

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



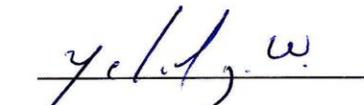
**ESTUDIO DE Cu, Fe, Mn, Ni, Zn EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA DE LOS
SEDIMENTOS DE FONDO DE LAS LAGUNAS DE UNARE Y PÍRITU, ESTADO
ANZOÁTEGUI.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Astolfo
Enrique Valero Soriano** como
requisito para optar al Título de
Licenciado en Geoquímica.

Caracas, octubre, 2016

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **"ESTUDIO DE Cu, Fe, Mn, Ni, Zn EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LAS LAGUNAS DE UNARE Y PÍRITU, ESTADO ANZOÁTEGUI"** presentado por el Br. Astolfo Enrique Valero Soriano, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



Prof. Williams Meléndez

Tutor



Prof. Carlos Barrios

Tutor



Prof. Santiago Marrero

Jurado



Prof. Alonso Ojeda

Jurado

***A mis padres
Por brindarme el
Amor incondicional
Necesario para
Alcanzar todos mis sueños***

Este logro es de Uds.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por bríndame la energía necesaria para no desfallecer ante ninguna circunstancia, por iluminar mi camino y ponerme siempre en el lugar exacto y en el momento justo para aprovechar cada oportunidad brindada.

A mis padres, por brindarme todo su amor incondicional, su apoyo en los peores momentos y su orgullo en los mejores. Por enseñarme su determinación, a ser agradecido y a nunca darme por vencido, me han enseñado que nada es imposible. Ésta meta es de Uds, han dado todo lo que estaba a su alcance cada día durante años para que ésta meta sea una realidad. Por el gran apoyo en tan difícil tarea y tan arduos meses de trabajo. Los amo.

A mis hermanos, porque a pesar de que me hacen molestar siempre, mi vida no sería igual sin Uds. Por siempre tener la disposición y las ganas de hacerme reír y de ayudarme en lo que necesitara. Por su apoyo constante.

A mi tía Tizbeth por su amor y su apoyo ante cualquier situación. A veces la mejor solución ante una mala situación es la risa. Gracias por siempre alegrarme mis días. Gracias a mi familia, que aunque no sea el más cercano, sé que siempre están ahí para apoyarme ante cualquier situación.

A Karelys Umbría, mi compañera ante todo, lo que soy y lo que he alcanzado en estos años ha sido gracias a tu apoyo incondicional y tus ganas contagiosas de superar cualquier obstáculo por mayúsculo que se viera; somos un gran equipo, que demostró que puede con todo. Esta proeza también es tuya, es de los dos. Gracias por cada día con tu sinceridad y regaños hacerme mejorar y dar todo lo mejor de mí ante cualquier situación. Gracias por brindarme tu conocimiento y punto de vista, eres de los mejores geoquímicos que conozco. Gracias por brindarme tu amor. Gracias infinitas.

A la Sra Yany, por abrirme las puertas de su casa como uno más de la familia, por siempre brindarme su sinceridad, buenos consejos y hacerme ver el lado bueno de las cosas que pasan. Gracias por soportarme tantos días en su casa y muchas veces consentirme.

A Óscar, Víctor y Marco por su amistad sincera forjada de años, por siempre decirme lo que piensan y por ser muchas veces esa fuente de desahogo ante tantas dificultades. Uds no son mis amigos, son mis hermanos, cuenten siempre conmigo.

A la Universidad Central de Venezuela y a la Facultad de Ciencias, por brindarme todas las herramientas para más que ser un profesional de nivel, ser un profesional integral. Orgullo hoy y siempre de lo que representa ser ucevista. Al Instituto de Ciencias de la Tierra por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto de investigación.

Al profesor Williams Meléndez por su confianza depositada, sus consejos oportunos, sus regaños, su disposición para enseñar, su positividad y por creer más en mí y en la posibilidad de alcanzar ésta meta. Ha terminado de formarme como profesional.

Al profesor Carlos Barrios, por cada una de sus palabras de aliento y sus consejos brindados a lo largo de la carrera. Gracias a Ud, no desistí y logré llegar hasta acá.

Al profesor Santiago Marrero por siempre, con una sonrisa y la mayor disposición, atender cualquier duda generada durante el desarrollo del proyecto, así como durante la carrera. Gracias también a cada uno de los profesores de la carrera, que han dejado su huella propia en mi formación.

Al personal del Instituto de Ciencias de la Tierra, al Sr Fernando, Luis Vilches, Adriana Millán, Gersi y Jennifer, por su ayuda brindada para llevar a cabo el proyecto.

Por último a Andrés, Luis, Elías, Kevin, Lineu, Luanda y Génesis, por cada sonrisa, cada ayuda y sobre todo compartir muchos de los buenos recuerdos que tengo de mi vida universitaria. Uds también son parte de este logro.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se determinó la concentración de Cu, Fe, Mn, Ni, Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Píritu, estado Anzoátegui. Para ello, fueron captadas 13 y 18 muestras respectivamente. Las mismas fueron tamizadas en húmedo a 230 mallas para obtener la fracción $< 64 \mu\text{m}$, siendo la misma la fracción de interés; así como cuantificar el porcentaje granulométrico de cada fracción. De manera posterior fue determinado el porcentaje de minerales de arcilla a través de termogravimetría con una rampa de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. De manera seguida fue aplicada a las muestras una extracción ácida secuencial de Tessier de tres pasos, atacando en primer lugar con HCL (1M), luego HNO_3 (67%) y por último una mezcla ácida de HCL (37%) HNO_3 (67%) y HF. La determinación de los elementos fue realizada utilizando la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica mediante un equipo Perkin Elmer AAnalyst-200. A partir de ello se obtuvieron las siguientes concentraciones para la Laguna de Píritu de Fe $3,43 \pm 0,07\%$; Mn $389,2 \pm 8,9 \text{ mg/Kg}$; Cu $80,6 \pm 3,4 \text{ mg/Kg}$; Zn $140,3 \pm 5,1 \text{ mg/Kg}$; y Ni $41,4 \pm 1,5 \text{ mg/Kg}$. Mientras que para la Laguna de Unare se presentaron concentraciones de Fe $3,73\% \pm 0,07\%$; Mn $448,6 \pm 8,9 \text{ mg/Kg}$; Cu $82,3 \pm 3,4 \text{ mg/Kg}$; Zn $141,5 \pm 5,1 \text{ mg/Kg}$ y de Ni $52,0 \pm 1,5 \text{ mg/Kg}$. Ambos sistemas lagunar-costeros presentaron una distribución granulométrica donde se tiene un 90% de fracción lodo a lo largo de los mismos, en la cual dicha fracción presentó un 12% de minerales arcilla. Por su parte, los metales en ambos sistemas presentan una distribución espacial homogénea en la parte centro-occidental y con mayores concentraciones cerca de afluentes fluviales, principalmente el río Unare, así como afluentes domésticos. El fraccionamiento de los metales dentro de los ecosistemas fue el siguiente: débilmente sorbidos, intercambiables y carbonatos $>$ oxi-hidróxidos de Fe/Mn y materia orgánica $>$ aluminosilicatos y oxi-hidróxidos de alta cristalinidad. Por último se aplicaron las herramientas ambientales de Factor de Contaminación, Índice de Carga de Contaminación, Factor de Enriquecimiento, Índice de Geoacumulación y Código de Evaluación de Riesgo, las cuales indicaron una contaminación de baja a moderada para Fe, Mn, Ni; y una contaminación de moderada a grave de Cu, Zn; así mismo indicaron que pueden ser fácilmente biodisponibles dentro de los sistemas.

Índice de contenido

	Pág.
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	4
1. Objetivo General.....	4
2. Objetivo Específicos	4
III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
1. Conceptos básicos	5
1.1. Sedimento.....	5
1.2. Lagunas costeras.....	8
1.3. Metales pesados.....	10
1.4. Criterios a utilizar para la determinación de niveles de contaminación en el sistema.....	19
2. . Antecedentes.....	27
3. Zona de estudio.....	36
3.1. Laguna de Unare	37
3.2. Laguna de Píritu.....	38
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
1. Etapa de pre-campo	39
2. Etapa de campo	39
3. Etapa de laboratorio	41

3.1.	Tratamiento físico.....	41
3.2.	Tratamiento químico	42
4.	Tratamiento estadístico	45
V.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	46
1.	Tratamiento estadístico	46
2.	Puntos de muestreo y condiciones fisicoquímicas	47
3.	Cuantificaciones de las fracciones granulométricas del sedimento.....	50
4.	Porcentaje de arcillas presentes en el sedimento	52
5.	Concentración de Fe	54
6.	Concentración de Mn.....	59
7.	Concentración de Cu	64
8.	Concentración de Zn	69
9.	Concentración de Ni	74
10.	Correlaciones interelementales de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn.....	79
11.	Correlaciones de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn con Carbono Inorgánico (CI) y Materia Orgánica (MO).....	88
12.	Índices Ambientales	90
12.1.	Factor de Contaminación e Índice de Carga de Contaminación	91
12.2.	Factor de Enriquecimiento	91
12.3.	Índice de Geoacumulación	96

12.4. Código de Evaluación de Riesgo.....	99
VI. CONCLUSIONES	102
VII. RECOMENDACIONES.....	104
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
IX. APÉNDICES.....	111

Índice de Tablas

	Páginas
Tabla 1. Clasificación de sedimentos clásticos según el tamaño de grano de Udden-Wentworth.	9
Tabla 2. Clasificación del Factor de Contaminación.	25
Tabla 3. Clasificación del Factor de Enriquecimiento.	27
Tabla 4. Clasificación del Índice de Geoacumulación.	28
Tabla 5. Clasificación del Código de Evaluación de Riesgo.	29
Tabla 6. Valor promedio de los elementos en rocas sedimentarias a nivel mundial.	30
Tabla 7. Tratamiento estadístico de muestra MSLP1 por quintuplicado	47
Tabla 8. Valores determinados para los estándares certificados utilizados en el análisis químico	47
Tabla 9. Coordenadas de los puntos de muestreo y parámetros fisicoquímicos de la Laguna de Píritu	48
Tabla 10. Coordenadas de los puntos de muestreo y parámetros fisicoquímicos de la Laguna de Unare	49
Tabla 11. Composición granulométrica de la Laguna de Píritu	51
Tabla 12. Composición granulométrica de la Laguna de Unare	52
Tabla 13. Porcentaje de minerales de arcillas asociados a la fracción lodo, obtenido mediante análisis termogravimétrico	53
Tabla 14. Concentraciones y fraccionamiento de Fe dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu	55
Tabla 15. Concentraciones y fraccionamiento de Fe dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare	57
Tabla 16. Concentraciones de Mn y su fraccionamiento dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu	60
Tabla 17. Concentraciones y fraccionamiento de Mn dentro del	61

sedimento de fondo de la Laguna de Unare	
Tabla 18. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu	65
Tabla 19. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare	67
Tabla 20. Concentraciones y fraccionamiento de Zn dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu	70
Tabla 21. Concentraciones y fraccionamiento de Zn dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare	71
Tabla 22. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu	75
Tabla 23. Concentraciones y fraccionamiento de Ni dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare	76
Tabla 24. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción I, en la laguna de Píritu	79
Tabla 25. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción I, en la laguna de Unare	81
Tabla 26. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción II, en la laguna de Unare	83
Tabla 27. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción II, en la laguna de Píritu	84
Tabla 28. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción III, en la laguna de Píritu	86
Tabla 29. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción III, en la laguna de Unare	86
Tabla 30. Coeficientes de correlación entre metales en estudio y Cl en las lagunas de Píritu y Unare	88
Tabla 31. Correlación de metales en estudio con MO en las lagunas de Unare y Píritu	90
Tabla 32. Factor de Enriquecimiento para la Laguna de Píritu	92
Tabla 33. Factor de Enriquecimiento para la Laguna de Unare	93

Tabla 34. Factor de Contaminación para la Laguna de Píritu	94
Tabla 35. Factor de Contaminación para la Laguna de Unare	95
Tabla 36. Índice de Geoacumulación para la Laguna de Píritu	97
Tabla 37. Índice de Geoacumulación para la Laguna de Unare	98
Tabla 38. Código de Evaluación de Riesgo para la Laguna de Píritu	100
Tabla 39. Código de Evaluación de Riesgo para la Laguna de Unare	101

Índice de figuras

Figura 1. Zona de estudio, Laguna de Unare.	37
Figura 2. Muestreo propuesto, laguna de Píritu.	40
Figura 3. Muestreo propuesto, laguna de Unare.	41
Figura 4. Tratamiento físico de las muestras.	28
Figura 5. Tratamiento químico de las muestras.	29
Figura 6. Fraccionamiento de Fe en los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu	57
Figura 7. Fraccionamiento de Fe en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare	57
Figura 8. Fraccionamiento de Mn en sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu	62
Figura 9. Fraccionamiento de Mn en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare	62
Figura 10. Fraccionamiento de Cu en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu	64
Figura 11. Fraccionamiento de Cu en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare	66
Figura 12. Fraccionamiento de Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu	71
Figura 13. Fraccionamiento de Zn en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare	72
Figura 14. Fraccionamiento de Ni en los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu	76
Figura 15. Fraccionamiento de Ni en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare	77
Figura 16. Correlación Fe/Cu en la fracción I de la Laguna de Píritu	79

Figura 17. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu	79
Figura 18. Correlación Mn/Cu en la fracción I de la Laguna de Unare	80
Figura 19. Correlación Zn/Ni en la fracción I de la Laguna de Unare	81
Figura 20. Correlación Cu/Ni en la fracción II de la Laguna de Unare	82
Figura 21. Correlación Fe/Ni en la fracción II de la Laguna de Píritu	83
Figura 22. Correlación Cu/Ni en la fracción II de la Laguna de Píritu	84
Figura 23. Correlación Fe/Mn en la fracción III de la Laguna de Unare	85
Figura 24. Correlación Fe/Zn en la fracción III de la Laguna de Unare	86
Figura 25. Figura 25. Correlación Mn/Zn en la fracción III de la Laguna de Unare	86
Figura 26. Correlación entre Cl y Zn presente en la fracción I de la Laguna de Unare	88
Figura 27. Correlación entre MO y Mn presente en la fracción II de la Laguna de Unare	82

I. INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas marino-costeros, dentro de los cuales se encuentran las lagunas costeras, son ambientes muy importantes a nivel mundial debido a los altos niveles de productividad que presentan y a la gran biodiversidad que albergan, representando así un alto valor ecológico. De igual forma, estos sistemas presentan una alta capacidad de acumular distintos elementos químicos, tanto de origen orgánico como inorgánico en sus aguas y sedimentos, algunos de los cuales llegan a comportarse como contaminantes según las condiciones del medio, pudiendo alterar el frágil equilibrio ecológico que allí se desarrolla (Kjerfve, 1994; Harris, 2008; Márquez et al., 2008; García y Muñoz-Vera, 2015).

Dentro de este grupo de posibles contaminantes inorgánicos, se encuentran los metales pesados, los cuales pueden originarse tanto por procesos naturales como por actividades antrópicas. Este conjunto de elementos llegan a ser introducido en los distintos sistemas por acción del agua y del viento, pudiendo presentar en función del tiempo un aumento progresivo en sus concentraciones, ya que se ha determinado que los mismos tienden a enriquecerse en las fracciones de menor tamaño de los sedimentos en donde son fácilmente concentrados y movilizados.

Más específicamente, la fracción limo-arcilla que se caracteriza por ser muy reactiva, junto a las condiciones físico-químicas específicas del medio, puede propiciar condiciones de biodisponibilidad de dichos elementos para los diversos organismos que hacen vida en el ecosistema, y de esta forma permitiéndoles entrar a la cadena trófica hasta alcanzar al hombre y alterar su salud, debido a que éste en su necesidad de aprovechar los recursos naturales que ofrece la laguna consume parte de las especies presentes en la misma; de este modo los metales pesados pueden acarrear consigo, alteraciones tanto biológicas, como ecológicas (Siegel, 2002; Naja y Volesky, 2009; García y Muñoz-Vera, 2015).

Al norte de Venezuela se tiene una serie de lagunas costeras, siendo dos de las más importantes las lagunas de Unare y Píritu, las cuales representan zonas de humedales, refugios de fauna silvestre y aves migratorias, así como reservorios de

especies estuarinas. Así mismo, en sus adyacencias ambas lagunas facilitan el desarrollo de diversas actividades económicas como la pesca artesanal y el turismo siendo para las familias pertenecientes a las poblaciones cercanas la principal fuente de recursos naturales para satisfacer sus necesidades (Márquez *et al.*, 2008).

Sin embargo las lagunas de Unare y Píritu, al igual que otros sistemas de la misma naturaleza han comenzado a mostrar en los últimos años signos de alteración en sus condiciones (Fermín, 2002; López, 2002; Martínez, 2002; Márquez *et al.*, 2008); tal hecho pudiera estar relacionado a un acelerado crecimiento poblacional, así como a la intensa acción de actividades antrópicas; propiciando las mismas una mayor entrada de manera directa de diversos elementos a estos ecosistemas, entre los que se encuentran los mencionados metales pesados, pudiendo estos consecuentemente llegar a acumularse y terminar siendo perjudiciales para la vida que se desarrolla en las lagunas.

Diversos autores, como Fermín (2002), López (2002), Martínez (2002), y Márquez *et al.* (2008), abordaron la problemática antes descrita, enfatizando la concentración y distribución de especies inorgánicas, destacándose los metales pesados asociados a los sedimentos superficiales, así como la posible asociación entre el aporte de estos y las actividades antrópicas de las poblaciones circundantes.

Los estudios mencionados anteriormente, indican que elementos como Cd, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn, de posible origen antrópico, se han ido acumulando progresivamente en los sedimentos de estos sistemas con el paso del tiempo, sobrepasando en algunos casos los niveles considerados bases; así como también muestran un enriquecimiento en las fracciones más finas de los sedimentos y que resultan fácilmente biodisponibles. A su vez, han observado que un metal pesado como Zn, está siendo captados por peces y crustáceos y acumulado en sus cuerpos, los cuales luego llegan a ser consumidos por el hombre (Fermín, 2002; López, 2002; Martínez, 2002; Márquez *et al.*, 2008). No obstante, a pesar de lo previamente descrito no se ha llegado a concluir de manera determinante que ambos sistemas lagunares se encuentren alterados por la acción del hombre.

A partir de lo antes expuesto, el presente proyecto de investigación busca desarrollar un estudio geoquímico ambiental sobre los ecosistemas lagunar-costeros de Unare y Píritu, que contribuya a generar nuevos conocimientos sobre las posibles alteraciones de tales sistemas en base a especies químicas inorgánicas como lo son los metales pesados, y en función de las fuentes y/o causas (naturales o antrópicas), posible acumulación, condiciones de disponibilidad y distribución de las mismas, a partir de la evaluación de sedimentos de fondo. Tales datos además permitirán establecer si en función de los estudios previos del sistema, la acumulación de los metales pesados (en caso de ser positiva) ha sido progresiva con el transcurrir del tiempo.

II. OBJETIVOS

A partir del planteamiento del problema antes descrito se proponen los siguientes objetivos:

1. **Objetivo General**

- Realizar un estudio de los elementos Cu, Fe, Mn, Ni, Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Píritu, estado Anzoátegui.

2. **Objetivo Específicos**

- Evaluar las condiciones del sistema mediante la medición de parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad) en los distintos puntos de muestreo.
- Determinar la concentración de los elementos antes expuestos en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de ambas lagunas.
- Definir la distribución espacial de la concentración de los elementos en estudio a lo largo del sistema lagunar.
- Establecer la posible asociación y/o fuente de los metales en estudio a través de relaciones inter-elementales.

III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se desarrollará una revisión de diversos aspectos teóricos que resultan fundamentales para el entendimiento del comportamiento que presentan los metales pesados en los sedimentos de fondo dentro de los sistemas lagunar-costeros, lo cual permitió una mayor comprensión de los datos obtenidos en esta investigación. De igual manera, se citaran algunas investigaciones que guardan relación con el presente proyecto. Por último, se mostrará una descripción de la zona de estudio comprendida por las lagunas de Unare y Píritu.

1. Conceptos básicos

En primer lugar, se describen diversos conceptos teóricos a tener en cuenta para una mejor comprensión del proyecto.

1.1. Sedimento

En el fondo de los ambientes marinos costeros se deposita gran cantidad de sedimento, el cual puede ser definido como el material producto de la acción en la superficie de los complejos procesos de meteorización, erosión y actividad biológica, sobre rocas pre-existentes, así como el material producto de precipitados químicos o bioquímicos por saturación de diversas especies químicas en las aguas. Este material es transportado por acción de la gravedad, viento y/o agua hasta alcanzar diversos ambientes sedimentarios, dentro del continente o finalmente el mar, para ser posteriormente depositado y acumulado (Boggs Jr., 2009; Nichols, 2009; Tarbuck y Lutgens, 2009; Alward, 2010).

1.1.1. Composición de los sedimentos

Cabe resaltar que los sedimentos, en especial los de menor tamaño (arenas, limos y arcillas), pueden estar constituidos por diversos compuestos, provenientes de fuentes internas o externas a los cuerpos de agua, en los cuales se tiene una fracción de composición orgánica y otra de composición inorgánica. La primera se encuentra

formada por ácidos húmicos y fúlvicos, y compuestos no humificados; productos estos de la descomposición de la materia orgánica en forma de restos de plantas y organismos. Por su parte, la fracción inorgánica se encuentra compuesta por fragmentos de rocas preexistentes así como una gran variedad de minerales como cuarzo, ortoclasa, plagioclasa, hornblenda, moscovita, biotita, calcita; minerales pesados como rutilo y apatito; oxihidróxidos de Fe y Al; y minerales de arcilla, siendo algunos de estos illita, caolinita y montmorillonita (González y Henríquez, 2002; Nichols, 2009).

1.1.2. Clasificación de los sedimentos

Para complementar lo antes descrito, es relevante agregar que los sedimentos pueden presentarse en una diversidad de composición, formas y tamaños, lo cual dependerá directamente del transporte al que hayan sido sometidos. Por ello, pueden clasificarse ampliamente en partículas de rocas preexistentes, conocidas como clásticas, y en el material producto de procesos químicos y bioquímicos, conocidos como no clásticos. Más específicamente, en función del tamaño de sus partículas o granos (Tabla 1), puede dividirse el material clástico en: grava, con clastos mayores a los 2 mm de diámetro; arena, con diámetros entre 2 mm y 0,063 mm, lo cual es equivalente a 63 μm ; y finalmente la fracción lodo con diámetros menores a los 63 μm , la cual incluye a los clastos tamaño limo (63-4 μm) y arcilla (<4 μm) (Nichols, 2009).

1.1.2.1. Fracción limo-arcilla

Para el desarrollo de la presente investigación, cabe destacar que la fracción de menor tamaño de los sedimentos se encuentra difundida en los ambientes superficiales, donde resulta un vehículo para el paso de distintas especies químicas disueltas en solución acuosa, de los sedimentos hacia la columna de agua y viceversa. En cualquier transferencia de contaminantes a los sistemas acuosos, los sedimentos cumplen un papel importante, siendo los sedimentos dominados por dicha fracción responsables de la retención de distintas especies químicas en los sedimentos y su liberación o paso a otras fases dentro del sistema dependerá de sus características (Velde, 1992).

Tabla 1. Clasificación de sedimentos clásticos según el tamaño de grano de Udden-Wentworth. Tomado de Nichols (2009)

Diámetro (mm)	Escala phi ϕ	Nombre	
256	-8	Peñones	Gravas
128	-7	Guijarros	
64	-6		
32	-5		
16	-4		
8	-3		
4	-2	Granulos	Arenas
2	-1	Muy gruesas	
1	0	Gruesas	
0.5	1	Medias	
0.25	2	Finas	
0.125	3	Muy finas	
0.063	4	Gruesos	Limos
0.031	5	Medios	
0.0156	6	Finos	
0.0078	7	Muy finos	
0.0039	8	Arcillas	

Por otra parte, resulta importante resaltar que los contaminantes provenientes tanto de procesos naturales como de actividades antrópicas, pueden ser introducidos en forma de sedimentos, especialmente asociados a la fracción de menor tamaño, en los ambientes marinos costeros, como lo son las lagunas costeras, a través de la escorrentía de aguas superficiales, flujo de aguas subterráneas, inundación por mareas y depositación atmosférica, siendo posteriormente acumulados en los sedimentos. (Machado y Lacerda, 1998).

1.2. Lagunas costeras

A partir de lo antes expuesto y en función del proyecto, resulta importante conocer más a detalle el ambiente sedimentario transicional que representan las lagunas costeras. Estas son cuerpos de agua someros o superficiales dentro del continente, los cuales presentan volumen y salinidad variable, usualmente orientado cercano y paralelo a la costa y a su vez se encuentra separado del océano por una barrera arenosa, pero conectada con éste por una o más entradas restringidas, de manera permanente o intermitente. Es importante agregar que las entradas del océano a la laguna pueden terminar siendo obstruidas por la misma depositación del sedimento, esto producto de la acción de las olas y la deriva litoral. A su vez, la salinidad puede variar desde aguas salobres hasta hipersalinas dependiendo de factores como las precipitaciones, la evaporación, los aportes de aguas dulces, las inundaciones temporales desde el mar o por intercambio mareal (Kjerfve 1994; Soria y Sahuquillo, 2009).

Muchas lagunas ocupan valles encerrados poco profundos que fueron formados bajo condiciones con niveles del mar más bajos que en la actualidad, durante la última glaciación; siendo posteriormente inundados por acción de la subida de éste nivel en la post-glaciación. A su vez, las mismas llegan a presentar amplitudes mareales de poco tamaño, y resulta su ocurrencia más frecuente en regiones en donde los aportes de agua dulce hacia la costa son pocos o se dan de manera estacional, por lo que el intercambio de éstas con el océano no se produce por meses o años a la vez (Harris, 2008).

Por lo tanto, son comúnmente ubicadas en regiones calientes, subtropicales secas o mediterráneas, a lo largo de costas generalmente protegidas. Por el contrario, resulta poco frecuente encontrarlas en regiones húmedas y tropicales donde el aporte de agua dulce hacia las costas es suficiente para lograr limpiar de material las desembocaduras de los ríos y así mantenerlas permanentemente abiertas (Harris, 2008).

Estos ambientes tienen la capacidad de retener gran cantidad de especies químicas inorgánicas en sus sedimentos, así como pueden llegar a acumular materia orgánica, sirviendo así, muchas veces como sumidero o filtro de estos materiales

provenientes de afluentes continentales hacía el mar. Por otra parte, desde el punto de vista biológico entre los sistemas marinos costeros, presentan los más altos niveles de productividad primaria y secundaria (Kjerfve 1994; Farreras, 2006).

Es necesario destacar, que las lagunas costeras son ecosistemas, fácilmente impactados por influencias naturales y antrópicas, por lo que sus características se verán condicionadas por éstos factores provenientes de las zonas circundantes, determinando la composición mineralógica de sus sedimentos, la calidad y composición de las aguas dentro del sistema y los posibles niveles de contaminación que puedan presentar los organismos vivos que se desarrollan en las lagunas costeras (García y Muñoz-Vera, 2015).

Entre los factores naturales que pueden influenciarlas se encuentran la descarga de los ríos, afluentes, fuerza del viento, acción de las mareas, balance entre la tasa de precipitación y evaporación, y el balance de las temperaturas superficiales. Así mismo, la calidad de las aguas, la salinidad y procesos como la eutrofización dependerán directamente de la circulación del agua dentro de la laguna, la mezcla de aguas a través de los canales que se conectan con el océano y la renovación de las mismas (Kjerfve, 1994).

Siguiendo éste orden de ideas, un ambiente tropical como las lagunas costeras, recientemente contaminado puede actuar como sumidero de especies químicas contaminantes por periodos muy largos, aunque el equilibrio entre la entrada desde el continente y salida de estos hacia el mar pueda resultar menor que en el caso de climas más templados (Duursma, 1998).

Desde otro punto de vista, estos ambientes presentan características únicas que las hacen diferenciarse de otros estuarios, permitiendo que en ellas se pueda dar, como se mencionó anteriormente, la retención y acumulación de especies químicas, destacando los metales pesados, pudiendo los mismos llegar a alterar su estado ambiental (Beltrame *et al.*, 2009). Por lo tanto, resulta importante definir este grupo de elementos.

