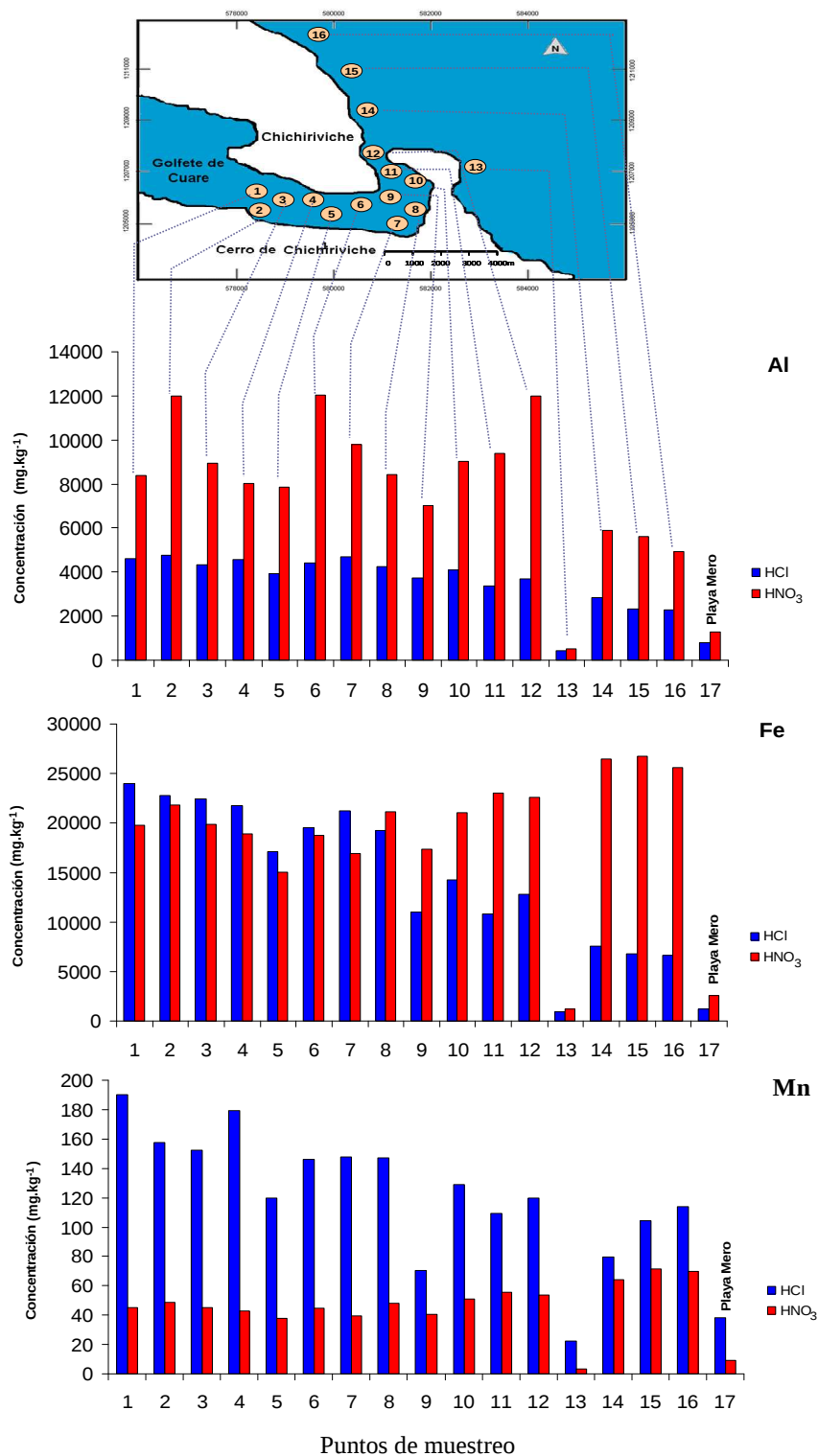


Figura 11 Distribución espacial de las concentraciones de Al, Fe, y Mn en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

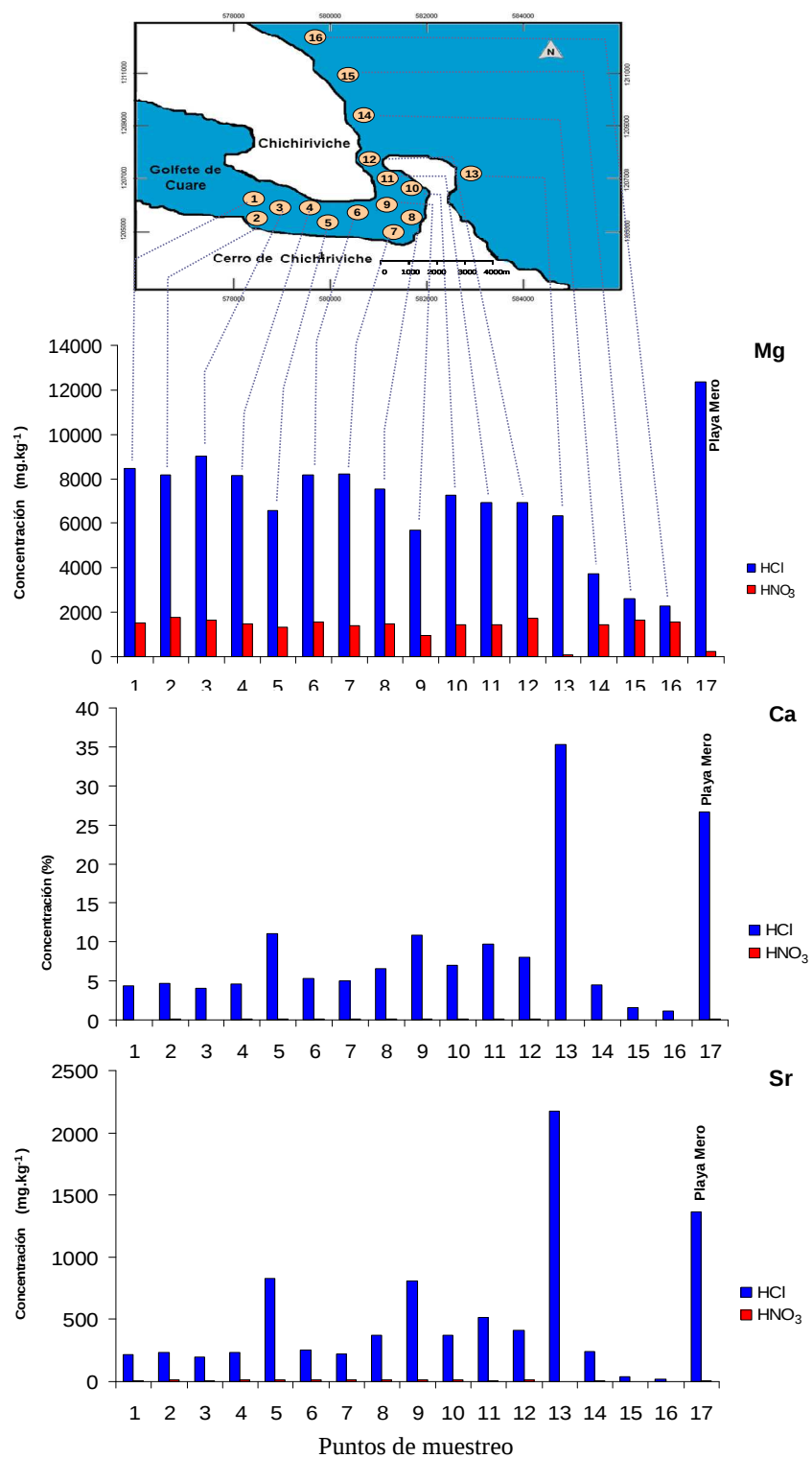


Figura 12 Distribución espacial de las concentraciones de Mg, Ca y Sr en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zoma próxima costera

Estos resultados probablemente estén indicando que el Mn está asociado a oxi-hidróxidos amorfos de Fe (Chávez, 2003; Burdige, 2006).

Con la finalidad de corroborar estas asociaciones de los elementos ha sido evaluado el grado de correlación entre metales traza y constituyentes mayoritarios, el cual es frecuentemente utilizado para indicar el origen de los metales (Morrison *et al.*, 2001).

La alta correlación existente entre Fe y Mn puede estar indicando que el Mn este asociado a fases de oxi-hidróxidos de Fe principalmente (figura 13). Por otro lado el Al y Fe muestran una buena correlación lo cual podría estar indicando la presencia de ferrhidrita en fase amorfa ($\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) rica en Al (Álvarez y Naranjo, 2003). Así mismo el Al posiblemente este asociado a fases de alofano y constituir las fases de los amorfos junto al Fe en los oxi-hidróxidos (Parfitt, 1989; Haese *et al.*, 1998).

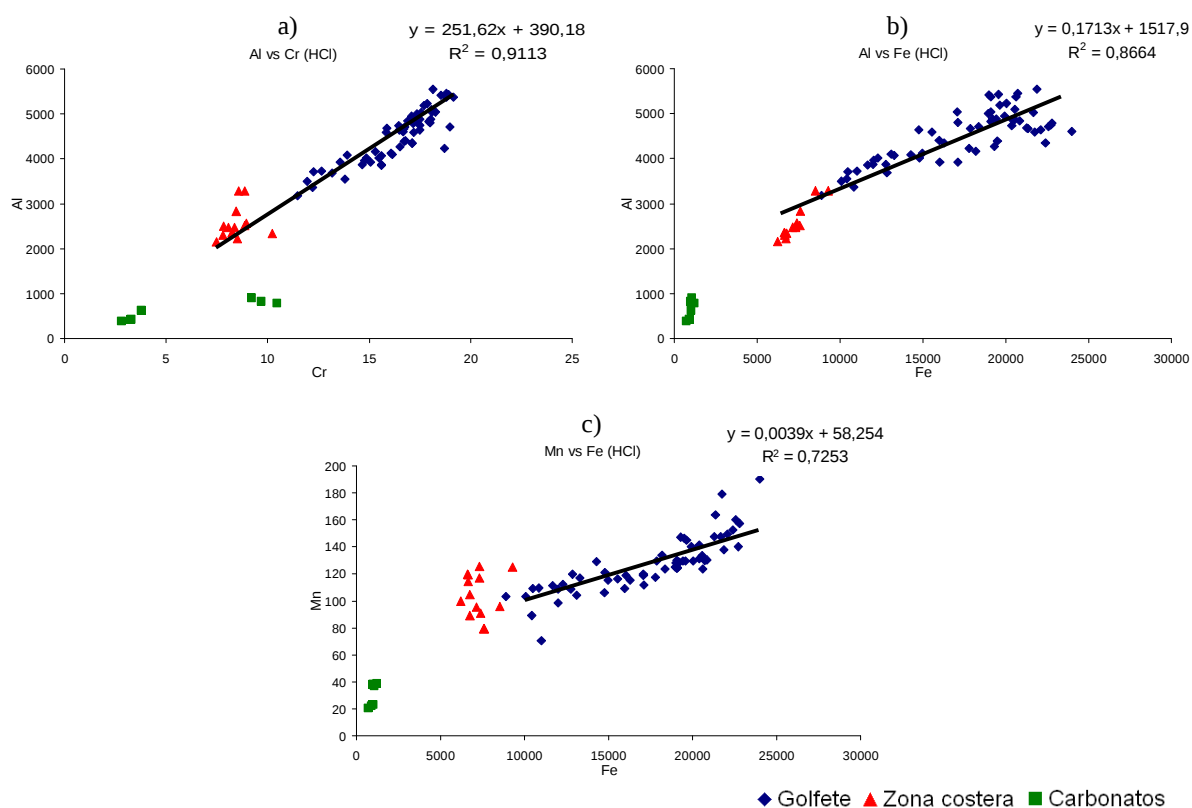


Figura 13 Correlaciones extracto HCl 1M a) Al/Cr; b) Al/Fe; c) Mn/Fe. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg^{-1})

Por su parte, el Mg muestra las mayores concentraciones en el extracto de HCl, observándose que espacialmente se encuentra de forma homogénea en la porción este del golfete con valores de 0,9%; así mismo, es evidenciada una disminución significativa de la concentración en los puntos 14, 15 y 16 pertenecientes a la zona próxima costera, con valores de 0,3%. Por otro lado, el extracto de HNO₃ presenta una distribución uniforme en los sedimentos de toda la zona en estudio con valores promedios inferiores a 0,2%.

En el extracto de HCl el Mg no presenta correlación con Ca (figura 14), lo cual indica que estos elementos no están relacionados a un mismo origen o fuente, como por ejemplo los carbonatos, por consiguiente el Mg podría asociarse a las arcillas y oxi-hidróxidos (Brownlow, 1996). Estos resultados son similares a los reportados por De Freitas (2008) en los sedimentos de la parte central del Golfete de Cuare y Rivas (2008) en la zona de inundación del Río Tocuyo.

Por otro lado, existe una buena correlación entre Mg y Al en el extracto de HNO₃ (figura 14). Esto permite inferir que el Mg está asociado a las arcillas tipo esmectitas, como sustitución isomórfica (Brownlow, 1996), teniendo en cuenta que durante esta extracción hay una disolución parcial de las arcillas, así como la buena correlación que existe.

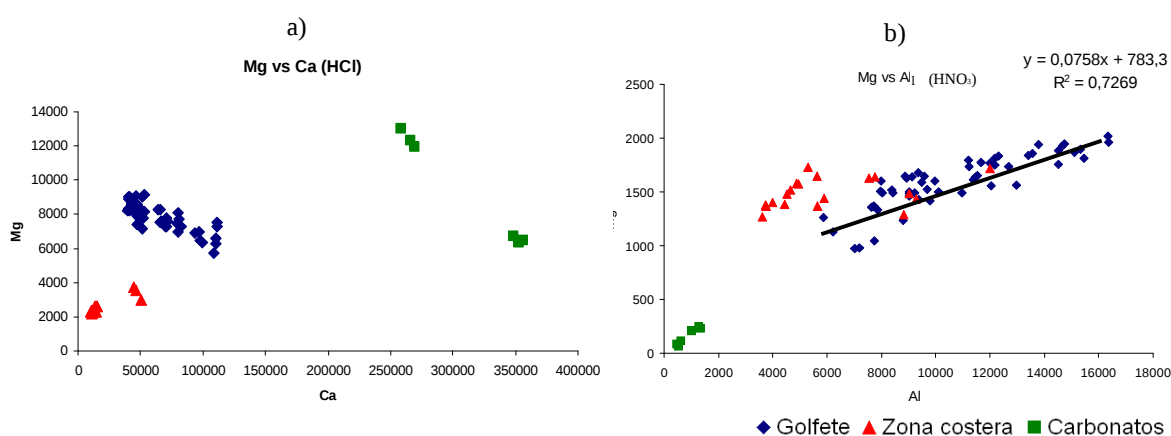


Figura 14 Correlaciones extracto HNO₃ a) Ca/Mg; b) Mg/Al. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg⁻¹)

En las muestras tomadas en el punto 17 la concentración de Mg es relativamente alta y conociendo que estas muestras están compuestas por aproximadamente un 80% de carbonatos, podría asociarse el Mg con estas fases minerales, solo en esta muestra.

