

## Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela

María Valentina Fuentes H.<sup>1</sup>, Luisa Rojas de Astudillo<sup>2,3</sup>, Alfredo Diaz<sup>2</sup> & Gregorio Martínez<sup>4</sup>

1. Departamento de Bioanálisis; 2. Departamento de Química; 3. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas; 4. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela; mariavalentinafuentes@yahoo.com

Recibido 19-VII-2009. Corregido 15-I-2010. Aceptado 12-VII-2010.

**Abstract: Heavy metal distribution in superficial sedimenta ta Saco, Gulf of Cariaco, Sucre, Venezuela.**

The Gulf of Cariaco is a marine ecosystem with high primary productivity, which gives it an ecological and socioeconomic importance. Nevertheless, anthropogenic activities around the Gulf produce wastes that are deposited directly or by runoff into the sediments, and consequently, increases concentrations of metals in this ecosystem. The objective of this study was to determine the distribution of cadmium, copper, lead, manganese, nickel and zinc in geochemical fractions of surface sediments, using modified BCR sequential extraction procedure. The concentrations were measured using flame atomic absorption spectroscopy. In addition, the contents of soluble and exchangeable metals associated to carbonate fractions, determined by BCR, were compared with those determined by the method of Campanella. Samples were collected in 12 stations during June 2007. The applied methodologies were evaluated with a certified reference material of marine sediments (HISS-1) and the results indicated that these methods provide adequate accuracy and precision for the extraction of metals. The total metal concentrations ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) were, Cd: < limit of detection (LD)-5.0; Pb: 1.79-60.41; Cu: no detected (ND)-42.18; Zn: 25.13-104.57; Mn: 66.31-80.29 and Ni: 3.29-24.58. Cd, Cu, Ni and Pb at several stations, exceeded the Canadian Sediment Quality Guidelines of the Lowest Effect Levels (LEL). Cadmium was identified as being the most mobile of the elements, having the highest concentrations in soluble and exchangeable cations and carbonates. However, Pb, Cu, Mn and Zn levels were found highly associated to organic matter and sulfide fractions. The methods did not show significant statistical differences for the extraction of soluble and exchangeable cations and the metals associated to carbonate fraction. There are several significant correlations between heavy metals, which suggest their common origin. Rev. Biol. Trop. 58 (Suppl. 3): 129-140. Epub 2010 October 01.

**Key words:** sequential extraction, geochemical fractions, heavy metals, Gulf of Cariaco, Venezuela.

El enriquecimiento de metales pesados en los sedimentos marinos es un tópico de gran interés, dada su capacidad de acumular dichas especies químicas y la peligrosidad que representan para la salud de los organismos bentónicos (Olajire *et al.* 2003). La asociación entre las concentraciones y la probabilidad de ocurrencia de cualquier efecto biológico adverso ha sido compilada para proporcionar valores referenciales que guíen la evaluación de la calidad de los sedimentos. Entre ellos figura el protocolo del Consejo Canadiense de

los Ministerios del Ambiente (CCME). Dicho protocolo contempla dos niveles referenciales: el límite de efectos bajos (LEB) y el límite de efectos altos (LEA). El primero expresa la concentración por debajo de la cual la probabilidad de toxicidad es menor que 20% y el segundo define el nivel por encima del cual la probabilidad de toxicidad es mayor que 50% (CCME 1995).

Los metales pesados pueden adsorberse en aluminosilicatos, óxidos de hierro y manganeso, carbonatos de calcio y materia orgánica.

En suelos y sedimentos, su capacidad de adsorción y liberación dependen, fundamentalmente del pH y de las condiciones redox (Filius *et al.* 1998). Además, su distribución en las diferentes fracciones geoquímicas está condicionada por las propiedades de cada metal, la competencia por los sitios de adsorción del sedimento, la capacidad de formar complejos y la magnitud de la contaminación de los sedimentos (Campbell 1995).

Debido a la dificultad de comparar los resultados obtenidos por diferentes investigadores y métodos distintos, la Oficina de Referencias de la Comunidad Europea (BCR) creó un protocolo para la especiación de metales pesados (Ure *et al.* 1993). Este procedimiento separa los metales de una muestra de suelo o sedimento, en cuatro fracciones: soluble en medio ácido, reducible, oxidable y residual o detrítica. Sin embargo, durante una certificación del BCR usando material de referencia certificado (CRM 601) mostró una variabilidad interlaboratorio significativa en la extracción de la fracción reducible. Esto condujo al desarrollo de un procedimiento de extracción secuencial modificado de BCR (Rauret *et al.* 1999), el cual fue reevaluado usando el CRM 601 como sustrato de prueba. El BCR optimizado fue más eficiente en la disolución de los metales asociados a los oxihidróxidos de hierro y manganeso (fracción reducible) (Rauret *et al.* 1999, Mossop & Davidson 2003). Otro procedimiento útil para estudiar el fraccionamiento geoquímico de metales en sedimentos marinos y lacustres es el método de Campanella *et al.* (1995). Este método permite discriminar la fracción de los metales incorporados en los carbonatos, sustituyendo el ácido acético, reactivo de extracción del método BCR, por acetato de amonio ajustado a pH 5 con ácido acético. De esa manera, el extracto es amortiguado y la acidificación producida por la descomposición química de los carbonatos es prevenida (Baeuens *et al.* 2003).

El Saco del Golfo de Cariaco es una zona bordeada de manglares, con elevada productividad primaria (Ferráz 1987) y gran riqueza pesquera, socioeconómica y turística; sin

embargo, en ella descargan contaminantes provenientes de los desechos domésticos de los poblados circundantes, de la actividad agrícola y del tráfico marino. Su manera de ingreso es variada: directa, transportados por las aguas del Río Carinicaño, las aguas lluvias y aguas de escorrentías y arroyos estacionales. Entre los contaminantes de mayor peligrosidad, se encuentran los metales pesados, cuyo destino final son los sedimentos (Martínez 2002).