1.3. Metales pesados

Siguiendo lo anteriormente expuesto, dentro de los contaminantes que se pueden acumular en los ambientes sedimentarios antes descritos, destacan los metales pesados, término el cual puede tener una definición operacional, que viene dada por todos esos elementos químicos metálicos que tienen una densidad específica cinco veces mayor a la del agua, es decir de 5 g/mL . Desde otra perspectiva, en la geoquímica ambiental este grupo también puede ser definido como aquellos elementos químicos metálicos que resultan en concentraciones mayores a los valores base, tóxicos o nocivos para el desarrollo de los seres vivos y el ambiente en el que se desenvuelven (Håkanson y Jansson, 1983; Berkowitz *et al.*, 2008; Naja y Volesky, 2009). A lo largo de esta investigación se hace referencia al enfoque ambiental del término antes expuesto.

Es necesario destacar que algunos elementos de este grupo, son esenciales o parte importante en el desarrollo y crecimiento fisiológico de muchas especies biológicas, como microorganismos, plantas y animales, ya que son necesarios para el óptimo desarrollo de procesos químicos, así como pueden cubrir un requerimiento nutricional. No obstante, al estar en concentraciones en exceso sobre valores considerados base, dentro del ambiente estos terminan siendo dañinos para los seres vivos, alterando las funciones metabólicas, lo cual trae como consecuencia inhibición de procesos enzimáticos, daños a nivel celular y en algunos casos particulares, mutaciones genéticas. La suma de lo anteriormente descrito, repercute en los organismos trayendo, malformaciones, enfermedades y ante niveles muy excesivos de los metales, puede traer finalmente la muerte de estos (Håkanson y Jansson, 1983; Siegel 2002; Berkowitz *et al.*, 2008; Naja y Volesky, 2009).

El riesgo de estos en el ambiente recae en que, a diferencia de muchas especies orgánicas, estos metales potencialmente tóxicos no son totalmente eliminables o metabólicamente degradables, por lo cual terminan siendo persistentes dentro del sistema y por lo tanto acumulables dentro del mismo, pudiendo llegar a causar efectos a larga duración, aún y cuando sus fuentes hayan sido controladas o eliminadas. Por lo

tanto, al ser resistentes en el ambiente, los seres vivos pueden tomar estos metales pesados a partir de la ingesta de aguas y sedimentos contaminados; permitiendo la entrada de estos metales potencialmente tóxicos en la cadena alimenticia y llegando a través de los distintos predadores finalmente al ser humano. Por otra parte, dicha bioacumulación, puede traer disminución en los niveles de productividad biológica y por lo tanto, alterar la sustentabilidad del ecosistema. (Lacerda, 1994; Adriano, 2001; Siegel, 2002; Naja y Volesky, 2009).

1.3.1. Fuentes de los metales pesados

Los metales pesados, al igual que muchos otros elementos químicos, son componentes de la corteza terrestre, lo cual permite se encuentren presentes en gran cantidad de ambientes sedimentarios; aunado esto, a un incremento de la presencia de estos elementos dado el crecimiento industrial y tecnológico de los últimos años, que viene a la par de un incremento en la extracción, procesamiento y utilización de estos (Berkowitz *et al.*, 2008).

Siguiendo este orden de ideas, existen distintas fuentes de los metales pesados, pudiendo ser naturales, inducidas por el hombre o directas por la acción de este. A continuación se detallan las fuentes de éste grupo de elementos:

1.3.1.1. Fuentes naturales

Las fuentes naturales están dominadas por la composición de la roca parental y los minerales metálicos, producto de la meteorización y erosión de dichas litologías, generando sedimentos en los que estén presentes estos minerales (Adriano, 2001). Por ello, resulta valioso destacar, que la descarga de sedimento proveniente de ríos en ambientes tropicales llega a alcanzar hasta 160 millones de toneladas por año, por lo tanto, entre tanta cantidad de material que es introducido en los ríos, se encuentran presentes dichos elementos en gran proporción, por lo cual puede considerarse a éstos, como una de las mayores fuentes de aporte de metales potencialmente tóxicos a los ecosistemas marino-costeros (Lacerda, 1994; Lacerda *et al.*, 2004).

Más específicamente, entre todos estos metales potencialmente tóxicos destacan el Cd asociado a carbonatos de Zn y Cu como lo son la Smithsonita $ZnCO_3$ y Malaquita $Cu_2CO_3(OH)_2$ respectivamente, así como a menas de sulfuros; Cr presente en Cromitas ($FeCr_2O$) y óxidos crómicos (Cr_2O_3); Cu en forma metálica (Cu^0), sulfuro de cobre (CuS), como Calcopirita ($CuFeS_2$), así como en drenajes ácidos de minas; Ni asociado a yacimientos de sulfuros ferrosos y minerales ferromagnesianos como la Garnierita ($Si_4O_{13} Ni, Mg_2 \cdot 2H_2O$) y Pentlandita ($(Ni, Fe)_9S_8$); Pb en el mineral Galena PbS ; y finalmente Zn en minerales como Esfalerita (ZnS), Willemita ($ZnSiO_4$) y Smithsonita ($ZnCO_3$) (Adriano, 2001).

1.3.1.2. Fuentes antrópicas

De igual manera, existen otras fuentes de los metales pesados, pero que son inducidas por la acción del hombre, como lo son residuos, polvo o gases provenientes de combustión y fundiciones para la extracción de minerales en yacimientos; así como cambios en las condiciones redox de los suelos, que propician la oxidación de algunos metales, como el Fe presente en la pirita (Beyer *et al.*, 2011).

Por otra parte, también se tienen diversas fuentes antropogénicas que aportan grandes cantidades de estos metales potencialmente tóxicos como lo pueden ser Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb; siendo algunas de estas actividades la combustión de la gasolina en automóviles (Pb), el desgaste de neumáticos (Zn), fertilizantes (Cd) y pesticidas (Pb, Zn), pinturas (Pb), parte de componentes microelectrónicos (Cd, Cu, Zn), los desechos industriales provenientes de actividades como procesos en refinerías (Cr, Pb), fundiciones (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn), fabricación de baterías (Pb), aleaciones metálicas (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn), tratamiento de madera (Cr, Cu), así como también los desechos producto de la minería que son directamente depositados en el ambiente (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), entre otra gran cantidad de actividades (Håkanson y Jansson, 1983; Lacerda, 1994; Adriano, 2001).

Siguiendo este orden de ideas, otros aportes de metales pesados a los sistemas acuáticos incluyen procesos de manufactura (Cd, Cr, Cu, Mo, Zn), generación de energía eléctrica (As) y las aguas residuales domésticas (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn). Cabe

resaltar que el aporte de muchos de estos elementos, como por ejemplo: Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Zn; llega a resultar entre 10 y 20 veces mayor que el aporte por la meteorización de materiales geológicos (Adriano, 2001).

En función de lo antes expuesto, en ecosistemas marino costeros, existen distintas actividades llevadas a cabo por el hombre que influyen en la geoquímica de los metales pesados, como lo son: la canalización de sistemas fluviales, trayendo consigo una mayor entrada de material suspendido y aumentando la tasa de depositación de metales debido a un incremento en la sedimentación; pérdida de la cobertura vegetal, originando una mayor influencia de la erosión y procesos físicos en los sedimentos, así como una mayor pérdida de estos elementos de los sedimentos por estos procesos; incremento en la entrada de aguas residuales, lo cual puede conllevar a la eutrofización del ambiente y por lo tanto a una acidificación del mismo; o el incremento del nivel del mar, produciendo una mayor movilización de metales depositados debido a una lixiviación más eficiente, así como un aumento en la sorción de metales por parte de las plantas debido a la deficiencia de barreras fisiológicas a nivel de las raíces y por último, un ciclo geoquímico de los metales más veloz (Machado y Lacerda, 2004).

1.3.2. Factores que afectan la movilidad de los metales pesados en los sedimentos de fondo

La biogeoquímica de los metales potencialmente tóxicos se ve afectada por el impacto de las actividades antrópicas, las cuales producen cambios en las condiciones fisicoquímicas que controlan estos ambientes, trayendo consigo la movilización de los metales, así como también puede afectar la capacidad de los sedimentos de retener estos elementos. A su vez, las actividades antrópicas alteran factores dentro de estos sistemas como lo son cambios en los patrones hidrológicos y en los regímenes de salinidad, siendo ambos importantes en los ciclos de los metales (Machado y Lacerda, 2004).

Por lo tanto, factores como el pH, potencial de oxidación-reducción y la temperatura, junto con la combinación de procesos biológicos, afectan la solubilidad, movilización y precipitación o depositación de los metales pesados; estos, junto con

otros muchos factores, generan complejas reacciones químicas, las cuales terminan influyendo en la forma o especie química en la que son introducidos estos metales dentro de los distintos sistemas y a su vez en los cambios de las especiaciones que estos presentan, una vez que alcanzan condiciones de equilibrio dentro de este nuevo sistema. Otros parámetros que influyen en la movilidad de los metales pesados son la heterogeneidad textural en los sedimentos, la composición de la matriz del sedimento, la interacción entre las partículas con aguas intersticiales, así como la acción de los organismos. Dichos factores, tienden a variar notablemente de un ambiente a otro, así como pueden presentar pequeñas variaciones dentro de los distintos sitios de deposición de un mismo ambiente (Siegel, 2002).

Por lo tanto, en función de los objetivos de la presente investigación resulta importante conocer más a detalle como estos factores afectan a los metales pesados:

1.3.2.1. Tamaño de grano

El tamaño de grano afecta la concentración, movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados, ya que estos se encuentran asociados a la fracción más fina del sedimento (<63 μm), la cual se encuentra caracterizada por su relativa mayor área superficial y características composicionales con superficies cargadas, como lo son oxihidróxidos cristalinos de hierro y manganeso, minerales arcilla, como las montmorillonitas, y materia orgánica particulada. Por ejemplo, elementos como Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Zn son sorbidos por arcillas como las esmectitas (Siegel, 2002; Lacerda *et al.*, 2004).

Por ello, los metales pueden encontrarse dentro de esta fracción en diferentes formas, como lo son intercambiables, carbonatos, óxidos de Fe/Mn, materia orgánica o sulfuros, así como unido a los residuales; siendo los tres primeros los que permiten con mayor facilidad que los metales pesados sean liberados al ambiente y posteriormente biodisponibles. Así mismo, cabe destacar que estas tres formas fácilmente disponibles, también son aportadas a los sistemas, por las actividades antropogénicas (Siegel, 2002; Lacerda *et al.*, 2004; Heru y Sandler, 2006).

1.3.2.2. pH

El pH puede alterar la carga superficial de las caras de los minerales arcilla, de la materia orgánica y de los óxidos de Fe y Al; además también influye en la sorción de cationes, la cual aumenta con el incremento del pH; así como en el acomplejamiento de los metales con la materia orgánica, en las reacciones de precipitación-disolución, reacciones redox, la movilidad, dispersión de coloides y la posible biodisponibilidad de los metales pesados (Adriano, 2001).

1.3.2.3. Reacciones redox

Las reacciones de oxidación-reducción vienen dadas por la transferencia de electrones entre los constituyentes de las fases acuosas, gaseosas y sólidas del ambiente, trayendo como resultado variaciones en los estados de oxidación de éstos. En muchos casos las reacciones redox pueden involucrar cambios en el ambiente donde ocurren, como cambios en el pH o la temperatura, permitiendo que algunos elementos, como por ejemplo hierro, cobalto, vanadio y níquel, puedan estar presentes con distintos estados de oxidación. En general, el Eh junto al pH pueden considerarse como las principales variables que controlan las reacciones geoquímicas en ambientes geológicos acuáticos (Adriano, 2001; Berkowitz *et al.*, 2008).

1.3.2.4. Salinidad

Los cambios de salinidad influyen sobre los procesos de sorción y desorción de las partículas de los sedimentos, debido a que la presencia de diversas sales, va a generar una competencia por los sitios de sorción en minerales de arcilla presentes en los sedimentos, entre los diversos metales y las mismas. En el caso de una baja salinidad y pH, los metales pesados no se mantendrán en el sedimento, siendo probable que sean liberados en forma biodisponible (Beyer *et al.*, 2011).

1.3.2.5. Temperatura

La temperatura que presente la columna de agua influye en la solubilidad y por lo tanto la movilización y disponibilidad de los elementos. A mayores temperaturas y con

valores de pH cercanos al neutro, la solubilidad de los metales ligados a partículas sólidas va a tender a aumentar. Por el contrario, a temperaturas menores, se da un incremento en la fijación de dióxido de carbono (CO_2) en la columna agua, trayendo un medio más acidificado, y por lo tanto la movilización de ciertas especies químicas. Por lo tanto, el equilibrio alcanzado entre la temperatura, acidez del agua y las fases sólidas presente, determinarán la solubilidad de los metales pesados (Siegel, 2002).

A su vez, la temperatura juega un papel importante en el desarrollo de distintos mecanismos fisicoquímicos que repercuten en la movilidad, concentración y distribución de éste grupo de elementos dentro de los distintos ambientes. Algunos de estos mecanismos serán explicados en el siguiente apartado.

1.3.3. Mecanismos que influyen en la movilidad de los metales pesados en los sedimentos de fondo

Por otra parte, en el sedimento existen distintos mecanismos como lo son la sorción, desorción, acomplejamiento, precipitación e intercambio iónico que afectan la movilidad y distribución de los metales potencialmente tóxicos. A continuación son desarrollados algunos de éstos:

1.3.3.1. Sorción

La sorción puede considerarse un complejo, pero rápido proceso que resulta determinante sobre el comportamiento de los metales catiónicos, entre la fase acuosa y sólida de los sedimentos, pudiendo ser definida como la retención de especies químicas a través de la transferencia de iones de una fase a otra. Ésta aumenta con el incremento del pH, mientras que también existe una competición por los sitios de sorción entre los distintos metales (Berkowitz *et al.*, 2008). Es importante tener en cuenta que la sorción dependerá del tipo de sedimento presente y al tratarse de un proceso reversible, puede permitir que los metales pesados sean liberados al ambiente, mediante el proceso de desorción, lo cual puede suponer un riesgo para las especies que hacen vida en el ambiente (Adriano, 2001).

Dentro de la sorción, se encuentra la adsorción, proceso que puede definirse como la vinculación de un ion en solución con una superficie sólida preexistente. Ésta en los compuestos iónicos cargados en la superficie de una fase sólida, se encuentra sujeta a una combinación de fuerzas de enlaces químicos y campos eléctricos (Adriano, 2001). Los contaminantes pueden ser adsorbidos en la fase sólida, siendo los minerales de arcilla, óxidos de hierro y sustancias húmicas los principales adsorbentes naturales de contaminantes. Por otra parte, factores ambientales, como lo son temperatura, pH, y el contenido de agua en el subsuelo también afectan la naturaleza de la adsorción de contaminantes (Berkowitz *et al.*, 2008).

1.3.3.2. Precipitación

La precipitación de contaminantes involucra la acumulación de una sustancia para formar una nueva fase sólida de mayor tamaño, la cual se produce cuando se alcanzan los límites de solubilidad y esta se produce a micro escala entre y dentro de los agregados que constituyen la fase sólida. En presencia de partículas cargadas con impurezas, la precipitación de contaminantes presentes como cationes, por ejemplo, podría ocurrir incluso a concentraciones por debajo de la saturación (con respecto al coeficiente de solubilidad teórico del disolvente) (Berkowitz, 2008). La precipitación es un proceso con una cinética muy lenta que ocurre en los acuíferos, el cual depende del producto de solubilidad y de la concentración de los metales en éste. La solubilidad en sí, depende de la combinación de la concentración del anión y la reacción de disolución (Christensen, 2011).

1.3.3.3. Coprecipitación

A partir del proceso anterior, se produce la coprecipitación, en el cual los compuestos solubles, son separados de la solución como resultado de la precipitación de otro elemento más abundante. Un metal pesado que se encuentra presente en solución, puede llegar a coprecipitar 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).

1.3.3.4. Floculación

Este proceso puede definirse como 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). Por su parte, las arcillas están caracterizadas por presentar grandes superficies cargadas y partículas de pequeño tamaño, pudiendo encontrarse negativamente cargadas debido a sustituciones isomórficas o espacios vacantes en su estructura. Factores como cargas bajas en los contra iones, baja concentración de electrolitos, o alta constante dieléctrica del solvente lleva a un aumento de las fuerzas de repulsión electrostática entre partículas, que a su vez permite la estabilización de suspensiones coloidales; mientras que una situación opuesta, permite la asociación entre partículas en coloides cargados negativamente induciendo la floculación (Bertkowitz, 2008).

1.3.3.5. Acomplejamiento

Otro proceso que influye en el comportamiento de los metales pesados en el agua y sedimento es la formación de complejos, ya sean orgánicos o inorgánicos. En el caso de los inorgánicos, el grado de acomplejamiento es independiente de la concentración de los metales, siendo ejemplos comunes de ligandos Cloruro (Cl^-), Sulfato SO_4^{2-} Carbonatos (HCO_3^-), Hidróxidos (OH^-), entre otros. Por su parte, en el caso de los complejos orgánicos, el ligando se trata de Carbón Orgánico Disuelto (COD), el cual a su vez, viene dado por grandes y complejas moléculas que presentan grupos funcionales activos, como lo son el fenólico (OH) y el carboxílico (COOH), que actúan como ligandos (Christensen, 2011).

1.3.3.6. Capacidad de intercambio catiónico

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) puede definirse como la capacidad que tiene una sustancia de intercambiar cationes, reemplazando un catión adsorbido en la superficie de un mineral de arcilla por uno presente en solución, es decir, la cantidad de cationes adsorbidos por unidad de peso del adsorbente, siendo generalmente

medida en miliequivalentes. En el intercambio simple de un catión, no se produce ningún cambio en la carga superficial ni en la acidez de la solución, simplemente dicho catión reemplaza una cantidad equivalente de otro catión en el sistema. Sin embargo, la adsorción específica de cationes difiere en que algunos iones hidronio son desplazados de la superficie y consiguientemente se produce un cambio en la acidez. Por otra parte, puede limitar la solubilidad de los metales potencialmente tóxicos, siendo por lo tanto un factor importante que determina la biodisponibilidad de estos. La CIC dependerá de la cantidad y tipo de minerales arcilla presentes en el sedimento, de la materia orgánica y la presencia de óxidos de Fe, Al y Mn. A un mayor contenido de arcilla, mayor será la CIC (Adriano, 2001).

1.4. Criterios a utilizar para la determinación de niveles de contaminación en el sistema

Adriano (2001) indica que para determinar si un sedimento contiene una concentración alta o inusual de un metal potencialmente tóxico, debe compararse con valores de concentraciones considerados normales para el sistema, para ello son utilizados los valores de fondo, valores de línea base y relaciones como el Factor de Contaminación, Índice de Carga de Contaminación, Factor de Enriquecimiento, Índice de Geoacumulación y Código de Evaluación de Riesgo, los cuales a continuación serán detallados:

1.4.1. Valores de fondo

Las medidas de fondo, representan la concentración de un elemento en los ambientes naturales sin la influencia humana, lo que representa una situación idealizada (Adriano, 2001). Las concentraciones de fondo de muestras no contaminadas pueden ser establecidas a partir de la concentración presente en sedimentos superficiales de distintas regiones o a partir de muestras de núcleos profundas, debajo del nivel de intervención antrópica de la misma región (Herut y Sandler, 2006).

1.4.2. Valores de línea base

Por su parte, las medidas de línea base representan los niveles de concentración de un elemento medidos en un punto en el tiempo, generalmente siendo un valor de fondo falso. Estos valores de línea base son comúnmente expresados como un rango, no como un único valor; siendo calculado dicho rango como dos desviaciones estándar alrededor de la media, esto incluye el 95% del área bajo una curva de frecuencia normal. Por lo tanto, un valor de línea base representa el límite superior del rango normal de concentración (Adriano, 2001).

1.4.3. Factor de contaminación

Håkanson y Jansson (1983) indican que el factor de contaminación expresa la relación existente entre la concentración de un elemento que puede actuar como contaminante presente en las capas superficiales y recientes de sedimento, y las concentraciones naturales de fondo de dicho elemento. Este factor puede determinarse a partir de la siguiente ecuación:

$$F_c = \frac{C_{0-1}}{C_n}$$

Ecuación 1. Factor de Contaminación

Donde C_{0-1} es la concentración media del elemento de estudio en la muestra; mientras que C_n es el valor de referencia de la concentración del elemento estudiado.

A partir del valor obtenido de factor de contaminación, puede clasificarse de manera cualitativa el sedimento con respecto al elemento considerado, según el grado de contaminación que presenta. Para ello, se sigue la siguiente escala:

Tabla 2. Clasificación del Factor de Contaminación. Tomado de Håkanson y Jansson (1983)

F_c	Grado de contaminación
$F_c < 1$	Bajo
$1 < F_c < 3$	Moderado
$3 < F_c < 6$	Considerable
$F_c > 6$	Muy alto

1.4.4. Índice de carga de contaminación

Tomlinson *et al.* (1980) propusieron este índice, el cual resulta una herramienta sencilla que permite la evaluación del grado de contaminación de un ambiente estuarino o marino, y viene dado a partir del factor de contaminación. Para calcular el índice, se deben tomar, por lo menos, los cinco mayores factores de contaminación de la zona de estudio y aplicarles la raíz cuadrada, luego de ser multiplicados entre sí. Esto puede observarse a través de la siguiente ecuación:

$$ICC = \sqrt[2]{(FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots FC_n)}$$

Ecuación 2. Índice de Carga de Contaminación

Según el valor obtenido, Shaari *et al.* (2015) indican que el grado de contaminación puede clasificarse de la siguiente manera: sí el valor es < 1 , el ambiente no se encuentra contaminado; por el contrario sí el valor > 1 , el ambiente se encuentra contaminado.

1.4.5. Factor de enriquecimiento

Loska *et al.* (1997) definen el factor de enriquecimiento como un índice que permite evaluar el enriquecimiento de un elemento metálico dentro de un factor del ambiente, como lo puede ser el sedimento, siendo expresado por Farrerafarrera *et al.* (1991) a partir de la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{CM_{Sed}}{C(Fe \text{ ó } Al)_{Sed}} \frac{CM_{VF}}{C(Fe \text{ ó } Al)_{VF}}$$

Ecuación 3. Factor de enriquecimiento

Donde CM_{Sed} , es la concentración del elemento en estudio en el sedimento; mientras que $C(Fe \text{ ó } Al)_{Sed}$ se trata de la concentración de Fe o Al, siendo utilizados como elementos para normalizar debido a que son conservativos, también en el sedimento. Por su parte CM_{VF} se trata de la concentración del elemento de estudio, pero a partir de su valor de fondo en la zona de estudio o a nivel mundial; de igual manera, $C(Fe \text{ ó } Al)_{VF}$ es la concentración de Fe o Al, según su valor de fondo (Seshaan *et al*, 2010).

Es común el uso de Al como elemento normalizador en sedimentos marinos costeros debido a que está presente en los aluminosilicatos, uno de los principales grupos de minerales dentro de la fracción de sedimentos finos ($< 63\mu m$). A su vez, el aluminio cumple con las siguientes condiciones: está asociado a los minerales detríticos que provienen del continente y viajan hacia el mar; presentan un aporte antropogénico despreciable; y tienen un comportamiento conservativo en los ambientes marinos normales (Herut y Sandler, 2006).

Birch (2003) indica que los datos del FE pueden interpretarse de la siguiente manera:

Tabla 3. Clasificación del Factor de Enriquecimiento. Tomado de Birch (2003)

FE	Grado de Enriquecimiento
$FE < 1$	Sin enriquecimiento
$1 < FE < 3$	Bajo
$3 < FE < 5$	Moderado
$5 < FE < 10$	Moderado a grave
$10 < FE < 25$	Grave
$25 < FE < 50$	Muy grave
$FE > 50$	Extremadamente grave

1.4.6. Índice de geoacumulación

Loska *et al.* (1997), indican que este índice permite determinar el grado de contaminación del sedimento estudiado mediante la comparación de los valores actuales de la concentración de los elementos, en éste caso metales pesados, con los valores de fondo. Éste índice viene dado por la siguiente ecuación:

$$I_{Geo} = \text{Log}_2 \frac{C_n}{1.5 B_n}$$

Ecuación 4. Índice de geoacumulación

Donde C_n es el valor del metal medido en la fracción limo-arcilla del sedimento, mientras que B_n es el valor de fondo del elemento. Es necesario destacar, que el valor de fondo es multiplicado por un valor constante de 1.5, ya que este es el factor de corrección de la matriz de fondo debido a variaciones litológicas (Moreira y Boaventura, 2003; Naji & Ismail, 2011; Shaari *et al.*, 2015).

Por otra parte, Müller (1969), a partir de la ecuación, sugiere la siguiente clasificación, la cual están relacionadas a un grado creciente de contaminación, en donde el valor más alto, puede llegar a indicar un enriquecimiento 100 veces mayor al del valor de fondo para el elemento (Moreira y Boaventura, 2003).

Tabla 4. Clasificación del Índice de Geoacumulación. Tomado de Müller (1969)

I_{geo}	Grado de contaminación
< 0	Sin contaminación
0 – 1	Sin contaminación a moderado
1 – 2	Moderado
2 – 3	De moderado a fuerte
3 – 4	Fuerte
4 – 5	De fuerte a extremadamente
> 5	Extremadamente

1.4.7. Código de Evaluación de Riesgo.

Perin *et al.* (1985) indica que el código de evaluación de riesgos aporta información sobre el posible peligro ambiental que pueden presentar los metales pesados. Esto es expresado mediante la aplicación de una escala del porcentaje de los metales que se encuentran presentes en la fracción de intercambiables o débilmente sorbidos y la asociada a los carbonatos. El mismo viene dado por la siguiente ecuación:

$$CER = \%F_{Intercambiables} + \%F_{Carbonatos}$$

Ecuación 5. Código de Evaluación de Riesgo

Al igual que los otros índices, Zhuang *et al.* (2016) propone clasificar el sedimento en función del valor obtenido, de la siguiente manera:

Tabla 5. Clasificación del Código de Evaluación de Riesgo. Tomado de Zhuang (2016)

% CER	Riesgo
≤ 1	No presenta
$1\% < CER \leq 10\%$	Bajo
$10\% < CER \leq 30\%$	Medio
$30\% < CER \leq 50\%$	Alto
$CER \geq 50\%$	Muy alto

1.4.8. Valores utilizados de referencia

Por último y a partir de lo anteriormente expuesto, destaca la importancia de poseer valores de referencia o de línea base para la correcta aplicación de las herramientas geoquímicas para determinar niveles de contaminación; sin embargo, en muchos casos debido a la falta de la tecnología e instrumentación adecuada, al momento de trabajar en un determinado ambiente sedimentario en una región, puede presentarse la situación de no tener valores de fondo o línea base que permitan realizar las comparaciones necesarias al momento de aplicar dichas herramientas. Para solventar éste inconveniente, en ambientes marinos costeros, gran cantidad de autores, como por ejemplo Izquierdo *et al* (1997) y González (2012), utilizan los datos de concentraciones promedio de elementos en la corteza terrestre introducidos por Turekian y Wedephol (1961), más específicamente los valores reportados en rocas sedimentarias, para un nivel de referencia geológica a manera general, es decir, como el valor o nivel estándar de referencia para realizar todas las comparaciones anteriormente descritas (Håkanson, 1980). Dichos valores pueden observarse a través de la siguiente tabla:

Tabla 6. Valor promedio de los elementos en rocas sedimentarias a nivel mundial.

Elementos	Lutitas¹ (ppm)	Lutitas y arcillas² (ppm)
Cd	0,3	3
Co	19	20
Cu	45	57
Cr	90	100
Fe	47.200	33.300
Mn	850	670
Mo	2,6	2
Ni	68	95
Pb	20	20
Zn	95	80
¹ Datos tomados de Turekian y Wedephol (1961) ² Datos de Vinogradov (1962), tomados de Parker (1967).		

2. Antecedentes

A continuación se presenta una revisión bibliográfica de diversas investigaciones a nivel tanto internacional como nacional, que están relacionados con el estudio de la acumulación de metales pesados en los sedimentos de lagunas costeras y el nivel de alteración que estas puedan presentar.

Debido a la importancia a nivel ecológico que representan los ambientes lagunar costeros y a sus frágiles condiciones de equilibrio, estos han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas desde el punto de vista geoquímico ambiental, poniendo mayor atención en la acumulación de contaminantes, tanto inorgánicos como orgánicos (Maisiol *et al.*, 2014; Acquavita *et al.*, 2015; García y Muñoz-Vera, 2015); así como en las posibles alteraciones que tales contaminantes puedan acarrear dentro de dichos sistemas.