La distribución espacial que presenta el Ca y el Sr es muy similar en el sistema bajo estudio (figura 12). Para las muestras pertenecientes a Punta Varadero (punto 17), estos elementos muestran concentraciones de 35% y 2175 mg.kg⁻¹, respectivamente, por su parte los sitios más alejados del golfete, (punto 16) manifiestan valores de 1,1% y 18 mg.kg⁻¹, confirmando la presencia de carbonatos en las muestras.

La figura 15 muestra la alta correlación que existe entre Ca y Sr, conociendo que el Sr se encuentra en los carbonatos sustituyendo al Ca en la estructura cristalina (Brownlow, 1996) puede establecerse que ambos elementos poseen un mismo origen, en este caso el CaCO₃.

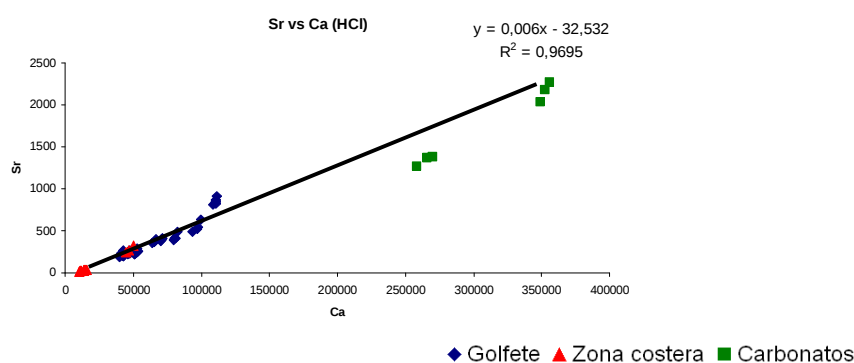


Figura 15 Correlaciones extracto HCl de Sr/Ca. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg⁻¹)

Esto permite asumir que las concentraciones de Ca y Sr están asociadas mayormente a carbonato de calcio (CaCO₃). Así mismo pudo establecerse que las muestras pertenecientes al Parque Nacional Morrocoy (puntos 13 y 17) poseen las mayores concentraciones de CaCO₃ en los sedimentos, efectivamente esta zona esta compuesta por numerosos arrecifes coralinos y sedimentos calcáreos (González de Juana *et al.*, 1980).

En la porción estudia del Golfete de Cuare, el Ca y el Sr poseen una tendencia a incrementar hacia la boca de este cuerpo de agua. Dicha distribución posiblemente obedece al mayor aporte sedimentos calcáreos provenientes de la costa del Parque Nacional Morrocoy. Así mismo, la zona próxima costera muestra las menores concentraciones de Ca y Sr, indicando que estos sedimentos poseen una menor influencia de sedimentos calcáreos, ya que por el contrario reciben aporte mayormente de material detrítico del continente.

- **Mercurio (Hg):** este elemento presenta un promedio de concentración en los sedimentos de $44 \mu\text{g.kg}^{-1}$ y un intervalo de concentración de $7\text{-}57 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Espacialmente puede observarse que el Hg muestra las mayores concentraciones y de forma homogénea, en la sección estudiada del Golfete de Cuare; mientras que las menores concentraciones están presentes en la zona próxima costera, con una tendencia general a la disminución a medida que se acerca a la desembocadura del Río Tocuyo (figura 16). Esto puede estar indicando que existe un factor de dilución en estos sedimentos costeros, producto de la influencia de las corrientes que están introduciendo y removiendo sedimentos de origen distinto a los del golfete. De Freitas (2008) reportó valores de concentración de Hg que promedian los $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$, estos son mayores que los determinados en el presente trabajo.

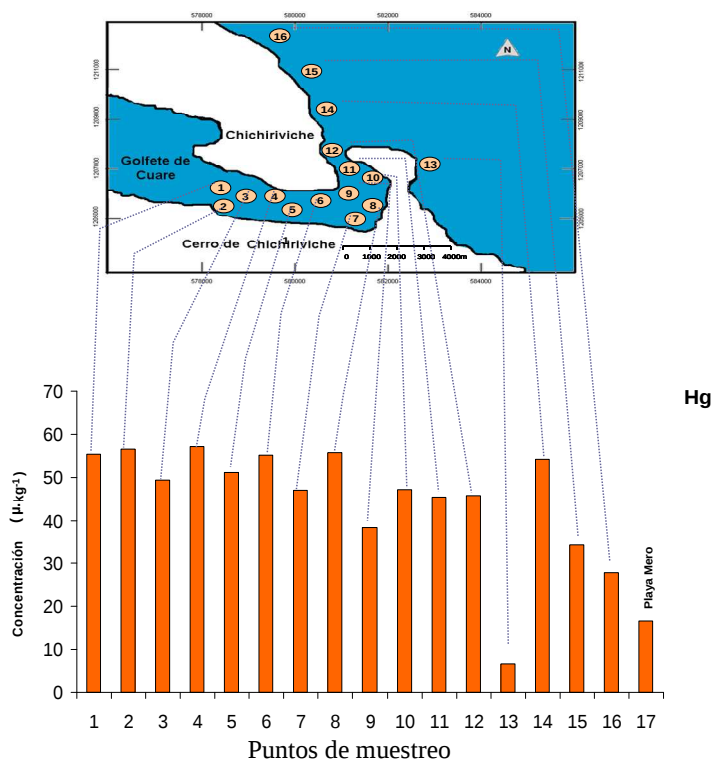


Figura 16 Distribución espacial de las concentraciones de Hg en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

Este mismo autor estableció que posiblemente la presencia de Hg en el occidente del país, puede estar controlada por las actividades industriales y petroquímicas. Por su parte Pérez (1989) indicó que la influencia de Hg está dada en la línea de costa que comprende la Refinería El Palito atravesando las desembocaduras de los ríos Aroa y Yaracuy, así como el Parque Nacional

Morrocoy. Por otro lado Rivas (2008) determinó que no existe una influencia por Hg en la zona de inundación del Río Tocuyo, lo que reafirma aun más que lo indicado por Pérez (1989).

Schroeder y Munthe (1998) establecen que el Hg tiene un tiempo de residencia en la atmósfera de aproximadamente 1 año; en este sentido, Cuculic *et al.* (2009) indican que la depositación atmosférica de Hg es un mecanismo de introducción del metal a los sistemas naturales.

En la parte este del Golfete de Cuare las concentraciones de Hg están distribuidas homogéneamente, indicando probablemente que la depositación atmosférica es el principal mecanismo de introducción del metal a este sistema; por otra parte, no se obtiene correlación de Hg con otro de los elementos en estudio, lo cual no permite relacionarlos con un mismo origen.

• **Cobalto, cobre, níquel, plomo, zinc y cromo (Co, Cu, Ni, Pb, Zn y Cr):** a continuación serán descritos los resultados obtenidos para los elementos traza en los sedimentos de la zona en estudio, mostrando el valor de concentración promedio para cada uno de estos (tabla 4), donde puede observarse que el Zn es el elemento que posee las mayores concentraciones en ambos extractos ácidos y en cada zona bajo estudio; en este mismo sentido, el Co presenta las menores concentraciones en ambos extractos. Las mayores concentraciones de los elementos están presente en los sedimentos pertenecientes a la sección estudiada del golfete y a la zona costera.

Tabla 4 Intervalo y concentración promedio de Co, Cu, Ni, Pb, Zn y Cr en la zona de estudio

Elemento	Concentración (mg.kg ⁻¹)					
	Extracto HCl			Extracto HNO ₃		
	Golfete	Zona costera	Morrocoy	Golfete	Zona costera	Morrocoy
Co	3,3	4,3	0,3	1,9	3,2	0,4
Cu	8,8	6,2	2,2	5,1	9,3	1,7
Ni	10	11	2,9	15	16	2,8
Pb	9,7	6,5	5,0	2,5	3,2	0,5
Zn	65	33	8,7	41	67	24
Cr	16,4	8,5	6,5	22	17	7,5

Las figuras 17 y 18 muestran la distribución espacial de los metales traza para cada extracción ácida en los sedimentos de fondo. El Co asociado al extracto de HCl presenta valores de concentraciones de 4,5 mg.kg⁻¹ en las muestras 15 y 16, pertenecientes a la zona próxima costera;

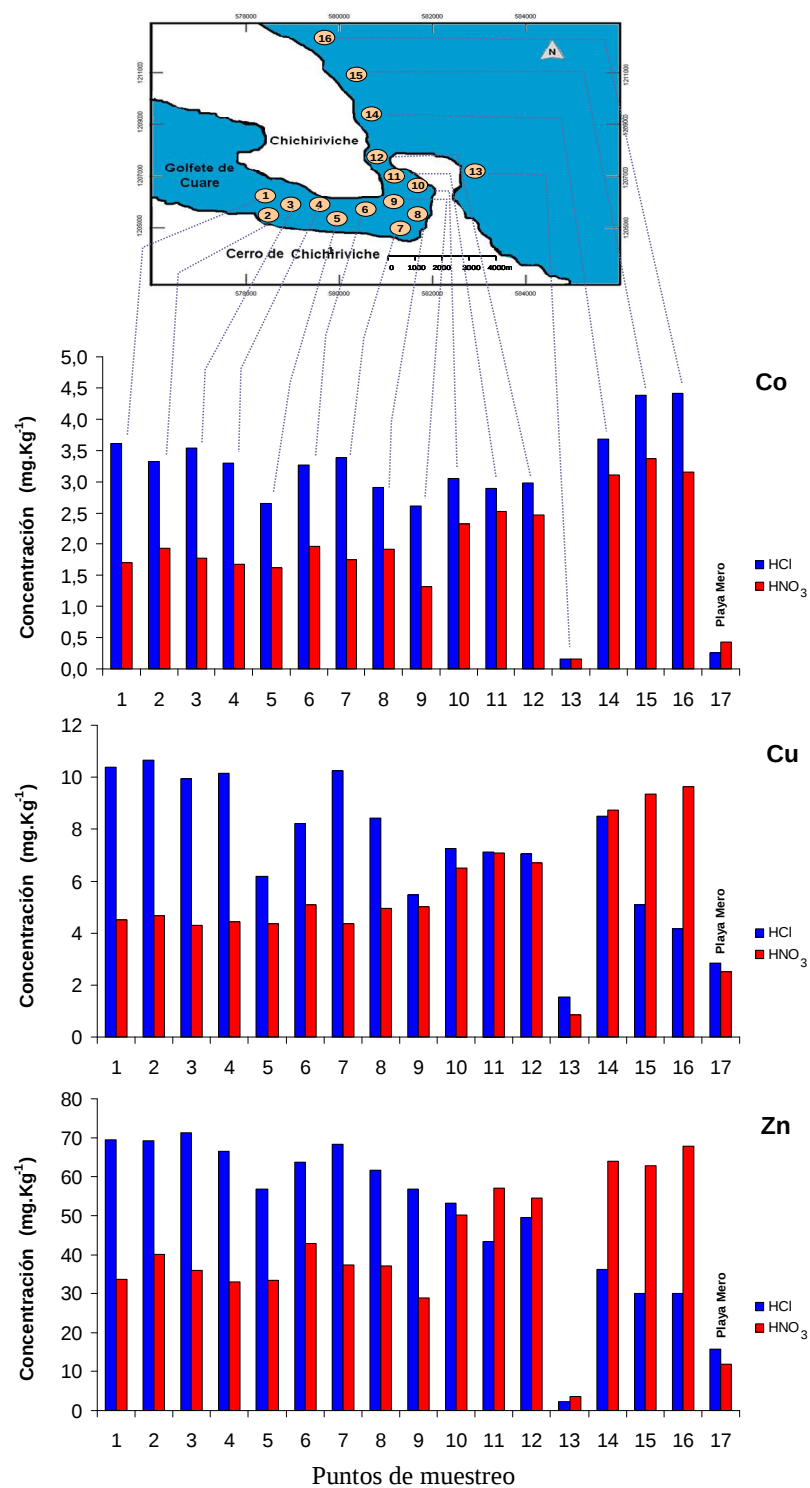


Figura 17 Distribución espacial de de las concentraciones de Co, Cu y Zn en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

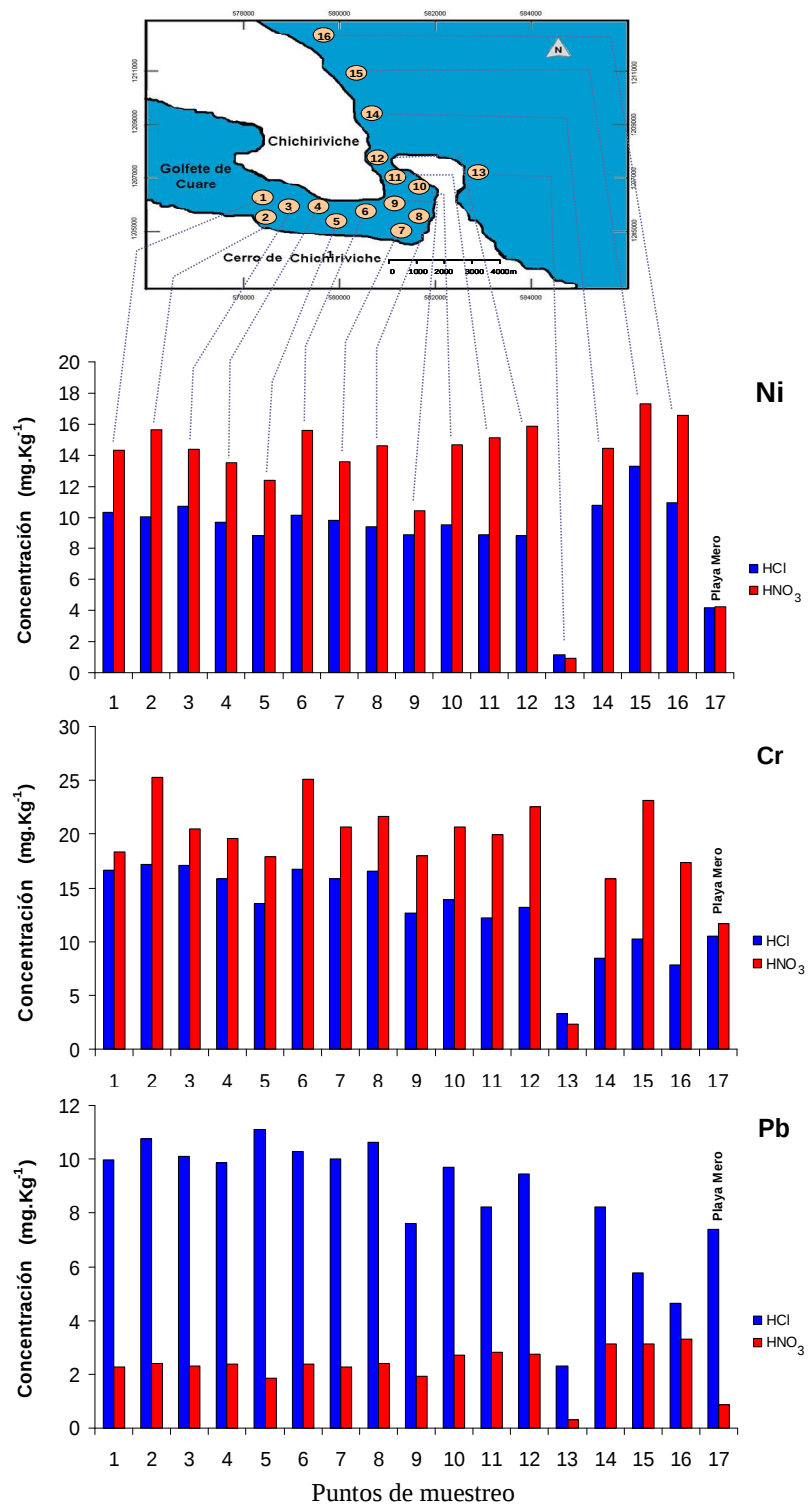


Figura 18 Distribución espacial de de las concentraciones de Ni, Cr y Pb en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfo de Cuare y su zona próxima costera

mientras que en la sección estudiada del golfete presenta concentraciones de $3,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Estas magnitudes son similares tomando en cuenta la variabilidad y error del método analítico.