Aunada a la situación antes planteada, para la región están planificados un gasoducto, un puerto minero y granjas camarónicas y piscícolas. Tales circunstancias obligan a conocer el estado ambiental actual de sus sedimentos, para orientar su desarrollo sustentable y establecer comparaciones futuras. En tal sentido, este trabajo tiene como objetivo contribuir con el conocimiento de la concentración total y fraccionada de manganeso, plomo, níquel, cobre, zinc y cadmio en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco y comparar la eficiencia de los métodos BCR y Campanella *et al.* (1995) para extraer la fracción intercambiable y asociada con los carbonatos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El Golfo de Cariaco está situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco, entre 10°25'-10°35' N y entre 63°13'-63°39' O. Su sector oriental, conocido como el Saco, es una zona somera, donde el mecanismo de transporte de partículas predominante es la suspensión, dado que su topografía no permite el desarrollo significativo de los procesos hidrodinámicos y los bosques de mangle amortiguan el movimiento de las aguas y el oleaje. Así, la textura de sus sedimentos varía entre arenas medias finas y limo-arcillas (Quintero *et al.* 2006).

Para el estudio, las muestras de sedimentos superficiales fueron colectadas en doce estaciones, en el mes de junio de 2007 (Fig. 1), con una draga Diez Laffont de 0.02m<sup>2</sup>. Una vez obtenidas, fue extraída el agua intersticial a una fracción de ellas, mientras que otra fracción fue

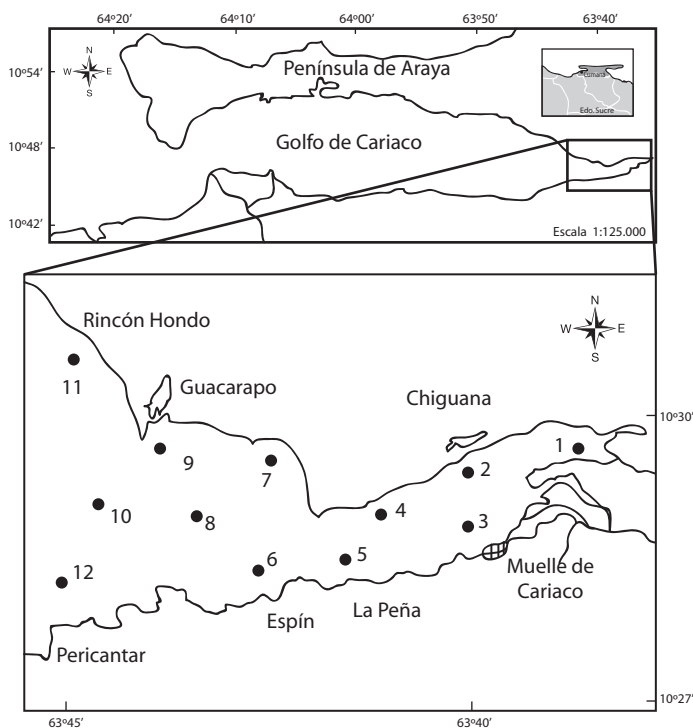


Fig. 1. Estaciones de muestreo en Saco del Golfo de Cariaco, Venezuela.

Fig. 1. Sampling stations at Saco of the Gulf of Cariaco.

conservada como tal. Ambas fueron secadas al aire y tamizadas en una malla de  $63\mu\text{m}$ .

Un gramo del sedimento tamizado fue secado en una estufa a  $38^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, la muestra fue predigerida en 10ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, durante la noche, a temperatura ambiente, en un matraz Erlenmeyer (Rojas *et al.* 2005). Para evitar pérdidas durante la digestión y mantener un reflujo constante, un pequeño embudo de vidrio fue colocado en el matraz. A continuación, la muestra fue calentada a  $60^{\circ}\text{C}$  durante dos horas, luego progresivamente fue elevada la temperatura hasta  $100^{\circ}\text{C}$  y digerida dos horas más. Una vez fría, fue filtrada (papel de filtro Whatman tipo 42) en un matraz volumétrico de 25ml y diluida hasta la marca. La cuantificación de las concentraciones de los metales fue ejecutada con un espectrofotómetro de absorción

atómica a la llama, Perkin Elmer, modelo 3110, de doble haz, llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio. Todos los reactivos y patrones externos de calibración fueron grado analítico, y los análisis fueron realizados por triplicado para verificar la precisión del método de digestión y recuperación de los metales. La extracción de los metales en el sedimento total y en el sedimento después de extraída el agua intersticial (agua de poro) no mostró diferencias estadísticas significativas ( $p \geq 0.05$ ).

La confiabilidad de la extracción de los metales totales fue evaluada con un material de referencia certificado de sedimentos marino (HISS-1). La exactitud del método fue menor que 9% y la precisión menor que 10% (Cuadro 1). Los blancos de cada conjunto de muestras estuvieron por debajo de 1% de los valores de las muestras, la precisión de las muestras 3% y

CUADRO 1

Resultados de la extracción de los metales en el material de referencia de sedimento marino (HISS-1)

TABLE 1  
Results from the extraction of metals in reference material marine sediment (HISS-1)

	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn
Promedio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0.024	3.08	2.13	1.98	4.51	63.4
DER (%)	0.0	2.9	2.3	9.6	2.0	2.0
Concentración informada ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0.024	3.13	2.29	2.16	4.94	66.1
Recuperación (%)	100	98	93	91	91	96

DER: desviación estándar relativa.

los límites de detección (LD) obtenidos de la curva de calibración (Meier & Zünd 1993) fueron: Mn ( $1\mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn ( $3\mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $2\mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $0.07\mu\text{g g}^{-1}$ ), Cd ( $1\mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $1\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Las concentraciones de los metales manganeso, plomo, níquel, cobre, zinc y cadmio, en cada fracción geoquímica, fueron obtenidas por el método modificado de extracción secuencial del Buró de la Comunidad Europea (BCR), presentado en Rauret *et al.* (1999). Este método discrimina la presencia de los metales en cuatro fracciones químicas: metales intercambiables, solubles en agua y ácido (F1), metales reducibles, asociados con los oxihidróxidos de hierro y manganeso (F2), metales oxidables, asociados con materia orgánica y sulfuros (F3) y metales residuales, asociados con la red cristalina (F4). Un resumen del procedimiento es presentado en el Cuadro 2. Después de cada extracción las mezclas fueron centrifugadas a 2200 rpm durante 20 minutos. Los sobrenadantes fueron removidos, y en ellos fueron analizados los metales. Antes de comenzar la extracción siguiente, las muestras fueron agitadas por 15 minutos con agua ultrapura y las aguas de lavado fueron descartadas. Todas las extracciones fueron ejecutadas por triplicado.