Siguiendo éste orden de ideas, en la actualidad se ha convertido un tema de gran interés científico la presencia y acumulación de metales potencialmente tóxicos en aguas (Beltrame *et al.*, 2009; Mendoza-Carranza, 2016), sólidos suspendidos (Jaramarini *et al.*, 2009; Mendoza-Carranza, 2016), sedimentos y organismos vivos (Márquez *et al.* 2008; Mendoza-Carranza, 2016); en ambientes marino costeros, como las lagunas costeras, las cuales guardan relación directa con el presente proyecto. Siendo ejemplos de esto último, investigaciones recientes como las de Gu *et al.* (2013); Maisiol *et al.* (2014), García y Muñoz-Vera (2015), Mendoza-Carranza *et al.* (2016) y por último Nirmala *et al.* (2016).

El estudio de los sedimento, en especial la fracción limo-arcilla, es de gran importancia debido a su alta capacidad reactiva y a la asociación de esta con los metales pesados; además, el tamaño de grano permite obtener información sobre la dinámica de sedimentación que gobierna el sistema. Un ejemplo de esto último lo ilustra García y Muñoz-Vera (2015), en la caracterización del sedimento de fondo de la laguna costera de Mar Menor en España, poniendo especial atención en la mineralogía y distribución de metales pesados; para determinar la distribución de las fracciones en la laguna, a las muestras de sedimentos de fondo extraídos con nucleadores, le fue

medido a cada núcleo el tamaño de grano presente mediante el uso de un analizador de rayo láser acoplado a una unidad dispersante. Los autores observaron que al centro del cuerpo de agua y en las zonas donde se tiene menor influencia de las entradas de agua, es decir, las más alejadas de la boca de conexión con el mar hacia el sureste de la laguna, se tiende a acumular en mayor cantidad la fracción lodo del sedimento; mientras que en las zonas cercanas a la boca, el material es fácilmente lavado y por lo tanto, se tiene en mayor proporción la fracción arena.

A su vez, en este estudio, también se determinaron las concentraciones de Fe, Pb, Zn en los núcleos de sedimento a partir de fluorescencia de rayos-X; alcanzando valores mayores de 0,50 % para Fe y aproximadamente 0,10 % para los otros elementos en el centro y sureste de la laguna, pudiendo mostrar valores de Fe mayores de 1,50 % en algunos puntos; mientras que para la zona constantemente lavada, se alcanzan valores de 0,20% de Fe y menores a 0,05% para los otros elementos. Por lo tanto, dichos valores coinciden con las zonas de mayor sedimentación antes descritas hacia el centro y sureste de la laguna. Cabe acotar, que en la zona ha sido explotada la minería por cientos de años, siendo los desechos de dicha actividad arrojados al sistema, por lo cual, los valores obtenidos de los elementos, sobre todo en la fracción más reciente de sedimentos, son atribuidos directamente a ésta actividad (García y Muñoz-Vera, 2015).

Por otro lado, en los estudios ambientales y en función de las concentraciones que puedan obtenerse a partir de los sedimentos de los sistemas lagunar-costeros, resulta importante determinar si estos ecosistemas no se encuentran alterados. Un ejemplo de esto, lo representa la laguna costera de Joyuda en Puerto Rico, una importante reserva natural, la cual fue estudiada por Acevedo-Figueroa *et al.* (2006), en cuanto a la acumulación de As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn en 4 muestras de sedimentos superficiales. El valor promedio general de los elementos en la laguna al ser comparados con los promedio de los elementos en la corteza propuestos por Krauskopf y Bird (1995), muestran que las concentraciones de Cd ($0,1\pm 0,06 < 0,3$ ppm), Cu ($22\pm 9 < 45$ ppm), Hg ($0,17\pm 0,08 < 0,4$ ppm), Pb ($7,6\pm 3 < 20$ ppm), Zn ($52\pm 20 < 95$ ppm), se encuentran por debajo de éstos.

Luego, al ser comparado el valor promedio general de los elementos con los efectos del rango medio (ERM) de las guías de calidad del sedimento, siendo éstos el valor sobre el cual comienzan a darse alteraciones en organismos acuáticos, los valores de Cd ($0,1 \pm 0,06 < 9,6$ ppm), Cu ($22 \pm 9 < 270$ ppm), Hg ($0,17 \pm 0,08 < 0,71$ ppm), Pb ($7,6 \pm 3 < 218$ ppm), Zn ($52 \pm 20 < 410$ ppm) se encontraban por debajo de los mismos. La comparación con ambos valores permitieron clasificar la laguna de Joyuda como un ecosistema sin contaminación, así como identificar como posible fuente de los metales pesados, el factor litológico principalmente.

Por el contrario, pueden presentarse ecosistemas que se encuentren alterados, un ejemplo de ello es la laguna costera Pulicat en India, la cual presenta gran biodiversidad de fauna y flora, lo último caracterizado por bosques de manglares. Nirmala *et al.* (2016) midieron la concentración de metales como Cr, Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn en 10 muestras de sedimentos superficiales. Los autores obtuvieron valores de Cr (115 ppm), Pb (31 ppm), Cu (50 ppm), Zn (55 ppm), Cd (0,77 ppm), Ni (65 ppm); los cuales, exceptuando Mn, Zn y Ni, se encuentran por encima de los valores promedio de dichos elementos en la corteza, propuestos por Turekian y Wedephol (1961). Los autores indican un importante aporte por actividades antrópicas de dichos metales, como lo son el uso de fertilizantes y pesticidas (Cd), afluentes domésticos e industriales (Pb), pinturas impermeables de los barcos (Cu), acumulación de desechos (Mn), aleaciones metálicas (Ni y Cr).

Por otra parte, en el estudio antes descrito, también se aplican diversos indicadores ambientales que ayudan a proveer una clasificación cualitativa del grado de contaminación dentro del sistema; siendo éstas el índice de geoacumulación (IG), factor de contaminación (FC), factor de enriquecimiento (FE) e índice de carga de contaminantes (ICC); guardando todos éstos relación con la presente investigación, debido a que estos son algunos de los indicadores a utilizar para determinar la contaminación de los ambientes en estudio (Nirmala *et al.*, 2016).

Los valores del factor de enriquecimiento mostraron una jerarquía de Cd (3,6) < Cu (2,1) < Pb (1,8) < Cr (1,4) < Ni (1,0) < Mn (0,8) < Zn (0,7); en donde el Cd presenta

de un moderado a alto enriquecimiento ($2 < FE < 20$ FE en la mayoría de los puntos muestreados, mientras que para Cu se tiene un enriquecimiento moderado en la mitad de las estaciones ($2 < FE < 5$), sin embargo para el resto de los metales, se obtuvo un enriquecimiento mínimo a lo largo del sistema ($FE < 2$). De igual manera, el IG presentó una jerarquía $Cd (1,16) < Cu (0,8) < Pb (0,71) < Cr (0,58) < Ni (0,42) < Fe (0,4) < Mn (0,32) < Zn (0,26)$; donde el Cd presentó en más de la mitad de los puntos de muestreo una contaminación de moderada a fuerte (2-4), de igual manera, en dos estaciones Cr, Cu y Pb presentaban una contaminación moderada (1-2), mientras que el resto de los elementos se encontraban de moderados a no contaminados (0-1) (Nirmala *et al.*, 2016).

Por otra parte, el FC arrojó una jerarquía de $Cd (2,6) < Cu (1,8) < Pb (1,6) < Cr (1,3) < Ni (0,9) < Mn (0,7) < Zn (0,6)$; mostrando en la mitad de las estaciones un alto enriquecimiento de Cd. Por último, el ICC siguió la jerarquía antes expuesta con valores de $Cd (1,93) < Cu (1,67) < Pb (1,43) < Cr (1,07) < Fe (0,83) < Ni (0,77) < Mn (0,62) < Zn (0,5)$; en donde los primeros 4 elementos presentan un índice > 1 , lo cual se asocia a sistemas contaminados o alterados. Todo lo anteriormente expuesto, llevó a los investigadores a concluir que el ecosistema comienza a mostrar síntomas de un progresivo deterioro, asociados directamente a todas las actividades antrópicas desarrolladas tanto dentro, como en los alrededores del mismo (Nirmala *et al.*, 2016).

Más específicamente en Venezuela las lagunas costeras también han sido objeto de estudio, siendo ejemplo de ello, la laguna de Tacarigua, que junto con las lagunas de Unare y Píritu conforman el complejo lagunar de la costa centro-oriental. González (2012), determinó la concentración y distribución de algunos metales pesados como lo son Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn junto a otros elementos mayoritarios como K, Ca y Mg en la fracción $< 62,5\mu m$, de 19 muestras de sedimentos de fondo, la cuales fueron tomadas en épocas de sequía y de lluvia entre 2010 y 2011; de igual manera también aplicó las herramientas geoquímicas de índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento. En cuanto a la distribución de los sedimentos, el complejo lagunar se encuentra dominado por la fracción lodo, especialmente en las épocas de sequía; por el contrario, en época de lluvia, puede notarse un aumento en la fracción de las arenas,

debido a una mayor entrada de afluentes al sistema que permiten la movilización del material más grueso.

Los resultados obtenidos por el autor pueden dividirse en dos, los correspondientes a época de sequía y los de época de lluvia. Para la primera, se tienen valores de concentración de: Fe (33250-78740 ppm); Mn (194-644 ppm); Zn (75-151 ppm); Ni (68-174 ppm); Co (13-27 ppm); Cu (24-78 ppm); Cr (11-62 ppm). Mientras que en época de lluvia se tienen valores de: Fe (28729-62860 ppm); Mn (346-649 ppm); Zn (91-114 ppm); Ni (28729-62860 ppm); Co (18-32 ppm); Cu (37-61 ppm); Cr (32-55 ppm). Al comparar estos valores con los aportados por Turekian y Wedephol (1961), las concentraciones de Co, Cu, Ni y Zn se encontraban por encima de estos, por lo que el autor los atribuye a influencia antrópica de las zonas circundantes (González, 2012).

El autor indica que Fe, Mn, Zn se encuentran asociados a los extractos de las especies débilmente sorbidas, oxi-hidróxidos de Fe/Mn amorfos y carbonatos. Mientras Cu, Cr se asocian a fases de oxi-hidróxidos de Fe/Mn cristalinos, sulfuros, materia orgánica y arcillas. El Ni, por su parte, se presenta en los aluminosilicatos y oxi-hidróxidos de alta cristalinidad. Por último, Co se encontraba por igual en los extractos de las especies débilmente sorbidas, oxi-hidróxidos de Fe/Mn amorfos y carbonatos; así como los asociados a fases de oxi-hidróxidos de Fe/Mn cristalinos, sulfuros, materia orgánica y arcillas (González, 2012).

El FE y el IG indicaron que el sistema se encuentra de no contaminado a levemente contaminado; por lo que el autor demuestra que las concentraciones de Zn, Ni, Cr, Cu y Co no representan un riesgo de contaminación en el complejo lagunar. Al ser la Laguna de Tacarigua parte del complejo lagunar-costero de la costa junto con Unare y Píritu, estos valores permitirán establecer una relación reciente con los resultados que sean obtenidos en la siguiente investigación, con especial atención en los valores de las herramientas geoquímicas (González, 2012).

Siguiendo este orden de ideas, las lagunas de Unare y Píritu también han sido estudiadas desde la alteración de diversas especies químicas, tanto inorgánicas como orgánicas, colocando especial atención en la última década en la presencia de metales

potencialmente tóxicos en las mismas. Fermín (2002), determinó la presencia de materia orgánica, carbonatos, nitrógeno y fósforo total, proteínas y carbohidratos; así como la concentración total y el fraccionamiento geoquímico de Cu, Cd, Zn, Pb, Fe, Mn, Cr, Ni, Hg en 24 muestras de sedimentos superficiales de la Laguna de Unare. Para la determinación de los metales en la fracción limo-arcilla de los sedimentos utilizó el método de extracción secuencial. El autor indica que la laguna en dicho trabajo presentó una predominancia de la fracción lodo a lo largo del cuerpo de agua, con mayor cantidad de limos finos a muy finos en la misma. Así mismo, indica que los metales presentan una tendencia a acumularse hacia el centro y occidente de la laguna.

La laguna presentó concentraciones de: Co (41,13 ppm); Cd (1,51 ppm); Zn (127,49 ppm); Pb (29,00 ppm); Fe (1,56 %); Mn (516,37 ppm); Cr (51,69 ppm); Ni (52,41 ppm) y Hg (0,13 ppm). Así mismo, propone que $Hg > Cd > Mn > Pb > Ni > Cr > Cu > Zn > Fe$ basado en la afinidad de los elementos con las fracciones más fácilmente biodisponibles; en donde Cd y Hg presentan un posible riesgo para el sistema, ya que se asocian hasta en un 50% con las fracciones débilmente sorbida o intercambiables, lo que los hace fácilmente biodisponibles. Los resultados alcanzados, llevaron al investigador a expresar que la laguna de Unare se encuentra siendo alterada por factores antrópicos de la zona circundante.

De manera similar, López (2002) determinó la concentración de las mismas especies y metales que en el trabajo realizado por Fermín (2002), pero en este caso en 23 muestras de sedimentos superficiales tomados de la laguna de Píritu, y como en el caso anterior, para determinar la concentración de metales, se utilizó el método de extracción secuencial. Desde el punto de vista textural, el autor indica que la laguna presentó una predominancia de la fracción lodo en la zona media e interna del cuerpo de agua, con mayor presencia de limos gruesos a medios. El cuerpo de agua presentó concentraciones de Fe (2,66 %); Cd (2,02 ppm); Cu (31,78 ppm); Cr (77,49 ppm); Pb (16,5 ppm); Zn (116,69 ppm); Mn (453,72 ppm); Ni (33,36 ppm) y Hg (0,12 ppm). A partir de lo cual el autor nota una acumulación de los mismos relacionado a la fracción lodo y la misma ocurre hacia el interior del cuerpo de agua. De igual manera, destaca

que Cd, Cu, Pb, Mn, Ni y Hg se encuentran asociados principalmente a los débilmente sorbidos o intercambiables y a los carbonatos, permitiendo que estos sean fácilmente biodisponibles; a su vez, asocia el origen de estos metales a diversas actividades antrópicas como lo son el desarrollo urbanístico, descarga de aguas residuales y desechos urbanos, y la presencia del mercado de pescadores cerca de la boca de la laguna. El autor indica que lo antes expuesto, aunado a la escasa renovación de las aguas de la laguna, lleva a que la misma comience a mostrarse alterada y por lo tanto, se comprometa su desarrollo ecológico.

Por otra parte, Martínez (2002), trabajó al mismo tiempo en ambas lagunas, determinando la concentración de Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Cr, Pb, Al en 4 núcleos de sedimentos (2 núcleos en cada laguna), y aplicando el método de extracción secuencial. A partir de ello, la laguna de Unare presentó concentraciones de Cu (11,43-26,58 ppm); Ni (12,01- 22,95 ppm); Zn (327,31-713,74 ppm); Fe (18979,63-37230,19 ppm); Cr (4,90-15,00 ppm); Pb (3,23 ppm) en la fracción residual y Al (698,50-1660,19 ppm) en la fracción residual. De igual manera, concentraciones de Cd (0,35-3,01 ppm) en la fracción biodisponible y Mn (233,29 y 841,42 ppm) en la fracción asociada a la materia orgánica. Mientras que la laguna de Píritu presentó concentraciones de Cd (2,21-6,53 ppm); Mn (42,87- 194,19 ppm) y Cu (22,58-28,14 ppm) en la fracción biodisponible; mientras que Ni (8,78- 35,44 ppm); Zn (27,07-1429,36 ppm); Fe (10665,55- 43311,91 ppm); Cr (7,64-29,09 ppm); Pb (2,24-4,42 ppm); Al (22624,85-12711,30 ppm) están asociados a la fracción residual. Cabe acotar, que el Cd se encuentra de manera biodisponible en el sistema y por encima de valores de referencia de sistemas similares, por lo que puede representar un problema grave a futuro dentro de ambas lagunas (Martínez, 2002). Razón por la cual presenta una mayor importancia evaluar el estado actual de ambos sistemas.

El IG indica que ambos sistemas se encuentran de moderadamente a fuertemente contaminados ($3 < IG < 5$), por parte de Cu, Cr, Ni y Zn; mientras el FE, para Cd y Zn muestran un enriquecimiento de moderado a grave ($5 < FE < 50$). El investigador asocia estos metales pesados con un posible origen antrópico, producto de las actividades

domésticas, comerciales e industriales en la región que introducen contaminantes a través del río Unare o de manera directa en ambos sistemas (Martínez, 2002).

Por último, Márquez *et al.* (2008) analizaron la concentración de Fe, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn, Cd, Pb en sólidos suspendidos, en sedimentos superficiales y en el tejido muscular de peces y crustáceos dentro de la laguna de Unare. En el caso de los sólidos suspendidos, captaron 14 muestras, determinando concentraciones bajas de Fe (0,104-0,53 $\mu\text{mol/L}$); Mn (0,004-0,06 $\mu\text{mol/L}$); Zn (0,002-0,028 $\mu\text{mol/L}$); Cr (0,004-0,012 $\mu\text{mol/L}$); Ni (0,011 $\mu\text{mol/L}$) y Cd (0,001 $\mu\text{mol/L}$). Para el sedimento, se captaron 24 muestras, siendo estudiadas por el método de extracción secuencial. Los autores indican que las concentraciones determinadas en todos los metales en la laguna oscilaron en orden decreciente de la siguiente manera: Mn (516,37 ppm) > Zn (127,49 ppm) > Ni (52,41 ppm) > Cr (51,69 ppm) > Cu (41,13 ppm) > Pb (29 ppm) > Cd (1,51 ppm). Estos valores se encuentran por encima de niveles considerados bases, como los propuestos por Sadiq (1992), así como valores para estos metales en otros ambientes marino costeros del país y los valores reportados previamente para la laguna; llevando a los autores a determinar que existe un deterioro ecológico importante en la Laguna de Unare.

Por otro lado, en cuanto a las concentraciones de los metales en los tejidos de diversas especies de peces que hacen vida dentro de la laguna, como la *C. spixii*, presentan mayores valores de elementos como Zn ($14,98 \pm 0,10$ ppm) con respecto a la misma especie que se encuentran fuera de la misma, lo cual lleva a los autores a inferir que ocurre un proceso de bioacumulación en dichas especies. Esto representa un grave peligro ecológico y para el ser humano, ya que dichas especies son de consumo directo de las poblaciones aledañas (Márquez *et al.*, 2008).

A partir de lo anteriormente descrito y los resultados logrados por diversos autores, se puede observar que estos ecosistemas de Unare y Píritu, a partir de la década pasada han comenzado a mostrar signos de alteración por la introducción de metales pesados de origen antrópico y su posterior acumulación en aguas, sedimentos y más recientemente en la fauna acuática. Por lo tanto, estos resultados servirán de

valores de referencia para la presente investigación, lo cual permitirá determinar si en los últimos 10 años se ha producido un aumento progresivo por parte de estos metales potencialmente tóxicos, colocando especial atención en los que ya se encontraban en niveles que representan un riesgo para todo el ecosistema y su sustentabilidad, como lo son el Cd y Pb.

3. Zona de estudio

El área de estudio en la presente investigación se encuentra localizada en el complejo lagunar de la región centro - oriental del país, más específicamente en el estado Anzoátegui. Este complejo pertenece geomorfológicamente a la cuenca sedimentaria Tuy-Cariaco. La litología se encuentra caracterizada por rocas sedimentarias, siendo las más comunes areniscas, lutitas y calizas, de edades comprendidas entre el Cretácico y Terciario (Senior *et al.*, 1999).

Por otro lado, las barras de las Lagunas de Unare y Píritu se formaron a partir de material aportado por el río Unare, siendo éstos sedimentos depositados y posteriormente removidos por acción de las olas, originando una barra que cerró gradualmente la ensenada, con procesos de regresión, para finalmente dar origen a una laguna. Esta primera laguna, de acuerdo a la posición actual del río Unare y su delta, abarcaba una extensión equivalente o mayor al área que actualmente ocupan las lagunas de Unare y Píritu. Finalmente, ésta laguna se dividió en dos partes, una occidental (Unare) y otra oriental (Píritu), como consecuencia del avance de los sedimentos deltáicos del río Unare. En cuanto al clima de la zona, presenta un régimen pluvial monomodal, con un período seco entre los meses de diciembre y abril, con precipitaciones mínimas en los meses de febrero y marzo. A partir de mayo se inicia el período de lluvia, el cual se extiende hasta el mes de noviembre, durante el mismo precipita más del 80 % del total anual de 700 mm³, siendo el período que va de julio a septiembre el de mayor precipitación (Senior *et al.*, 1999).

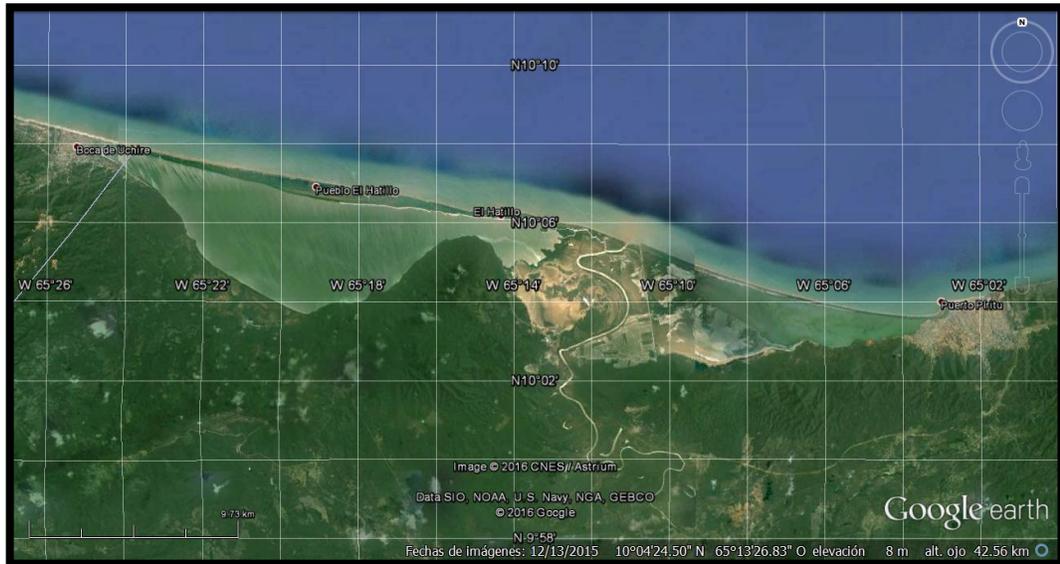


Figura 1. Zona de estudio, lagunas de Unare y Píritu. Tomado de Google Earth (2016)

3.1. Laguna de Unare

La Laguna de Unare se encuentra situada a $8^{\circ} 44' 00''$ - $10^{\circ} 06' 27''$ de latitud norte y $65^{\circ} 12' 49''$ - $65^{\circ} 75' 40''$ de longitud oeste; ésta presenta una longitud de 22 km en dirección este a oeste a lo largo del litoral y un ancho máximo de 5,5 km, en dirección norte-sur, durante la época de lluvias. La laguna tiene un área cubierta de agua, entre 41 a 44 km², con una profundidad media de 0,3 a 0,5 m en época de sequía y 60 a 64 km² con una profundidad media de 1,5 a 1,7 m en época de lluvia (Martínez, 2002).

Por otra parte, la barrera arenosa que separa la albufera del mar Caribe tiene un ancho que varía entre 30 a 60 m y posee tres bocas que la comunican con el mar (Boca Mora, Boca Nueva y la del río Unare), las cuales se cierran cíclicamente en función de la dinámica sedimentaria que ocurre en la línea costera, aportada por corrientes marinas y por la acción del hombre, como lo han sido la construcción de la carretera que comunica a los pueblos de El Hatillo y La Cerca con Boca de Uchire, así como varios centros residenciales, tanto del tipo tradicional como turísticos (Martínez, 2002; Márquez *et al.*, 2008).

La laguna recibe gran aporte en la acumulación de sedimentos, provenientes de los ríos Cautaro, Chávez y Unare, siendo este último el único aporte en época de

sequía, así como también recibe aporte de las Quebradas Seca y Cararache. El tributario principal de agua dulce hacia la laguna, lo constituye un caño del río Unare que ingresa por la parte oriental de la laguna, mientras que por la parte occidental y central están los ríos Chávez y Cautaro. El río Chávez constituye el segundo tributario en cuanto al volumen de afluentes líquidos que son vertidos al ecosistema (Senior *et al.*, 1999; Márquez *et al.*, 2008).

3.2. Laguna de Píritu

Por su parte, la Laguna de Píritu está ubicada a 10° 02' 43"- 10° 03' 40" de latitud norte y 65° 00' 40"-65° 09' 01" de longitud oeste; presenta una longitud máxima de 16,5 km en dirección este-oeste, con una anchura máxima de 5 km en dirección norte-sur, en época de lluvias, cubriendo una superficie total de 37 km², siendo por su extensión catalogada como la tercera laguna litoral del país (Martínez, 2002).

Dicha laguna se encuentra separada del Mar Caribe por una barrera arenosa, que tiene una anchura entre 10 y 30 m. Presenta al este una boca de aproximadamente 20 m de ancho que la comunica temporalmente con el mar, pero es fácilmente obstruida debido a la alta sedimentación, por lo cual requiere de aplicar dragado, para recuperar la comunicación entre el agua de la laguna y el agua del mar. La profundidad es de 0,5 m en época de lluvia, pudiendo en el extremo occidental en época de sequía disminuir hasta volverse casi laminar, producto de una gran sedimentación. El único aporte fluvial proviene del desbordamiento del río Unare, en época de lluvia (Martínez, 2002).

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se describen los diversos pasos correspondientes a la metodología experimental llevada a cabo para cumplir con los objetivos planteados en el presente proyecto de investigación. La misma fue dividida en cuatro etapas: una etapa de recolección de información y preparación de material previo a la recolección de las muestras, una segunda etapa consistente en la captación de las mismas, una tercera fase que comprendió el trabajo de laboratorio, el cual a su vez vino dado por el tratamiento físico y químico de las muestras, y por último, el tratamiento estadístico e interpretación de los datos generados. Cada una de estas fases será detallada a continuación:

1. Etapa de pre-campo

En esta etapa inicial, se realizó una revisión bibliográfica correspondiente a los aspectos teóricos necesarios para comprender el comportamiento de los metales pesados dentro de los sistemas de lagunas costeras junto a la recopilación bibliográfica de diversas publicaciones que permitieron conocer las diferentes características del área de estudio, así como investigaciones realizadas con anterioridad que guardan similitudes con el proyecto, con la finalidad de tener una visión más amplia y un mejor entendimiento del sistema a tratar.

A partir de los mapas topográficos (1:100000 y 1:25000) correspondientes al área de estudio y en función de la información recabada en la revisión antes descrita, se procedió a plantear para el sistema, un muestreo sistemático de tipo mallado para ambos cuerpos de agua, en una sola campaña, siendo este de 2x2Km para la Laguna de Unare, y de 1,5x1,5Km para la Laguna de Píritu. Con éste tipo de muestreo, se buscó abarcar la mayor parte posible de ambos cuerpos de agua, con el fin de realizar una interpretación más precisa de los datos obtenidos en la etapa de laboratorio.

2. Etapa de campo

Esta etapa consistió en la obtención de las muestras de sedimentos, de acuerdo a los criterios anteriormente descritos. Se realizó una única campaña de muestreo (Junio,

2016), captando un total de 18 muestras para la Laguna de Píritu (Figura 2) y 13 muestras para la Laguna de Unare (Figura 13). Para ello, se dispuso de una draga marca Petersen (ver apéndice 1) con capacidad para captar aproximadamente 1 kg de muestra (en húmedo). Para localizar e identificar cada uno de los puntos de muestreo, se utilizó un sistema de posicionamiento global (GPS), y en los mismos se procedió a la medición in situ de los parámetros fisicoquímicos de pH y conductividad a través de una sonda multiparamétrica, marca Thermo Scientific modelo Orion 5 stars (apéndice 2) previamente calibrada. Las muestras captadas fueron almacenadas en bolsas plásticas debidamente rotuladas e identificadas fueron refrigeradas hasta su posterior tratamiento.