De Freitas (2008) reportó las mayores concentraciones de Co en la parte norte de su zona de estudio, lo que le permitió inferir que la fuente de este metal podría estar asociada a los sedimentos que provienen de las zonas de inundación del Río Tocuyo. Por su parte, Rivas (2008) encontró mayores valores de concentraciones de Co en la albufera norte del refugio silvestre y en el Río Tocuyo y Caño El Estero. En base a estas observaciones, puede establecerse que la zona próxima costera esta siendo influenciada por los sedimentos de la albufera norte, por medio de canales que fueron creados para drenar el agua de esta zona.

En la sección del golfete bajo estudio, las concentraciones de Co son homogéneas y su presencia en sedimentos marinos parece estar ligada a los procesos de coprecipitación con oxi-hidróxidos de Fe (Burdige, 2006). A su vez, este elemento presenta una pequeña disminución de la concentración en los puntos 5 y 9, lo cual está asociado a una zona de alta energía compuesta por bancos de arenas donde existe remoción y adición de sedimentos, originando así un efecto de dilución.

En cuanto al Cu y Zn, estos muestran los mayores valores de concentraciones para la zona perteneciente al golfete de 10 y 70 mg.kg^{-1} , respectivamente en el extracto de HCl, con una tendencia a disminuir hacia la boca de este cuerpo de agua, mostrando valores de 6 y 50 mg.kg^{-1} , a su vez ambos elementos tienen un comportamiento similar al Co entre los puntos 5 y 9. Las concentraciones de Cu y Zn disminuyen hacia los puntos 14, 15 y 16 pertenecientes a la zona próxima costera con valores de 3 y 20 mg.kg^{-1} , respectivamente. En el caso del extracto de HNO_3 , la distribución espacial es inversa para ambos elementos, presentando una menor concentración en las muestras de la parte este del golfete, aumentando hacia la zona próxima costera. Lo descrito anteriormente puede estar indicando que la asociaciones de estos elementos en los sedimentos para ambas zonas son diferentes, para el caso del golfete el Cu y Zn podrían estar como elementos sorbidos o asociados con oxi-hidróxidos amorfos (Cuculic *et al.*, 2009; Martorell *et al.*, 2009); mientras que, en la zona costera podrían estar asociados principalmente a los mecanismos de coprecipitación con oxi-hidróxidos cristalinos de Fe (Drever, 1997; Burdige, 2006).

En el mismo orden de ideas, espacialmente tanto el Ni y el Cr muestran patrones similares en la zona este del golfete y en la zona próxima costera, cuyas concentraciones son mas altas en el extracto de HNO_3 , distribuidos de forma homogénea con valores promedios de 15 y 20 mg.kg^{-1} , respectivamente. De igual manera, las concentraciones obtenidas en el extracto de HCl también son relativamente elevadas (10 y 15 mg.kg^{-1}), igualmente distribuidas de manera homogénea en el sistema bajo estudio. Esto posiblemente esté indicando que dichos elementos están mayormente asociados a oxi-hidróxidos cristalinos de Fe, pero también existe una fracción importante de estos elementos adsorbida en los oxi-hidróxidos o coprecipitado con los amorfos (Yuang *et al.*, 2004; Cuculic *et al.*, 2009; Martorell *et al.*, 2009).

Es sabido que el Fe precipita rápidamente como un oxi-hidróxido de Fe insoluble y que uno de los principales mecanismos para la acumulación de los metales traza es la coprecipitación con estos oxi-hidróxidos. Además, la alta correlación entre Ni y Fe y Co y Mn (figura 19) así lo confirman, señalando que posiblemente estos metales traza están asociados a oxi-hidróxidos de Fe cristalinos, por mecanismos de coprecipitación en estas fases minerales. En este mismo sentido, son observadas buenas correlaciones entre metales traza como Cu y Co, Zn y Co, Pb y Co y Ni y Co, por lo que puede inferirse que estos están asociados a una misma fase mineral y/o a una misma fuente de origen, que en este caso podrían ser los oxi-hidróxidos de Fe, como fue indicado anteriormente (Drever, 1997; Burdige, 2006).

Por su parte, el Pb presenta las relativamente mayores concentraciones en el extracto de HCl (10 mg.kg^{-1}), indicando que probablemente está como elemento adsorbido o asociado con oxi-hidróxidos amorfos. Morillo *et al.* (2004) determino que el Pb está relacionado a los óxidos de Fe por adsorción sobre estas fases minerales en sistemas costeros al sureste de España. Por su parte, Ray *et al.* (2006) afirmaron que la movilización de Pb en estos sistemas, está controlada por la sorción en grupos funcionales presentes en la materia orgánica.

El Pb espacialmente está distribuido de forma homogénea en la sección bajo estudio del golfete, con una pequeña disminución de la concentración en las muestras 15 y 16 pertenecientes a la zona próxima costera. Posiblemente en esta última zona, la composición de los sedimentos es diferente a las muestras que están ubicadas en el golfete, debido a que presentan menos fases donde este elemento pueda estar asociado este elemento.

De Freitas (2008) propone que la principal fuente de Pb en los sedimentos probablemente sea consecuencia de derrames de gasolina y sus derivados, utilizados por las embarcaciones en esta zona. Esto podría estar relacionado con los resultados obtenidos en la presente investigación, debido a que la zona próxima costera posee un menor tránsito de embarcaciones en relación al Golfete de Cuare, en este sentido suponiendo que la fuente de Pb es la antes mencionada, puede traer como consecuencia un menor aporte de este elemento en esta zona, por lo que existe una menor disponibilidad de Pb en relación a la zona del golfete.

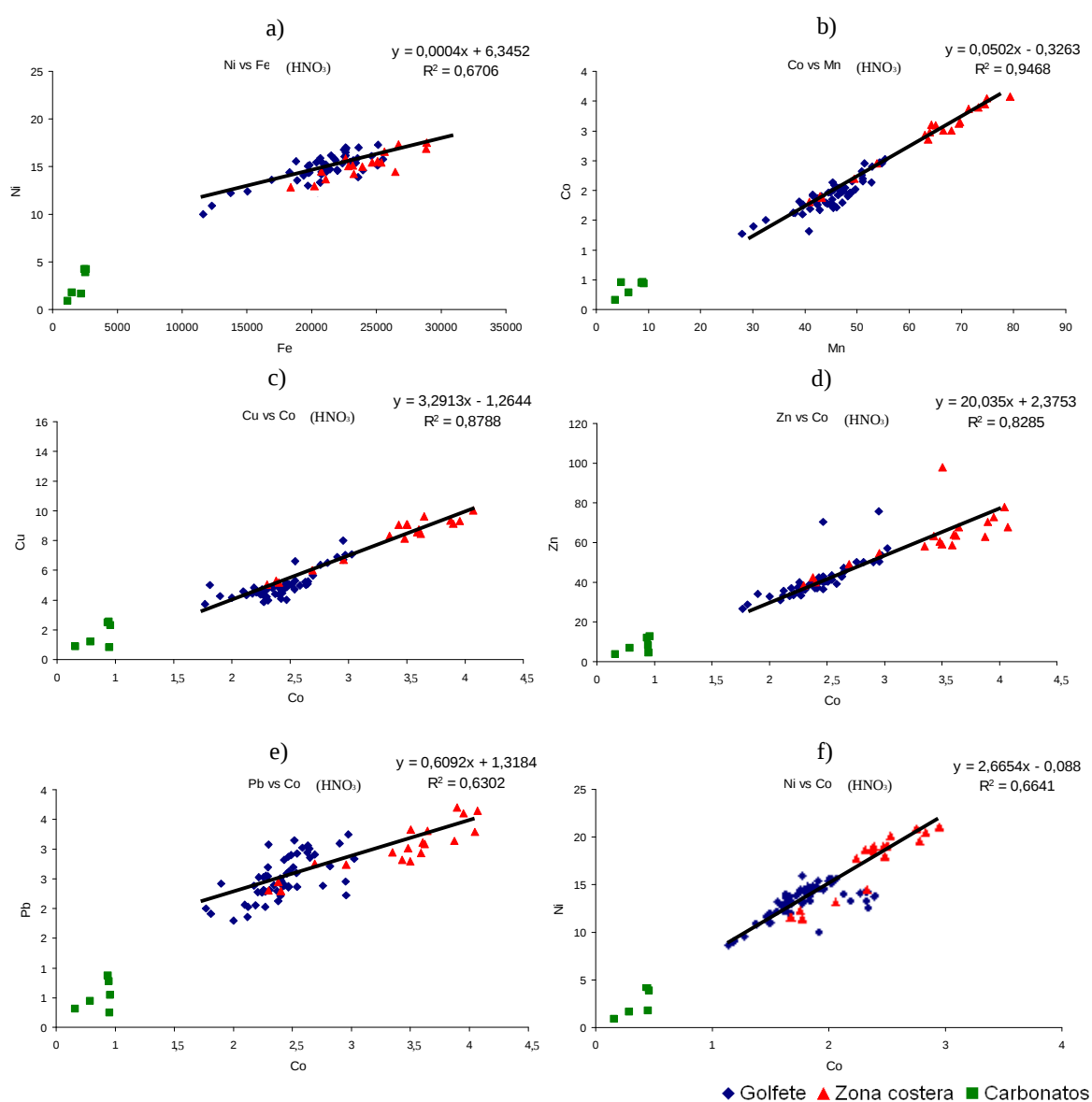


Figura 19 Correlaciones extracto HNO₃ a) Ni/Fe; b) Co/Mn; c) Cu/Co; d) Zn/Co; e) Pb/Co; f) Ni/Co. Los ejes muestran la concentración de los elementos (mg.kg⁻¹)

Espacialmente, las menores concentraciones de los metales traza en relación al segmento del golfete en estudio y la zona próxima costera, son identificados en los puntos 13 y 17, correspondientes a Punta Varadero y Playa Mero. Estas muestras contienen entre 80 y 90% de sedimentos carbonáticos, indicando que estos metales no están asociados a las fases de carbonatos para este sistema.

Forstner y Wittmann, (1981) señalan que la rocas carbonáticas se caracterizan por poseer bajas concentraciones de metales. La muestra captada en Playa Mero presentó la mayor concentración de Ni, Cr, Pb, Cu y Zn en el extracto de HCl, en relación a la muestra de Punta Varadero. Esto puede ser asociado a que esta muestra presenta un menor porcentaje de sedimento calcáreo; por consiguiente, posee un mayor porcentaje de fases de oxi-hidróxidos y arcillas. Estas observaciones pueden sugerir que el mecanismo dominante es la adsorción de metales traza en los sedimentos de Playa Mero, ya que esta muestra fue tomada en el embarcadero, siendo una zona de baja energía y expuesta a influencia antrópica por el transporte de embarcaciones y desarrollo turístico. Esta actividad podría estar influyendo en la presencia de los metales en los sedimentos; particularmente, en las concentraciones de Pb que podría provenir del combustible de los motores de las embarcaciones. A su vez, la muestra de Playa Mero posee mayor concentración de Cu, Ni y Cr en el extracto de HNO₃, posiblemente asociado a proceso de coprecipitación con oxi-hidróxidos cristalinos (Drever, 1997; Burdige, 2006).

Distribución vertical de los elementos bajo estudio

En función de visualizar la distribución vertical de los elementos bajo estudio, fueron realizados los perfiles de concentración de los elementos en la columna de sedimentos. Dichos perfiles son mostrados en la figura 20.

Como puede observarse la distribución vertical de los elementos Al, Mg y Hg, en los primeros 20 cm de la columna de sedimentos de fondo de la sección del Golfete de Cuare, es homogénea lo cual puede estar indicando que no ha existido un cambio en la fuente o introducción de fases asociadas a estos metales a través del tiempo.

Por su parte, el Fe presenta una pequeña variación en función de la profundidad, obsérvese que la concentración de Fe en el extracto de HCl, disminuye en función de la profundidad; es decir,

presenta las mayores concentraciones en los centímetros más superficiales a diferencia del extracto de HNO_3 donde ocurre lo contrario. Estas variaciones para Fe podrían estar indicando que a través del tiempo ha existido un aumento del aporte de oxi-hidróxidos amorfos y una disminución de oxi-hidróxidos cristalinos en los sedimentos.

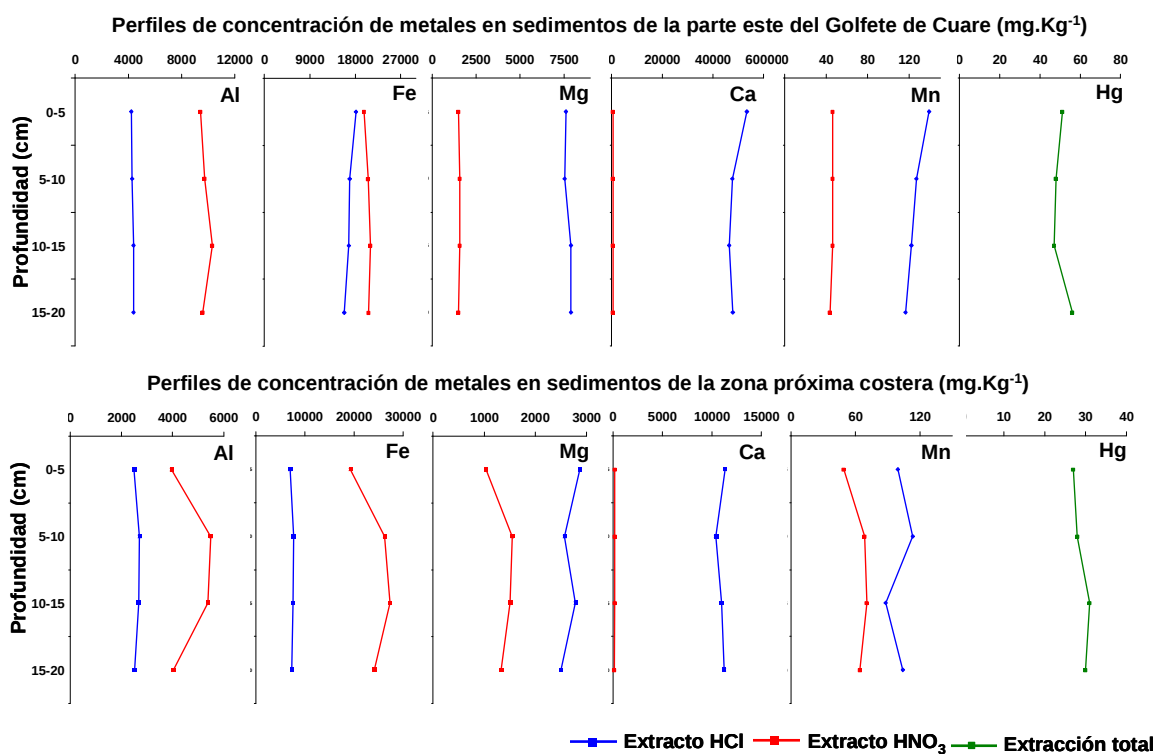


Figura 20 Concentraciones de metales en perfiles de sedimentos de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

El Mn en el extracto de HCl muestra una distribución similar al Fe en la columna de sedimentos, lo cual podría estar indicando que ambos elementos estén asociados a una misma fase mineral como oxi-hidróxidos de Fe. Estas observaciones pueden relacionarse con los resultados encontrados por De Freitas (2008), quién determinó que la distribución vertical del Mn a lo largo del sistema, presenta una tendencia a disminuir hacia la base del núcleo, distribución que podría relacionarse con las obtenidas para las concentraciones de Fe, corroborando la relación existente entre Fe y Mn.