Simultáneamente, los metales de la primera fracción fueron extraídos por el método de especiación propuesto por Campanella *et al.* (1995). 2.5g de la muestra de sedimento fueron pesados por triplicado, para cada localidad, y colocados en un tubo de polipropileno. Luego,

45ml de acetato de amonio  $1\text{mol l}^{-1}$ , ajustado a pH 5 con ácido acético fueron añadidos y la mezcla agitada durante 24h a temperatura ambiente, con un agitador Thermolyne AROS 160; posteriormente, centrifugada durante 20 minutos. La solución obtenida fue decantada y diluida hasta 50ml.

Una vez obtenidos los resultados fue calculada la matriz de correlación de Pearson y fueron comparados mediante un análisis de varianza simple.

El índice de geoacumulación (Igeo) fue calculado con la ecuación de Müller (1979):

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$$

Donde  $C_n$  representa la concentración total de los metales en la fracción sedimentaria más fina (arcilla y limo) y  $B_n$  los valores informados por Wedepohl (1995) para los metales en la corteza terrestre, excepto Cd calculado con el valor informado por Sadiq (1991) para sedimentos no contaminados.

El factor de movilidad (FM) fue calculado como un índice relativo entre las concentraciones de cada metal en la fracción intercambiable y asociada con carbonatos (F1) y la sumatoria de todas las fracciones de cada metal (Salbu *et al.* 1988).

$$FM = \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4} \times 100$$

CUADRO 2  
*Procedimiento de extracción secuencial*

TABLE 2  
*Procedure for sequential extraction*

Paso	Metales	Reactivo	Tiempo de agitación y temperatura
F1	Intercambiables y solubles en agua y ácido	20ml de CH <sub>3</sub> COOH 0.11mol l <sup>-1</sup>	16h 25°C
F2	reducible	20ml de OHNH <sub>3</sub> Cl 0.5mol l <sup>-1</sup>	16h 25°C
F3	Oxidable	i) 5ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (dos ciclos) seguidos de evaporación (1ml) ii) 25ml CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ajustado a pH 2 con HNO <sub>3</sub>	1h 25°C 1h 85°C
F4	Residual (detrítica)	10ml agua regia	2h 80 °C

## RESULTADOS

**Concentración total de los metales:** En general, las concentraciones más elevadas fueron registradas en la región más oriental (Estación [Est] 1), costa norte (Ests 2, 4, 7, 9 y 11) y en el centro (Est 8 y 10). Pb, Cu y Mn mostraron su mayor contenido en las inmediaciones de la población de Chiguana (Est 2), Rincón Hondo (Est 11) y Pericantar (Est 12), respectivamente (Fig. 2). Al contrastar las concentraciones de cada metal en las diferentes zonas del ecosistema: costa norte, costa sur y centro, mediante un análisis de varianza de una cola no mostraron diferencias significativas ( $p \geq 0.05$ ).

Los intervalos de concentración para cada metal fueron: Cd (<Limite de Detección (LD)-5.00  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb (1.67-60.41  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu (<LD-42.18  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni (3.29-24.58  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Mn (6.31-80.29  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn (25.13-104.57  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). En la figura 2 resaltan las distribuciones similares de Mn, Zn, Cu, Pb y Ni, aunque Pb fue diferente enfrente de Chiguana (Est 2), sitio donde alcanzó su máxima concentración.

Los coeficientes de correlación de Pearson, calculados con las concentraciones de los metales, mostraron asociación positiva entre los pares: Cd-Ni (0.84), Zn-Cd (0.75), Zn-Mn (0.68), Zn-Cu (0.58), Mn-Ni (0.57), Mn-Cu (0.37), Mn-Cd (0.36) y Mn-Pb (0.26).

**Índice de geoacumulación:** Para estimar el enriquecimiento de metales asociado con la contaminación fue calculado el Igeo. Los valores obtenidos fueron menores que 1 ( $0.00 < I_{\text{geo}} < 0.26$ ), para todos los metales, en todas las estaciones. De ellos, Cu y Pb presentaron los valores de Igeo más altos.

**Fraccionamiento BCR.** Cd predomina en la fracción más soluble (F1, 52%) (Fig. 3). Sus concentraciones más altas se encontraron al final del Saco (Est 1), en Muelle de Cariaco (Est 3), San Rafael (Est 7) y centro (Est 8). La mediana de F1 no mostró diferencias estadísticas significativas con 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , concentración cuantificada en F2 (48%), en el centro del ecosistema ( $p \geq 0.05$ ). Cu predominó en la F4 (48%), seguida de las fracciones F3 (38%), F1 (11%) y F2 (2%). Las medianas de F3 y F4 no mostraron diferencias significativas entre si; sin embargo, fueron diferentes a las medianas de las fracciones F1 y F2. De manera similar al Cu, el metal Ni se asoció mejor con F3 (42%) y F4 (27%), aunque sus medianas para las cuatro fracciones fueron muy diferentes entre si, especialmente entre F1 (17%) y F4.