Figura 2. Puntos de muestreo en la Laguna de Píritu (Tomado de Google Earth, 2016)

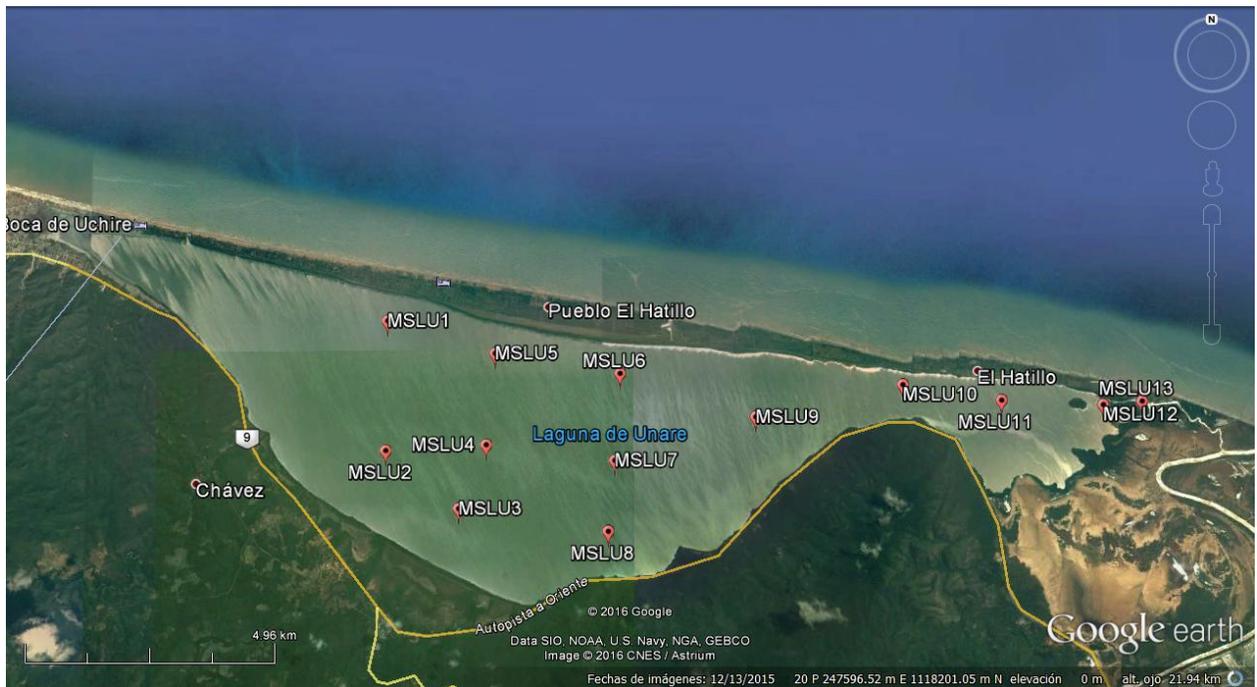


Figura 3. Puntos de muestreo en la Laguna de Unare (Tomado de Google Earth, 2016)

3. Etapa de laboratorio

La etapa de laboratorio inició con el tratamiento físico de las muestras obtenidas en la etapa anteriormente descrita, lo cual permitió realizar las determinaciones químicas correspondientes

3.1. Tratamiento físico

En primer lugar se procedió a tamizar en húmedo cada una de las muestras captadas en la etapa de campo, mediante el uso de una malla (63 μm) de acero inoxidable, separando las mismas en dos fracciones granulométricas diferentes: la fracción limo-arcilla, siendo ésta de interés en la presente investigación; y una segunda fracción correspondiente a las arenas (> 63 μm). Una vez separadas las fracciones, se colocaron ambas a secar en estufa a una temperatura de 60°C. Luego la fracción limo-arcilla, fue pulverizada y homogenizada en morteros de porcelana. Finalmente, cada fracción fue pesada, para de ésta manera determinar el porcentaje en peso correspondiente a cada fracción granulométrica. Las muestras fueron almacenadas en

bolsas plásticas, debidamente rotuladas e identificadas para su posterior análisis químico.

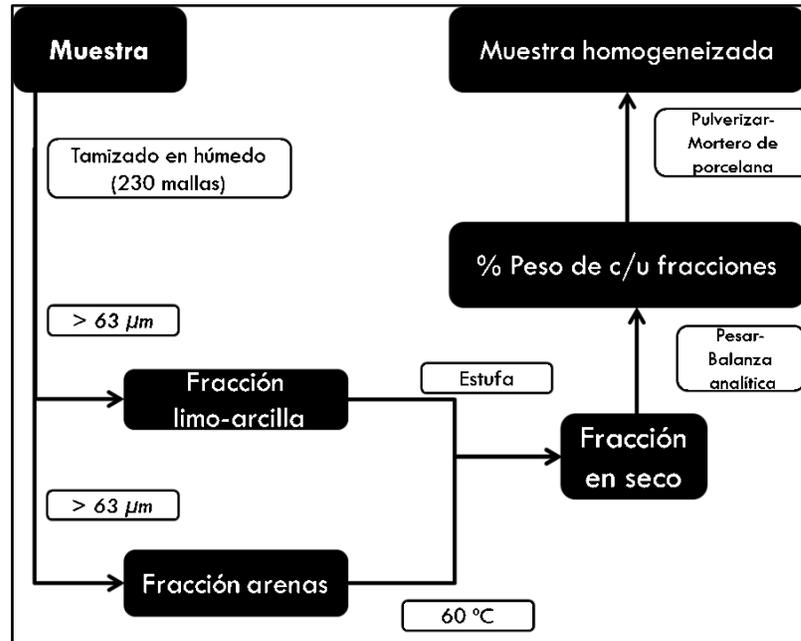


Figura 4. Tratamiento físico de las muestras

3.2. Tratamiento químico

Por su parte, para realizar el tratamiento químico de las muestras se llevó a cabo en primer lugar la determinación del porcentaje en peso de los minerales de arcillas presentes en la fracción lodo a partir de termogravimetría y de manera posterior, se realizó una extracción secuencial de tres pasos, la cual permite proporcionar información sobre el origen, ocurrencia, biodisponibilidad y movilización de los metales pesados en el sistema de estudio (Tessier et al, 1979), de igual manera estos datos resultan de gran utilidad para la posterior aplicación de diversas herramientas ambientales que llevan a conocer el estado actual de estos sistemas lagunar-costeros.

3.2.1. Termogravimetría

A partir de la técnica de termogravimetría, se determinó el porcentaje en peso de los minerales de arcilla presentes en la fracción limo-arcilla previamente obtenida a partir del tratamiento físico de las muestras. Para ello, se

3.2.2. Extracción secuencial

La extracción secuencial desarrollada fue la metodología propuesta por Tessier *et al.* (1979), y para ello, se pesaron aproximadamente 1g de muestra de la fracción lodo con una balanza Denver Instrument Company modelo AA-200DS, siendo colocados en tubos plásticos de centrifugado y a continuación le fueron agregados en frío 30 mL de HCl (1M), manteniendo en una agitación constante por un periodo aproximado de 24 horas. Luego de cumplido el tiempo, la solución fue centrifugada por un periodo de 25 minutos a una velocidad de 3000 RPM, para de manera siguiente ser filtrada. La solución resultante de ésta extracción fue aforada hasta 50 mL, obteniendo de esta manera la fracción correspondiente a las especies débilmente sorbidas, oxi-hidróxidos de Fe/Mn amorfos y carbonatos (Figura 5).

Luego, el residuo fue lavado con agua desionizada y seguidamente tratado con 10mL de HNO₃ concentrado (65%), a continuación la misma fue calentada a una temperatura de 90°C, con el fin de mantener la misma en una ebullición controlada durante un lapso de 2 horas. La solución obtenida a partir de la extracción realizada, de igual manera que en la etapa anterior, fue centrifugada por un periodo de 25 minutos antes de ser filtrada y aforada hasta 50 mL. Con éste procedimiento se obtuvieron los elementos asociados a fases de oxi-hidróxidos de Fe/Mn cristalinos, sulfuros, materia orgánica y arcillas (Tessier *et al.* 1979).

Por último, el residuo de la extracción anterior fue transferido a un beacker de teflón, en donde se le agregaron 6mL de HCL concentrado (37% v/v), y luego se colocó en un baño de arena a una temperatura aproximada 250°C por un periodo aproximado de 15 minutos. A continuación se adicionaron 2mL de HNO₃ concentrado (65% v/v) y se dejó el mismo reaccionar con el residuo durante un tiempo aproximado de 30

minutos, para finalmente adicionar 10mL de HF concentrado y nuevamente dejando reaccionar por un lapso aproximado de 4 a 6 horas. Una vez concluida la digestión, se calentó hasta sequedad y se añadieron otros 2mL de HNO₃ concentrado (65% v/v), (Figura). La solución resultante fue filtrada con y enrasada hasta 50 mL, permitiendo a partir de la misma, determinar aquellos elementos asociados principalmente a los aluminosilicatos y a oxi-hidróxidos de alta cristalinidad (Tessier *et al.* 1979).

3.2.3. Determinación de los elementos de estudio

A partir de las soluciones obtenidas por el método de extracción secuencial, se determinó la concentración de los elementos Fe, Mn, Cu, Ni, Zn aplicando la técnica de espectrometría de absorción atómica (EAA), para lo cual se utilizó un equipo Perkin Elmer AAnalyst-200 (apéndice 3).

Para obtener las concentraciones respectivas, se utilizaron curvas de calibración para cada elemento en cada uno de los extractos, siendo las mismas elaboradas a partir de la medición de las concentraciones de patrones multielementales previamente preparados. De igual manera, los parámetros de exactitud y precisión fueron obtenidos a partir de la medición de un patrón estándar dado por el Granito del Mogote, y de la medición por quintuplicado de una muestra, cada 8 mediciones.

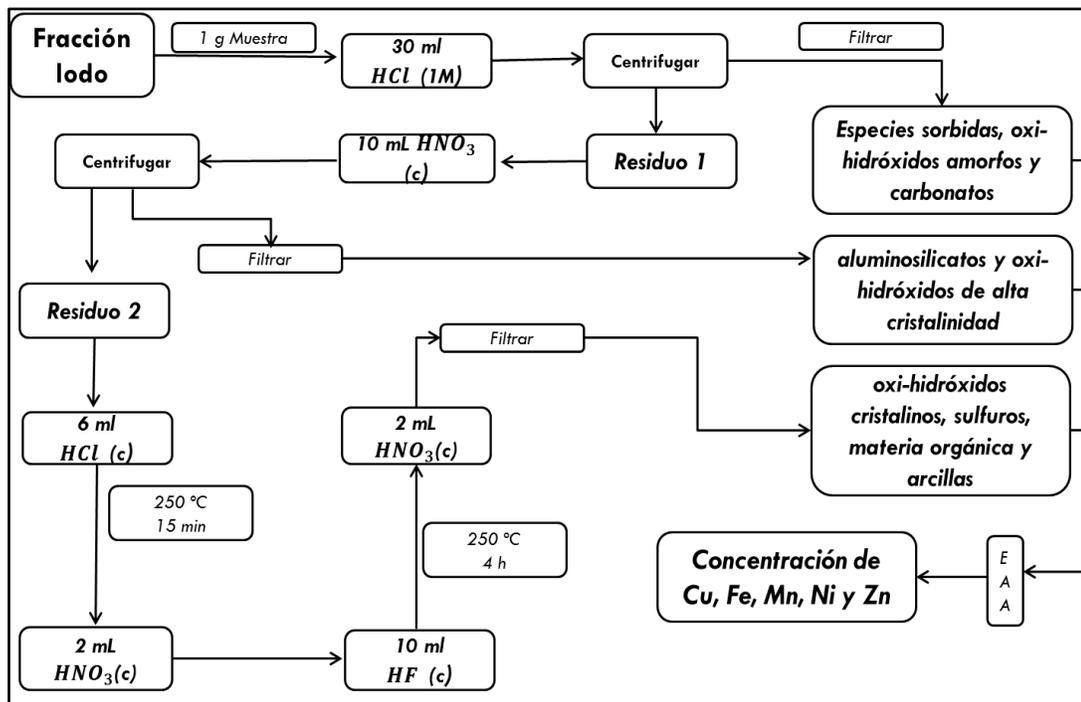


Figura 5. Tratamiento químico de las muestras

4. Tratamiento estadístico

Finalmente, en esta etapa se procedió, a partir de los datos obtenidos para cada elemento, a realizar el análisis e interpretación de los mismos con respecto a los sistema lagunar-costeros en estudio, para lo cual se aplicó estadística descriptiva a los datos determinados (media y desviación estándar), y se construyeron representaciones gráficas en conjunto con la aplicación de relaciones inter-elementales y de índices ambientales: Factor de Contaminación, Factor de Enriquecimiento, Índice de Carga de Contaminación, Índice de Geoacumulación y Código de Evaluación de Riesgo.

V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el siguiente apartado, se presentan y discuten los diversos resultados obtenidos durante el desarrollo de la metodología descrita con anterioridad. En primer lugar se describe el tratamiento estadístico aplicado a los datos, seguidamente se muestran los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad medidos en cada punto de muestro; luego son expresados los porcentajes en peso correspondientes a cada fracción obtenidos por el tratamiento físico de las muestras; posteriormente se exhiben las concentraciones de Cu, Fe, Mn, Ni, Zn asociados a la fase de carbonatos, intercambiables y a la fase de oxi-hidróxidos Fe/Mn y materia orgánica; así como los valores de las distintas herramientas aplicadas; por último se discuten las correlaciones correspondientes a los elementos en estudio en cada extracto obtenido.

1. Tratamiento estadístico

En primer lugar es importante destacar lo referente a los resultados obtenidos correspondientes a la validación de los datos, para así darle calidad y confiabilidad a los mismos. Para ello se realizó la determinación por quintuplicado de cada uno de los elementos de interés, en una muestra aleatoria dada en todas las determinaciones por MSLP1. Así mismo, se realizó la determinación de dichos elementos en estándares certificados, siendo los mismos tratados y analizados siguiendo la metodología planteada y bajo las mismas condiciones para las muestras de cada sistema.

Para la determinación de la precisión del método, se presentan en la tabla 7, los valores de concentración obtenidos para cada metal pesado en cada una de las cinco réplicas, permitiendo esto determinar el error asociado a dicho método.

Tabla 7. Tratamiento estadístico de muestra MSLP1 por quintuplicado

Muestra	Fe (%)	Mn (mg/kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)
MSLP1.1	4,24	613	72	33	122,3
MSLP1.2	3,62	626	77	35	130,9
MSLP1.3	3,64	633	77	36	136,1
MSLP1.4	3,36	622	75	37	116,8
MSLP1.5	4,02	643	87	39	125,2
Promedio	3,77	628	78	36	125
Desviación Estándar	0,35	11,40	5,61	2,04	7,49

De manera similar, en la tabla 8, se presentan los valores obtenidos para cada elemento en estudio a partir de los estándares utilizados, en donde se puede detallar que los mismos entran dentro del intervalo aceptado, permitiendo dar así veracidad a los análisis químicos desarrollados.

Tabla 8. Valores determinados para los estándares certificados utilizados en el análisis químico

Estándar Certificado	Granito del Mogote ¹				
Elemento	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Cu	Ni	Zn
Valor Certificado	3,09	0,06%	-	-	-
Valor Determinado	2,89%	0,02%	-	-	-
Estándar Certificado	Green River Shale ²				
Elemento	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn
Valor Certificado	3,03±0,14	267±34	66±9	-	74±9
Valor Determinado	2,43%	245	60,61	No determinado	No determinado
1. Estándar total. Se le aplicó extracción total.			2. Estándar total. Se le aplicaron los dos primeros pasos de la extracción secuencial		

2. Puntos de muestreo y condiciones fisicoquímicas

En las siguientes tablas se muestra la ubicación geográfica de cada punto de muestreo en cada una de las lagunas, junto con los valores de pH y conductividad medidos en los mismos.

Tabla 9. Coordenadas de los puntos de muestreo y parámetros fisicoquímicos de la Laguna de Píritu

Laguna de Píritu							
Punto	Longitud (E)	Latitud (N)	pH	Conductividad		Muestra	Hora
				Valor	Unidad		
1	264164	1114577	8,6	57,7	mS/cm	MSLP1	8:33 a.m
2	263979	1114481	8,3	58,9	mS/cm	MSLP2	8:54 a.m
3	264437	1114017	8,8	52,5	mS/cm	MSLP3	9:12 a.m
4	265654	1113312	8,9	56,6	mS/cm	MSLP4	9:30 a.m
5	266183	1114317	8,6	64,1	mS/cm	MSLP5	9:50 a.m
6	267635	1114072	8,8	70,9	mS/cm	MSLP6	10:10 a.m
7	267352	1112608	9,0	70,9	mS/cm	MSLP7	10:27 a.m
8	267897	1112043	8,9	1,26	mS/cm	MSLP8	10:40 a.m
9	269043	1112240	8,9	74,9	mS/cm	MSLP9	10:52 a.m
10	269264	1113736	8,4	7503	mS/cm	MSLP10	11:04 a.m
11	270741	1113468	9,0	80,9	mS/cm	MSLP11	11:22 a.m
12	270694	1111806	9,1	82,8	mS/cm	MSLP12	11:36 a.m
13	271515	1112703	9,2	84,0	mS/cm	MSLP13	11:48 a.m
14	272548	1113103	9,2	84,5	mS/cm	MSLP14	11:57 a.m
15	272480	1112137	9,1	85,2	mS/cm	MSLP15	12:04 p.m
16	273979	1112844	9,1	83,6	mS/cm	MSLP16	12:17 p.m
17	274892	1113062	9,1	100,0	mS/cm	MSLP17	12:30 p.m
18	275680	1113002	8,8	80,2	mS/cm	MSLP18	12:46 p.m

Tabla 10. Coordenadas de los puntos de muestreo y parámetros fisicoquímicos de la Laguna de Unare

UNARE							
Punto	Longitud (E)	Latitud (N)	pH	Conductividad		Muestra	Hora
				Valor	Unidad		
1	242759	1119570	9,5	33,9	mS/cm	MSLU1	8:40 a.m
2	242690	1116830	9,4	32,2	mS/cm	MSLU2	9:00 a.m
3	244237	1115044	9,2	33,2	mS/cm	MSLU3	9:23 a.m
4	244837	1117067	9,2	32,7	mS/cm	MSLU4	9:34 a.m
5	245078	1118824	9,4	33,4	mS/cm	MSLU5	9:50 a.m
6	247021	1118596	9,4	33,6	mS/cm	MSLU6	10:13 a.m
7	247044	1116656	9,2	32,6	mS/cm	MSLU7	10:30 a.m
8	247102	1114728	9,3	32,5	mS/cm	MSLU8	10:45 a.m
9	250055	1116900	9,2	32,7	mS/cm	MSLU9	11:02 a.m
10	253053	1117410	9,5	24,5	mS/cm	MSLU10	11:26 a.m
11	255084	1117114	9,5	23,6	mS/cm	MSLU11	11:35 a.m
12	257181	1117054	8,2	4,91	mS/cm	MSLU12	11:52 a.m
13	258281	1117086	7,9	2,82	mS/cm	MSLU13	12:08 p.m

Como puede observarse en la tabla 9, en la Laguna de Píritu los valores de pH oscilaron entre 8,3 y 9,2 con un valor promedio de 8,9; mientras que la conductividad muestra valores que van desde 52,5 hasta 100 mS/cm, presentando los mayores hacia la zona oriental de la laguna, más específicamente hacia los puntos cercanos a la boca de la laguna, la cual introduce agua marina al sistema, trayendo la misma un aporte de especies químicas disueltas. A su vez, esta zona presenta una mayor influencia antrópica, debido a la presencia de entradas de aguas servidas y desechos sólidos, lo cual introduce a su vez mayor cantidad de especies al sistema.

Por su parte, la Laguna de Unare (tabla 10) refleja valores de pH que fluctúan desde 7,9 hasta 9,5 con un valor promedio de 9,2; mientras que la conductividad varió desde valores de 2,8 hasta 33,9 mS/cm con un valor promedio de 27,1 mS/cm. Dichos datos de pH indican condiciones moderadamente básicas, mientras que la conductividad se encuentra asociada a las especies disueltas acarreadas por la entrada de agua marina al sistema producto de la presencia de diversas bocas, junto con la

presencia de litología carbonática en la zona, correspondiente a formaciones como Quiamare y Naricual, la cual puede estar siendo introducida por acción de los afluentes que drenan al río Unare. Por otra parte, puede observarse que los menores valores de pH y conductividad se encuentran asociados a las estaciones 12 y 13, con valores de 4,9 y 2,8 mS/cm respectivamente, lo cual puede atribuirse a que dichos puntos se encuentran en la desembocadura del río Unare, lo que lleva a una interacción entre el agua dulce y el agua marina.

Cabe destacar que ambas lagunas presentan valores de pH similares, por lo que sobre ambos sistemas actúan las mismas condiciones de entradas de especies químicas disueltas y aporte litológico; pero en contraste, la conductividad de la laguna de Píritu resulta mucho mayor que para Unare, lo cual puede atribuirse a que la segunda recibe el aporte directo del río Unare, descargando todas las especies introducidas a lo largo de la cuenca hidrográfica, en conjunto con la entrada de agua marina desde su boca principal, así como otras bocas intermitentes a lo largo de la barrera y afluentes intermitentes como el río Chávez y Cautaro, permitiendo una constante renovación de sus aguas; mientras que en el caso Píritu, el aporte de las mencionadas especies ocurre a partir de la entrada de un brazo del río antes descrito, en conjunto con una sola boca de conexión con el mar, restringiendo dicha renovación.

3. Cuantificaciones de las fracciones granulométricas del sedimento

A continuación se muestran los porcentajes en peso de cada una de las fracciones obtenidas a partir de la técnica de tamizado en húmedo. Es importante resaltar, que las muestras fueron secadas en estufa a una temperatura de 60°C, para así lograr la pérdida de humedad.

Como puede detallarse en la tabla 11, las muestras pertenecientes a la Laguna de Píritu presentan valores correspondientes a la fracción limo-arcilla que oscilan entre 47,16 y 99,90% con un valor promedio de 91,05%; mientras la fracción $> 63\mu\text{m}$ presenta valores que oscilan entre 0,10 y 49,41% con un valor promedio de 8,95%; por lo tanto, la fracción granulométrica predominante es la primera dentro del cuerpo de agua. Por otra parte, se observan las mayores concentraciones de porcentaje de fracción limo-

arcilla al centro del cuerpo de agua y disminuyen hacia las orillas, cumpliendo esto con una distribución radial, típica de este tipo de sistema.

Tabla 11. Composición granulométrica de la Laguna de Píritu

Muestras		%Fracciones	Muestras		%Fracciones
MSLP1	MSLP1A	99,57	MSLP10	MSLP10A	99,23
	MSLP1B	0,43		MSLP10B	0,77
MSLP2	MSLP2A	98,01	MSLP11	MSLP11A	99,82
	MSLP2B	1,99		MSLP11B	0,18
MSLP3	MSLP3A	99,83	MSLP12	MSLP12A	50,59
	MSLP3B	0,17		MSLP12B	49,41
MSLP4	MSLP4A	99,90	MSLP13	MSLP13A	99,84
	MSLP4B	0,10		MSLP13B	0,16
MSLP5	MSLP5A	99,21	MSLP14	MSLP14A	99,40
	MSLP5B	0,79		MSLP14B	0,60
MSLP6	MSLP6A	95,83	MSLP15	MSLP15A	79,90
	MSLP6B	4,17		MSLP15B	20,10
MSLP7	MSLP7A	95,17	MSLP16	MSLP16A	81,31
	MSLP7B	4,83		MSLP16B	18,69
MSLP8	MSLP8A	97,48	MSLP17	MSLP17A	99,32
	MSLP8B	2,52		MSLP17B	0,68
MSLP9	MSLP9A	97,38	MSLP18	MSLP18A	47,16
	MSLP9B	2,62		MSLP18B	52,84
A) Fracción limo-arcilla					
B) Fracción arenas					

De igual manera, caben destacar dos puntos con el menor porcentaje de la fracción lodo: el primero es LP12, el cual se trata de la muestra captada más cerca a la orilla de la laguna y a su vez, debido a la morfología del punto (alto topográfico), se tiene una mayor entrada directa de material detrítico erosionado con poco transporte; por su parte, el punto LP18 está asociado a una zona donde se produce la entrada de manera directa de las aguas servidas a la laguna, lo cual permite que el material de menor tamaño de grano sea constantemente removido.

En cuanto a la Laguna de Unare (tabla 12), ésta presenta valores que oscilan entre 61,24 y 99,63% con un valor promedio de 93,72% de peso correspondiente a la

fracción lodo; mientras que la fracción granulométrica correspondiente a las arenas y gravas, presentó valores entre 0,37 y 38,76% con un valor promedio de 6,28%. De manera análoga a lo expuesto con anterioridad, los mayores porcentajes de granos finos se encuentran asociados al centro y la parte más occidental de la laguna, mientras que los de mayor tamaño granulométrico se encuentran hacia las orillas y la zona oriental manteniendo, como en el caso anterior, la distribución esperada. Es importante resaltar el punto LU13, siendo éste el que presenta un mayor porcentaje de sedimento tamaño arenas y gravas, lo cual puede estar atribuido a que en ése punto desemboca el río Unare, por lo cual se tiene la entrada de material sedimentario con una mayor energía producto de la descarga de éste en la laguna.

Tabla 12. Composición granulométrica de la Laguna de Unare

Muestras Unare		%Fracciones	Muestras Unare		%Fracciones
MSLU1	MSLU1A	98,89	MSLU8	MSLU8A	95,64
	MSLU1B	1,11		MSLU8B	4,36
MSLU2	MSLU2A	97,83	MSLU9	MSLU9A	97,61
	MSLU2B	2,17		MSLU9B	2,39
MSLU3	MSLU3A	96,38	MSLU10	MSLU10A	99,04
	MSLU3B	3,62		MSLU10B	0,96
MSLU4	MSLU4A	92,51	MSLU11	MSLU11A	99,63
	MSLU4B	7,49		MSLU11B	0,37
MSLU5	MSLU5A	93,75	MSLU12	MSLU12A	94,38
	MSLU5B	6,25		MSLU12B	5,62
MSLU6	MSLU6A	98,83	MSLU13	MSLU13A	61,24
	MSLU6B	1,17		MSLU13B	38,76
	MSLU7B	7,38	A. Fracción limo-arcilla B. Fracción arenas		

En función del porcentaje en peso de la fracción lodo, en el siguiente apartado se procede a mostrar el porcentaje de minerales de arcilla contenidos en la misma.

4. Porcentaje de arcillas presentes en el sedimento

A continuación se presentan los porcentajes de minerales de arcillas presentes en el sedimento de fondo de los sistemas lagunar-costeros en estudios obtenidos a partir del análisis termogravimétrico a una temperatura de 550 °C.