Por su parte, el Ca muestra un aumento en su concentración hacia la de la columna de sedimentos y una disminución en función del aumento de la profundidad, lo que podría indicar que en los sedimentos más recientes existe un mayor aporte de CaCO_3 , posiblemente relacionado a que

actualmente en el Parque Nacional Morrocoy hay una alta mortandad de corales (Iragorry, 1981). Como consecuencia, puede haber una mayor erosión de estas especies y por consiguiente mayor aporte de sedimentos calcáreos en el sistema.

Las mayores concentraciones de Fe y Al fueron identificados en el extracto de HNO_3 , permitiendo asociar estos metales mayormente con oxi-hidróxidos cristalinos y aluminosilicatos pobremente cristalinos tipo alofano (Parfitt, 1989; Haese *et al.*, 1998; Álvarez y Naranjo, 2003). Por otro lado las mayores concentraciones de Mg, Mn y Ca se detectan en el extracto de HCl, lo que permite señalar que dichos elementos podrían relacionarse como especies intercambiables o elementos sorbidos en arcillas u oxi-hidróxidos, también pueden asociarse a oxi-hidróxidos amorfos y carbonatos (Peinado, 1987; Cox, 1997; Yuang *et al.*, 2004; Burdige, 2006; Xing *et al.*, 2008; Cuculic *et al.*, 2009).

En la zona próxima costera puede ser observada una mayor variabilidad en la concentración de los metales en la columna de sedimentos. En esta zona, al igual que la parte este del golfete, el Fe y Al presentan las mayores concentraciones en el extracto de HNO_3 ; así mismo, las mayores concentraciones de Mg, Mn y Ca son encontradas en el extracto de HCl, mostrando que para estos elementos la distribución en las fases a las cuales están asociados parece ser similar en ambos sitios, indicando que posiblemente el factor de dilución esta prevaleciendo en los sedimentos de la costa al presentar menores concentraciones product, de una mayor proporción de fases minerales poco reactivas con los metales como silicatos.

En el intervalo más superficial del núcleo (0-5 cm) el Al, Fe, Mg y Mn presentan concentraciones de 4000, 15000, 1000 y 40 mg.kg^{-1} respectivamente en el extracto de HNO_3 ; en el segundo y tercer intervalo de profundidad (5-10 y 10-15 cm) estos elementos muestran concentraciones de 6000, 26000, 1500 y 70 mg.kg^{-1} en el mismo extracto ácido, evidenciando un aumento de las concentraciones en función de la profundidad. Estos resultados podrían estar indicando cambios temporales en el aporte de fases en las cuales estos elementos están asociados, tales como alofano y oxi-hidróxidos de Fe y Mn, o por cambios en el aporte de los metales al sistema. De Freitas (2008) encontró en la columna de sedimentos de la parte norte de su respectiva zona de estudio, el autor indicó que la zona posiblemente este siendo influenciada por sedimentos proveniente de la zona de inundación del Río Tocuyo, evidenciando un comportamiento similar de distribución

vertical para Fe y Mg, donde existe un aumento en función de la profundidad. De lo mencionado anteriormente, podría inferirse que en los sedimentos de la zona próxima costera existe un dominio por los que provienen de la zona de influencia del Río Tocuyo y la Albufera Norte.

Por su parte, el Hg en el sistema en estudio muestra una distribución vertical con poca variación de la concentración en función de la profundidad; no obstante, considerando el error asociado al equipo de medición, que es aproximadamente de $3 \mu\text{g.kg}^{-1}$, podría establecerse que la distribución es homogénea a lo largo de la columna de sedimentos para la zona bajo estudio, ya que no existe una variación marcada en las concentraciones.

Por otro lado, la distribución vertical de Co, Cu, Zn, Pb, Cr y Ni en los primeros 20 cm de la columna de sedimentos de la parte este del Golfete de Cuare, es relativamente homogénea (figura 21). Esto podría estar indicando que a través del tiempo no han existido cambios significativos en el aporte al sistema de metales traza y/o fases minerales asociadas a estos. Sin embargo resalta que las mayores concentraciones de Co, Cu, Zn y Pb están asociadas al extracto de HCl, lo cual probablemente está indicando que estos elementos están como especies intercambiables, también asociados a oxi-hidróxidos amorfos o carbonatos (Yuang *et al.*, 2004; Cuculić *et al.*, 2009; Martorell *et al.*, 2009). A diferencia de Cr y Ni que las mayores concentraciones están referidas al extracto de HNO_3 , posiblemente asociadas a oxi-hidróxidos cristalinos (Peinado, 1987; Cox, 1997; Burdige, 2006; Xing *et al.*, 2008).

De igual manera, en la zona próxima costera puede observarse una mayor variabilidad de la concentración de los metales traza en la columna de sedimentos. En este caso el Co y el Pb presentan las mayores concentraciones en el extracto de HCl, mientras que Cu, Zn, Cr y Ni son encontrados en mayor concentración en el extracto de HNO_3 .

Esto permite señalar que dentro del golfete, el Cu y el Zn están asociados mayormente a fases minerales que son extraíbles con el HCl como elementos sorbidos u oxi-hidróxidos amorfos, mientras que, en la zona próxima costera, están mayormente asociados a las fases extraíbles en el extracto de HNO_3 , como oxi-hidróxidos cristalinos.

Por su parte, las concentraciones de Co, Cu, Zn, Pb, Cr y Ni en el extracto de HNO_3 aumenta en el segundo intervalo de profundidad (5-10 cm) en relación a el intervalo más superficial (0-5 cm),

luego disminuye nuevamente con la profundidad. Posiblemente durante ese periodo ocurrió una mayor formación de fases como oxi-hidróxidos cristalino en la zona, y así mismo la coprecipitación de los metales con estas fases (Drever, 1997; Burdige, 2006; Xing *et al.*, 2008).

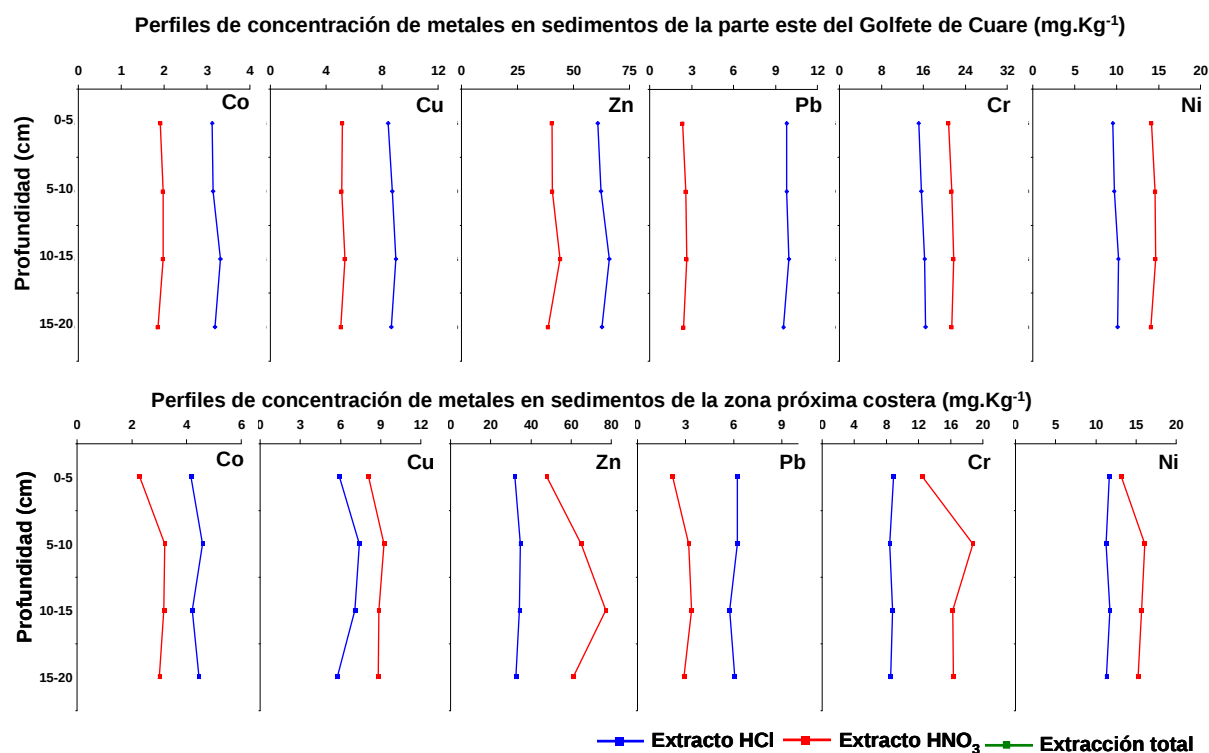


Figura 21 Concentraciones de metales en perfiles de sedimentos de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

La tabla 5 muestra la comparación de la concentración de metales traza en el presente trabajo con estudios similares realizados en la misma zona de estudio; y así mismo con promedio mundiales de metales en sedimentos, observándose de esta manera que en líneas generales la concentración de esos metales es similar al reportado por Gracia *et al.* (2008) y ambos están por debajo de promedios mundiales de sedimentos, pero los valores están en el mismo rango considerando que son sistemas diferentes.

Tabla 5 Concertación promedio de metales traza

Elemento	Presente trabajo	Gacía et al, (2008)	NOAA
Cr	31	24	81
Cu	12	12	34
Hg	0,044	0,053	0,15
Ni	22	9	20
Pb	10	26	46
Zn	90	174	150

Análisis de Difracción de Rayos X

Los análisis de Difracción de Rayos X fueron realizados a la muestra de sedimento no tratadas con las soluciones ácidas, así como a los residuos obtenidos de las extracciones con HCl y HNO₃. Estos análisis fueron realizados sobre las muestras tomadas en los puntos 4, 11 y 16, con la finalidad de establecer las fases minerales presentes en ellas y de esta manera asociarlos con las concentraciones de los elementos obtenidas durante las extracciones correspondientes. Desde la figura 22 hasta la 30, son mostrados los distintos difractogramas obtenidos tanto para los sedimentos, como para los diferentes extractos.

Es de resaltar que los puntos de muestreo corresponden a distintas partes de la zona de estudio, uno ubicado en la parte este del Golfete de Cuare (punto 4), otro en la boca de este cuerpo de agua (punto 11) y el último está ubicado en la zona próxima costera (punto 16). La escogencia de estas muestras en cuanto a su ubicación, dependió de los resultados obtenidos en la distribución espacial de los elementos en los sedimentos, ya que estos arrojaron diferencias de concentración que posiblemente puedan estar asociados a la mineralogía de los mismos.

Las figuras 22 y 25 muestran el espectro de difracción para la muestra 4 y 11, respectivamente, antes de realizar las extracciones ácidas. En los difractogramas puede observarse la presencia de cuarzo, calcita, caolinita, illita y goetita, las cuales son las fases minerales mayoritarias en la muestra. Por su parte, la figura 23 y 26 revela las fases minerales presentes en el sedimento después de el primer ataque ácido con HCl, donde ya no se cuenta con la presencia de calcita, corroborando la disolución total de esta fase mineral en la primera extracción. Finalmente, las figuras 24 y 27 representan los difractogramas de los sedimentos que fueron sometidos a la primera extracción con HCl y a la segunda extracción con HNO₃, la cual evidencia la ausencia de goetita y la presencia solo de illita, caolinita y cuarzo, relacionando de esta manera, que las concentraciones de los elementos obtenidos en la extracción están asociadas a esta fase mineral.

Así mismo, la figura 28 muestra el espectro de difracción para la muestra 16 perteneciente a la zona próxima costera antes de realizar las extracciones ácidas. En esta pude observarse la presencia de cuarzo, goetita y arcillas tipo caolinita e illita. En relación a las muestras del golfete, esta no presenta el mineral calcita. Esto explican las bajas concentraciones de Ca que mostraron

las muestras de esta zona, indicando que estos sedimentos poseen mayor concertación de silicatos en relación a los sedimentos del golfete. La figura 29 no muestra una pérdida clara de fases minerales en la primera extracción ácida con HCl, pero la figura 30 si muestra la perdida de goetita en la segunda extracción ácida con HNO₃, apuntando que esta fase mineral efectivamente fue disuelta en el segundo ataque ácido.