Las especies químicas del Mn estuvieron mayoritariamente en F1 (intercambiables y formando carbonatos o adsorbidos sobre ellos) y F3 (asociado con la materia orgánica y

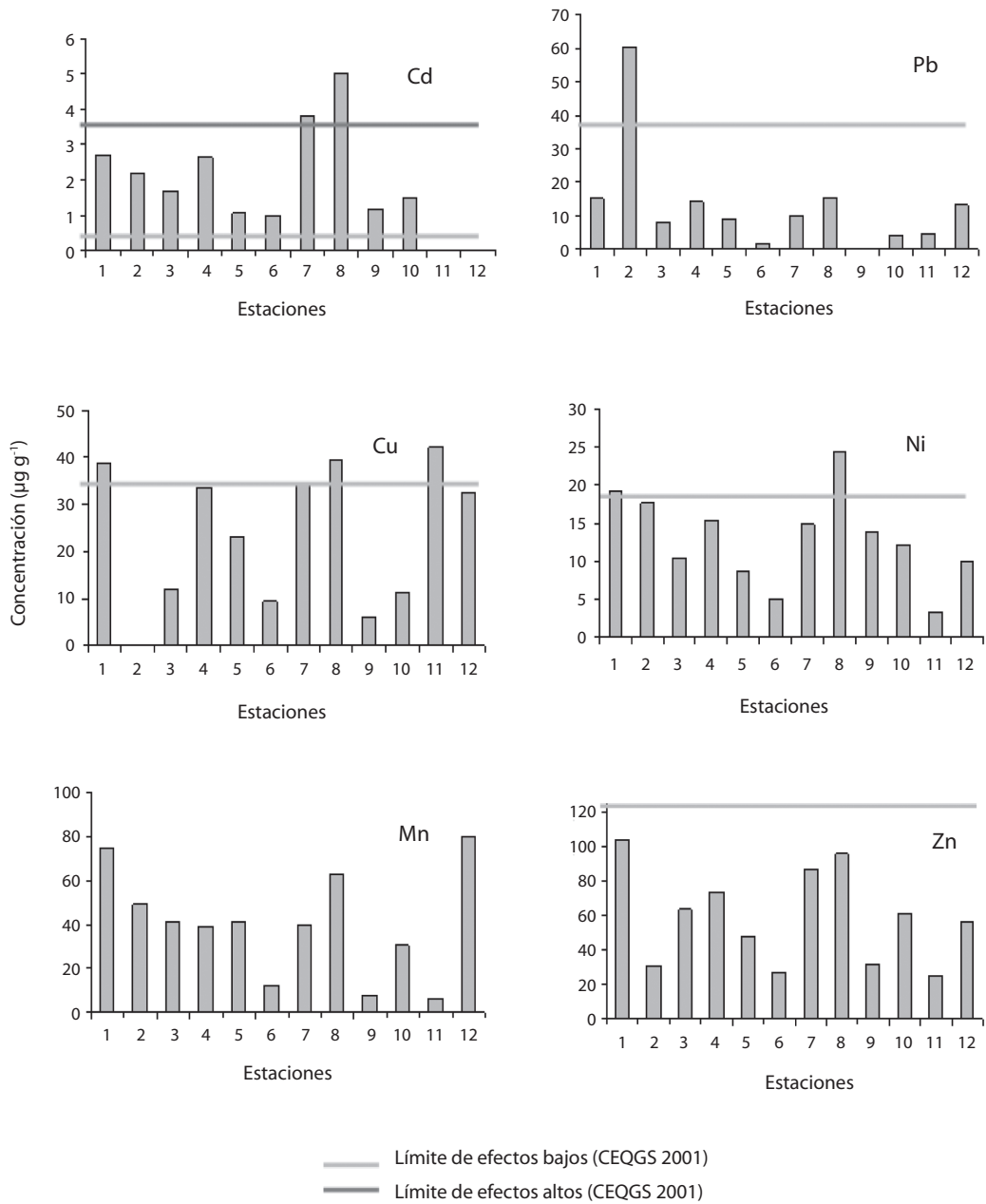


Fig. 2. Concentración total de cadmio, plomo, cobre, níquel, manganeso y cinc en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.

Fig. 2. Total concentration of cadmium, lead, copper, nickel, manganese and zinc in surface sediments of the Gulf of Cariaco.