Tabla 13. Porcentaje de minerales de arcillas asociados a la fracción lodo, obtenido mediante análisis termogravimétrico

Muestra	Peso crisol (g)	Peso muestra (g)	(T=450°C) Peso crisol + residuo 1	Peso residuo 1 (g)	Peso de pérdida a T=450°C	(T=550°C) Peso crisol + residuo 2	Peso residuo 2 (g)	Peso de pérdida a T=550°C	Peso minerales de arcilla	% arcillas
LP1A.1	35,5288	2,0036	37,3290	1,8002	0,2034	37,3156	1,7868	0,0134	0,0893	4,5
LP2A	25,2651	2,0075	27,1037	1,8386	0,1689	27,0916	1,8265	0,0121	0,0807	4,0
LP3A	7,3653	2,0014	9,0980	1,7327	0,2687	9,0543	1,6890	0,0437	0,2913	14,6
LP4A	26,0256	2,0140	27,6060	1,5804	0,4336	27,5838	1,5582	0,0222	0,1480	7,3
LP5A	6,7858	2,0079	8,4039	1,6181	0,3898	8,3693	1,5835	0,0346	0,2307	11,5
LP6A	6,6989	2,0010	8,2726	1,5737	0,4273	8,2485	1,5496	0,0241	0,1607	8,0
LP7A	6,8054	2,0009	8,4946	1,6892	0,3117	8,4417	1,6363	0,0529	0,3527	17,6
LP8A	6,6192	2,0073	8,2381	1,6189	0,3884	8,1948	1,5756	0,0433	0,2887	14,4
LP1A.2	8,6513	2,0162	10,4683	1,8170	0,1992	10,4506	1,7933	0,0177	0,1180	5,9
LP9A	8,8188	2,0044	10,6129	1,7941	0,2103	10,5637	1,7449	0,0492	0,3280	16,4
LP10A	17,0933	2,0065	18,8166	1,7233	0,2832	18,7622	1,6689	0,0544	0,3627	18,1
LP11A	27,8584	2,0295	29,6674	1,8090	0,2205	29,5740	1,7156	0,0934	0,6227	30,7
LP12A	36,1955	2,0021	37,9809	1,7854	0,2167	37,9347	1,7392	0,0462	0,3080	15,4
LP13A	25,5947	2,0053	27,2906	1,6959	0,3094	27,2642	1,6695	0,0264	0,1760	8,8
LP14A	28,0118	2,0069	29,7270	1,7152	0,2917	29,6755	1,6637	0,0515	0,3433	17,1
LP15A	25,2700	2,0050	27,0619	1,7919	0,2131	27,0113	1,7413	0,0506	0,3373	16,8
LP1A.3	17,4436	2,0223	19,2916	1,8480	0,1743	19,2586	1,8150	0,0330	0,2200	10,9
LP16A	29,1932	2,0050	30,9820	1,7888	0,2162	30,9618	1,7686	0,0202	0,1347	6,7
LP17A	17,4986	2,0130	19,3177	1,8191	0,1939	19,2985	1,7999	0,0192	0,1280	6,4
LP18A	18,7490	2,0158	20,4920	1,7430	0,2728	20,4835	1,7345	0,0085	0,0567	2,8
LU1A	18,9862	2,0041	20,7198	1,7336	0,2705	20,6522	1,6660	0,0676	0,4507	22,5
LU2A	23,6130	2,0193	25,3820	1,7690	0,2503	25,3109	1,6979	0,0711	0,4740	23,5
LU3A	8,1473	2,0219	9,8979	1,7506	0,2713	9,8515	1,7042	0,0464	0,3093	15,3
LU4A	7,3612	2,0111	9,0647	1,7035	0,3076	9,0223	1,6611	0,0424	0,2827	14,1
LP1A.4	8,5494	2,0198	10,3895	1,8401	0,1797	10,3587	1,8093	0,0308	0,2053	10,2
LU5A	21,5669	2,0025	23,2464	1,6795	0,3230	23,2117	1,6448	0,0347	0,2313	11,6
LU6A	8,6453	2,0128	10,3872	1,7419	0,2709	10,3558	1,7105	0,0314	0,2093	10,4
LU7A	8,6560	2,0056	10,3525	1,6965	0,3091	10,3133	1,6573	0,0392	0,2613	13,0
LU8A	16,8510	2,0000	18,5286	1,6776	0,3224	18,5136	1,6626	0,0150	0,1000	5,0
LU9A	20,4792	2,0051	22,1632	1,6840	0,3211	22,1490	1,6698	0,0142	0,0947	4,7
LU10A	22,4379	2,0018	24,1831	1,7452	0,2566	24,1606	1,7227	0,0225	0,1500	7,5
LU11A	21,8445	2,0038	23,6577	1,8132	0,1906	23,6283	1,7838	0,0294	0,1960	9,8
LU12A	21,2460	2,0030	23,1309	1,8849	0,1181	23,1158	1,8698	0,0151	0,1007	5,0
LU13A	19,8852	2,0349	21,7771	1,8919	0,1430	21,7404	1,8552	0,0367	0,2447	12,0
LP1A.5	16,8274	2,0013	18,6308	1,8034	0,1979	18,6215	1,7941	0,0093	0,0620	3,1

Como se puede detallar en la tabla 13, para la Laguna de Píritu se determinaron valores de porcentaje de arcilla que varían desde 2,8 hasta $30,7 \pm 3,5\%$ con un valor medio de $12,4 \pm 3,5\%$; mientras que para la Laguna de Unare se tienen valores que abarcan desde 4,7 hasta $23,5 \pm 3,5\%$ con un valor medio de $11,9 \pm 3,5\%$. Puede destacarse valores similares para ambos sistemas lagunar costeros. Es necesario destacar que en función de la rampa de calentamiento escogida de 550 °C, serán los iones OH^- presentes en el agua volatilizados, la cual se encuentra contenida en la estructura cristalina de los minerales arcilla. Ésta pérdida pudiera encontrarse asociada a diversas estructuras como por ejemplo, las esmectitas y caolinitas (Velde, 1992). (Apéndice 4).

A continuación se presentan las concentraciones de los metales analizados en ambas lagunas, correspondientes a las fracciones biodisponibles del sedimento y obtenidos por la extracción secuencial detallada en la metodología. Además, se presenta su interpretación en función de los valores de referencia, los valores obtenidos en investigaciones previas en ambos cuerpos de agua, así como su correlación con los otros elementos en estudio.

5. Concentración de Fe

Al ser observadas las concentraciones totales de Fe dentro de ambos sistemas lagunar-costeros, correspondientes a la sumatoria de cada una de las concentraciones obtenidas de las diversas soluciones extraídas, puede detallarse (tabla 14) que en la Laguna de Píritu varían desde 3,15 hasta $4,08 \pm 0,07\%$ con un valor medio de $3,43 \pm 0,07\%$. Las concentraciones descritas, pueden estar asociadas a diversas fracciones dentro del sedimento, como puede detallarse a continuación: En primer lugar en la fracción correspondiente a los carbonatos y especies débilmente sorbidas o fracción I, allí las concentraciones varían desde 0,73 hasta $1,79 \pm 0,05\%$ con un valor promedio de $1,26 \pm 0,05\%$, abarcando 37% del Fe total presente en los sedimentos de la laguna; en segundo lugar, en la fracción asociada a oxi-hidróxidos de Fe/Mn cristalinos, sulfuros, materia orgánica y arcillas o fracción II, la laguna refleja concentraciones de Fe que varían desde 1,09 hasta $2,10 \pm 0,04\%$ con un valor promedio de $1,69 \pm 0,04\%$, comprendiendo el 49% del Fe en el sistema; y por último, en la fracción asociada a los aluminosilicatos y a oxi-hidróxidos de alta cristalinidad o fracción III, las concentraciones de Fe oscilan desde 0,18 hasta $0,68 \pm 0,04\%$ con un valor medio de $0,48 \pm 0,04\%$, lo cual respecta al 14% del Fe en la laguna. Este fraccionamiento indica que el Fe dentro del sistema lagunar se encuentra principalmente asociado a oxi-hidróxidos de Fe/Mn amorfos y cristalinos.

Tabla 14. Concentraciones y fraccionamiento de Fe dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu

Muestra	Fracción I		Fracción II		Fracción III	
	Fe (%)	%FI	Fe (%)	%FII	Fe (%)	%FIII
LP1A	1,59	44	1,55	43	0,47	13
LP2A	1,37	42	1,40	43	0,50	15
LP3A	1,36	39	1,75	50	0,38	11
LP4A	1,79	56	1,09	34	0,34	11
LP5A	0,89	28	1,65	52	0,61	19
LP6A	0,75	29	1,38	53	0,48	19
LP7A	1,24	35	1,76	51	0,48	14
LP8A	1,20	37	1,59	49	0,47	14
LP9A	1,13	30	2,04	54	0,64	17
LP10A	0,73	22	1,94	59	0,62	19
LP11A	0,82	24	2,10	60	0,55	16
LP12A	1,65	40	1,86	46	0,57	14
LP13A	1,09	29	2,00	53	0,68	18
LP14A	1,20	34	1,89	53	0,47	13
LP15A	1,21	37	1,72	53	0,30	9
LP16A	1,63	47	1,48	43	0,36	10
LP17A	1,51	42	1,67	46	0,46	13
LP18A	1,46	45	1,62	50	0,18	6

Las concentraciones antes expresadas presentan una distribución espacial homogénea a lo largo de la parte centro-occidental de la laguna, manteniendo la distribución concéntrica esperada para estos sistemas; pero a su vez, se pueden distinguir dos áreas marcadas, la primera en la zona centro-occidental como se mencionó anteriormente y una segunda cerca de la boca de conexión con el mar. Para la primera, se tienen las mayores concentraciones ubicadas en el área central del sistema, destacando el punto MSLP 4, que muestra el valor de Fe más alto en el sistema; mientras que disminuyen hacia las orillas de la laguna. Por otra parte, cabe destacar los puntos MSLP 1 y MSLP 12 en los cuales las elevadas concentraciones pueden estar atribuidas a la entrada de material sedimentario de manera directa, el cual por la hidrodinámica actual del sistema en época de sequía no es suficiente para movilizar dicho material. Ésta distribución radial, también es observada por López

(2002), con concentraciones más altas en el centro del mismo y hacia el asentamiento del Falucho (MSLP1).

En segundo lugar, puede detallarse que para la Laguna de Píritu se, presenta un segundo grupo de muestras con altas concentraciones, como lo son MSLP 16, MSLP 17 y MSLP 18, localizados en la región oriental, zona en donde se tiene una acción antrópica marcada, como lo son el entrada de manera directa de aguas servidas y residuos sólidos (apéndice 5), así como por modificaciones en el sistema con el fin de mejorar la acuicultura que generan una mayor sedimentación.

De igual manera, en la Laguna de Unare las concentraciones de Fe (Tabla 15) oscilan entre 3,09 y 4,36 \pm 0,07% con un valor promedio de 3,73% \pm 0,07%; en donde para la primera fracción (I) se tienen concentraciones que van desde 0,73 hasta 1,79 \pm 0,05% con un valor promedio de 1,50 \pm 0,05%, lo cual representa el 40% del Fe dentro de la laguna; para la fracción asociada a materia orgánica y oxi-hidróxidos se encuentra presente con concentraciones que van desde 1,53 hasta 2,01 \pm 0,04% con un valor promedio de 1,76 \pm 0,04%, abarcando 47% del Fe total; y finalmente la fracción asociada a fases cristalina presenta concentraciones que van desde 0,26 hasta 0,69 \pm 0,04% con un valor promedio de 0,47 \pm 0,04%, lo cual incluye el 13% del Fe total. Esto indica que el Fe dentro del sistema lagunar se encuentra principalmente asociado a oxi-hidróxidos de Fe/Mn amorfos y cristalinos.

Las concentraciones de Fe muestran una distribución espacial, con máximos en la zona central de la laguna, correspondiente a la configuración esperada para los sedimentos dentro de una laguna costera, en donde se tienen los puntos máximos en MSLU 3 y MSLU8, lo cual puede estar atribuido a la entrada de material sedimentario proveniente de las descargas del Río Cautaro y la Quebrada Caracarache al suroeste de la laguna, en conjunto con la hidrodinámica de la laguna que debido a la época marcada de sequía no alcanzó a transportar dicho material a mayor distancia de su fuente de proveniencia. Es necesario resaltar, que la laguna presenta un aumento de las concentraciones hacia la parte oriental de la misma, destacando el punto de mayor concentración del elemento en MSLU 13, el cual corresponde a la desembocadura del río Unare, lo que permite asociar dicho valor principalmente al material acarreado por el

río; también debe destacarse que entre los puntos MSLU 10 y MSLU 11 se presenta una mayor acumulación de sedimento predominantemente fracción lodo, que propicia la acumulación de los metales en estudio.

Tabla 15. Concentraciones y fraccionamiento de Fe dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare

Muestra	Fracción I		Fraccion II		Fraccion II	
	Fe (%)	%FI	Fe (%)	%FII	Fe (%)	%FIII
LU1A	1,56	39	1,82	45	0,65	16
LU2A	1,66	47	1,53	43	0,37	10
LU3A	1,72	45	1,63	43	0,45	12
LU4A	1,54	46	1,54	46	0,27	8
LU5A	1,22	32	1,95	51	0,65	17
LU6A	1,24	37	1,55	47	0,53	16
LU7A	1,60	43	1,63	44	0,48	13
LU8A	1,63	44	1,78	48	0,26	7
LU9A	1,37	37	2,01	54	0,37	10
LU10A	1,77	41	1,89	43	0,69	16
LU11A	1,61	39	1,96	47	0,59	14
LU12A	1,05	34	1,57	51	0,47	15
LU13A	1,58	40	1,99	51	0,33	9

En función de los valores indicados (Figura 6), se denota que para la Laguna de Píritu el Fe se encuentra principalmente asociado a los oxi-hidróxidos cristalinos y la materia orgánica, alcanzando en promedio más del 50% del valor total para cada muestra de Fe dentro del sistema; seguido de la fracción de carbonatos y débilmente sorbidos, ocupando entre el 30-40% del valor total de Fe en las muestras. Los valores presentados contrastan con lo reportado por Sundaray *et al.* (2011) en el estudio del fraccionamiento geoquímicos de los sedimentos de un estuario poco intervenido en la Bahía de Bengala, India, en donde el Fe en fracciones biodisponibles (I y II), no llega a alcanzar 8% del valor total. Lo antes expuesto, denota un posible riesgo ambiental en función de que un porcentaje significativo de Fe pudiera ser fácilmente liberado al sistema bajo el cambio de las condiciones fisicoquímicas que controlan al mismo. Cabe

destacar que dicho comportamiento en el fraccionamiento del Fe también se muestra a lo largo de la Laguna de Unare (Figura 7)

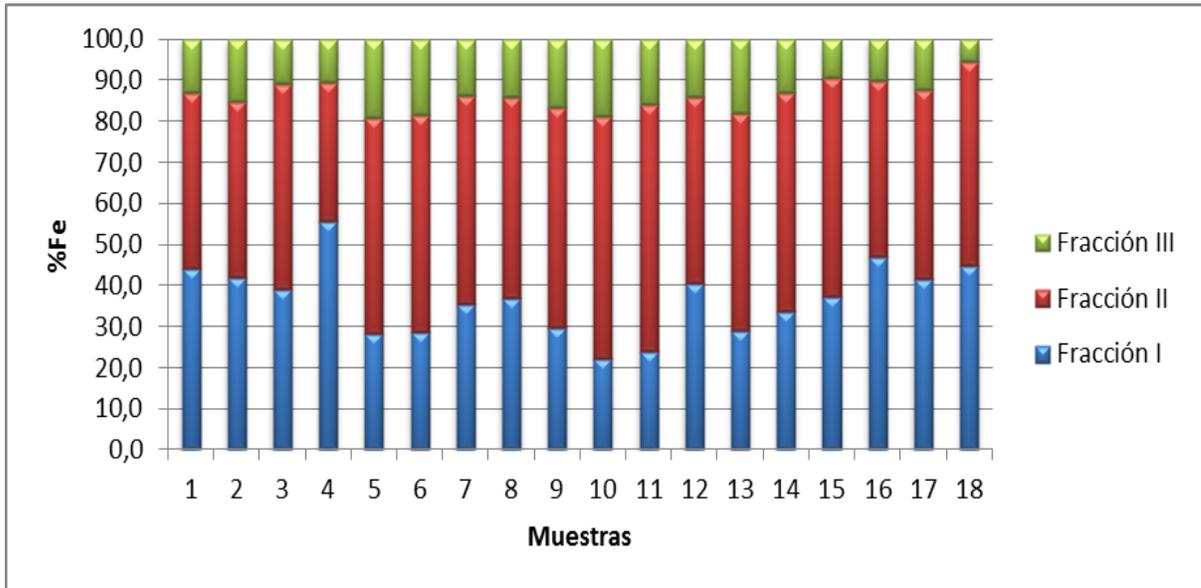


Figura 6. Fraccionamiento de Fe en los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu

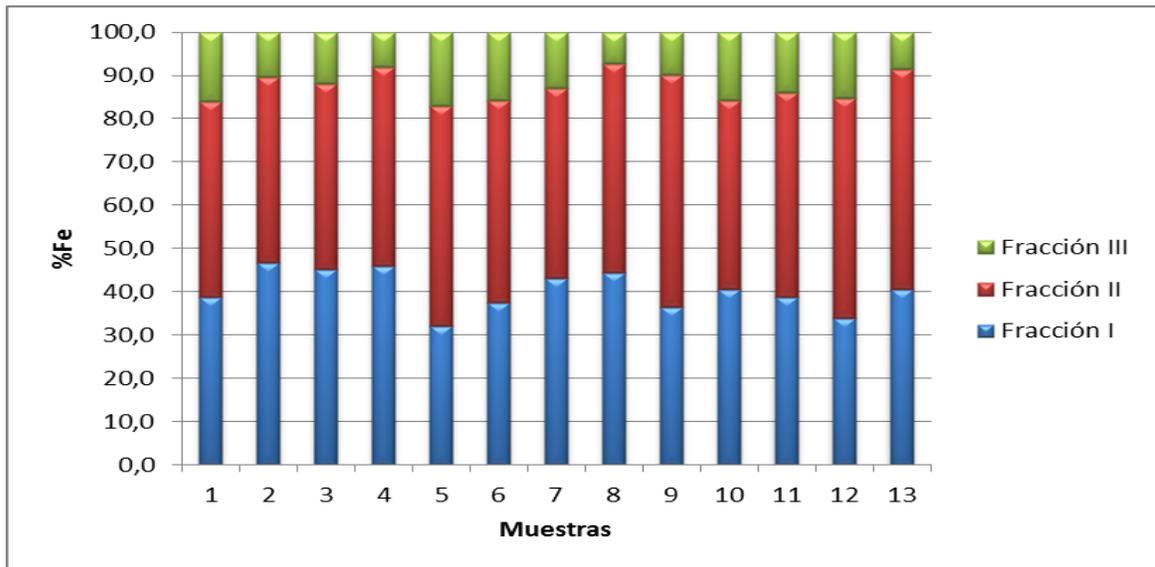


Figura 7. Fraccionamiento de Fe en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare

Por otra parte, al ser comparados los valores obtenidos de Fe en la extracción total producto de la sumatoria de cada uno de los extractos con los valores de referencia de Turekian & Wedephol (1961) (Tabla 6), puede apreciarse que los valores

medios de cada elemento se encuentran por debajo de dichos niveles de referencia, lo que permite inferir que la fuente del elemento dentro del sistema se encuentra asociada a un origen litogénico y su aporte antrópico es muy reducido, lo cual es comparable a lo descrito por López (2002) para la laguna de Píritu.

De manera similar, al ser comparados los valores obtenidos con los determinados en trabajos previos realizados en ambas localidades, López (2002) reporta un valor promedio de 2,66 % para la Laguna de Píritu, mientras que Fermín (2002) señala un valor medio de 1,56 % para la laguna de Unare, siendo ambos menores a los reportados en la presente investigación. A su vez, Martínez (2016) indica valores promedio de Fe de 1,18% para un sistema marino costero como lo es el Golfo de Cariaco, siendo el mismo menor al determinado para ambas lagunas. A partir de lo antes expuesto, se puede observar que ha existido un aumento en la entrada del elemento hacia ambos sistemas, junto con una posible acumulación del mismo asociado a carbonatos, materia orgánica y oxi-hidróxidos de Fe/Mn.

6. Concentración de Mn

Al ser observadas las concentraciones totales de Mn dentro de ambos sistemas lagunar-costeros (Tabla 16), correspondientes a la sumatoria de cada una de las concentraciones de las diversas soluciones extraídas, puede detallarse que en la Laguna de Píritu varían desde 196 hasta $628 \pm 9 \text{ mg/Kg}$ con un valor medio de $389 \pm 9 \text{ mg/Kg}$. Las concentraciones descritas, se encuentran asociadas cada fracción de la siguiente manera: en la fracción I de sorbidos y carbonatos, las concentraciones oscilan entre 83 hasta $465 \pm 3 \text{ mg/Kg}$ con un valor medio de $240 \pm 3 \text{ mg/Kg}$, abarcando el 62% del Mn total; de manera análoga, en la fracción II de materia orgánica y oxi-hidróxidos, la laguna refleja concentraciones que van desde 48 hasta $171 \pm 2 \text{ mg/Kg}$ con un valor promedio de $127 \pm 2 \text{ mg/Kg}$, el cual representa el 33% del Mn en la laguna; y por último, en la fracción asociada a los aluminosilicatos y a oxi-hidróxidos de alta cristalinidad o fracción III, las concentraciones de Fe oscilan desde 8 hasta $34 \pm 9 \text{ mg/L}$ con un valor medio de $23 \pm 9 \text{ mg/Kg}$; es decir, el 6% del Mn en los sedimentos de fondo de este en el sistema.

Tabla 16. Concentraciones de Mn y su fraccionamiento dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu

Muestra	Fracción I		Fraccion II		Fraccion II		Total ppm Mn
	Mn (ppm)	%Mn	Mn (ppm)	%Mn	Mn (ppm)	%Mn	
LP1A	466	74	137	22	26	4	629
LP2A	349	71	109	22	32	7	490
LP3A	193	50	171	44	21	5	385
LP4A	240	62	129	34	17	4	385
LP5A	414	69	157	26	27	5	598
LP6A	214	61	128	37	8	2	349
LP7A	127	40	165	51	29	9	320
LP8A	105	41	135	52	19	7	259
LP9A	414	72	142	25	18	3	574
LP10A	116	41	145	51	24	9	285
LP11A	143	43	168	51	21	6	332
LP12A	383	73	118	22	26	5	527
LP13A	225	55	152	37	31	8	408
LP14A	181	55	127	39	19	6	327
LP15A	231	65	109	31	16	5	356
LP16A	203	75	48	18	20	7	270
LP17A	229	72	66	21	22	7	317
LP18A	83	42	80	41	34	17	196

Siguiendo lo antes expuesto, el Mn presenta las mayores concentraciones en la zona central y disminuyendo hacia la parte oriental, coincidiendo esto con lo observado por López (2002) en estudios previos en esta laguna. Es importante resaltar que la distribución descrita para la parte central es análoga a la distribución de Fe, por lo que se puede inferir como en el caso del Fe, que el mismo se encuentra asociado a las zonas donde es aportado directamente y que bajo la época marcada de sequía y las condiciones hidrodinámicas, el elemento no es transportado a mayor distancia de las fuentes de aporte; pero, en contraste no se presentan concentraciones elevadas en la zona oriental y más intervenida como sucede en el caso de Fe.

De igual manera, en la Laguna de Unare las concentraciones (tabla 17) oscilan entre 327 y 505 $mg/Kg \pm 9$ con un valor promedio de $449 \pm 9 mg/Kg$; su distribución en el sedimento indica que para la primera fracción I se tienen concentraciones que van

desde 208 hasta $379 \pm 3 \text{ mg/Kg}$; con un valor promedio de $271 \pm 3 \text{ mg/Kg}$, representando el 61% del Mn total dentro de la laguna; en lo que respecta a Mn en la fracción II se encuentra presente con concentraciones que van desde 76 hasta $216 \pm 2 \text{ mg/Kg}$; con un valor promedio de $153 \pm 2 \text{ mg/Kg}$; alcanzando el 34% del Mn presente; y para la fracción III, la laguna presenta concentraciones que van desde 13 hasta $41 \pm 8 \text{ mg/Kg}$; con un valor promedio de $24 \pm 8 \text{ mg/Kg}$ abarcando el 5% del Mn presente.

Tabla 17. Concentraciones y fraccionamiento de Mn dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare

Muestra	Fracción I		Fracción II		Fracción III		Total ppm Mn
	Mn (ppm)	%Mn	Mn (ppm)	%Mn	Mn (ppm)	%Mn	
LU1A	294	65	123	27	34	8	451
LU2A	231	56	160	39	18	4	409
LU3A	264	55	184	38	34	7	482
LU4A	208	51	184	45	14	3	406
LU5A	264	53	190	38	41	8	495
LU6A	303	60	183	36	20	4	505
LU7A	210	48	198	45	31	7	438
LU8A	227	50	216	47	14	3	457
LU9A	227	51	203	46	13	3	443
LU10A	379	77	86	17	28	6	493
LU11A	377	77	85	17	27	5	489
LU12A	227	69	76	23	24	7	327
LU13A	316	72	103	23	21	5	440

De acuerdo a lo antes expuesto se puede indicar que la concentración total de Mn se encuentra distribuida a lo largo de la laguna de manera similar a lo descrito para Fe, en donde se tiene una concentración homogénea del elemento en la zona centro-occidental de la laguna con mayores concentraciones hacia el centro de la misma; así como también se observa un incremento de concentraciones en la zona oriental del mismo, con especial atención en la zona de la desembocadura del río Unare. Es importante destacar que éste patrón es contrario a lo observado en estudios previos del sistema, en donde las mayores concentraciones se encuentran hacia la parte sur-occidental de la laguna (Fermín; 2002), lo que permite inferir que con el paso del tiempo se ha

producido un aumento en el aporte de especies químicas que son introducidas al río Unare y descargadas finalmente en la laguna; así como la presencia de zonas con una mayor acumulación de sedimento, como lo son MSLP 10 y MSLP11, predominantemente en fracción lodo, que pueden propiciar la acumulación de los metales.

Cabe destacar, que el Mn se encuentra asociado en los sistemas lagunar-costeros de Píritu y Unare (figuras 8 y 9), principalmente a la fracción de los carbonatos y débilmente sorbidos, alcanzando entre el 40 y 60% de la concentración total de Mn presente, mientras que la fracción residual alcanza menos de 6% de la concentración total; esto resulta contrario a lo determinado por Fermín (2002) y López (2002) en ambos sistemas, en donde el Mn se encuentra principalmente asociado a la fracción residual, alcanzando más del 60% del Mn presente. Por su parte, Sundaray *et al.* (2011), en el estudio del estuario Mahanadi, anteriormente mencionado, reportan valores de Mn que en toda la fracción biodisponible alcanzan el 40% del Mn presente en el sistema, atribuyendo la presencia de éste y otros metales a la entrada de gran cantidad de aguas servidas sin previo tratamiento al ecosistema, lo que permite inferir que el Mn presente en ambas lagunas puede presentar un aporte antrópico similar.

Sin embargo, al ser comparados los valores resultantes con los propuestos por Turekian & Wedephol (1961), y utilizados en la presente investigación como valores de referencia, se puede determinar que el Mn se encuentra por debajo de los mismos, por lo cual puede ser atribuido principalmente a un origen litogénico dentro del sistema.

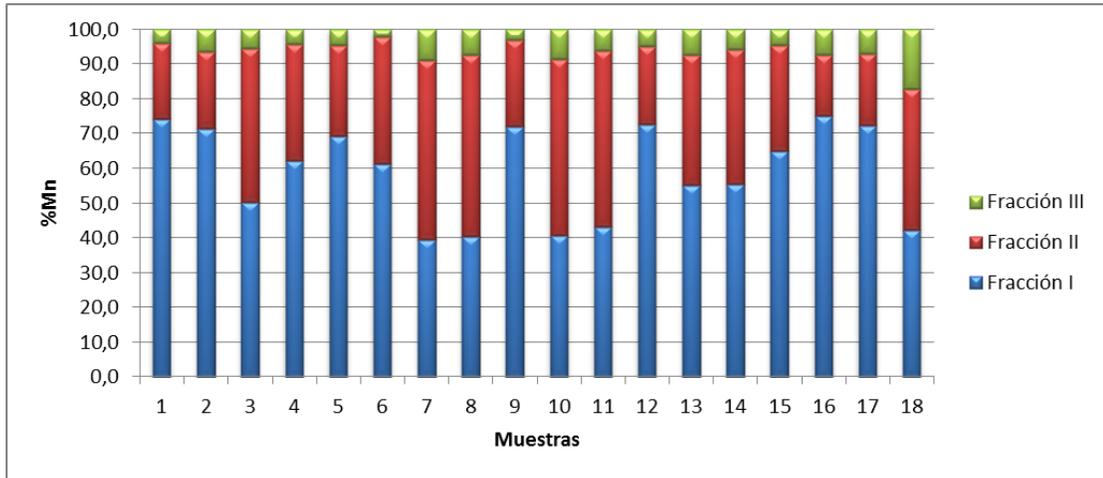


Figura 8. Fraccionamiento de Mn en sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu

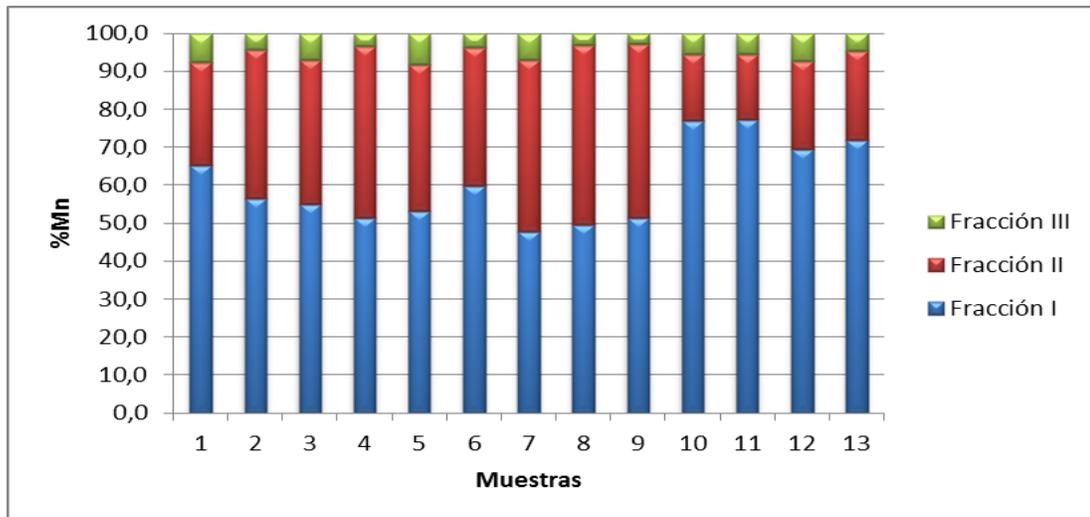


Figura 9. Fraccionamiento de Mn en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare

Por otra parte, estudios previos señalan una concentración media de Mn de 454 mg/Kg en la Laguna de Píritu (López, 2002) y 516 mg/Kg para la Laguna de Unare (Fermín, 2002; Márquez *et al.*, 2008), siendo éstos valores mayores a los reportados en la presente investigación, lo cual puede deberse a una disminución en la fuente de aporte del elemento o a una pérdida progresiva de la concentración del metal dentro del cuerpo de agua. En función del otro sistema lagunar-costero de importancia al norte del país, como lo es la Laguna de Tacarigua, González (2012) reporta valores de Mn que

oscilan entre 243 y 644 mg/Kg , durante el mes de marzo de 2011, siendo los mismos similares a los datos alcanzados en la presente investigación.