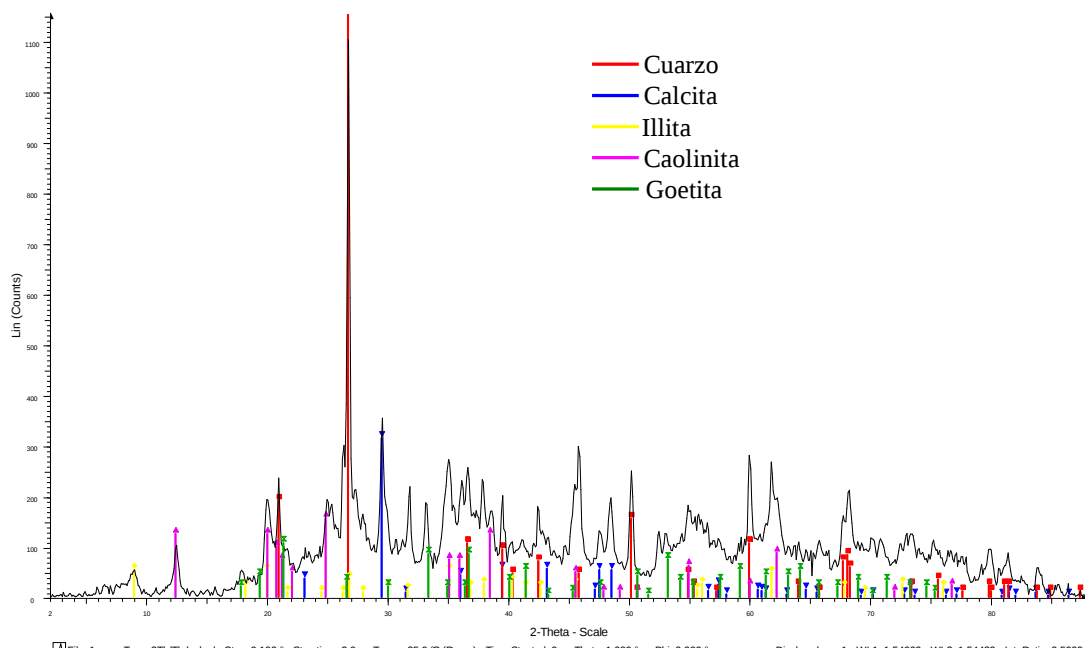


Figura 22 Difractograma de la muestra 4 sin realizar extracción ácida

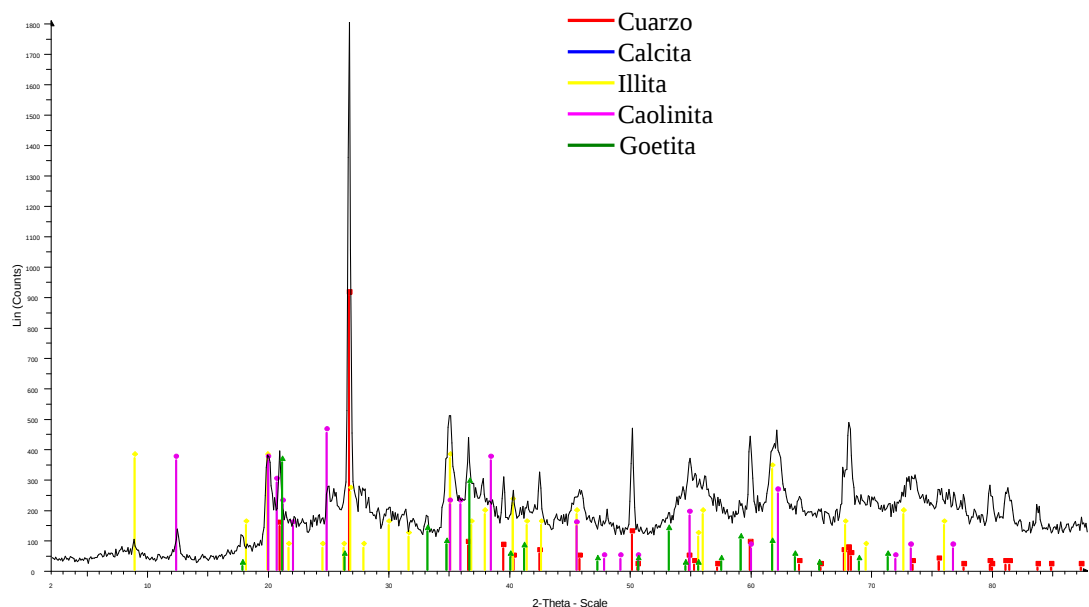


Figura 23 Difractograma de la muestra 4 después de la extracción con HCl

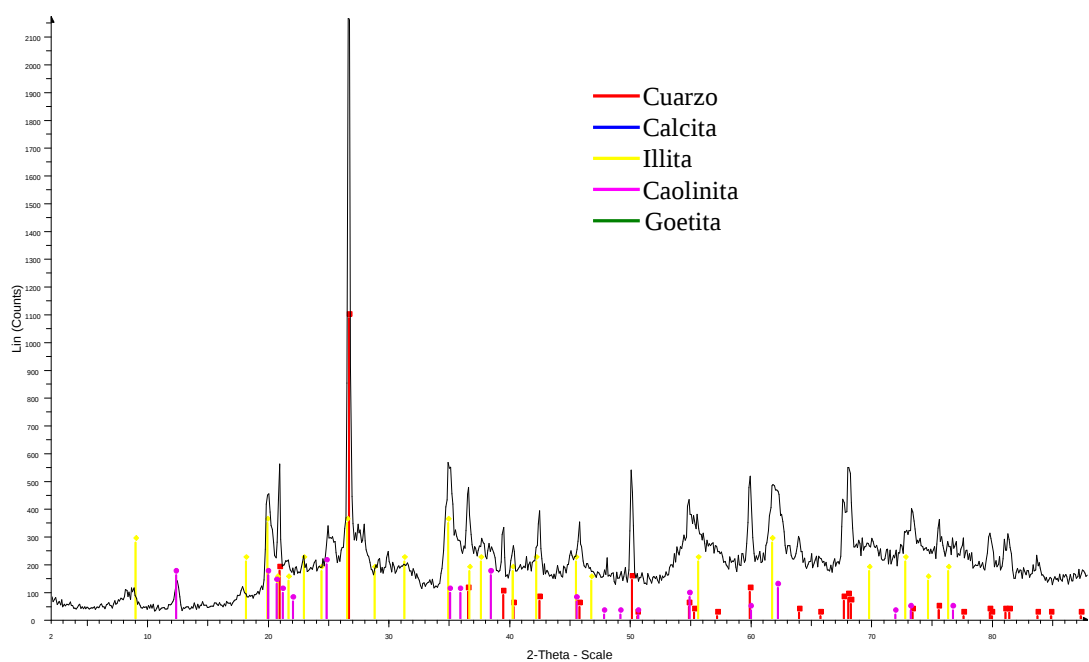


Figura 24 Difractograma de la muestra 4 después de realizar las extracciones con HCl y HNO₃

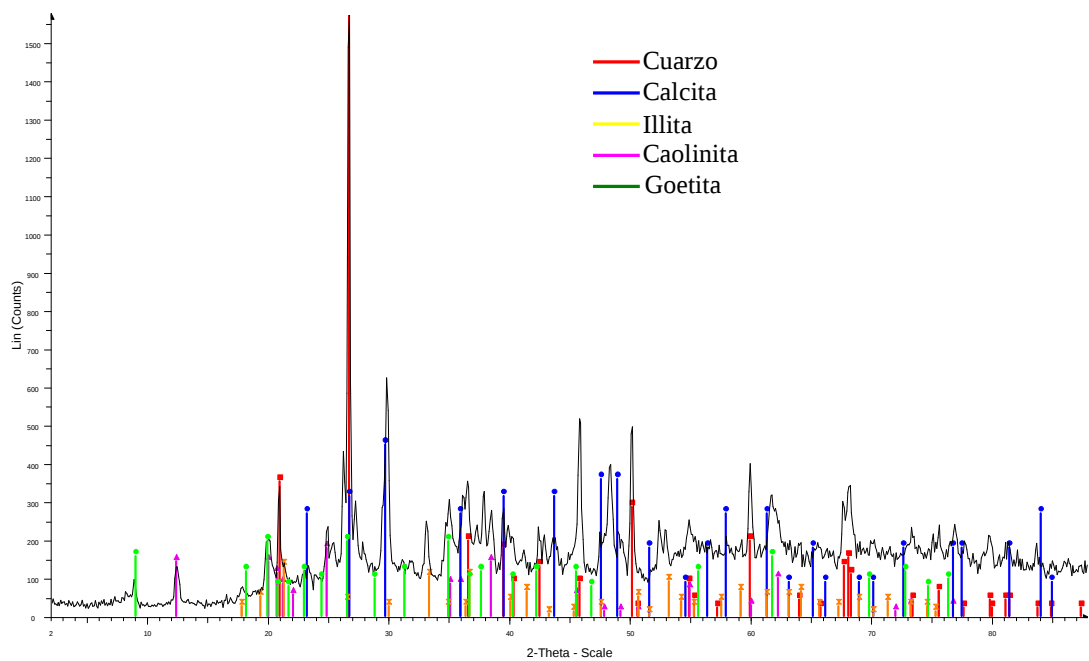


Figura 25 Difractograma de la muestra 11 sin realizar extracción ácida

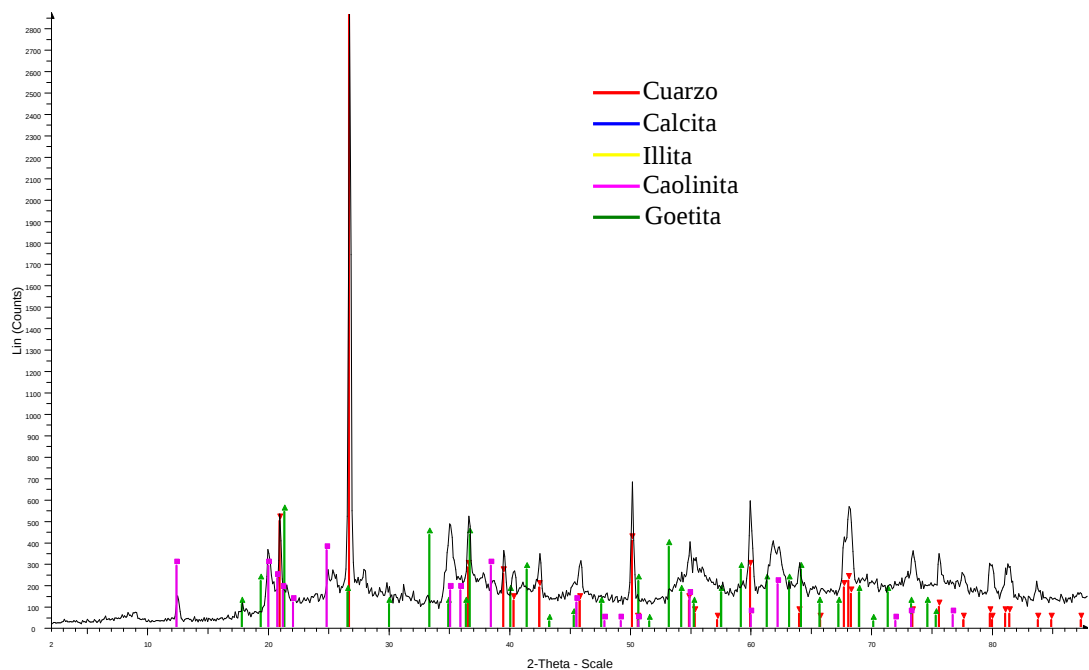


Figura 26. Difractograma de la muestra 11 después de la extracción con HCl

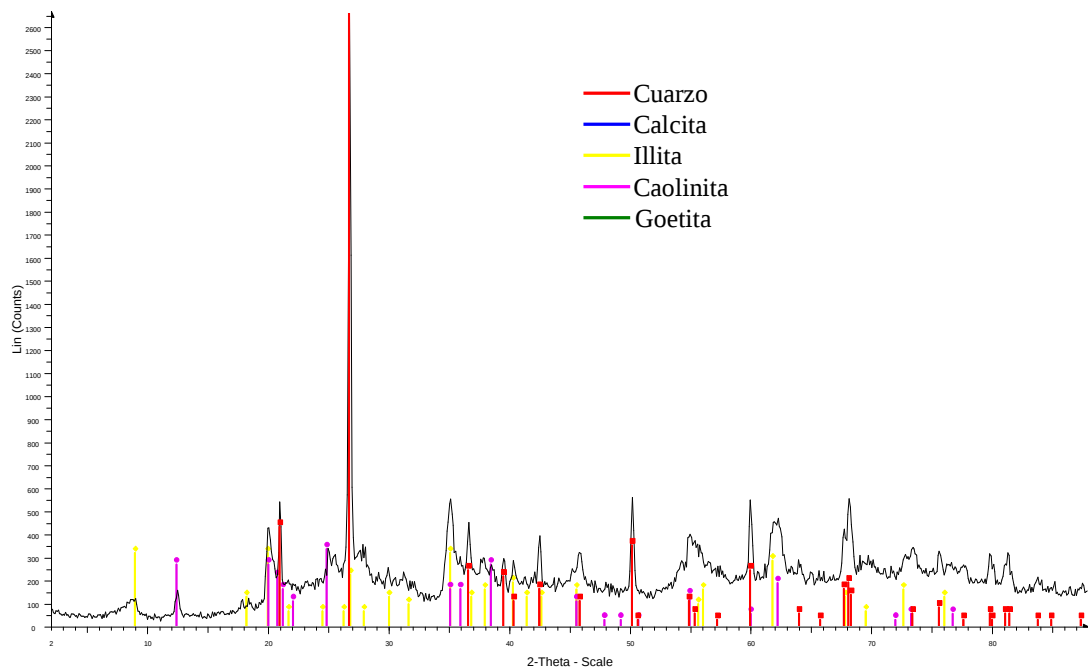


Figura 27 Difractograma de la muestra 11 después de realizar las extracciones con HCl y HNO₃