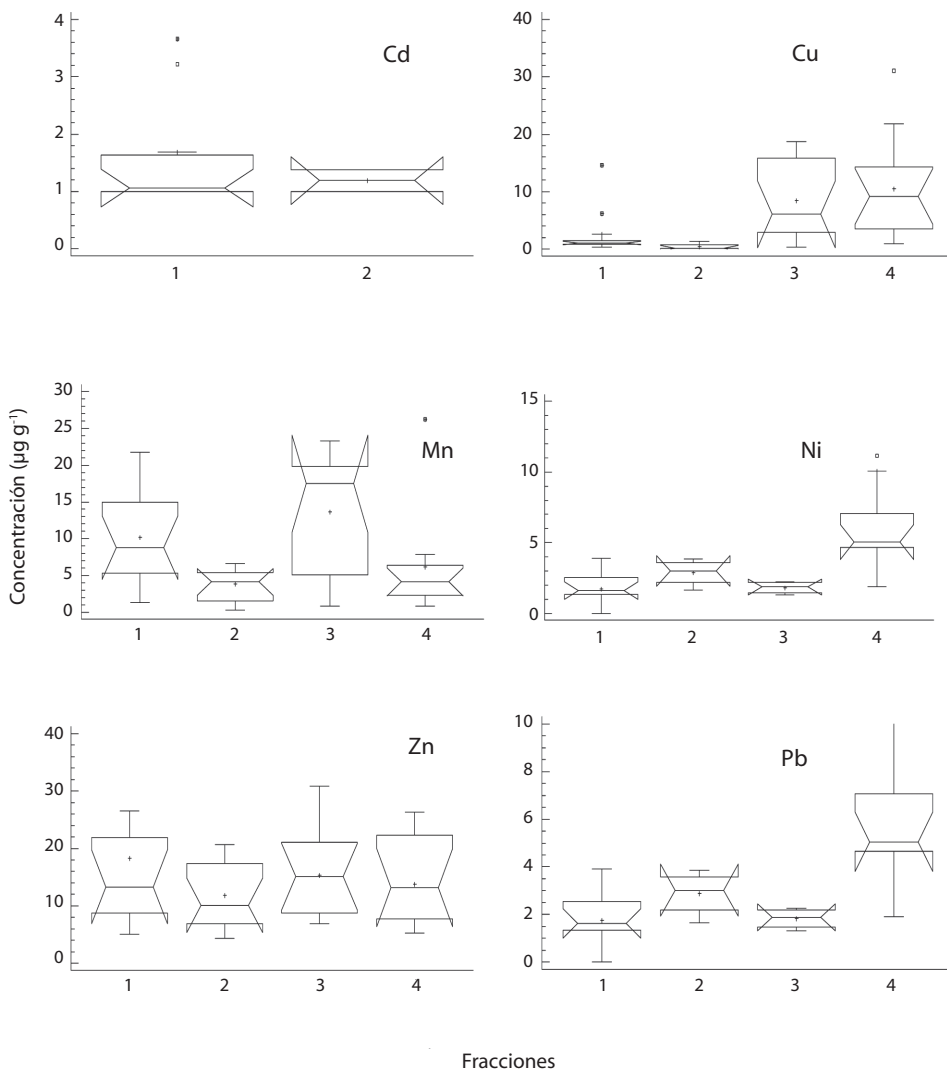


Fig. 3. Concentraciones de los metales ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en las fracciones BCR (1: fracción soluble en ácido, 2: fracción reducible, 3: fracción asociada a materia orgánica y azufre, 4: fracción residual)

Fig. 3. Concentrations of metals ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in the BCR fractions (1: acid-soluble fraction, 2: reducible fraction, 3: fraction associated with organic matter and sulfur, 4: residual fraction).

sulfuros). En esta última fueron más abundantes. Las medianas de las fracciones F1 (33%) y F3 (41%) fueron diferentes a las medianas de F2 (11%) y F4 (15%,  $p < 0.05$ ). Pb predominó en la matriz sedimentaria (F4, 55%), muy diferenciada estadísticamente de las fracciones

restantes, cuyas medianas fueron similares (F1: 19%, F2: 16%, F3: 10%); sin embargo el Zn se mantuvo presente en todas las fracciones proporcionalmente distribuido (F2: 22%, F3: 26%, F4: 24%), con un ligero incremento en la F1 (28%).

**Fracción intercambiable extraída por el método de Campanella *et al.* (1995).** En la Figura 4 están los resultados obtenidos para la primera fracción, metales intercambiables, por el método de Campanella *et al.* (1995). Dichas concentraciones fueron superiores a las obtenidas con el protocolo BCR para los metales Pb, Cd, Zn y Mn. Además, este método extrajo con mayor eficiencia los metales Pb, Cd, Zn y Ni, donde el protocolo BCR no fue capaz de hacerlo. Sin embargo, en los sedimentos donde ambos métodos lograron

extraer metales, las concentraciones encontradas no fueron significativamente diferentes ( $p > 0.05$ ).

**Movilidad de los metales.** Al calcular este factor fueron obtenidos los siguientes intervalos: 26-75% ( $\bar{X}=52\%$ ) para Cd, 15-44% ( $\bar{X}=33\%$ ) para Mn, 3-52% ( $\bar{X}=22\%$ ) para Cu, 0-26% ( $\bar{X}=20\%$ ) para Ni, 0-68% ( $\bar{X}=28\%$ ) para Zn y 3-60% ( $\bar{X}=19\%$ ) para Pb. El índice de movilidad decreció en el siguiente orden: Cd > Mn > Zn > Cu, Ni y Pb.

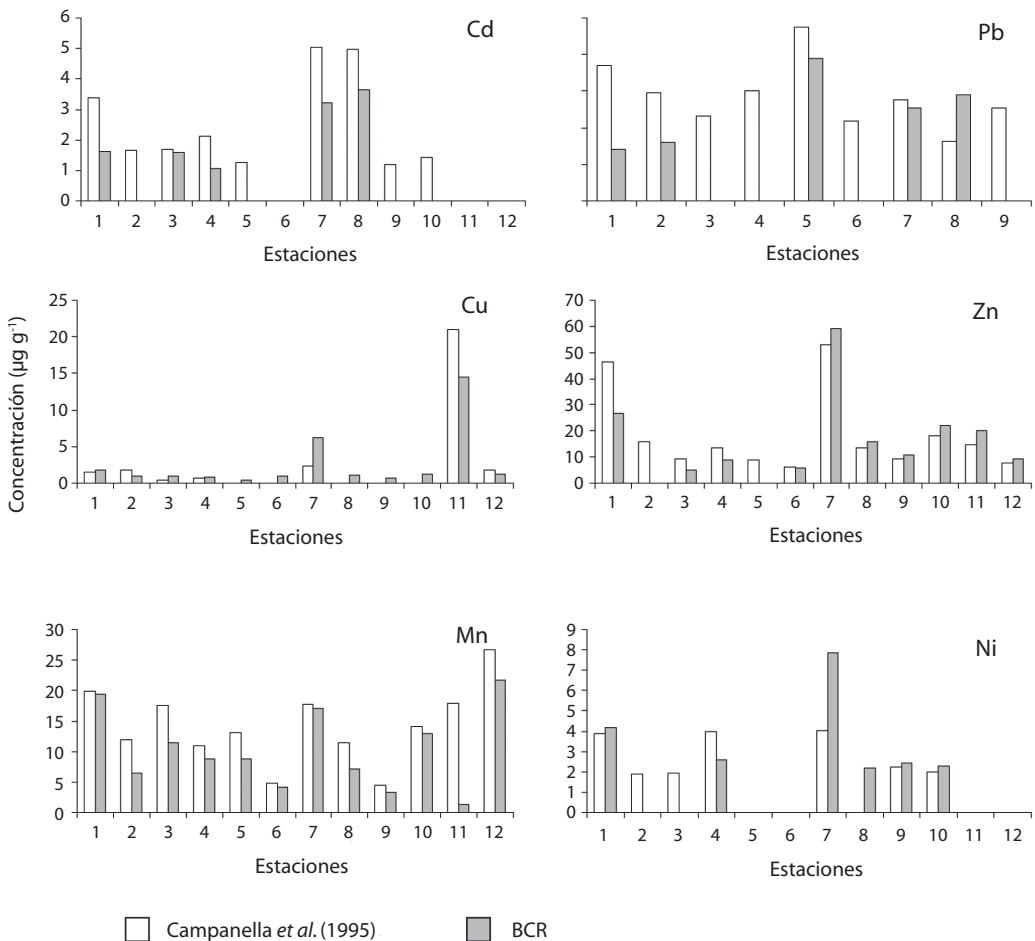


Fig. 4. Comparación de las concentraciones de metales extraídos por los métodos BCR y Campanella *et al.* (1995).