7. Concentración de Cu

Al observar las concentraciones totales de Cu (tabla 18) dentro de ambos sistemas lagunar-costeros, puede observarse que en la Laguna de Píritu los valores varían desde 67 hasta $196 \pm 3 \text{ mg/Kg}$ con un valor medio de $81 \pm 3 \text{ mg/Kg}$. Las concentraciones descritas, se encuentran asociadas cada fracción de la siguiente manera: en la fracción I, las concentraciones oscilan entre 19 hasta $91 \pm 1 \text{ mg/Kg}$ con un valor medio de $37 \pm 1 \text{ mg/Kg}$, representando el 46 % del Cu total presente; de manera análoga, en la fracción II, la laguna refleja concentraciones que van desde 18 hasta $40 \pm 2 \text{ mg/Kg}$ con un valor promedio de $30 \pm 2 \text{ mg/Kg}$, abarcando el 37% del Cu total presente; y por último, en la fracción asociada a los aluminosilicatos y a oxihidróxidos de alta cristalinidad o fracción III, las concentraciones de Cu oscilan desde 10 hasta $19 \pm 2 \text{ mg/L}$ con un valor medio de $14 \pm 2 \text{ mg/Kg}$, lo que representa el 18% del Cu total.

A partir del fraccionamiento descrito, puede apreciarse (figura 10) un cambio importante en las condiciones ambientales del sistema, debido a que López (2002) reportó un valor de Cu asociado a la fracción I de 6%, mientras que en la presente investigación es la fracción más representativa con un 45,8%; de igual manera, el autor reportó valores asociados al Cu residual del 70%, siendo la fracción más significativa y asociada a un origen litogénico, mientras que en contraste, en la presente investigación se determinó que el Cu residual solo abarca el 18%. Esto lleva a inferir que ha existido un cambio en el aporte de Cu al sistema, siendo el mismo de origen antrópico y pudiendo ser introducido a partir de pesticidas, aleaciones metálicas, en depósitos de residuos, fertilizantes, entre otros (Adriano, 2001); lo cual propiciaría que el elemento sea concentrado en las fracciones biodisponibles dentro del sedimento.

Tabla 18. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu

Muestra	Fracción I		Fracción II		Fracción III		Total ppm Cu
	Cu (ppm)	%Cu	Cu (ppm)	%Cu	Cu (ppm)	%Cu	
LP1A	38	52	24	33	11	15	73
LP2A	33	49	18	27	16	24	67
LP3A	41	50	27	33	15	18	83
LP4A	38	52	20	27	15	21	74
LP5A	24	31	35	47	16	21	75
LP6A	21	30	34	50	13	20	68
LP7A	27	37	32	44	14	19	72
LP8A	29	37	30	39	19	24	78
LP9A	29	38	34	44	13	17	76
LP10A	18	25	40	53	16	22	74
LP11A	20	27	38	52	15	21	74
LP12A	68	59	32	28	14	13	115
LP13A	31	40	31	40	15	20	77
LP14A	33	45	26	36	14	19	73
LP15A	31	46	25	37	11	17	68
LP16A	91	69	28	21	13	10	132
LP17A	52	57	26	29	13	14	91
LP18A	39	47	33	41	10	12	82

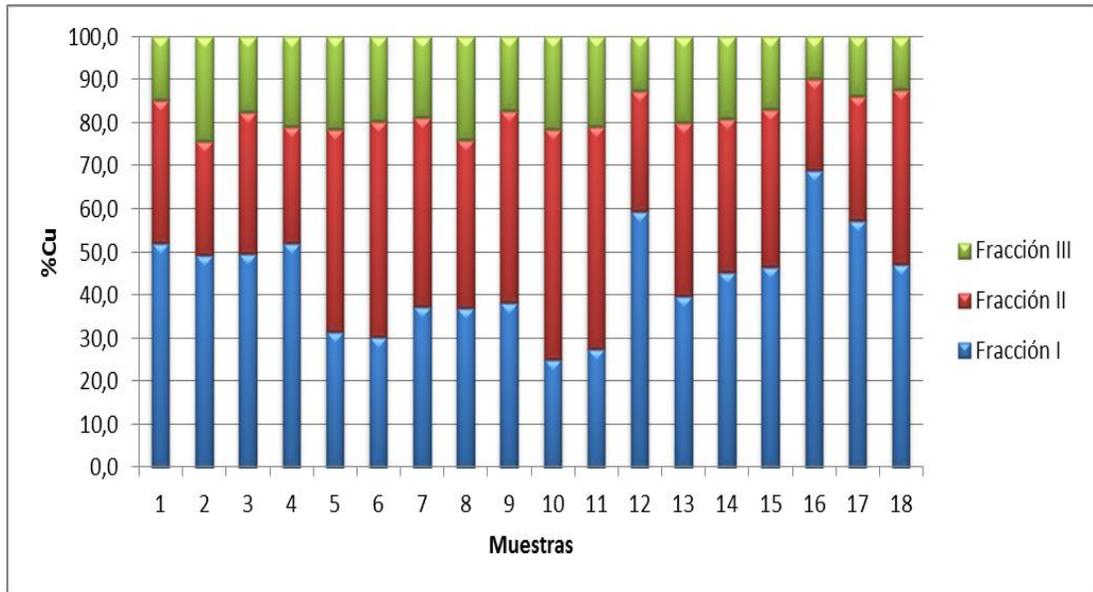


Figura 10. Fraccionamiento de Cu en los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu

A partir de los valores determinados, se puede observar una distribución de Cu en la laguna de Píritu homogénea en la parte central, pero presentando las mayores concentraciones en la zona oriental de la misma, teniendo dos puntos importantes, el MSLP 16 y el MSLP 12, presentando estos la mayor concentración de Cu, asociado a influencia antrópica, como se ha descrito anteriormente. De acuerdo a esto, puede observarse que en la zona central de la laguna, desde MLP5 a MLP11 se tiene una mayor acumulación de Cu asociado a la fracción II, lo cual lleva a inferir que se tiene una preservación mayor de materia orgánica o acumulación de oxihidróxidos de Fe/Mn en dichos puntos, la cual pudiera estar acumulando el metal; mientras que en las orillas y en la zona más oriental, se tienen en mayor porcentaje el Cu asociado a la fracción I. Esta distribución contrasta con la descrita por López (2002), en donde reporta mayor cantidad de Cu en la fracción residual en la parte oriental de la laguna, asociado a un origen natural; dicho cambio puede estar asociado a la presencia de nuevas fuentes que aporten el metal dentro del sistema.

De igual manera, en la Laguna de Unare las concentraciones (tabla 19) oscilan entre 70 y 128 ± 3 mg/Kg con un valor promedio de 82 ± 3 mg/Kg; en donde para la primera fracción I se tienen concentraciones que van desde 24 hasta 45 ± 3 mg/Kg, con un valor promedio de 33 ± 3 mg/Kg, agrupando el mismo un 40% del Cu total; para la fracción II el elemento se encuentra presente con concentraciones que van desde 25 hasta 90 ± 2 mg/Kg, con un valor promedio de 35 ± 2 mg/Kg, incluyendo el 42% del Cu total; y para la fracción III; la laguna presenta concentraciones que van desde 13 hasta 17 ± 2 mg/Kg; con un valor promedio de 15 ± 2 mg/Kg, abarcando el 18% del Cu total.

En función del fraccionamiento antes descrito (figura 11) y de manera análoga a la Laguna de Píritu, puede inferirse un importante cambio en las condiciones ambientales de la Laguna de Unare, debido a que Fermín (2002) reportó que sólo el 1% del Cu presente se encontraba en la fracción I, mientras que en el presente estudio alcanza el 39% del Cu total dentro del sistema; así mismo, el autor reportó valores de 90% de Cu residual en la laguna, sin embargo en la presente investigación sólo alcanza el 18% del Cu residual. Como en el caso anterior, esto lleva a inferir una posible fuente antrópica del metal, que permite que se acumule en la fracción fácilmente biodisponible, llegando

a presentar un potencial riesgo para la biodiversidad que hace vida en el sistema lagunar-costero, como indica Acosta (2001) en su investigación, en donde concentraciones de 2 mg/L de Cu en agua llegan a ser letales para especies como el guacuco (*Tivela mactroides*), fauna encontrada en ambas lagunas, siendo dicho valor muy inferior al encontrado en la fracción biodisponible del sedimento.

Tabla 19. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare

Muestra	Fracción I		Fracción II		Fracción III		Total ppm Cu
	Cu (ppm)	%Cu	Cu (ppm)	%Cu	Cu (ppm)	%Cu	
LU1A	31	38	33	41	17	21	81
LU2A	26	36	36	49	11	15	73
LU3A	24	19	90	70	14	11	128
LU4A	26	37	29	42	14	21	70
LU5A	31	42	30	40	13	18	74
LU6A	41	50	26	32	15	18	82
LU7A	28	36	34	43	16	21	77
LU8A	25	34	35	47	14	19	74
LU9A	35	44	30	38	14	18	78
LU10A	45	50	29	32	16	18	90
LU11A	45	51	27	31	15	18	87
LU12A	32	44	25	35	16	22	72
LU13A	37	45	29	35	16	19	82

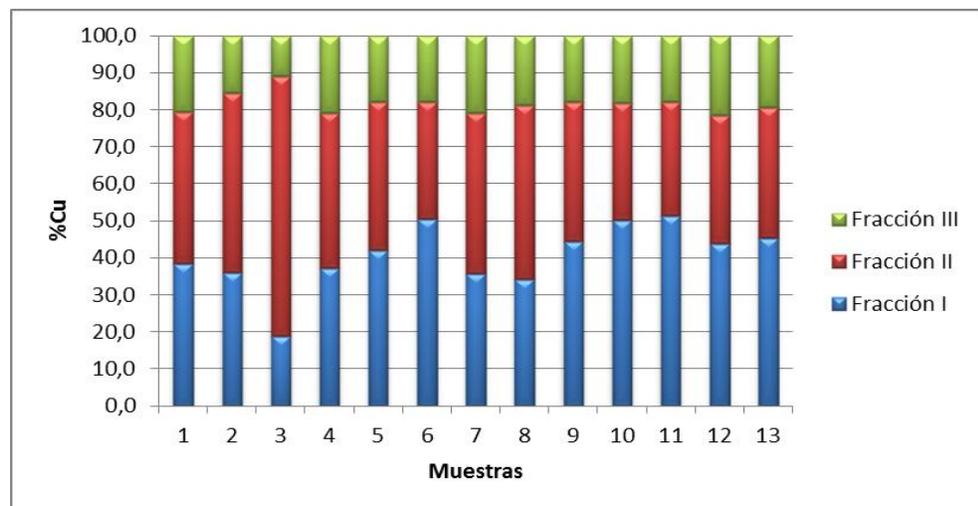


Figura 11. Fraccionamiento de Cu en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare

En cuanto a la laguna de Unare, la distribución de Cu es similar a lo descrito para la Laguna de Píritu, siendo homogénea en la parte central, pero a su vez presenta dos acumulaciones muy marcadas: la primera en la parte sur-occidental de la laguna, en donde se tiene el punto MSLU 3 el cual presenta la mayor concentración y atribuido a la descarga a través de los afluentes descritos con anterioridad en los apartados previos. Cabe destacar que en la fracción II, dicho punto presenta una marcada diferencia sobre el resto de las concentraciones, por lo que se pudiera asociar la acumulación de Cu en esa zona a la presencia de gran cantidad de oxi-hidróxidos de Fe/Mn o materia orgánica, siendo los más eficientes captadores de Cu en sistemas de ese tipo (Sundaray *et al.*, 2011).

La segunda distribución es notoria en la parte occidental de la laguna, desde la desembocadura del río Unare (MSLU 13) dentro de la misma, hasta una acumulación de una importante cantidad de sedimento (MSLU 10), lo cual pudiera indicar que el Cu también se encuentra siendo aportado por dicho afluente con un origen antrópico, acumulándose en la fracción más reciente del sedimento en forma de débilmente sorbido o intercambiable.

Por otra parte, al ser comparados los valores de concentración total producto de la sumatoria de cada uno de los extractos, con los valores de referencia de Turekian & Wedephol (1961) y los de Vinogradov (1962) (Tabla 6), puede apreciarse que los valores promedios del metal en estudio se encuentran por encima de dichos niveles de referencia, lo que permite inferir que existe un enriquecimiento de Cu en el sedimento, pudiendo ser este de origen natural o antrópico.

De igual manera, al comparar los valores con investigaciones llevadas a cabo con anterioridad, para la Laguna de Píritu, López (2002) reporta un valor medio de Cu de 32 *mg/Kg*; a su vez, para la Laguna de Unare Fermín (2002) y Márquez *et al.* (2008) señalan un valor promedio de Cu de 41 *mg/Kg*; encontrándose ambos por debajo de los reportados en la presente investigación. Por otra parte, para el sistema lagunar-costero Laguna de Tacarigua, González (2012) reporta valores de Cu que circulan entre los 37 y 61 *mg/Kg*; encontrándose, como en el caso anterior, por debajo de lo

determinado en la presente investigación. De igual manera, Martínez (2016), en su estudio del Golfo de Cariaco indica que la concentración promedio de Cu es de 9,16 mg/Kg; muy por debajo de lo reportado para ambas lagunas.

Siguiendo este orden de ideas, Acevedo-Figueroa *et al.* (2006) estudió dos lagunas costeras en Puerto Rico, en primer lugar la Laguna Joyuda con un estado prístino y en segundo lugar la Laguna San José la cual se encuentra fuertemente intervenida por acción antrópica; reportando 22 y 105 *mg/Kg* de Cu respectivamente, guardando el valor reportado en la presente investigación mayor relación con la segunda. Todo lo anteriormente expuesto permite asumir que ha existido con el paso del tiempo un aumento progresivo de la entrada de Cu a los sistemas, así como un aumento en la influencia antropogénica sobre ambos ecosistemas (López, 2002).

8. Concentración de Zn

Al ser observadas las concentraciones totales de Zn (Tabla 20) dentro de ambos sistemas lagunar-costeros, puede observarse que en la Laguna de Píritu los valores varían desde 109 hasta 262 ± 5 mg/Kg con un valor medio de 140 ± 5 mg/Kg. Las concentraciones descritas, se encuentran asociadas cada fracción de la siguiente manera: en la fracción I, las concentraciones oscilan entre 56,7 hasta 216 ± 1 mg/Kg con un valor medio de 79 ± 1 mg/Kg, representando el 56% del Zn total presente; de manera análoga, en la fracción II, la laguna refleja concentraciones que van desde 27 hasta 45 ± 1 mg/Kg con un valor promedio de 35 ± 1 mg/Kg, abarcando el 25% del Zn total presente; y por último, en la fracción asociada a los aluminosilicatos y a oxihidróxidos de alta cristalinidad o fracción III, las concentraciones de Zn oscilan desde 50 hasta 88 ± 5 mg/L con un valor medio de 14 ± 5 mg/Kg, tratándose el mismo del 10,0% del Zn total.

Tabla 20. Concentraciones y fraccionamiento de Zn dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu

Muestra	Fracción I		Fracción II		Fracción III		Total ppm Zn
	Zn (ppm)	%Zn	Zn (ppm)	%Zn	Zn (ppm)	%Zn	
LP1A	69	55	34	27	22	18	125
LP2A	57	48	27	23	34	29	118
LP3A	76	59	38	30	14	11	128
LP4A	66	54	28	23	28	23	121
LP5A	61	50	29	24	33	27	123
LP6A	61	56	30	28	18	17	109
LP7A	63	50	32	26	31	24	125
LP8A	63	49	30	23	37	28	130
LP9A	66	54	35	29	21	17	122
LP10A	68	55	37	30	20	16	125
LP11A	75	50	39	26	37	24	151
LP12A	81	56	38	26	25	17	144
LP13A	76	49	37	24	42	27	155
LP14A	83	58	38	27	22	15	142
LP15A	69	58	35	29	15	12	118
LP16A	78	54	38	26	30	21	146
LP17A	96	54	45	25	37	21	178
LP18A	216	82	35	13	11	4	262

En función del fraccionamiento expuesto, puede observarse que el elemento en cuestión tiende a acumularse de manera similar a los metales antes descritos, con una distribución que tiende a ser alta hacia el centro del sistema y presentando acumulaciones cerca de las fuentes de aporte directo; de igual forma el punto con mayor concentración de Zn es MSLP 18 con 262 mg/Kg,. Cabe destacar, que dicho punto también resulta el de mayor concentración con un valor de 216 mg/Kg en la fracción asociada a débilmente sorbidos, intercambiables y carbonatos; lo que pudiera estar asociado a las aguas servidas y acumulación de desechos como se ha descrito antes (Adriano, 2001). De manera análoga, como en los casos anteriores, se observa que la distribución difiere de la descrita con anterioridad, en donde se tienen bajas

concentraciones hacia la boca de la laguna; sin embargo coinciden en la distribución hacia el centro y orillas de la laguna (López, 2002).

De igual manera, en la Laguna de Unare las concentraciones (tabla 21) oscilan entre 109 y 174 ± 5 mg/Kg con un valor promedio de 142 ± 5 mg/Kg; en donde para la primera fracción I se tienen concentraciones que van desde 50 hasta 88 ± 1 mg/Kg, con un valor promedio de 77 ± 1 mg/Kg, agrupando el mismo un 55 % del Zn total; para la fracción II el elemento se encuentra presente con concentraciones que van desde 30 hasta 57 ± 1 mg/Kg, con un valor promedio de 42 ± 1 mg/Kg, incluyendo el 30% del Zn total; y para la fracción III; la laguna presenta concentraciones que van desde 8,4 hasta 40 ± 5 mg/Kg; con un valor promedio de 15 ± 5 mg/Kg, abarcando el 11% del Zn total.

Tabla 21. Concentraciones y fraccionamiento de Zn dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare

	Fracción I		Fraccion II		Fraccion II		Total ppm Zn
	Zn (ppm)	%Zn	Zn (ppm)	%Zn	Zn (ppm)	%Zn	
LU1A	77	51	34	23	40	27	151
LU2A	87	65	34	25	14	10	135
LU3A	83	48	56	33	34	20	174
LU4A	82	67	30	25	10	8	123
LU5A	72	51	36	25	34	24	143
LU6A	77	59	40	30	15	11	132
LU7A	85	55	35	22	36	23	155
LU8A	84	64	40	30	8	6	132
LU9A	84	64	40	30	8	6	132
LU10A	73	45	53	33	35	22	160
LU11A	82	54	48	31	23	15	153
LU12A	50	46	42	39	17	15	109
LU13A	68	48	55	39	18	13	141

A partir del fraccionamiento descrito en la Laguna de Unare, la misma presenta un patrón equivalente al de los otros elementos en estudio, con una concentración homogénea hacia el centro de la misma y con una importante acumulación en las orillas y zonas de aporte directo en la zona occidental, así como en las estaciones donde se presenta una mayor acumulación de material cercanos a la desembocadura del río

Unare; comportándose de manera similar a la Laguna de Píritu. A su vez, como en los casos anteriores, se observa que la distribución difiere de la descrita con anterioridad, en donde se tienen bajas concentraciones hacia dicha zona de entrada de afluentes sin embargo coinciden en la distribución hacia el centro y orillas de la laguna (Fermín, 2002).

En función de los fraccionamientos mostrados en los sedimentos de fondo (Figura 12 y 13) de ambos ecosistemas, y siguiendo la tendencia de los otros metales descritos, el Zn se encuentra principalmente asociado a la fracción de carbonatos, intercambiables y débilmente sorbidos, presentando un 56 y 54% del total respectivamente; mientras que con anterioridad, López (2002) y Fermín (2002) reportan una acumulación de Zn principalmente asociado a la fracción residual con 80 y 90% respectivamente. Como se ha descrito con anterioridad y de manera similar con los otros metales pesados en estudio, también fue reportado el fraccionamiento de Zn en los sedimentos estudiados por Sundaray *et al.*(2011), alcanzando valores de 11% en toda la fracción de carbonatos, intercambiables y débilmente sorbidos; encontrándose nuevamente por debajo de lo reportado en la presente investigación y como en los casos anteriores, permitiendo inferir un alto riesgo de alteración en los ecosistemas de Píritu y Unare por parte de los metales pesados.

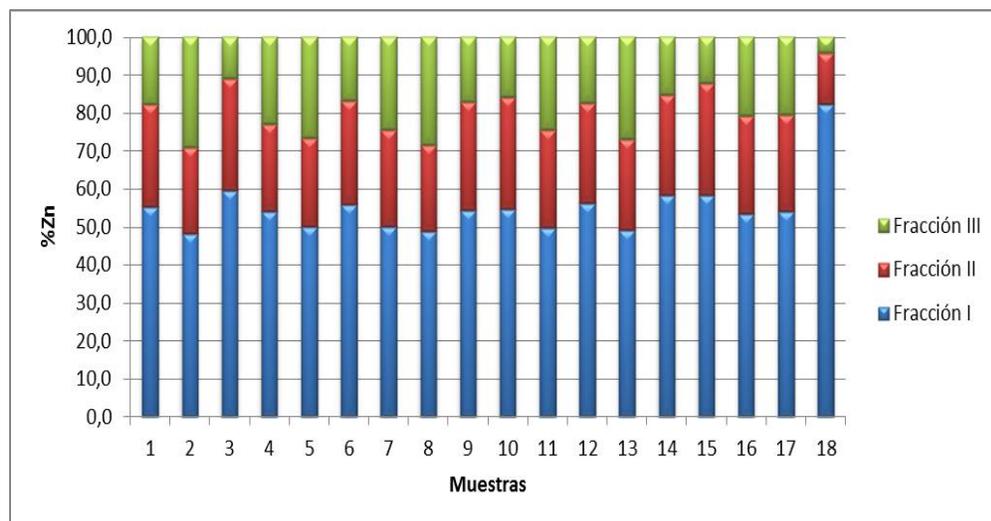


Figura 12. Fraccionamiento de Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu

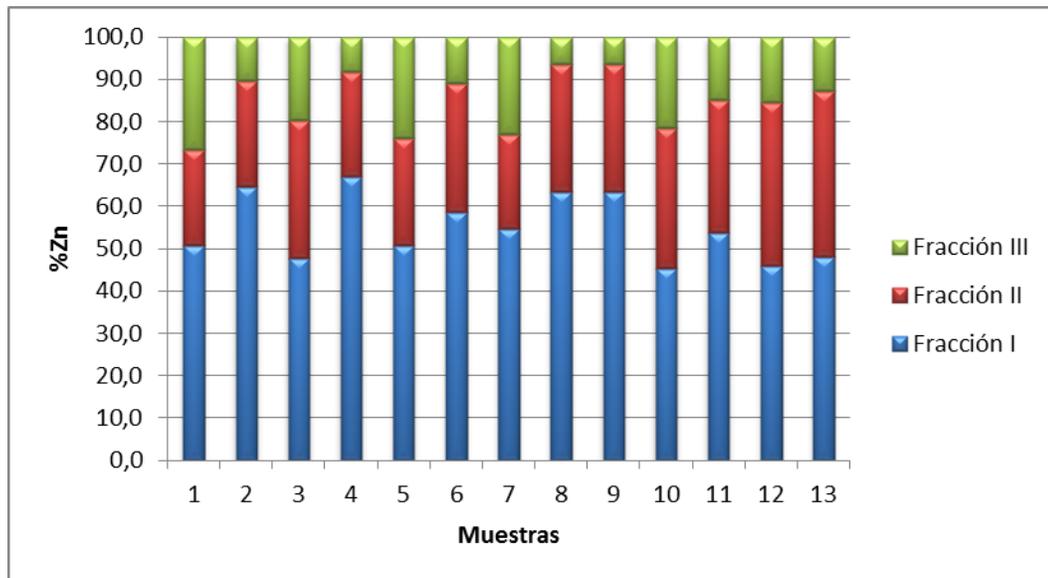


Figura 13. Fraccionamiento de Zn en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare

Por otra parte, en función de las concentraciones y distribuciones totales de Zn en ambas lagunas, al ser comparados dichos valores con los valores de referencia de Turekian & Wedephol (1961) y Vinogradov (1962) (Tabla 6), ambos valores promedios se encuentran por encima de los mismos, lo cual permite inferir que existe un enriquecimiento de Zn dentro de ambos complejos lagunar-costeros, pudiendo ser de origen natural o antrópico.

Siguiendo este orden de ideas y de manera análoga con los otros elementos, al contrastar los datos obtenidos con otras investigaciones, se tiene que López (2002) reportó valores promedio de Zn para la Laguna de Píritu de 117 mg/Kg; mientras Fermín (2002) indica valores promedio de 127,49 mg/Kg en la Laguna de Unare; así mismo, para el complejo lagunar Laguna de Tacarigua González (2012) reportó valores que oscilaron entre los 75 y 116 mg/Kg para el periodo de Marzo de 2011, siendo dichos valores ligeramente inferiores a los determinadas en la presente investigación. Por otra parte, Martínez, (2016), reporta valores de Zn en el Golfo de Cariaco de 91 mg/Kg, asociado el mismo principalmente a la fracción residual, así como a los oxihidróxidos Fe/Mn y materia orgánica; lo cual difiere con lo observado en la presente investigación

donde se tiene una mayor concentración promedio y el mismo se encuentra asociado principalmente a la fracción correspondiente a débilmente sorbidos y carbonatos. A su vez, cabe resaltar que dicha diferencia puede venir dada debido al aporte litológico por parte del río Manzanares que drena litologías diferentes a la sedimentaria que drena el río Unare; además de presentar el Golfo de Cariaco una mayor extensión y una mayor entrada de agua de mar que introduce otras especies.

Por otra parte, Mendoza-Carranza *et al.* (2016), en un estudio de metales pesados en sedimentos de fondo de la Laguna San Pedrito en México reporta valores de Zn de 36 mg/Kg; mientras que Acevedo-Figueroa *et al.* (2006), en su trabajo en dos lagunas costeras reporta valores de 52 mg/Kg para la Laguna Joyuda y 531 mg/Kg para la Laguna San José; a partir de ello, se puede observar que los valores reportados en la presente investigación se encuentra por encima de los dos sistemas poco alterados, pero sin embargo, están por debajo del valor asociado del ecosistema altamente intervenido, lo cual permite inferir que las dos lagunas en estudio, están siendo afectadas por éste factor.

9. Concentración de Ni

Al ser observadas las concentraciones totales de Ni dentro de ambos sistemas lagunar-costero, puede observarse que en la Laguna de Píritu (tabla 22) los valores varían desde 27 hasta 58 ± 2 mg/Kg con un valor medio de 41 ± 2 mg/Kg. Las concentraciones descritas, se encuentran asociadas cada fracción de la siguiente manera: en la fracción I, las concentraciones oscilan entre 12 hasta 35 ± 2 mg/Kg con un valor medio de 21 ± 2 mg/Kg, representando el 50 % del Ni total presente; mientras que en la fracción II, la laguna refleja concentraciones que van desde 15 hasta $25 \pm 0,3$ mg/Kg con un valor promedio de $21 \pm 0,3$ mg/Kg, abarcando el 51% del Ni total presente. En la fracción residual del sedimento, se tienen concentraciones muy bajas, que no pudieron ser detectadas bajo el límite de detección del equipo.