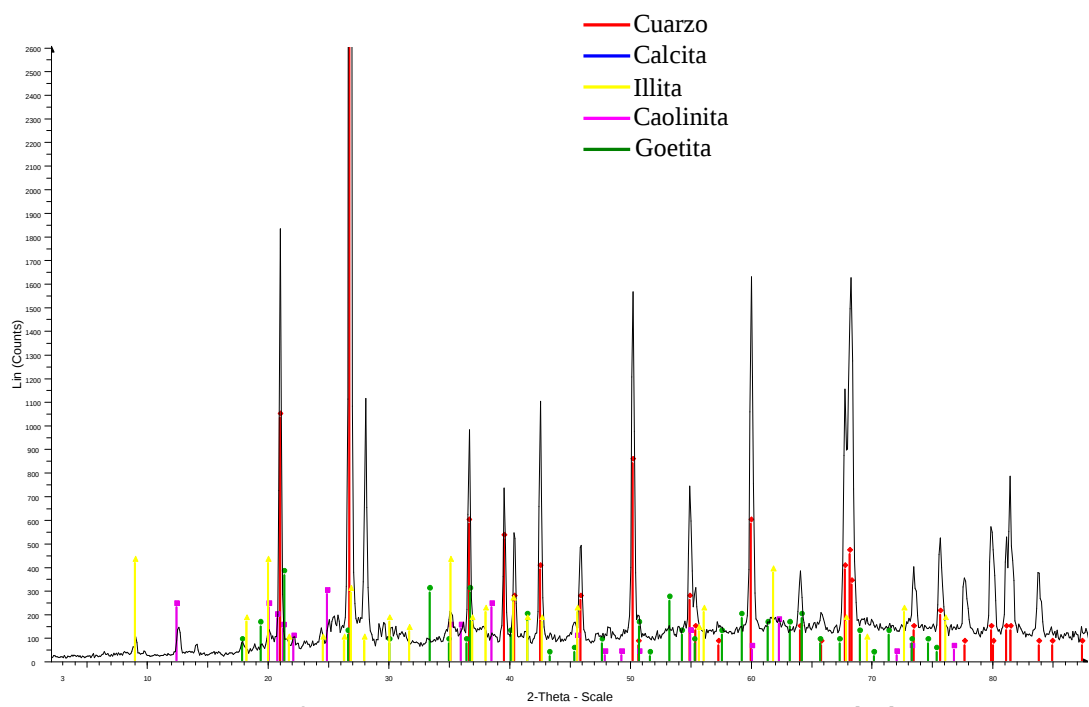


Figura 28 Difractograma de la muestra 16 sin realizar extracción ácida

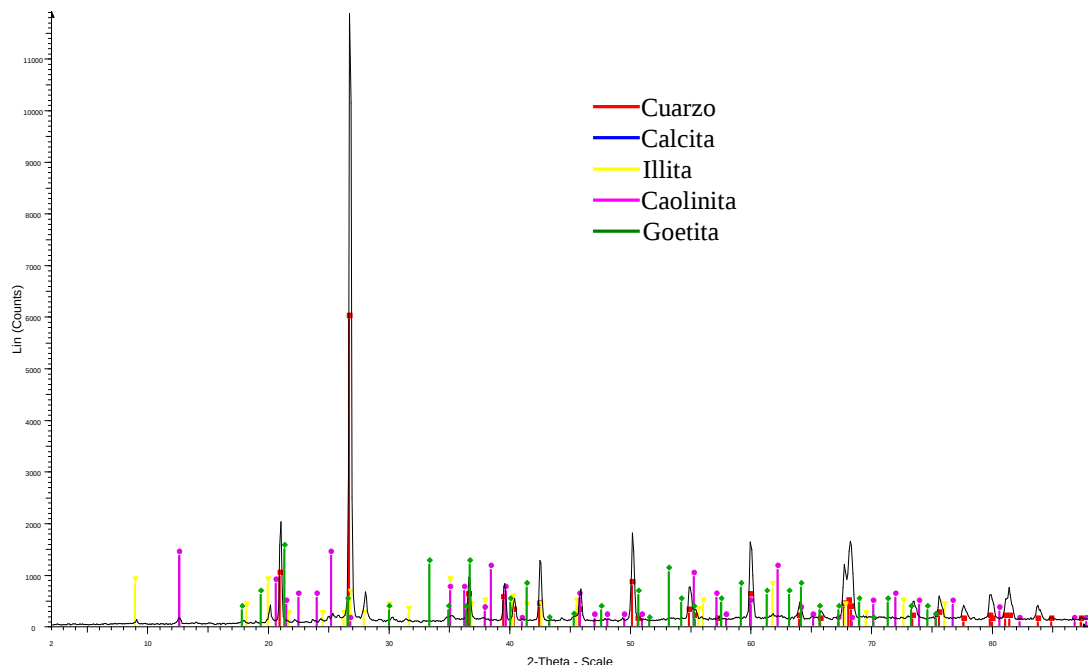


Figura 29 Difractograma de la muestra 16 después de la extracción con HCl

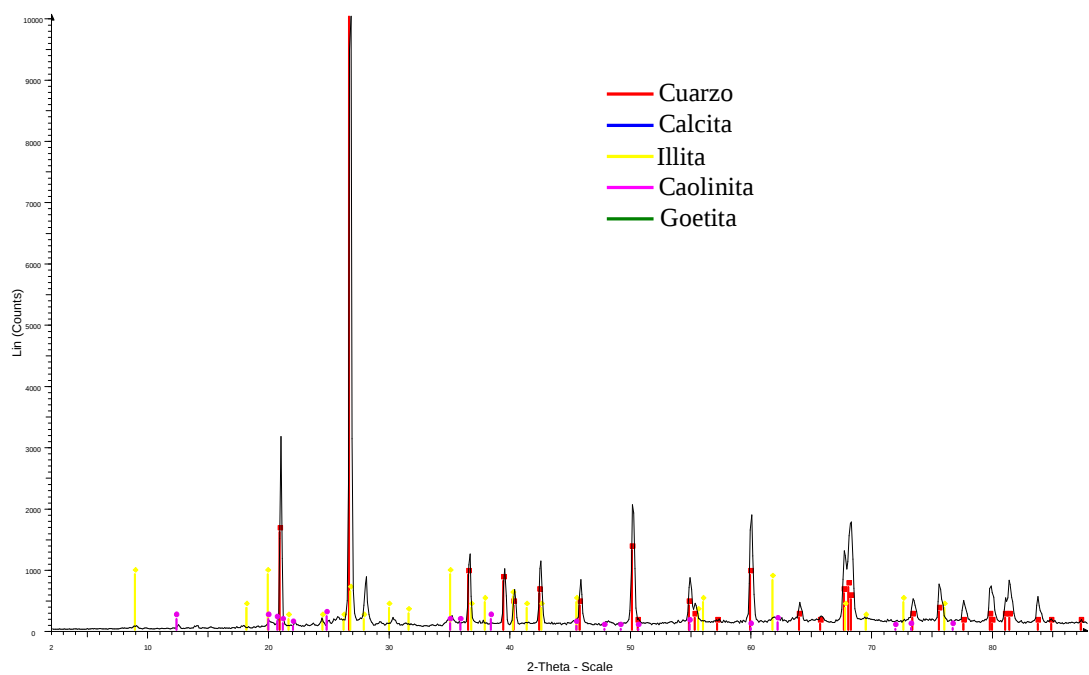


Figura 30 Difractograma de la muestra 16 después de realizar las extracciones con HCl y HNO₃

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y de las discusiones realizadas en este trabajo, pueden plantearse las siguientes conclusiones:

- La fracción lodo es la dominante en los sedimentos de fondo del sector estudiado del Golfete de Cuare, mientras que la fracción arena muy fina es la dominante en la zona próxima costera.
- El Hg presenta las mayores concentraciones y de forma homogénea en los sedimentos del golfete en relación a la zona próxima costera.
- Verticalmente los elementos presentan una distribución homogénea a lo largo de la columna de sedimentos.
- Al, Fe, Cr, Ni muestran las mayores concentraciones en el extracto de HNO_3 en los sedimentos bajo estudio, por su parte Mg, Mn, Ca, Co y Pb están asociados mayormente al extracto de HCl; y por último Cu y Zn están asociados al extracto de HCl en los sedimentos del golfete, mientras que en la zona costera al extracto de HNO_3 .
- El Al se encuentra asociado a fases de hidróxidos de aluminio amorfas o aluminosilicatos pobremente cristalinos, por otro lado los elementos Fe y Mn están incorporados a oxi-hidróxidos amorfos y cristalinos; mientras que Ca y Sr a carbonatos y los metales Co, Cu, Zn, Ni, y Pb están asociados a elementos sorbidos y/u oxi-hidróxidos de Fe en el extracto de HCl, pero en el extracto de HNO_3 son relacionados con oxi-hidróxidos de Fe por mecanismo de coprecipitación.
- Las fases minerales mayoritarias en las muestras de sedimentos son cuarzo, calcita, caolinita, illita y goetita, después del primer ataque ácido con HCl no se cuenta con la presencia de calcita en el residuo insoluble y después del segundo ataque con HNO_3 se evidencia la ausencia de goetita en el residuo final y presencia solo de fases minerales de cuarzo illita y caolinita.

RECOMENDACIONES

Determinar la concentración de azufre en los sedimentos, para establecer la presencia de fases minerales asociadas a sulfuros o sulfatos.

Tomar núcleos de sedimentos con mayor diámetro, para así poder dividirlos a una menor longitud de 5 cm para poder establecer la influencia más recientes de metales en estas muestras y disminuir alguna dilución con los sedimentos más antiguos.

Continuar el estudio de los sedimentos en dirección hacia la desembocadura del Río Tocuyo y hacia el Golfo Triste, con la finalidad de ampliar el área de estudio y completar la distribución de los elementos asociados a los sedimentos.

REFERENCIAS

- Acosta, V.; Lodeiros, C.; Senior, W. y Martínez, G., 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia* 27, 686-690.
- Álvarez, J. y Naranjo, E., 2003. *Ecología del suelo en la selva tropical húmeda de México*. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Biología. México. 302 p. Disponible en: <http://books.google.co.ve/books?id=5SYkDIFvIKMC&pg=PA36&dq> [Consulta: 2009, Junio 10].
- Ansari, T.; Marr, I. y Tariq, N., 2004. Heavy metals in marine pollution perspective-a mini review. *Journal of Applied Sciences* 4, 1-20.
- Barreto, E., 2006. Estudio hidrogeoquímico de las aguas superficiales de la zona costera comprendida entre las bocas de los ríos Yaracuy y Tocuyo, estado Falcón, Venezuela. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 120p.
- Barreto, M., 2004. Cambios espacios temporales de la salinidad y estructura del manglar en el Golfete de Cuare, Venezuela. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Boggs, S., 1995. *Principles of sedimentology and stratigraphy*. Segunda edición. Prentice Hall. New Jersey. 774p.
- Brownlow, A., 1996. *Geochemistry*. Segunda edición. Prentice Hall. New Jersey. 580 p.
- Burdige, D. 2006., *Geochemistry of marine sediments*. Princeton University. New Jersey, 609 p.
- Castellan, G., 1998. *Fisicoquímica*. Segunda edición. Addison Wesley Longman. México. 452p.
- Censi, P.; Spoto, S.E.; Saiano, F.; Sprovieri, M.; Mazzola, S.; Nardone, G.; Di Geronimo, S.I.; Punturo, R. y Ottonello, D., 2006. Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand. *Chemosphere* 64, 1167-1176.
- Céspedes, J.; Acuña, J. y Vargas, J., 2004. Metales traza en sedimentos costeros de Costa Rica. *Revista de Biología Tropical* 52, 51-60.
- Chávez, G., 2003. Estudio geoquímico de los compuestos no cristalinos en la fracción fina de los sedimentos marinos de la fachada atlántica, Venezuela. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 124p.

- Cuculić, V.; Cukrov, N.; Kwokal, Ž. y Mlakar, M., 2009. Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia.. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 81, 311-320.
- Cuéguen C. y Dominik, J., 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry* 18, 457-470.
- 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. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 116p.
- Drever, J., 1997. *The geochemistry of natural waters: Surface and Groundwater Environments*, Tercera edición. Prentice Hall. New Jersey. 437 p.
- Du Laing, G.; Rinklebe, J.; Vandecasteele, B. Meers, E. y Tack F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment* 407, 3972 –3985.
- Förstner, U. y Wittmann, G., 1981. *Heavy metal pollution in the aquatic environmet*. Segunda edición. Springer-Verlag. Berlin. 486p.
- García, I. y Dorronsoro, C., 2000. Contaminación por metales pesados. Departamento de edafología y química agrícola. Universidad de Granada. España.
- García, E.; Cruz-Motta, J.; Farina, O. y Bastidas, C., 2008. Anthropogenic influences on heavy metals across marine habitats in the western coast of Venezuela. *Continental Shelf Research* 28, 2757-2766.
- González de Juana, C.; Iturralde de Arozena J. y Picard Cadillat, X. 1980. *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Foninves. Caracas. 1031p.
- González, F., 1982. *Introducción a la geoquímica*. Segunda edición. Eva V. Chesneau. Washington D.C. 144p.
- Haese, R.; Petermann, H; Dittert, L y Schulz, H., 1998. The early diagenesis of iron in pelagic sediment: a multidisciplinary approach. *Earth and Planetary Science Letter* 157, 233-248.
- Iragorri, A., 1981. Estudios de algunos factores de mortalidad de Octocorales del Parque Nacional Morrocoy, estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Zoología Tropical. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

- Kawano, M. y Tomita, K., 1996. Amorphous aluminium hydroxide formed at the earliest weathering stages of K-feldspar. *Clays and Clay Minerals* 44, 672-676.
- Keeler, E., 1992. *Environmental Geology*. Sexta edición. Macmillan. New Cork. 519p.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997. Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura. Venezuela. PDVSA-Intevep. Tercera Edición. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico> [Consulta: 2008, Noviembre 30].
- Marchand, C.; Lallier-Vergès, E.; Baltzer, F.; Albéric, P.; Cossa, D. y Baillif, P., 2006. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry* 98, 1-17.
- Martorell, J.; Galindo, M.; García, M. y Granado, M., 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials* 162, 823-836.
- Medina, H., 2000. Estudio químico de los sólidos suspendidos del Río Guaire. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 97p.
- Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales Renovables (MARNR), 1993. Estudio de la vegetación del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare estado Falcón. Caracas. 80p.
- Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales-Fundación para la Defensa de la Naturaleza (MARN-FUDENA), 1989. Plan de ordenamiento y manejo del Refugio de Fauna Silvestre de Cuare. Caracas. 119p.
- Miranda, C. 2003., La zona costera como totalidad ambiental. Primera aproximación. *Rev. Invest. Mar.* 24, 63-68.
- Morillo, J.; Usero, J. y Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55, 431-442.
- Morrinson, R.; Narayan, S. Y Gangaiya, P., 2001. Trace element studies in Laucala bay, Suva, Fiji. *Marine Pollution Bulletin* 42, 397-404.
- Orta, O., 2008. Estudio geoquímico de metales pesados en sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 154p.
- Parfitt, R., 1980. Structure of some allophanes from New Zealand. *Clays and Clay Minerals* 28, 285-294.

- Pérez, D., 1989. Resumen del informe final del proyecto línea base referencia biológica en el ambiente marino costero del área del Golfo Triste. Universidad Simón Bolívar. Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas (INTECMAR). PEQUIVEN U.S.B. 25 p.
- Raga E., 2006. Caracterización de suelos y aguas intersticiales en manglares degradados en el Golfete de Cuare en el estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 87p.
- Ramírez, A., 1980. Contaminación Geoquímica: Aguas y Sedimentos. Trabajo de Ascenso a la Categoría de Asistente. Instituto de Geoquímica. U.C.V. 91p.
- Ramírez, M., 2006. Caracterización geoquímica de los sólidos suspendidos de la cuenca baja del río Tocuyo y los sedimentos de sus zonas de influencia, estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 109p.
- Ramos, M., 2006. Estudio de la variabilidad espacial de Ca, K, Mg, Fe, P, C, Na, N y C en los sedimentos depositados en el Golfete de Cuare, Estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 83p.
- Ray, A.; Trialhy, S.; Patra, S. y Sarma, V., 2006. Assessment of Godavari estuarine mangrove ecosystem through trace metal studies. *Environmental International* 32, 219-223.
- Rayner-Canham, G., 2000. Química inorgánica descriptiva. Segunda edición. Prentice Hall. México. 595p.
- Rivas, A. 2008., Estudio de la distribución y abundancia e Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Hg y P en los sólidos suspendidos de la cuenca baja del Río Tocuyo y en los sedimentos de sus zonas de influencia, estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 88p.
- Salomons, W. y Förstner, U., 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag. Berlin. 349 p.
- Schroeder, W. y Munthe, J. 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environmental*. 32, 809–822.
- Siegel, F. 2002., Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer. Alemania. 218p.
- Skoog, D., West, D., Haller, J. y Croudi, S., 2001. Química analítica. Séptima edición. Mc Graw Hill. México. 795p.