Fig. 4. Comparison of metal concentrations extracted by the BCR and Campanella *et al.* (1995) methods.



## DISCUSIÓN

En el ecosistema, las concentraciones totales de Cd superaron el límite de efectos bajos (LEB,  $0.6\mu\text{g g}^{-1}$ ) de la normativa canadiense (CEQGS 2001). Además, frente a San Rafael (Est 7) y en el centro (Est 8) sobrepasaron el límite de efectos altos (LEA,  $3.5\mu\text{g g}^{-1}$ ). Pb (Est 2), Cu (Ests 1, 8, 11) y Ni (Est 8) también presentaron concentraciones mayores al LEB (Pb:  $35\mu\text{g g}^{-1}$ , Cu:  $35.7\mu\text{g g}^{-1}$ , Ni:  $18\mu\text{g g}^{-1}$ ), mientras que las concentraciones de Mn fueron menores que  $716\mu\text{g g}^{-1}$ , valor reportado para la corteza terrestre (Wedepohl 1995).

Las concentraciones de los metales pesados que superaron los LEB en algunas localidades en el Saco del Golfo de Cariaco pueden ser explicadas por el uso de pesticidas, herbicidas y abonos en las actividades agrícolas desarrolladas en la región de Cariaco, cuyos residuos pueden ser arrastrados hasta el Saco por el Río Carinicua y las aguas de escorrentías formadas en la época lluviosa (Martínez 2002). Los restos de la pintura antiincrustante y antifúngica de las embarcaciones podrían aumentar el contenido de cobre al medio (Breslin & Sañudo 1999). En relación con el cadmio, García *et al.* (2004) y González *et al.* (2006) han informado que no solamente forma parte de las descargas urbanas e industriales, puede estar ligado a un proceso metabólico del fitoplancton, asociado a altas concentraciones de nutrientes, aguas frías propias de zonas de surgencia. Zn, Cu y Pb pueden ser aportados durante la quema de madera e incineración de basura (González *et al.* 2006). Todas estas actividades son practicadas en la zona.

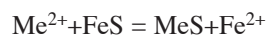
La mayor acumulación en el oriente y centro del ecosistema puede estar favorecida por la textura arenolimososa y limoarenosa de sus sedimentos y por la condición hidrodinámica del golfo; sin embargo, en Chiguana (Est 2) la concentración de plomo fue alta a pesar de que los sedimentos son arenosos y contienen muchos restos calcáreos (Quintero *et al.* 2006).

Rubio *et al.* (2000) señalan que gran cantidad Mn y Zn en los sedimentos de las zonas costeras son de origen litogénico, y

su importancia radica en su interacción con otros metales pesados, más que por su carácter tóxico. Así, las correlaciones significativas ( $p < 0.05$ ) entre los pares Mn-Zn, Zn-Cd, Zn-Ni y Zn-Cu, probablemente indican que una porción importante de metales proviene del material litogénico del área; sin embargo, las correlaciones poco significativas Mn-Pb, Mn-Cd y Cu-Mn son indicios de aportes antropogénicos (MacDonald *et al.* 1991). La ausencia de correlación Pb-Zn parece indicar que Pb no proviene de la misma fuente que introduce Cu, Ni, Zn y Cd al ecosistema. Hung & Hsu (2004) informaron que la fuente de Pb más importante, en los ecosistemas costeros, son los residuos de combustibles liberados hacia la atmósfera por el tráfico rodante y flotante, y transportados por las escorrentías que caen en el ecosistema.

En general, los valores del Igeo, entre 0 y 1 (Müller 1979) permitieron clasificar a los sedimentos del área estudiada como muy poco contaminados, evidenciando los aportes mayoritariamente litogénicos.

Los resultados del fraccionamiento BCR expresan que la materia orgánica y el sulfuro controlan el comportamiento de los metales Mn, Cu, Zn y Ni. Generalmente, los metales pesados reaccionan con FeS y forman precipitados extremadamente insolubles, de acuerdo con la siguiente reacción:



La formación de sulfuros, en los ambientes marinos, es primordialmente biogénica y está controlada por las poblaciones de bacterias que utilizan el sulfato, como aceptor de electrones, y oxidan la materia orgánica produciendo sulfuro de hidrógeno y otros compuestos sulfurados ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{S}_2^{2-}$ ). Este proceso está controlado por la calidad y cantidad de materia orgánica que alcanza el régimen anaeróbico. Al mismo tiempo, los compuestos de hierro oxidado son reducidos y los iones de hierro generados pueden reaccionar con el sulfuro de hidrógeno formando una variedad de minerales, incluyendo FeS amorfo y  $\text{FeS}_2$  (Simpson *et al.* 2005). Es

importante destacar que en el ecosistema estudiado hay minerales opacos, mayoritariamente óxidos de hierro, y cantidades reducidas de pirita en la desembocadura del río Carinicuao, el cual descarga en la zona más oriental (Quintero *et al.* 2006). Metales como Ni, Cu, Mn y Zn pueden incorporarse a la red cristalina de la pirita y de monosulfuros de hierro durante su precipitación (Ponce *et al.* 2000).

Skrabal *et al.* (2000) expusieron que los sedimentos son una fuente significativa de Cu acomplejado con ligandos orgánicos o formando complejos orgánicos sulfurados. Este metal puede ser ciclado activamente entre el sedimento y el agua intersticial, durante la diagénesis temprana del sedimento, y varía espacial y temporalmente, de acuerdo con los procesos biogeoquímicos y condiciones reinantes.