Tabla 22. Concentraciones y fraccionamiento de Cu dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Píritu

Muestra	Fracción I		Fraccion II		Fraccion II		Total ppm Ni
	Ni (ppm)	%Ni	Ni (ppm)	%Ni	Ni (ppm)	%Ni	
LP1A	18	50	18	50	ND		36
LP2A	12	45	15	55	ND		26
LP3A	16	46	19	54	ND		35
LP4A	17	50	17	50	ND		33
LP5A	19	48	21	52	ND		39
LP6A	17	46	20	54	ND		37
LP7A	23	50	23	50	ND		46
LP8A	19	48	20	52	ND		39
LP9A	17	42	23	58	ND		40
LP10A	20	44	25	56	ND		46
LP11A	19	44	25	56	ND		45
LP12A	27	54	24	46	ND		51
LP13A	20	46	23	54	ND		43
LP14A	19	45	23	55	ND		42
LP15A	18	47	20	53	ND		38
LP16A	26	58	19	42	ND		45
LP17A	27	57	20	43	ND		47
LP18A	35	61	23	39	ND		58

En función del fraccionamiento expuesto, puede observarse que el Ni presenta una distribución homogénea, con las mayores concentraciones hacia la boca de la laguna, en donde se presentan, como se ha descrito anteriormente, entrada de aguas servidas y desechos residuales; mientras que las concentraciones tienden a disminuir hacia la zona centro-occidental de la laguna. La distribución descrita no concuerda con lo expresado por López (2002), en la cual el Ni presenta mayores concentraciones hacia la parte occidental, lo cual indica un cambio en la fuente de aporte del metal con el paso del tiempo.

De igual manera, en la Laguna de Unare las concentraciones (Tabla 23) oscilan entre 36 y 113 ± 2 mg/Kg con un valor promedio de 52 ± 2 mg/Kg; en donde para la

primera fracción I se tienen concentraciones que van desde 17 hasta 25 ± 2 mg/Kg, con un valor promedio de 23 ± 2 mg/Kg, agrupando el mismo un 55% del Ni total; para la fracción II el elemento se encuentra presente con concentraciones que van desde 20 hasta $29 \pm 0,3$ mg/Kg, con un valor promedio de $42 \pm 0,3$ mg/Kg, incluyendo el 30% del Ni total. En la fracción residual del sedimento, se tienen concentraciones muy bajas, que no pudieron ser detectadas bajo el límite de detección del equipo espectroscopio de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst-200.

Tabla 23. Concentraciones y fraccionamiento de Ni dentro del sedimento de fondo de la Laguna de Unare

Muestra	Fracción I		Fraccion II		Fraccion II		Total ppm Ni
	Ni (ppm)	%Ni	Ni (ppm)	%Ni	Ni (ppm)	%Ni	
LU1A	23	43	30	57	ND		53
LU2A	24	46	28	54	ND		52
LU3A	23	20	90	80	ND		113
LU4A	20	46	23	54	ND		44
LU5A	23	49	23	51	ND		46
LU6A	23	51	23	49	ND		46
LU7A	23	48	24	52	ND		47
LU8A	23	49	24	51	ND		47
LU9A	23	50	24	50	ND		47
LU10A	24	48	26	52	ND		50
LU11A	25	53	23	47	ND		48
LU12A	17	46	20	54	ND		36
LU13A	23	49	24	51	ND		47

A partir del fraccionamiento descrito en la Laguna de Unare, la misma presenta un patrón con una concentración homogénea desde la boca hacia la parte centro-occidental de la laguna en donde tiende a ir en incremento, con una importante acumulación en la zona de descarga de los afluentes del río Cautaro y el río Chávez. De manera similar, se mantiene para el extracto I una distribución homogénea del elemento a lo largo de todo el sistema lagunar; mientras que para el extracto II, se tienen mayores concentraciones hacia la región centro-occidental, por lo cual puede inferirse que el Ni puede estar asociado principalmente a oxi-hidróxidos cristalinos y a la

materia orgánica. En contraste con los casos anteriores, la distribución coincide con lo descrito con anterioridad en trabajos como el de Senior y Aparicio (1992) y Fermín, con mayores concentraciones en la zona central de la laguna (2002).

En función de los fraccionamientos mostrados en los sedimentos de fondo de ambos ecosistemas (figuras 14 y 15), y siguiendo la tendencia de los otros metales descritos, el Ni se encuentra principalmente asociado a la fracción de carbonatos, intercambiables y débilmente sorbidos, presentando 56 y 54% respectivamente; mientras que con anterioridad, López (2002) y Fermín (2002) reportan una acumulación de Ni principalmente asociado a la fracción residual con 60 y 75% respectivamente, por lo que como en los casos anteriores permite inferir un cambio en las condiciones ambientales del sistema, así como la entrada del referido metal pesado a los sistemas lagunar-costero por acción antropogénica y no proveniente de una fuente natural.

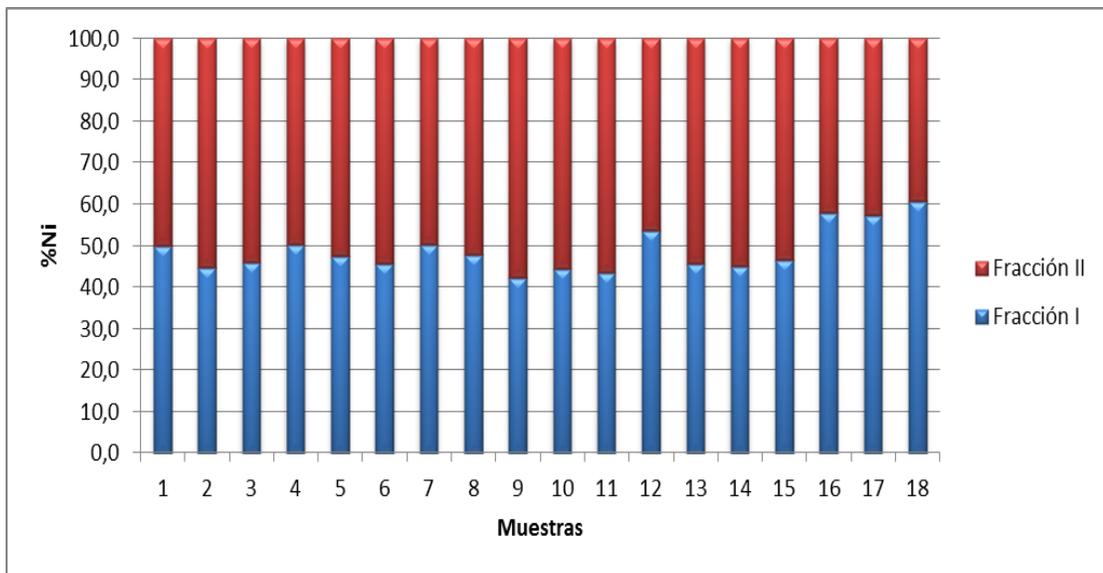


Figura 14. Fraccionamiento de Ni en los sedimentos de fondo de la Laguna de Píritu

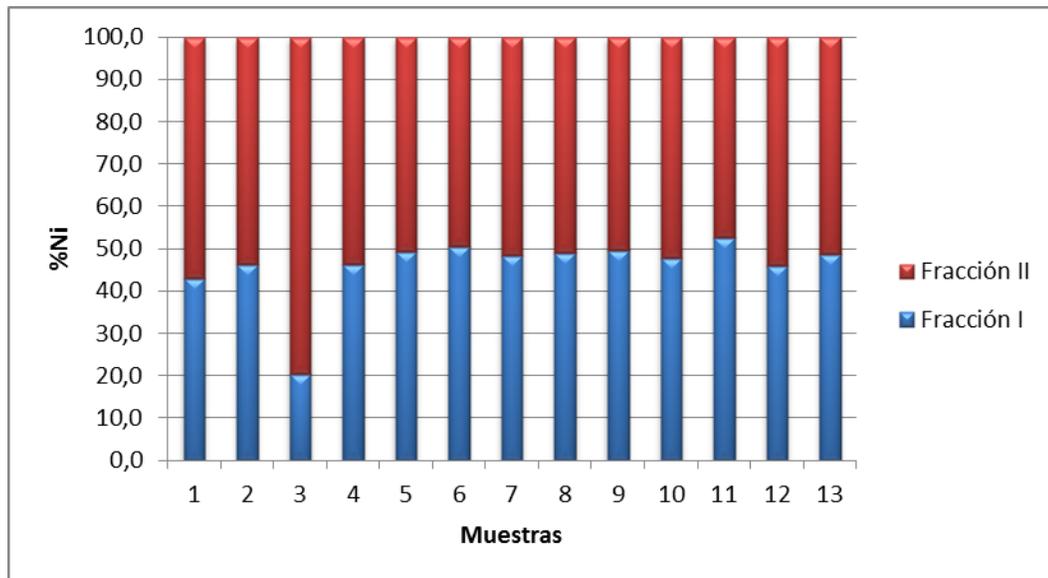


Figura 15. Fraccionamiento de Ni en los sedimentos de fondo de la Laguna de Unare

Por otra parte, en función de las concentraciones y distribución de Ni en ambas lagunas, al ser comparados dichos valores con los valores de referencia de Turekian & Wedephol (1961) y Vinogradov (1962) (Tabla 6), ambos valores promedios se encuentran por debajo de los mismos, lo cual permite inferir que no existe un enriquecimiento de Ni dentro de ambos complejos lagunar-costeros.

Siguiendo este orden de ideas y de manera análoga con los otros elementos, al contrastar los datos obtenidos con otras investigaciones, se tiene que López (2002) reportó valores promedio de Ni para la Laguna de Píritu de 33 mg/Kg; Fermín (2002) indica concentraciones de 52 mg/Kg en la Laguna de Unare; así mismo, para el complejo lagunar Laguna de Tacarigua González (2012) reportó valores que oscilaron entre 58 y 152 mg/Kg para el periodo de Marzo de 2011, siendo dichos valores similares a los determinados en la presente investigación, lo que permite inferir que a pesar de los cambios en las condiciones del sistema en los últimos años, que permiten que el mismo sea acumulado en la fracciones biodisponibles, el aporte del elemento se ha mantenido constante con el paso del tiempo. Por otra parte, Martínez, (2016), reporta valores de Ni en el Golfo de Cariaco de 12 mg/Kg, asociado el mismo principalmente a la fracción residual de origen litogénico; lo cual difiere con lo observado en la presente investigación donde se tiene una mayor concentración

promedio y el mismo se encuentra asociado principalmente a la fracción de los débilmente sorbidos y carbonatos.

10. Correlaciones interelementales de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn

A continuación, se muestran las distintas relaciones interelementales existentes a partir de cada una de las fracciones estudiadas para cada uno de los sistemas; junto a ello, se realizan correlaciones con los porcentajes de Cl y materia orgánica presentes en cada laguna, reportados por Umbría (2016, *cp.*).

En primer lugar, se presenta en la tabla 24 el coeficiente de correlación de Pearson para la Laguna de Píritu correspondiente a la fracción I, asociada a los carbonatos, intercambiables y especies débilmente sorbidas, y oxi-hidróxidos de Fe/Mn amorfos. A partir de la misma, destaca que existe una buena correlación entre Fe y Cu con un valor de 0,73; pero que al ser graficada la misma (figura 16), se observa que se tienen dos grupos marcados en función de las mayores y menores concentraciones, con éstos últimos presentando una menor dispersión de los datos y agrupándose los mismos en la parte nor-central de la laguna (apéndice 6); lo que puede indicar que los elementos se encuentran asociados a la misma fase, de débilmente sorbidos o intercambiables, así como se puede inferir que ambos elementos presentan la misma fuente de aporte por acción antrópica. De manera similar, Zn y Ni muestran una buena correlación con un valor de 0,79; pero al ser graficada (figura 17), se observa que no existe tal correlación debido a una gran dispersión de los datos que no permite relacionar los datos con una fase específica de la fracción.

Tabla 24. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción I, en la laguna de Píritu

	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
Fe	1				
Mn	0,22139882	1			
Cu	0,72802847	0,13544823	1		
Zn	0,23610278	-0,355988	0,16366776	1	
Ni	0,30966863	-0,3272692	0,47829868	0,78681789	1

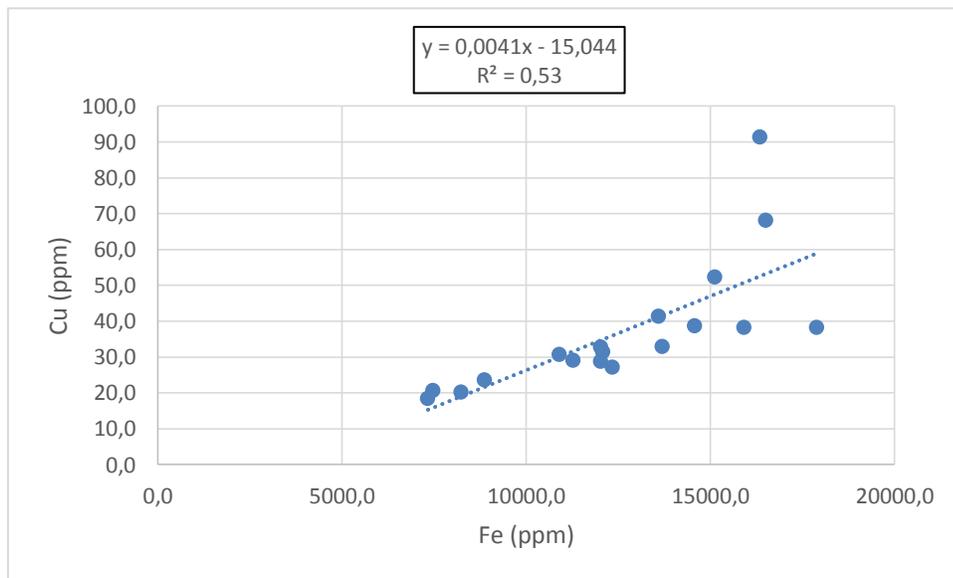


Figura 16. Correlación Fe/Cu en la fracción I de la Laguna de Píritu

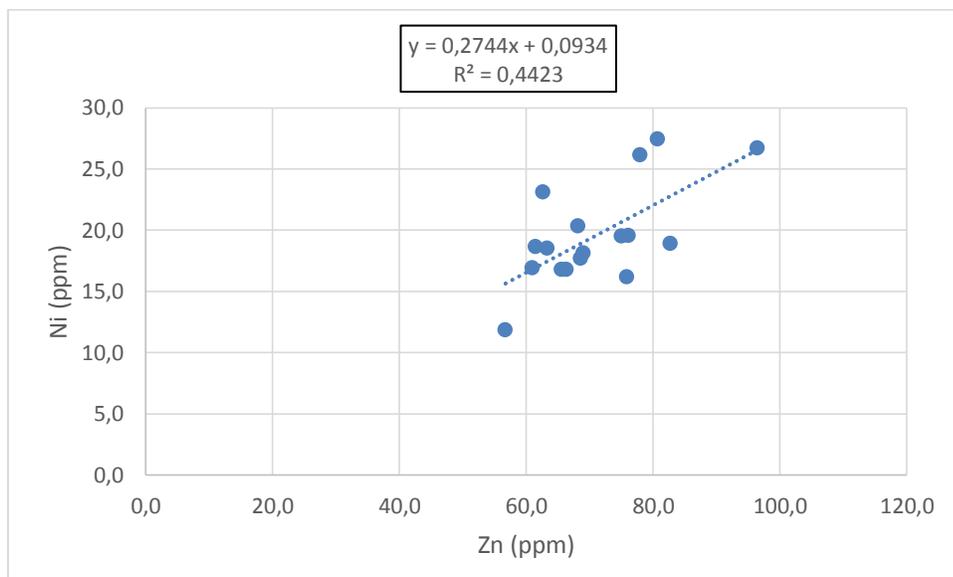


Figura 17. Correlación Zn/Ni en la fracción I de la Laguna de Píritu

Dentro del mismo orden de ideas, se tiene para la Laguna de Unare los coeficientes de correlación expresados en la tabla 25, en donde destacan en primer lugar la correspondiente Mn/Cu con un valor de 0,84 y en segundo lugar la dada por Zn/Ni; al ser graficada la primera (figura 18), se observa que se da una asociación entre dichos elementos en los puntos de mayor concentración ubicados en la parte oriental de la laguna, por lo que se puede interpretar que el Cu y Mn se encuentran asociados a

los sedimentos ubicados cerca de la desembocadura del río Unare, en la misma forma mineral dentro de la fracción biodisponible, en la cual pudieran estar débilmente sorbidos y presentes en el material sedimentario aportados por la misma fuente al sistema fluvial y finalmente a la laguna. En cuanto a la segunda correlación (figura 19), de manera visual y similar al caso de la laguna de Píritu, se detalla que no existe tal correlación debido a una gran dispersión de los datos que no permite relacionar los datos con una fase específica de la fracción ni asociarlos a la misma fuente de proveniencia.

Tabla 25. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción I, en la laguna de Unare

	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
Fe	1				
Mn	0,27783247	1			
Cu	-0,0730252	0,84994407	1		
Zn	0,61951079	-0,1302845	-0,2529839	1	
Ni	0,60953587	0,48589148	0,31376883	0,72612199	1

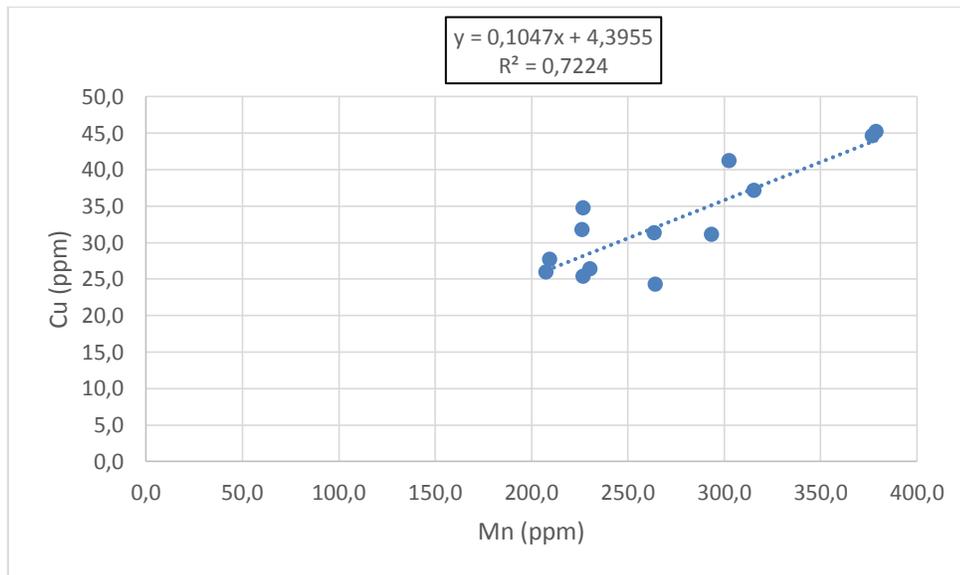


Figura 18. Correlación Mn/Cu en la fracción I de la Laguna de Unare

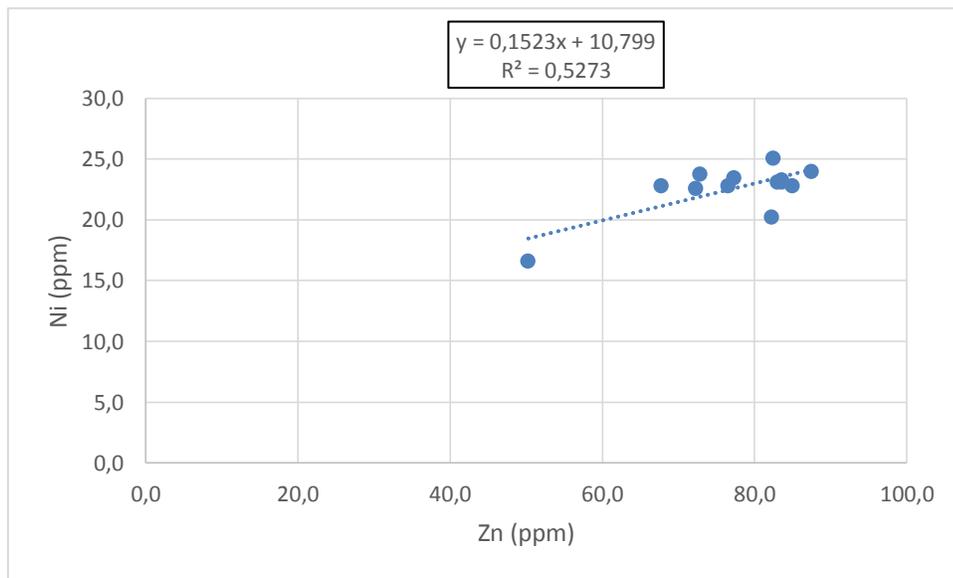


Figura 19. Correlación Zn/Ni en la fracción I de la Laguna de Unare

Dentro de éste orden de ideas, se presentan en las tablas 26 y 27, los coeficientes de correlación determinados para la segunda fracción asociada a materia orgánica y oxi-hidróxidos en las lagunas en estudio. En la Laguna de Unare destaca una correlación con un valor de 0,98 para Cu/Ni; sin embargo, de manera gráfica (Figura 20) se denota que la misma viene dada por un punto anómalo que representa la mayor concentración de los metales dentro del sistema para la mencionada fracción, lo cual genera una falsa correlación. Por otra parte, se tiene para la Laguna de Píritu una buena correlación de Fe y Cu con Ni dada por valores de 0,82 y 0,84 respectivamente; en donde para la primera correlación, se observa de manera gráfica (figura 21) que para la zona centro-occidental del sistema, junto con el MSLP 18, el Cu y Ni se encuentran asociados a la misma fase dentro de la fracción, por lo cual se pudiera atribuir a la acumulación por parte de acomplejamiento con materia orgánica, de igual manera, se puede inferir que ambos metales pesados son aportados al sistema a partir de la misma fuente, principalmente antrópica. En cuanto a la segunda correlación, que viene dada por Fe/Ni (figura 23), puede notarse que en la zona centro-occidental de la laguna, junto con el MSLP 18, se encuentra asociadas a la misma fase y fuente de proveniencia, la cual siguiendo lo anteriormente expuesto, pudiera tratarse de acomplejamiento con materia orgánica.

Tabla 26. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción II, en la laguna de Unare

	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
Fe	1				
Mn	-0,22	1			
Cu	-0,21	0,27	1		
Zn	0,38	-0,46	0,42	1	
Ni	-0,19	0,19	0,99	0,48	1

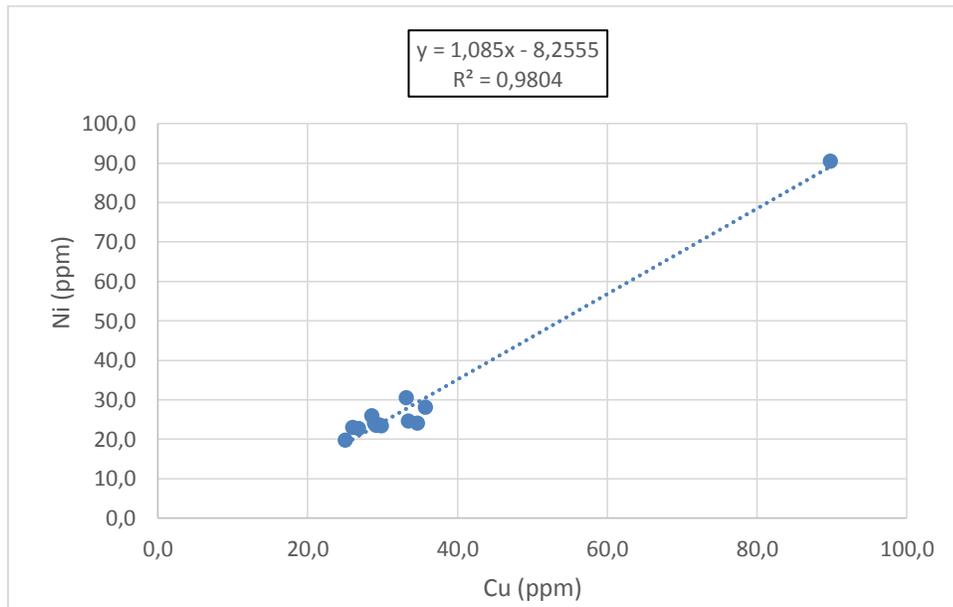


Figura 20. Correlación Cu/Ni en la fracción II de la Laguna de Unare

Tabla 27. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción II, en la laguna de Píritu

	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni
Fe	1				
Mn	0,39	1			
Cu	0,61	0,33	1		
Zn	0,60	-0,25	0,26	1	
Ni	0,82	0,31	0,84	0,49	1

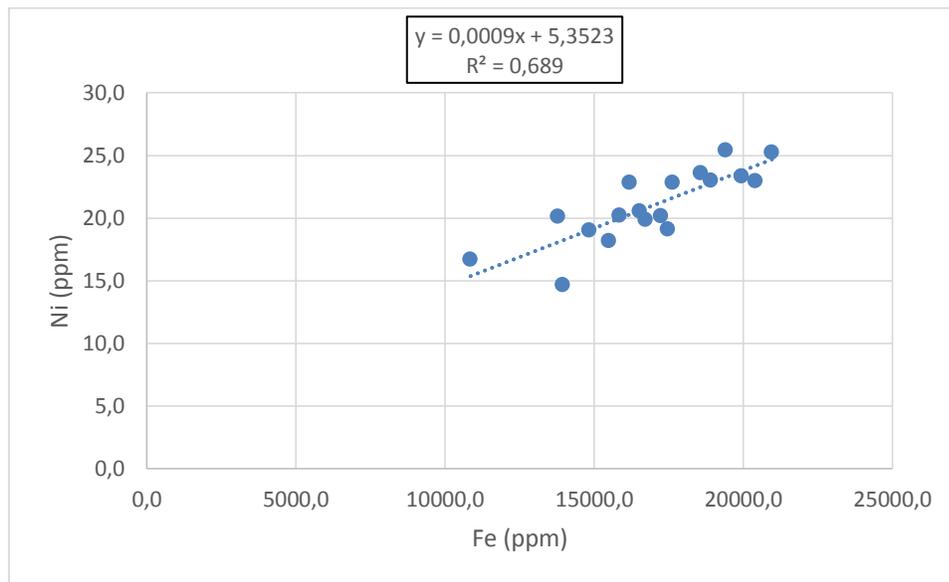


Figura 21. Correlación Fe/Ni en la fracción II de la Laguna de Píritu

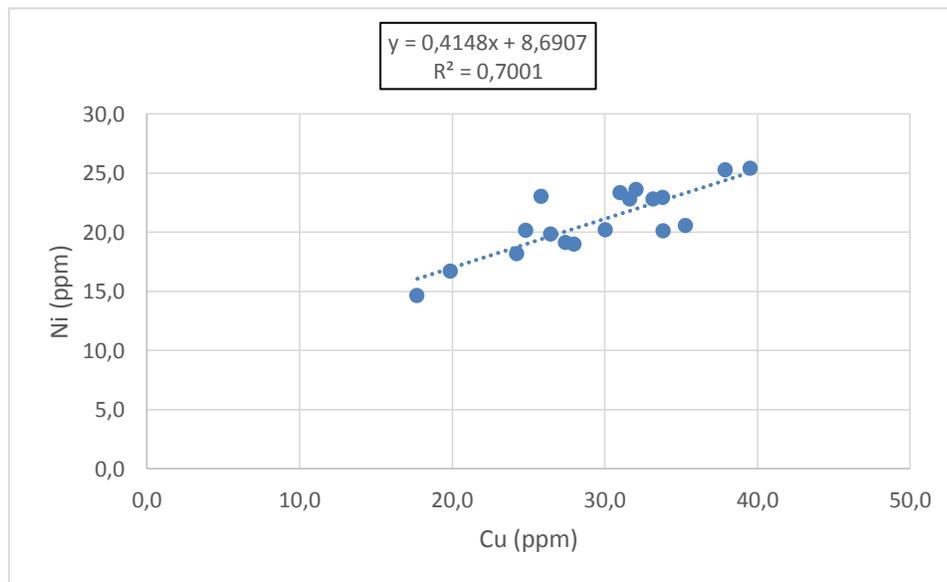


Figura 22. Correlación Cu/Ni en la fracción II de la Laguna de Píritu

Por último, se presentan en la tabla 28 los coeficientes de correlación calculados para la Fracción III correspondientes a la Laguna de Píritu, en donde se detalla que no presentan una buena correlación entre ninguno de los metales. En contraste, la Laguna de Unare, muestra coeficientes de correlación (tabla 29) con valores de 0,76 para Fe/Mn, de 0,77 para Fe/Zn y por último de 0,92 para Mn/Zn. Sin embargo, al ser graficados Fe/Mn (figura 23) y Mn/Zn (figura 24), no se observa que dicha correlación sea correcta debido a que los datos presentan una gran dispersión a lo largo de todo el sistema, por lo que el valor obtenido pudiera deberse principalmente a que las mencionadas dispersiones mantienen una relación equitativa en ambos lados de la recta generada. De manera contrastante, se mantiene una buena relación entre Mn/Zn al ser ilustrada (figura 25), en donde es posible detallar que los valores con menores concentraciones y distribuidos en la zona central (Apéndice 7) de la laguna presentan a los metales pesados mencionados en la misma forma residual, lo que permite inferir que ambos son aportados al sistema provenientes de la misma fuente de origen litogénico; mientras que el segundo grupo, de mayores concentraciones, están localizados en la zona más oriental de la laguna y hacia las fuentes directa de aporte de material, pudiendo tener éstos una fuente litogénica más reciente que los anteriores.