- Stummeyer, J.; Marchig, V. y Knabe, W., 2002. The composition of suspended matter from Ganges–Brahmaputra sediment dispersal system during low sediment transport season. *Chemical Geology* 185, 125– 147.
- Tang, C.; Ching-man, C.; Zhang b, G.; Shin, P.; Qian, P. y Li, X., 2008. The spatial and temporal distribution of heavy metals in sediments of Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 57, 816–825.
- Thornber, M. 1992., The chemical mobility and transport of elements in the weathering environment (chapt. 1.5.), en Butt, C. y Zeegers, H. (Eds.). *Geochemistry in tropical and subtropical terrains*. Elsevier, 79-96.
- Urrutia, R.; Yevenes, M. y Barra, R., 2002. Determinación de los niveles basales de metales traza en sedimentos de tres lagos andinos de Chile: lagos Chungará, Laja y Castor. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 47, 457-467.
- Wang, Q.; Zheng, N.; Liang, Z. y Zheng, D., 2008. Characterization of heavy metal concentrations in the sediment of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environmental Pollution* 154, 135-142.
- Wu, Y.; Falconer, R. y Lin, B., 2005. Modelling trace metal concentration distributions in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64, 699-709.
- Xing, Y.; Yuanhui, Z.; Ruilian, Y.; Gongren, H. y Xianglin, T., 2008. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences* 20, 664-669.
- Yariv, S. y Cross, H., 1979. *Geochemistry of Colloid Systems*. Springer-Verlag. Berling. 450p.
- Yuang, C.; Shi, J.; He, B.; Liu, J.; Liang, L. y Jiang, G., 2004. Speciation of heavy metal in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS whit sequential extraction. *Environment International* 30, 769-783 .
- Zonta, R.; Collavini, F.; Zaggia, L.; Zuliani, A., 2005. The effect of floods on the transport of suspended sediments and contaminants: A case study from the estuary of the Dese River (Venice Lagoon, Italy). *Environment International* 31, 948 – 958.

APÉNDICES

Apéndice 1. Ubicación de los puntos de muestreo

Tabla 6 Coordenadas de las estaciones de muestreo

Muestra	Latitud (m)	Longitud (m)
1	1.205.803	578.386
2	1.205.450	578.350
3	1.205.450	578.826
4	1.205.555	579.341
5	1.205.236	579.874
6	1.205.469	580.522
7	1.204.808	581.004
8	1.205.325	581.500
9	1.205.902	581.175
10	1.206.657	581.175
11	1.206.776	580.375
12	1.207.681	580.537
13	1.207.373	582.575
14	1.209.205	580.263
15	1.212.536	577.774
16	1.215.997	575.616
17	1.196.700	581.800

Apéndice 2. Longitud de los núcleos

Núcleo	Profundidad (cm)						
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							

Figura 31 Intervalos de longitud de los núcleos tomados

Apéndice 3. Características de los núcleos.

Tabla 7 Características generales de las muestras de núcleos de los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

Núcleos	Características físicas
1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12	Granulometría lodosa y de color gris oscuro en toda la sección del núcleo. Poca cantidad de restos de conchas, las cuales están presentes mayormente a profundidades de 15 cm.
5	Granulometría arenosa en el tope de color marrón claro, hacia la base aumenta el tamaño de grano y el color se torna más oscuro. Presenta alta cantidad de conchas disgregadas en la parte más superficial del núcleo y esta disminuye en función de la profundidad.
7, 9	Posee una granulometría areno-lodosa de color gris oscuro homogéneo a lo largo del núcleo. Muestra gran cantidad de restos de conchas hacia el tope.
13, 17	Granulometría arenosa homogénea a lo largo de la sección del núcleo, de color gris claro con presencia de conchas disgregadas en la parte superficial.
14, 15, 16	Granulometría arena fina de color marrón oscuro homogéneo a lo largo del núcleo, a su vez existe ausencia de conchas a lo largo del mismo.

Apéndice 4. Concentración de los patrones

Tabla 8 Concentración de los patrones para cada elemento

Elemento	Concentración mg.L ⁻¹				
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
Al	60	100	200	500	1000
Ca	1	5	10	20	50
Sr	1	3	5	10	20
Co	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4
Cr	0.025	0,0625	0,125	0,25	0,5
Cu	0.025	0,0625	0,125	0,25	0,5
Fe	100	300	500	1000	2000
Mg	60	10	200	500	1000
Mn	0,5	1	2,5	5	10
Ni	0,05	0,125	0,25	0,5	1
Pb	0,05	0,125	0,25	0,5	1
Zn	0,5	1	2,5	5	10

Apéndice 5. Curvas de calibración

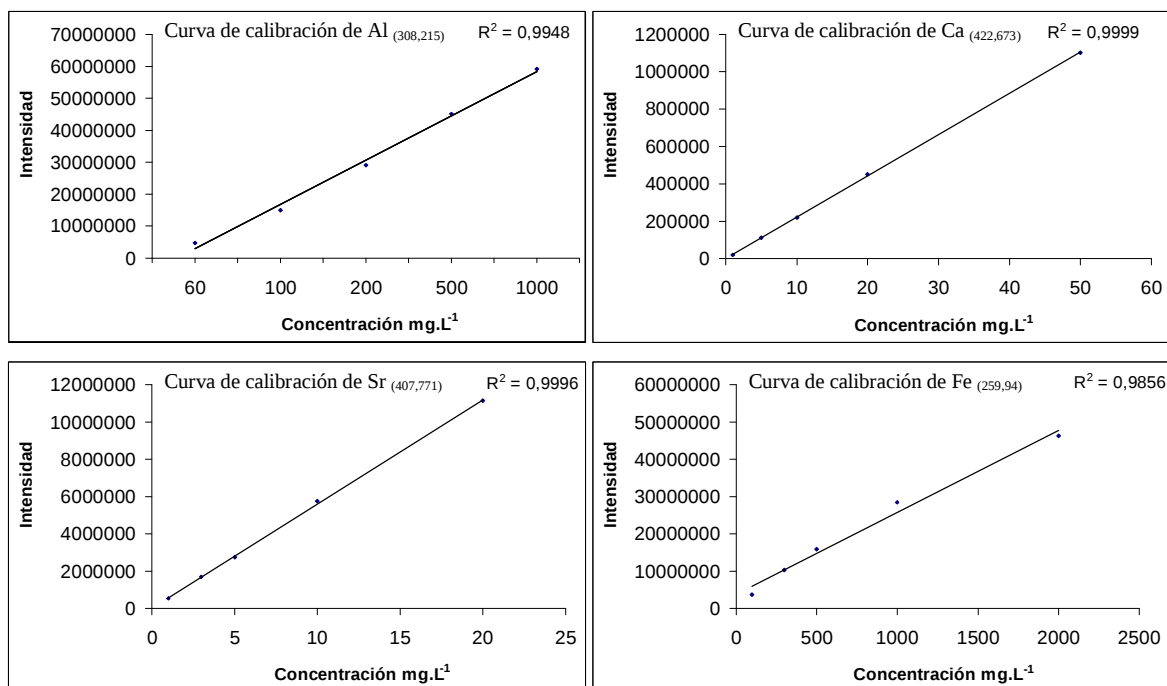


Figura 32 Curvas de calibración para Al, Ca, Sr y Fe

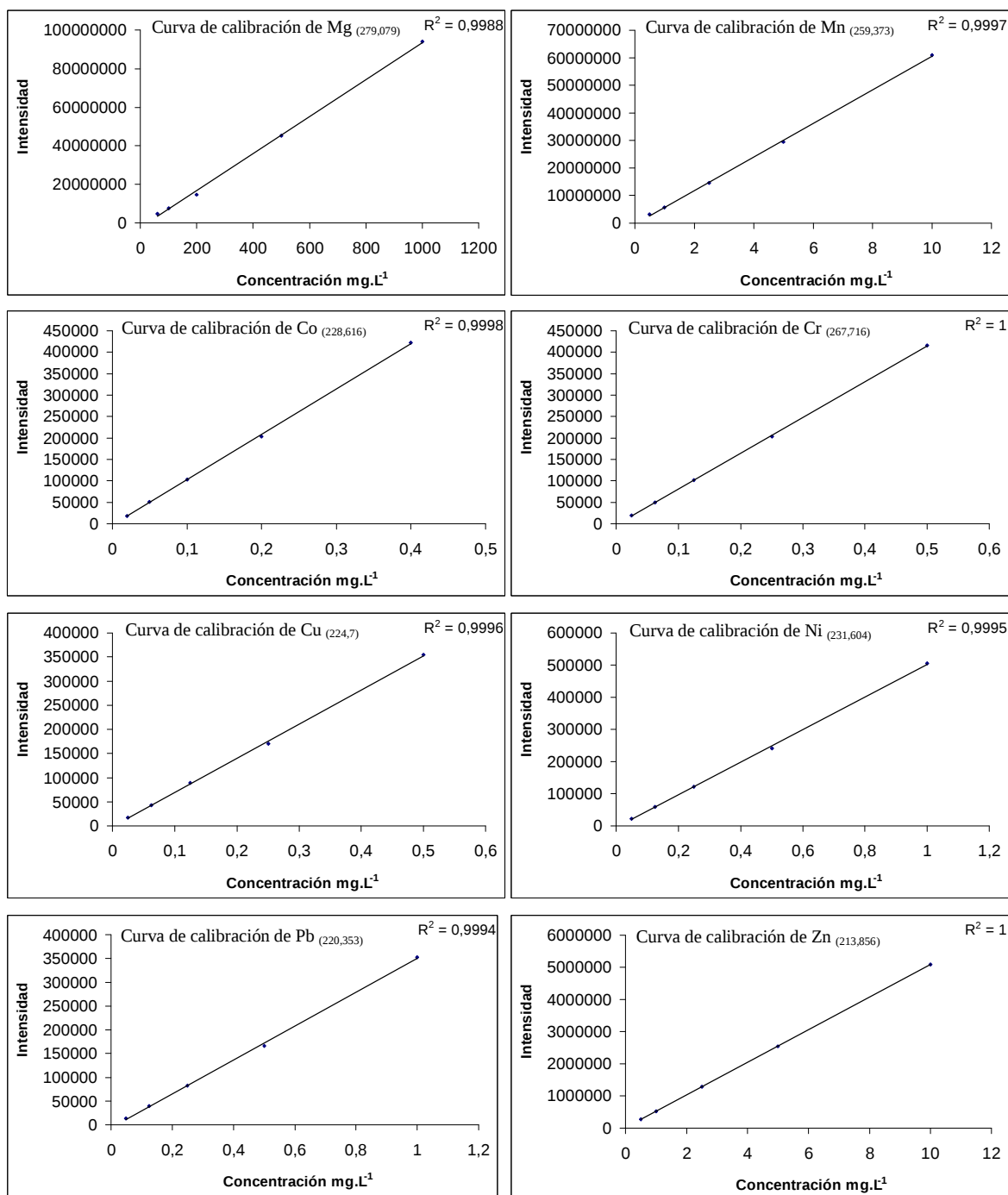


Figura 33 Curvas de calibración para Mg, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn

Apéndice 6. Curvas de calibración

Tabla 9 Concentración de los elementos bajo estudio en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, en el extracto de HCl

Núcleo	Profundidad (cm)	Extracto HCl. Concentración (mg.kg ⁻¹)											
		Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0-5	4607	43441	214	23988	8477	190	3,6	16,7	10,4	10,3	10,0	69,5
	5-10	4643	43082	250	22088	8319	149	3,5	16,5	10,6	10,4	10,4	69,6
	10-15	4864	42723	196	20381	8300	131	3,7	17,3	10,9	10,7	10,6	71,4
	15-20	4996	42535	195	18949	8453	125	3,5	17,4	10,6	10,2	9,5	67,7
	20-25	5381	42658	264	19105	8621	125	3,5	18,8	11,0	10,3	9,7	80,3
	25-30	5454	41486	219	20727	9000	130	3,8	18,8	9,6	10,2	9,3	72,8
	30-35	5545	43695	220	21868	8370	138	3,6	18,2	10,2	10,9	9,9	72,1
2	0-5	4786	47502	237	22784	8184	157	3,3	17,2	10,7	10,0	10,8	69,1
	5-10	4160	46982	229	18174	7384	134	2,8	15,3	7,9	8,9	9,9	60,7
	10-15	4752	47420	239	22719	8573	140	3,7	17,5	11,4	10,8	10,2	73,0
	15-20	5224	47958	245	20022	8280	130	3,5	17,8	11,2	10,2	10,2	69,1
	20-25	4880	47256	236	19429	8448	130	3,5	18,0	10,5	11,1	9,6	70,7
	25-30	5031	47635	237	21671	8370	148	3,7	17,6	11,4	11,1	9,8	74,8
3	0-5	4351	40801	197	22394	9041	153	3,5	17,1	9,9	10,7	10,1	71,4
	5-10	4866	41320	232	20551	8197	132	3,5	17,3	10,1	10,1	9,5	71,2
	10-15	4831	40695	215	19088	8313	130	3,7	17,9	9,8	10,7	9,8	70,4
	15-20	4882	39856	186	19214	8240	129	3,6	17,5	10,3	11,0	9,9	73,6
	20-25	5416	40126	196	18993	8911	128	3,6	18,5	10,8	10,1	9,5	72,0
	25-30	5424	42695	205	19569	8575	129	3,7	18,9	10,5	10,6	9,6	76,8
4	0-5	4590	46321	237	21747	8152	179	3,3	15,8	10,1	9,7	9,9	66,4
	5-10	4675	46963	256	21343	7913	163	3,3	16,6	9,9	10,4	10,0	63,5
	10-15	4709	46756	241	22562	8265	160	3,4	16,7	10,2	9,9	10,3	68,2
	15-20	4842	47366	242	20850	8483	130	3,5	16,9	9,7	9,9	9,1	68,0
	20-25	5370	46320	236	20610	9065	124	3,7	19,2	8,2	10,5	9,0	72,1
	25-30	5101	46223	225	20556	8274	133	3,4	18,1	8,7	10,0	9,4	69,9

Continuación tabla 9

		Extracto HCl. Concentración (mg.kg ⁻¹)											
Núcleo	Profundidad (cm)	Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
5	0-5	3928	110461	827	17087	6572	120	2,7	13,6	6,2	8,8	11,1	56,9
	5-10	4100	111036	906	13091	7274	104	2,9	16,1	7,4	9,8	9,4	61,5
	10-15	3866	110965	869	12010	7541	99	2,8	15,6	9,9	11,1	12,3	88,3
	15-20	3558	110455	844	10415	6304	89	2,4	13,8	9,0	10,3	10,3	60,6
6	0-5	4394	53446	256	19487	8169	146	3,3	16,7	8,2	10,1	10,3	63,8
	5-10	4733	47711	263	20379	8050	141	3,3	16,4	8,8	10,0	10,2	65,0
	10-15	4670	46402	258	17872	8058	129	3,4	16,7	8,9	10,2	9,8	66,1
	15-20	4708	47912	243	18356	8165	124	3,5	19,0	8,9	12,3	10,1	66,8
	20-25	5049	48692	265	19087	8421	124	3,7	18,1	8,5	11,2	10,5	74,0
	25-30	5183	48367	258	19628	8059	145	3,4	17,7	9,3	11,2	10,8	69,7
7	0-5	4689	50576	224	21269	8215	148	3,4	15,9	10,3	9,8	10,0	68,4
	5-10	3924	51637	256	16029	7137	119	2,8	15,1	7,2	9,1	8,5	56,3
	10-15	4586	52621	289	15549	7803	116	2,9	17,2	7,3	9,4	8,3	63,6
	15-20	4638	50695	219	14738	7982	106	3,0	17,5	6,1	8,9	6,9	61,9
	20-25	4798	51687	237	17118	8996	112	3,3	18,0	6,6	10,3	7,2	68,0
	25-30	5038	52645	246	17075	9163	119	3,3	18,2	6,9	10,0	7,4	68,9
	30-35	4951	51252	231	19930	7792	140	3,2	17,1	9,1	10,0	10,8	75,4
8	0-5	4265	65505	370	19297	7548	147	2,9	16,5	8,4	9,4	10,6	61,6
	5-10	4348	66890	403	16269	7620	115	3,0	17,1	8,5	9,7	11,4	63,8
	10-15	4403	65964	381	15967	8296	109	3,0	16,8	6,7	9,3	8,4	62,4
	15-20	4231	64245	354	17788	8271	118	3,1	18,7	7,7	11,1	10,2	66,0
9	0-5	3727	108809	807	11005	5714	71	2,6	12,7	5,5	8,9	7,6	56,8
10	0-5	4089	69777	374	14289	7252	129	3,0	13,9	7,3	9,5	9,7	53,2
	5-10	4024	70653	385	14797	7286	121	3,3	14,9	8,3	10,6	10,5	57,4
	10-15	4121	70478	396	14968	7755	115	3,6	16,1	8,3	11,3	10,5	60,1
	15-20	4077	71258	410	13274	7590	117	3,1	15,6	8,0	10,3	9,6	55,9