Los resultados indican que Cd, en el ecosistema, es el metal más fácil de solubilizar y puede presentarse como ión acuoso, mientras que Pb está muy relacionado con la matriz mineralógica del sedimento. Este planteamiento es corroborado con los resultados de la movilidad, los cuales señalan al Cd como el metal más móvil (52%). Toxicológicamente, Cd asociado con la fracción intercambiable y asociada con carbonatos es muy biodisponible y puede provocar efectos tóxicos en los organismos bentónicos, situación favorecida por el pH ácido del sistema digestivo; mientras que Pb en la fracción residual es inerte, debido a que las condiciones ambientales no afectan sus enlaces químicos (García *et al.* 2004).

Los bajos valores de movilidad son indicadores de la alta estabilidad de los metales Cu, Ni, Pb y Zn en los sedimentos, por lo tanto son poco lábiles y bioaccesibles (Ahumada *et al.* 1999). Este comportamiento depende de las especies químicas de cada metal o de la forma de asociarse a las fracciones geoquímicas del sedimento (Huang *et al.* 2007).

Al comparar la eficiencia de los métodos BCR y Campanella *et al.* (1995) para extraer la fracción intercambiable y asociada con los carbonatos, es indudable que con el método de Campanella *et al.* (1995) se obtuvo Pb y Cd en algunas localidades, donde usando el método

BCR no fueron detectadas o eran menores que el límite de detección. Esto demuestra la capacidad acomplejante del acetato de amonio para prevenir la readsorción o precipitación del ion metálico liberado (Filgueiras *et al.* 2002).

La validez del método BCR puede depender fuertemente de los elementos y del tipo de muestra analizada (Fernández *et al.* 2004). Aunque la extracción con ácido acético es preferida por ser uno de los tratamientos químicos menos agresivos y más efectivos para remover la fracción más lábil de los metales totales en los sedimentos (Jonathan & Ram 2003), Rocco & Rubio (2009) expresaron que su uso es adecuado en la extracción de metales adsorbidos en sedimentos con aproximadamente 5% de carbonatos. Por lo tanto, altos valores de carbonatos influyen los resultados del procedimiento de extracción secuencial BCR. Sulkowski & Hirner (2006), utilizando el método BCR y difracción de rayos X en suelos calcáreos, encontraron carbonatos en el residuo de las dos primeras fracciones y un aumento de pH aproximadamente de dos unidades. Ellos sugieren repetir el paso de adición de ácido acético hasta que el pH del extracto permanezca bajo (2.9) y los carbonatos sean completamente destruidos. Otros investigadores han sugerido aumentar la concentración de ácido acético en el método BCR cuando Pb es determinado en sedimentos con 10% o más de  $\text{CaCO}_3$  (Carmony & Harvey 2007), debido a que el carbonato neutraliza al ácido acético y pudiera ser insuficiente para extraer Pb. Sin embargo, debe controlarse porque puede afectar la fracción asociada con oxihidróxidos de Fe y Mn. Este podría ser el caso presente, dado que Velásquez (2005) encontró en el Saco del Golfo de Cariaco concentraciones de carbonatos que variaron entre 8 y 52%.

Se concluye que los metales presentes en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco derivan, fundamentalmente, de fuentes geológicas y su enriquecimiento es cónsono con la meteorización natural de la corteza terrestre. El ecosistema puede ser catalogado como ligeramente contaminado. Cu, Zn, Ni, Mn y Pb estuvieron asociados con la matriz

aluminosilicatada del sedimento y asociados con materia orgánica y sulfuros; de esta forma son poco móviles y bioaccesibles. Cd predominó en la fracción intercambiable y asociada a carbonatos y su movilidad fue elevada, representando un riesgo potencial para la biota.

La concentración de los metales asociados con la fracción intercambiable extraídos por el método BCR no fue significativamente diferente a la obtenida por el método de Campanella *et al.* (1995). Sin embargo, el acetato de amonio a pH 5 extrajo Pb y Cd, donde el ácido acético 0.11 mol l<sup>-1</sup> no logró extraerlos.

## AGRADECIMIENTO

A la Dirección de Planificación de la Universidad de Oriente por el aporte financiero asignado a los proyectos POA 2.1 y POA 3.2 y al Instituto Oceanográfico de Venezuela por las facilidades prestadas.

## RESUMEN

El Golfo de Cariaco es un ecosistema marino con mucha productividad primaria, lo que le confiere especial importancia ecológica y socioeconómica. Sin embargo, los desechos de las actividades antropogénicas son descargados directamente o arrastrados por las escorrentías. El objetivo de este estudio fue determinar la distribución de cadmio, cobre, plomo, manganeso, níquel y zinc en las fracciones geoquímica de los sedimentos superficiales, usando el método modificado de extracción secuencial de la Comunidad Europea (BCR). Las concentraciones de los metales fueron medidas por espectroscopía de absorción atómica. Además, se compararon los contenidos de metales intercambiables y asociados a los carbonatos determinados por el procedimiento BCR modificado con los determinados por el método de Campanella. La recolección de muestras se hizo en 12 estaciones del sector oriental del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, específicamente en el sector conocido como el Saco, en junio 2007. Las metodologías aplicadas fueron evaluadas usando un material de referencia certificado de sedimentos marino (HISS - 1). Los resultados indicaron que los métodos proveen exactitud y precisión adecuadas para la extracción de metales. Las concentraciones totales ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) fueron, Cd: < límite de detección (LD)-5.0; Pb: 1.79-60.41; Cu: no detectado (ND)-42.18; Zn: 25.13-104.57; Mn: 66.31-80.29 y Ni: 3.29-24.58. Cd, Cu, Ni y Pb excedieron en varias estaciones los límites que pueden afectar la biota, establecidos por la Guía de Evaluación de la Calidad de los Sedimentos de Canadá. El cadmio fue el metal identificado

como el más móvil, teniendo las más altas concentraciones como intercambiable y asociado a las fracciones de carbonatos. Sin embargo, Pb, Cu, Mn y Zn mostraron su mayor abundancia en la fracción asociada a materia orgánica y azufre. Los métodos no presentan diferencias significativas para extraer la primera fracción. Se encontraron significantes correlaciones entre los metales pesados que sugieren su origen común.

**Key words:** sequential extraction, geochemical fractions, heavy metals, Gulf of Cariaco, Venezuela.

## REFERENCIAS

- Ahumada, I., J. Mendoza & L. Ascar. 1999. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 1507-1518.
- Baeyens, W., F. Monteny, M. Leermakers & S. Bouillon. 2003. Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 376: 890-901.
- Breslin, V. & S. Sañudo. 1999. High spatial resolution sampling of metals in the sediment and water column in Port Jefferson harbor, New York. *Estuaries* 22: 669-680.
- Campanella, L., D. D'Orazio, B. Petronio & E. Pietrantonio. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Anal. Chim. Acta* 309: 387-393.
- Campbell, N. 1995. Surficial bottom sediments of Lake Taupo, New Zealand: texture, composition, provenance and sedimentation rates. *New Zeal. J. Geol. Geop.* 38: 61-79.
- Carmony, M. & D. Harvey. 2007. Evaluating the effect of calcium carbonate on the BCR extraction procedure. [http://www.asdlib.org/posterUploads/78\\_poster\\_publication.pdf](http://www.asdlib.org/posterUploads/78_poster_publication.pdf)
- CEQGS. 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. [http://www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Ceqg/Sediment/default\\_t.cfm](http://www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Ceqg/Sediment/default_t.cfm)
- CCME . 1995. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Manitoba Statutory Publications, Ottawa.
- Fernández E., R. Jiménez, A. Lallena & J. Aguilar. 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ. Poll.* 131: 355-364.
- Ferráz, E. 1987. Productividad primaria del Golfo de Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela* 26: 97-110.

- Filgueiras, A., I. Lavilla & C. Bendicho. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4: 823-857.
- Filius, A., T. Streck & J. Richter. 1998. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherma and simulated leaching. *J. Environ. Quality* 27: 12-18.
- García, L., M. Soto, M. Jara & A. Gómez. 2004. Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del Estado de Sonora, México. *Rev. Intern. Contam. Ambient.* 20: 159-167.
- González, M., L. Méndez, D. López & A. Vázquez. 2006. Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. *Interciencia* 31: 1-23.
- Huang J., R. Huang & J. Jiao. 2007. Speciation and mobility of heavy metals in mud in costal reclamation areas in Shenzhen, China. *Environ. Geol.* 53: 221-228.
- Hung, J. & C. Hsu. 2004. Present state and historical change of trace pollution in Kaoping coastal sediment southwestern, Taiwán. *Mar. Poll. Bull.* 49: 986-998.
- Jonathan, M. & V. Ram. 2003. Heavy metals in sediments of the inner shelf of the Gulf of Mannar, South East Coast of India. *Mar. Poll. Bull.* 46: 258-268.
- MacDonald, R., M. MacDonald, M. O'Brien & C. Gobeil. 1991. Accumulation of heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cd), carbon and nitrogen in sediments from straight of Georgia, B.C. Canada. *Mar. Chem.* 34: 109-135.
- Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela* 41: 83-96.
- Meier, P. & R. Zünd. 1993. Statistical methods in analytical chemistry. Wiley, Nueva York, EEUU.
- Mossop, K. & M. Davidson. 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractioning of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta* 478: 111-118.
- Müller, G. 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungeng seit 1971. *Umschau. Wissenschaft. Tech.* 79: 778-783.
- Olajire, A., E. Ayodele, O. Oyedirdan & E. Oluyemi. 2003. Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria. *Environ. Monit. and Assess.* 85: 135-155.
- Ponce, R., J. Forja & A. Gómez. 2000. Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical del Zn, Cd, Pb y Cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (Bahía de Cádiz, SW de España). *Cienc. Mar.* 26: 479-502.
- Quintero, A., L. Caraballo, J. Bonilla, G. Terejova & R. Rivadula. 2006. Sedimentos marincosteros del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela* 45: 127-139.
- Rauret, G., J. López, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure & P. Quevauviller. 2000. Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a sewage sludge-amended soil (CRM 483) following the modified BCR sequential extraction (three step) procedure (addendum to EUr Report 17 127 EN), EUR 19503 EN. European Commission BCR, Luxemburgo.
- Rocco, M. & M.A. Rubio. 2009. Reinterpretation of the first step of the sequential extraction proposed by the SMT. *J. Chil. Chem. Soc.* 3: 323-326.
- Rojas, L., I. Chang, J. Agard, I. Bekele & R. Hubbard. 2002. Heavy metals in green mussel (*Perna viridis*) and oysters (*Crassostrea* sp.) from Trinidad and Venezuela. *Arch. Environ. Contam. Toxic.* 42: 410-415.
- Rubio, B., M. Nombela, F. Vilas, I. Alejo, E. García-Gil & O. Pazos. 1995. Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalassas* 11: 35-45.
- Sadiq, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel, Nueva York, EEUU.
- Salbu B., T. Krekling & D. Oughton. 1988. Characterization of radioactive particles in the environment. *Analyst.* 123: 843-849.
- Simpson, S., G. Batley, A. Chariton, J. Stauber, C. King, J. Chapman, R. Hyne, S. Gale, A. Roach & W. Maher. 2005. Handbook for sediment quality assessment. CSIRO, Bangor.
- Skrabal, S., J. Donat & D. Burdige. 2000. Pore distributions of dissolved copper, and copper-complexing ligands in estuarine and coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 1843-1857.
- Sulkowski, M. & A. V. Hirner. 2006. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. *Appl. Geochem.* 21: 16-28.
- Ure, A., P. Quevauviller, H. Muntau & B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soil and sediment. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Community. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 52:135-151.
- Wedepohl, K. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 1217-1232.