Continuación tabla 9

		Extracto HCl. Concentración (mg.kg ⁻¹)											
Núcleo	Profundidad (cm)	Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
11	0-5	3362	96656	518	10848	6947	109	2,9	12,2	7,1	8,9	8,2	43,3
	5-10	3714	97852	542	10484	6480	109	2,9	12,3	9,5	8,7	7,2	61,1
	10-15	3498	99631	630	10067	6360	103	3,3	11,9	7,9	9,4	8,5	44,3
	15-20	3174	93569	489	8889	6904	103	2,9	11,5	6,9	8,1	8,6	42,6
12	0-5	3686	80389	410	12842	6949	120	3,0	13,2	7,0	8,8	9,5	49,5
	5-10	3870	82365	490	12741	7255	109	3,2	14,7	7,6	9,6	10,7	56,0
	10-15	3969	79523	392	12014	7476	109	3,0	14,8	7,5	9,7	10,8	58,1
	15-20	3862	80369	408	11680	8071	111	2,9	15,6	6,8	9,1	11,1	57,7
	20-25	4023	80985	415	12280	7707	112	3,0	15,5	7,2	9,4	11,1	58,0
13	0-5	421	352672	2175	906	6336	22	0,2	3,3	1,5	1,1	2,3	2,3
	5-10	385	356125	2269	725	6493	20	0,1	2,8	0,8	1,2	1,9	1,5
	10-15	624	348965	2036	1011	6694	23	0,6	3,8	1,5	1,7	2,1	4,8
14	0-5	2837	44711	239	7595	3713	79	3,7	8,5	8,5	10,8	8,2	36,3
	5-10	3287	50365	324	9276	2987	125	5,2	8,6	12,7	12,7	7,8	43,0
	10-15	3287	46585	267	8524	3552	96	4,3	8,9	9,7	11,7	6,5	37,8
15	0-5	2337	15550	36	6758	2605	105	4,4	10,2	5,1	13,3	5,8	30,0
	5-10	2469	13528	30	7144	2440	95	4,2	8,4	5,4	10,8	5,1	30,9
	10-15	2511	13711	26	7560	2610	79	4,3	8,9	7,3	12,2	5,7	33,3
	15-20	2565	14884	29	7392	2604	91	4,2	9,0	6,8	11,3	5,8	32,7
	20-25	2348	14650	28	6619	2311	120	4,3	8,3	5,2	11,1	10,1	33,1
16	0-5	2306	11356	20	6650	2286	114	4,4	7,8	4,1	10,9	4,6	30,0
	5-10	2358	10369	16	6645	2275	119	4,4	8,3	4,1	10,2	5,7	30,3
	10-15	2221	10986	18	6748	2189	89	4,0	8,5	4,2	11,5	5,1	31,8
	15-20	2469	11236	20	7313	2385	117	4,7	8,1	4,7	11,4	6,3	32,3
	20-25	2501	11452	21	7322	2209	125	4,6	7,8	4,8	10,3	5,8	31,2
17	0-5	784	265807	1362	1207	12351	39	0,3	10,5	2,9	4,2	7,4	15,7
	5-10	823	258634	1263	983	13006	38	0,3	9,7	2,5	4,3	6,4	14,6
	10-15	906	269874	1376	1059	11964	37	0,4	9,2	3,9	4,5	10,1	13,5

Tabla 10 Concentración de los elementos bajo estudio en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera, en el extracto de HNO₃

		Extracto HNO ₃ . Concentración (mg.kg ⁻¹)											
Núcleo	Profundidad (cm)	Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0-5	8388	508	10	19733	1518	45	1,7	18,4	4,5	14,3	2,3	33,7
	5-10	16343	498	9	23634	2017	53	2,1	30,3	5,0	17,0	3,1	43,0
	10-15	7985	526	10	20748	1603	46	1,7	19,3	4,6	14,2	2,5	34,1
	15-20	11660	524	10	22976	1771	47	2,0	24,0	4,9	15,5	2,6	40,1
	20-25	12173	510	10	25087	1752	44	1,8	23,5	4,7	15,1	3,1	37,4
	25-30	11229	515	10	22365	1734	42	1,8	22,7	4,7	15,4	2,3	36,1
	30-35	13401	505	10	21763	1838	46	1,9	24,7	4,1	15,8	2,4	41,3
2	0-5	11998	549	12	21837	1769	48	1,9	25,3	4,7	15,7	2,4	40,2
	5-10	9124	569	12	21427	1640	49	2,0	20,3	4,0	14,7	2,4	36,5
	10-15	13572	546	12	22559	1858	50	2,0	24,8	5,1	16,1	3,1	41,1
	15-20	9347	536	12	21962	1676	48	1,9	20,6	5,0	14,6	2,5	37,2
	20-25	15324	548	12	24640	1895	45	2,0	28,6	5,1	16,1	2,7	40,4
	25-30	9583	560	12	21988	1647	45	1,8	20,7	4,6	14,6	2,0	38,4
3	0-5	8934	467	9	19851	1627	45	1,8	20,5	4,3	14,4	2,3	36,0
	5-10	11206	470	10	21503	1796	49	2,0	24,1	4,9	16,2	2,6	40,8
	10-15	12173	469	9	23561	1810	48	2,0	24,5	5,3	15,9	2,9	41,2
	15-20	10958	476	10	21147	1488	41	1,7	21,5	4,8	14,5	2,1	37,0
	20-25	15458	482	10	25491	1813	43	1,9	27,2	5,1	15,8	2,1	40,8
	25-30	14730	479	9	25133	1943	43	1,9	28,8	4,4	17,3	2,2	40,3
4	0-5	8026	562	10	18881	1487	43	1,7	19,6	4,4	13,5	2,4	33,1
	5-10	7967	570	8	19389	1504	44	1,8	20,3	3,9	14,0	2,6	33,3
	10-15	8863	568	12	20995	1642	47	1,8	20,8	4,2	14,4	2,5	36,6
	15-20	12317	569	10	22644	1835	47	2,0	24,9	5,0	16,2	2,9	40,5
	20-25	12689	557	13	20356	1732	42	1,9	25,1	4,4	15,4	2,3	39,6
	25-30	14507	562	11	22503	1883	46	2,0	26,9	4,7	16,8	2,6	41,4

Continuación tabla 10

		Extracto HNO ₃ . Concentración (mg.kg ⁻¹)											
Núcleo	Profundidad (cm)	Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
5	0-5	7857	1097	15	15028	1331	38	1,6	17,9	4,4	12,4	1,9	33,4
	5-10	8799	1108	16	13754	1233	32	1,5	18,5	4,1	12,2	1,8	32,7
	10-15	7753	1189	17	12284	1045	30	1,4	16,9	4,3	10,9	2,4	34,1
	15-20	7187	1082	16	11623	975	28	1,3	16,4	3,7	10,0	2,0	26,7
6	0-5	12036	541	12	18782	1555	44	2,0	25,1	5,1	15,6	2,4	42,9
	5-10	13789	539	11	22678	1938	51	2,2	27,4	5,6	17,0	2,9	48,1
	10-15	14664	593	14	22641	1930	51	2,2	27,4	5,3	16,5	2,9	45,2
	15-20	9490	524	10	20665	1588	46	2,1	26,9	5,0	15,9	3,0	39,2
	20-25	15103	530	12	22605	1869	45	2,1	27,1	5,2	16,8	2,9	43,0
	25-30	16368	545	11	22624	1960	49	2,1	29,9	5,1	17,0	3,0	47,2
7	0-5	9792	733	12	16907	1417	40	1,7	20,7	4,4	13,6	2,3	37,3
	5-10	11393	745	13	18284	1611	42	1,9	23,7	4,8	14,4	2,5	37,9
	10-15	12981	736	12	19710	1562	40	1,8	25,1	4,6	15,1	2,5	39,9
	15-20	9210	759	13	20665	1490	38	1,6	19,5	4,3	13,3	2,0	35,6
	20-25	14520	740	12	20794	1754	42	1,9	25,8	4,5	15,4	2,8	42,4
	25-30	11468	753	13	20730	1642	39	1,8	22,2	4,0	14,4	2,3	36,3
	30-35	11528	750	13	19853	1652	45	2,0	23,7	5,1	15,2	2,9	70,4
8	0-5	8424	738	11	21172	1491	48	1,9	21,7	4,9	14,6	2,4	37,1
	5-10	5868	731	10	19708	1260	39	1,6	19,0	4,6	13,0	2,1	30,9
	10-15	9033	745	11	20679	1502	42	1,8	21,6	4,7	13,3	2,7	36,5
	15-20	9981	735	10	21104	1600	45	1,8	28,3	4,8	15,2	2,4	38,8
9	0-5	7011	852	12	17382	973	41	1,3	17,9	5,0	10,4	1,9	28,9
10	0-5	9015	920	11	21094	1463	51	2,3	20,6	6,5	14,7	2,7	50,2
	5-10	9032	925	12	23312	1485	53	2,4	19,5	6,9	15,5	3,1	50,1
	10-15	9694	917	11	23212	1521	51	2,5	22,0	6,7	15,7	2,2	50,5
	15-20	10110	930	12	23418	1500	51	2,3	21,7	6,4	15,4	2,4	50,1

Continuación tabla 10

		Extracto HNO ₃ . Concentración (mg.Kg ⁻¹)											
Núcleo	Profundidad (cm)	Al	Ca	Sr	Fe	Mg	Mn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
11	0-5	9374	702	12	23021	1426	55	2,5	20,0	7,1	15,1	2,8	57,0
	5-10	7637	710	10	23594	1353	54	2,5	17,2	7,0	13,9	3,2	53,6
	10-15	7711	715	9	23965	1368	55	2,5	17,0	8,0	14,6	2,5	75,7
	15-20	6224	703	9	20459	1129	47	2,0	14,9	6,6	11,4	2,4	43,5
12	0-5	12007	734	12	22636	1718	54	2,5	22,5	6,7	15,8	2,7	54,6
	5-10	5654	745	12	18369	1369	43	1,9	15,1	5,2	12,9	2,3	40,0
	10-15	9028	730	12	20730	1481	49	2,2	19,9	6,0	14,5	2,8	49,2
	15-20	8824	742	12	20220	1292	41	1,8	17,1	5,1	12,9	2,3	38,5
	20-25	9279	762	12	21068	1436	43	1,9	19,5	5,3	13,7	2,4	42,4
13	0-5	530	260	1,9	1183	62	4	0,2	2,3	0,9	0,9	0,3	3,6
	5-10	464	263	1,8	1507	83	5	0,4	3,9	0,8	1,8	0,3	4,4
	10-15	623	258	1,6	2190	109	6	0,3	3,5	1,2	1,7	0,4	6,9
14	0-5	5889	391	3,7	26449	1439	64	3,1	15,8	8,7	14,4	3,1	64,0
	5-10	7765	403	3,8	32363	1640	73	3,4	17,0	9,1	16,1	3,7	70,4
	10-15	7540	401	3,4	31672	1627	75	3,5	19,2	14,0	22,8	3,3	78,0
15	0-5	5623	192	1,4	26693	1644	71	3,4	23,1	9,3	17,3	3,1	62,9
	5-10	4664	181	1,0	25079	1516	69	3,1	16,3	8,5	15,5	3,1	63,5
	10-15	4428	161	1,0	22842	1384	63	2,9	17,1	9,1	15,0	2,8	63,1
	15-20	3993	156	0,6	23155	1398	64	3,0	14,8	8,1	15,1	3,0	60,6
	20-25	4521	152	0,6	23258	1478	64	2,9	15,3	8,3	14,2	2,9	58,2
16	0-5	4944	137	0,5	25612	1573	70	3,1	17,4	9,6	16,6	3,3	67,8
	5-10	3746	140	0,6	24672	1367	68	3,0	15,4	9,1	15,4	3,3	97,8
	10-15	3625	135	0,3	25387	1266	65	3,1	15,6	8,6	15,4	2,9	58,6
	15-20	4865	145	0,2	28836	1577	75	3,5	17,5	9,3	16,9	3,6	72,7
	20-25	5298	143	0,2	28866	1725	79	3,6	17,4	10,0	17,5	3,6	67,7
17	0-5	1281	879	7	2603	247	9	0,4	11,6	2,5	4,2	0,9	106,4
	5-10	1338	856	6	2526	228	9	0,5	10,8	2,3	3,9	0,5	12,7
	10-15	1006	880	7	2441	204	9	0,4	12,9	2,5	4,2	0,8	8,2

Tabla 11 Concentración de Hg en los sedimentos de fondo de la parte este del Golfete de Cuare y su zona próxima costera

		Concentración total (µg.kg ⁻¹)			Concentración total(µg.kg ⁻¹)			Concentración total (µg.kg ⁻¹)
Núcleo	Profundidad (cm)	Hg	Muestra	Profundidad (cm)	Hg	Muestra	Profundidad (cm)	Hg
1	0-5	55	6	0-5	55	13	0-5	7
	5-10	57		5-10	53		5-10	7
	10-15	57		10-15	53		10-15	7
	15-20	56		15-20	53	14	0-5	54
	20-25	56		20-25	53		5-10	64
	25-30	51		25-30	53		10-15	56
	30-35	54						
2	0-5	57	7	0-5	47	15	0-5	34
	5-10	58		5-10	45		5-10	34
	10-15	58		10-15	44		10-15	41
	15-20	58		15-20	46		15-20	39
	20-25	57		20-25	41		20-25	32
	25-30	55		25-30	38	16	0-5	27
				30-35	47		5-10	28
3	0-5	49	8	0-5	56		10-15	31
	5-10	54		5-10	57		15-20	34
	10-15	54		10-15	50		20-25	27
	15-20	52		15-20	51	17	0-5	17
	20-25	52	9	0-5	35		5-10	15
	25-30	53	10	0-5	47		10-15	16
4	0-5	57		5-10	48			
	5-10	57		10-15	48			
	10-15	57		15-20	48			
	15-20	54	11	0-5	45			
	20-25	47		5-10	45			
	25-30	52		10-15	47			
5	0-5	51	12	15-20	45			
	5-10	48		0-5	46			
	10-15	47		5-10	46			
	15-20	56		10-15	46			
				15-20	43			
				20-25	45			