Tabla 28. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción III, en la laguna de Píritu

	Fe	Mn	Cu	Zn
Fe	1			
Mn	0,09	1		
Cu	0,54	0,03	1	
Zn	0,49	0,23	0,56	1

Tabla 29. Coeficientes de correlación de Pearson entre Fe,Mn,Cu,Ni,Zn, en la fracción III, en la laguna de Unare

	Fe	Mn	Cu	Zn
Fe	1			
Mn	0,76	1		
Cu	0,39	0,24	1	
Zn	0,77	0,92	0,43	1

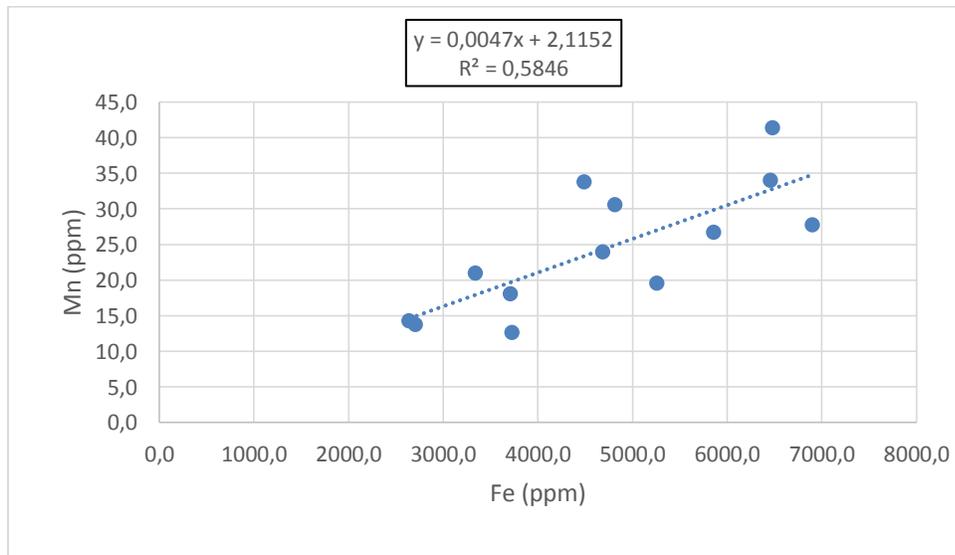


Figura 23. Correlación Fe/Mn en la fracción III de la Laguna de Unare

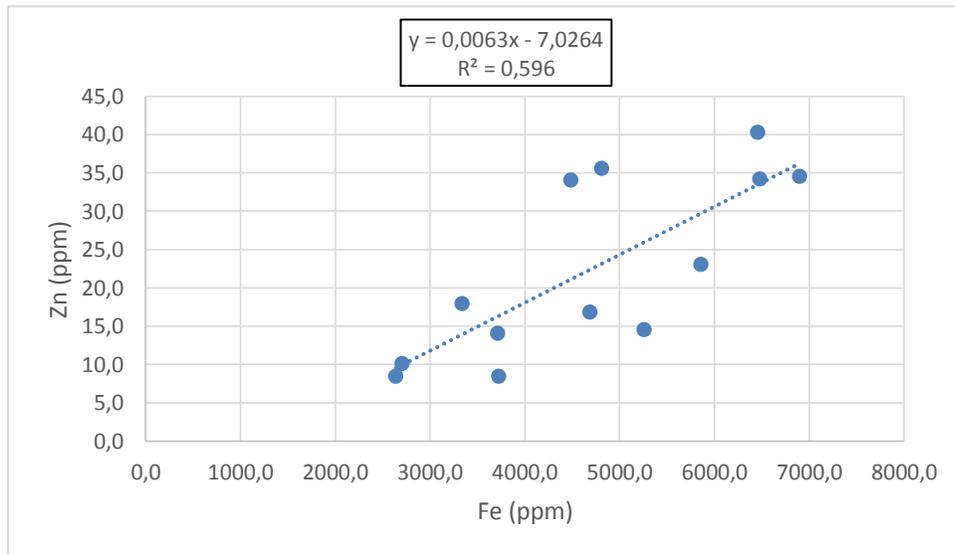


Figura 24. Correlación Fe/Zn en la fracción III de la Laguna de Unare

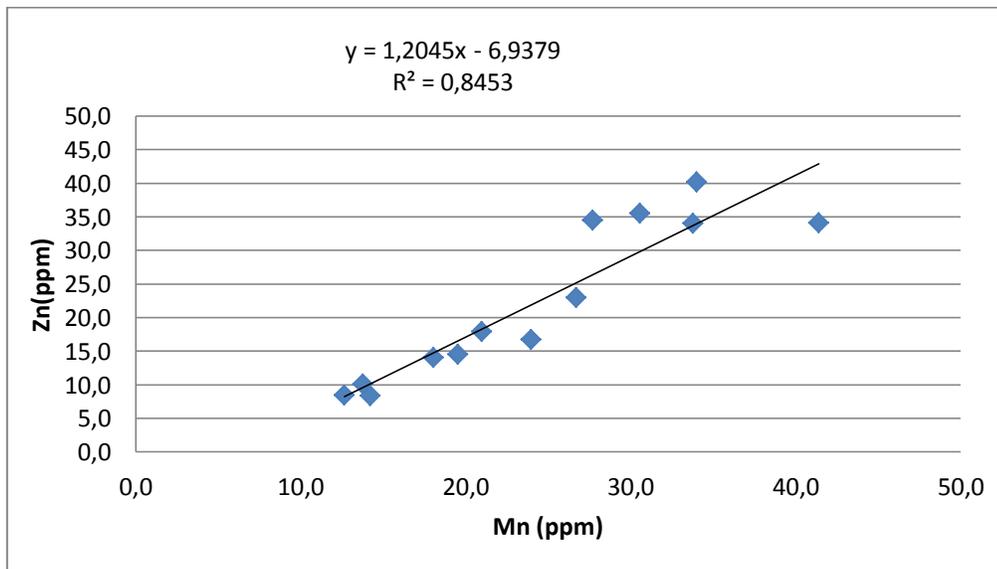


Figura 25. Correlación Mn/Zn en la fracción III de la Laguna de Unare

11. Correlaciones de Fe, Mn, Cu, Ni, Zn con Carbono Inorgánico (CI) y Materia Orgánica (MO)

De acuerdo a lo descrito en el apartado anterior, a continuación se muestran los coeficientes de correlación y sus respectivas representaciones gráficas entre los metales pesados en estudio y los datos de CI (apéndice) y MO (apéndice) de los sedimentos de fondo de las lagunas de Píritu y Unare, determinados por Umbría (2016, cp) en su trabajo desarrollado en forma simultánea a la presente investigación.

En primer lugar se determinó la relación existente entre los metales en estudio presentes en la Fracción I o biodisponible, y %CI (Umbría, 2016 cp); dicha relación se hizo en función de, como ha sido mencionado anteriormente, la fracción presenta como uno de sus componentes aquellos elementos asociados a los carbonatos. En primer lugar, a partir de la tabla 30 puede observarse que para la Laguna de Píritu los diversos metales pesados no guardan relación dentro de ésta fracción con el material carbonático, lo que puede indicar que la concentración de los mismos dentro de ésta fracción se encuentra dada por especies débilmente sorbidas y no asociados al carbonato. Del mismo modo, la tabla 29, refleja para la Laguna de Unare que sólo Zn guarda relación con el CI con un valor de 0,74, sin embargo al graficar dicha relación (figura 26), como ocurrió en casos anteriores, existe una gran dispersión de los datos que no permite realmente asociar el metal antes mencionado con la fase de material carbonático.

Tabla 30. Coeficientes de correlación entre metales en estudio y CI en las lagunas de Píritu y Unare

Laguna de Píritu		Laguna de Unare	
	CI (%)		CI (%)
CI (%)	1	CI (%)	1
Fe (ppm)	-0,5412805	Fe (ppm)	0,2094957
Mn (ppm)	-0,1545827	Mn (ppm)	-0,3869518
Cu (ppm)	-0,5341509	Cu (ppm)	-0,4316819
Zn (ppm)	-0,2940112	Zn (ppm)	0,73789275
Ni (ppm)	-0,1748876	Ni (ppm)	0,46550149

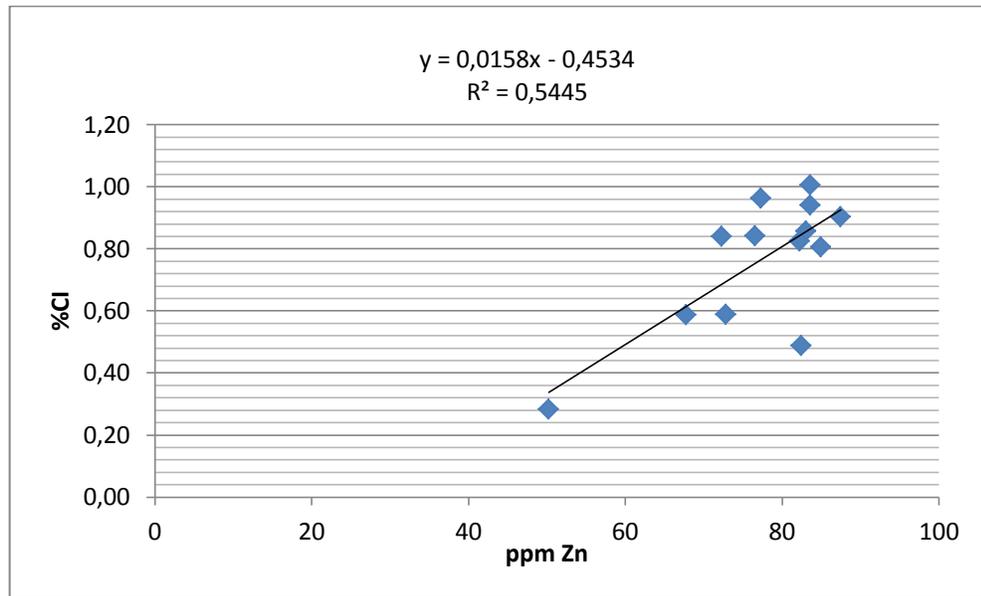


Figura 26. Correlación entre Cl y Zn presente en la fracción I de la Laguna de Unare

De manera, se determinó la relación existente entre el porcentaje de MO del sedimento de fondo de ambas lagunas y la concentración de los metales correspondiente la Fracción II, en donde deberían encontrarse acomplejados por dicha MO. A partir de la tabla 31, se puede resaltar como ocurrió en el caso de Cl que dentro de la Laguna de Píritu, no existe una buena correlación de los metales a lo largo del sistema con la MO presente, por lo que se puede concluir que sus concentraciones están principalmente asociadas a la presencia de oxi-hidróxidos de Fe/Mn. De manera contrastante, para la Laguna de Unare (tabla 31) se tiene solo una correlación existente entre el Mn y la MO con un valor de 0,84, el cual al ser representado de manera gráfica (figura 27) corrobora dicha relación y permite establecer que las concentraciones de Mn dentro de la segunda fracción se encuentran principalmente asociados al acomplejamiento por parte de la MO presente en el sistema, con especial atención en hacia la parte centro-occidental de la laguna, coincidiendo con la distribución de mayores concentraciones de Mn.

Tabla 31. Correlación de metales en estudio con MO en las lagunas de Unare y Píritu

Laguna de Píritu		Laguna de Unare	
	%MO		%MO
%MO	1	%MO	1
Fe (ppm)	-0,3799487	Fe (ppm)	-0,0186553
Mn (ppm)	0,32677753	Mn (ppm)	0,83896655
Cu (ppm)	0,1738667	Cu (ppm)	0,14900081
Zn (ppm)	-0,5302369	Zn (ppm)	-0,4914248
Ni (ppm)	-0,0176355	Ni (ppm)	0,09414175

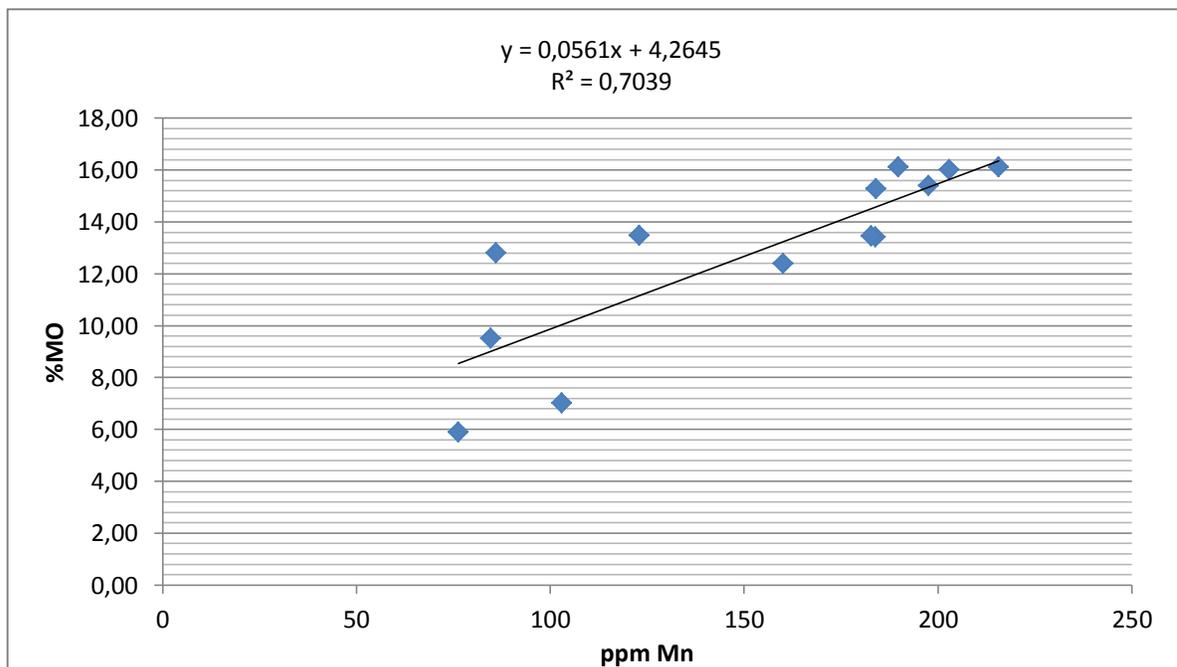


Figura 27. Correlación entre MO y Mn presente en la fracción II de la Laguna de Unare

12. Índices Ambientales

En el siguiente apartado se muestran los datos referentes a los diversos índices ambientales aplicados en función de la concentración de los elementos en estudio en los sedimentos de fondo, los cuales permitan inferir si los ecosistemas lagunar-costeros de Píritu y Unare se encuentran siendo alterados.

12.1. **Factor de Enriquecimiento**

Para este apartado se muestran los valores obtenidos a partir del Factor de Enriquecimiento que presentan ambos cuerpos lagunar-costeros en función de los elementos de estudio. Es necesario resaltar que para ello, se utilizaron como valores de referencia para los elementos de interés los propuestos por Turekian & Wedephol (1961) para lutitas; así como se utilizó como elemento normalizador Fe debido a su abundancia en la corteza terrestre y ser conservativo en ambientes como el estudiado. Para la Laguna de Píritu (tabla 32) se tienen valores promedio de Mn de 1,8; Cu de 7,0; Ni de 5,9; y Zn de 2,4; pudiendo catalogar los mismos en función la clasificación propuesta por Birch (2003) (tabla 3) de la siguiente manera: Mn sin enriquecimiento, Ni de bajo a moderado enriquecimiento y por último Cu y Zn con un enriquecimiento de moderado a grave. De manera similar, se tienen para la Laguna de Unare valores promedio (tabla 33) de Mn de 1,7; Cu de 5,8; Ni de 4,7; y Zn de 2,4; como puede ser observado, cumplen con la misma clasificación que en el caso de la laguna antes descrita. Es importante resaltar que el enriquecimiento de moderado a grave de Cu y Zn puede convertirse en un potencial riesgo ecológico debido a como se mencionó en apartados anteriores, ambos metales pesados se encuentran concentrados principalmente en la fracción biodisponible.

Por otra parte, el enriquecimiento de moderado a bajo por parte del Ni es similar a otro complejo lagunar como lo es la Laguna de Tacarigua, en donde González (2012), indica que todos los valores se encontraban por debajo de 2. Así mismo, el enriquecimiento de moderado a grave mostrado por Cu y Zn puede compararse a los valores reportados con un sistema altamente intervenido como lo es el río Tuy, en donde en el trabajo con sedimentos de fondo de la cuenca del mismo, Pérez (2014) reporta para ambos metales el mismo factor de moderado a grave, lo cual permite tener indicios a partir de esta herramienta ambiental que el sedimentos de los sistemas lagunar-costeros pueden verse enriquecidos por especies químicas producto de la acción antrópica como lo son actividades agrícolas y entrada de afluentes domésticos a lo largo de la cuenca hidrográfica que alimenta ambos sistemas (Martínez, 2016).

Tabla 32. Factor de Enriquecimiento para la Laguna de Píritu

Muestra	Fe- Concentración (ppm) Normalizador	FE- Mn	FdE- Cu	FdE- Zn	FdE- Ni
LP1A	1,73	2	5	5	1
LP2A	1,37	2	5	4	1
LP3A	1,36	2	6	5	2
LP4A	1,79	1	4	3	1
LP5A	0,89	4	9	7	3
LP6A	0,75	3	10	7	3
LP7A	1,24	1	6	5	3
LP8A	1,20	1	7	5	2
LP9A	1,13	3	7	5	2
LP10A	0,73	2	11	8	4
LP11A	0,82	2	9	9	4
LP12A	1,65	2	7	4	2
LP13A	1,09	2	7	7	3
LP14A	1,20	2	6	6	2
LP15A	1,21	2	6	5	2
LP16A	1,63	1	8	4	2
LP17A	1,51	1	6	6	2
LP18A	1,46	1	6	9	3

Tabla 33. Factor de Enriquecimiento para la Laguna de Unare

Muestra	Fe-Concentración Extracto 1 (ppm) Normalizador	FE- Mn	FE- Cu	FE- Zn	FE- Ni
LU1A	1,56	2	5	5	2
LU2A	1,66	1	5	4	2
LU3A	1,72	2	8	5	5
LU4A	1,54	1	5	4	2
LU5A	1,22	2	6	6	3
LU6A	1,24	2	7	5	3
LU7A	1,60	2	5	5	2
LU8A	1,63	2	5	4	2
LU9A	1,37	2	6	5	2
LU10A	1,77	2	5	4	2
LU11A	1,61	2	6	5	2
LU12A	1,05	2	7	5	2
LU13A	1,58	2	5	4	2

12.2. Factor de Contaminación e Índice de Carga de Contaminación

A partir de los datos cuantitativos reflejados en la tabla 34, se procede a aplicar la clasificación cualitativa de Håkanson y Jansson (1983); en primer lugar se reflejan los datos obtenidos para los elementos Fe, Mn y Ni presentes en el sedimento de fondo de la Laguna de Píritu, presentando valores medios de 0,7; 0,5 y 0,6 respectivamente, lo cual indica un bajo grado de contaminación en el sistema; mientras que Cu, Zn con valores promedio de 1,8 y 1,5 presentan un moderado grado de contaminación. De manera análoga, se tiene para la Laguna de Unare (tabla 35) la misma distribución con valores medios para Fe, Mn y Ni de 0,8; 0,5 y 0,6; respectivamente y un bajo grado de contaminación asociado; a su vez que para Cu, Zn con valores medios de 1,8 y 1,5; respectivamente, nuevamente se tiene un moderado grado de contaminación.

Tabla 34. Factor de Contaminación para la Laguna de Píritu

Muestra	FC-Fe	FC-Mn	FC-Cu	FC-Ni	FC-Zn
LP1A	0,8	0,7	1,7	0,5	1,3
LP2A	0,7	0,6	1,5	0,4	1,2
LP3A	0,7	0,5	1,9	0,5	1,3
LP4A	0,7	0,5	1,6	0,5	1,3
LP5A	0,7	0,7	1,7	0,6	1,3
LP6A	0,6	0,4	1,5	0,5	1,2
LP7A	0,7	0,4	1,6	0,7	1,3
LP8A	0,7	0,3	1,7	0,6	1,4
LP9A	0,8	0,7	1,7	0,6	1,3
LP10A	0,7	0,3	1,6	0,7	1,3
LP11A	0,7	0,4	1,6	0,7	1,6
LP12A	0,9	0,6	2,5	0,8	1,5
LP13A	0,8	0,5	1,7	0,6	1,6
LP14A	0,8	0,4	1,6	0,6	1,5
LP15A	0,7	0,4	1,5	0,6	1,2
LP16A	0,7	0,3	2,9	0,7	1,5
LP17A	0,8	0,4	2,0	0,7	1,9
LP18A	0,7	0,2	1,8	0,9	2,8

Tabla 35. Factor de Contaminación para la Laguna de Unare

Muestra	FC-Fe	FC-Mn	FC-Cu	FC-Ni	FC-Zn
LU1A	0,9	0,5	1,8	0,8	1,6
LU2A	0,8	0,5	1,6	0,8	1,4
LU3A	0,8	0,6	2,8	1,7	1,8
LU4A	0,7	0,5	1,5	0,6	1,3
LU5A	0,8	0,6	1,7	0,7	1,5
LU6A	0,7	0,6	1,8	0,7	1,4
LU7A	0,8	0,5	1,7	0,7	1,6
LU8A	0,8	0,5	1,6	0,7	1,4
LU9A	0,8	0,5	1,7	0,7	1,4
LU10A	0,9	0,6	2,0	0,7	1,7
LU11A	0,9	0,6	1,9	0,7	1,6
LU12A	0,7	0,4	1,6	0,5	1,1
LU13A	0,8	0,5	1,8	0,7	1,5

Siguiendo éste orden de ideas, a partir de la herramienta antes descrita, se obtienen los datos expresados en el apéndice, los cuales corresponden al Índice de Carga de Contaminación. Se debe resaltar que ambas lagunas muestran el mismo comportamiento con valores para Fe, Mn, Ni menores a 1 y para Cu, Zn valores mayores a 1; permitiendo los mismos, en función de la clasificación de Shaari *et al.* (2015), determinar que los sistemas de Píritu y Unare no se encuentran contaminados por Fe, Mn, Ni; pero que sin embargo, se encuentran contaminados por Cu y Zn. Al relacionar esta interpretación con la anterior, se puede determinar que si bien los sistemas pueden estar contaminados por Cu y Zn, dicha contaminación es de baja a moderada, por lo cual aún se encuentra en condiciones de ser controlada.

12.3. Índice de Geoacumulación

El Índice de Geoacumulación permite determinar el nivel de contaminación que llega a presentar el sedimento estudiado (Loska *et al.*,1997); es importante resaltar que para ser aplicado se utilizaron los valores de referencia propuestos por Turekian & Wedephol (1961) para lutitas. En función de su aplicación se obtienen los datos expresados en la tabla 36, en los cuales se puede ver que los índices determinados en la Laguna de Píritu presentan valores medios de -1,8 para Mn, de 0,2 para Cu, de -1,3 para Ni y de 0,0 para Zn. Los mismos pueden ser clasificados según Müller (1969) (tabla 4) de la siguiente manera: sin contaminación por parte de Mn y Ni; junto con un intervalo de sin contaminación a moderada contaminación para Cu y Zn. De manera similar, se tiene en la Laguna de Unare (tabla 37) la misma clasificación de sin contaminación para Mn, Ni, además de sin contaminación a moderada contaminación para Cu, Zn; en función de los valores medios de -1,5 para Mn; 0,3 para Cu; -1,0 para Ni y de 0,0 para Zn.

Los niveles de contaminación detectados para ambas lagunas mantienen la tendencia de los índices ambientales antes descritos para Cu y Zn, presentando una mayor contaminación o enriquecimiento sobre el resto de metales pesados. Sin embargo, ocurre una discrepancia con Mn y Ni, donde con anterioridad se expresó que los mismos tenían de moderado a bajo enriquecimiento; mientras que el Índice de Geoacumulación indica que los sistemas no se encuentran contaminados por ambos metales. Por ello, es que resulta necesario para el estudio ambiental de sistemas naturales aplicar en conjunto más de una herramienta, que permitan constatar los resultados obtenidos; además puede apreciarse que éstos índices no son del todo certeros en sus resultados.

Por otra parte, al comparar los valores obtenidos con otro complejo lagunar al norte de Venezuela, como lo es la Laguna de Tacarigua, González (2012) al aplicar el Índice de Geoacumulación refleja en su trabajo que existe de una moderada a baja contaminación, sin presentar riesgo para el sistema; pudiendo coincidir esto con los valores del índice aplicado para Ni y Mn, pero no coincidiría con Cu y Zn. Por todo lo

antes expuesto, cabe resaltar que Martínez (2016) en su estudio ambiental de sedimentos de fondo del Golfo de Cariaco, indica que los valores determinados de Índice de Geoacumulación utilizando valores de referencia como el de Turekian & Wedephol (1961), el cual también es utilizado en la presente investigación, resultan menores que aquellos determinados a partir de los niveles considerados base dentro del sistema, pudiendo generar una falsa interpretación de los niveles de alteración; esto pudiera estar ocurriendo en el caso de ambos sistemas lagunar costeros, al no tener niveles bases que puedan ser aplicados.

Tabla 36. Índice de Geoacumulación para la Laguna de Píritu

Muestra	Concentración Fe) - Fe	Ig-Fe	Ig-Mn	Ig-Cu	Ig-Ni	Ig-Zn
LP1A	3,77	-0,9	-1,0	0,2	-1,5	-0,2
LP2A	3,27	-1,1	-1,4	0,0	-1,9	-0,3
LP3A	3,48	-1,0	-1,7	0,3	-1,5	-0,2
LP4A	3,22	-1,1	-1,7	0,1	-1,6	-0,2
LP5A	3,15	-1,2	-1,1	0,1	-1,4	-0,2
LP6A	2,61	-1,4	-1,9	0,0	-1,5	-0,4
LP7A	3,48	-1,0	-2,0	0,1	-1,2	-0,2
LP8A	3,25	-1,1	-2,3	0,2	-1,4	-0,1
LP9A		-0,9	-1,2	0,2	-1,4	-0,2

ESTUDIO DE Cu, Fe, Mn, Ni, Zn EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LAS LAGUNAS DE UNARE Y PÍRITU, ESTADO ANZOÁTEGI

	3,81					
LP10A	3,30	-1,1	-2,2	0,1	-1,2	-0,2
LP11A	3,47	-1,0	-1,9	0,1	-1,2	0,1
LP12A	4,08	-0,8	-1,3	0,8	-1,0	0,0
LP13A	3,77	-0,9	-1,6	0,2	-1,2	0,1
LP14A	3,56	-1,0	-2,0	0,1	-1,3	0,0
LP15A	3,24	-1,1	-1,8	0,0	-1,4	-0,3
LP16A	3,47	-1,0	-2,2	1,0	-1,2	0,0
LP17A	3,64	-1,0	-2,0	0,4	-1,1	0,3
LP18A	3,26	-1,1	-2,7	0,3	-0,8	0,9

Tabla 37. Índice de Geoacumulación para la Laguna de Unare

Muestra	Extracción Total (Por sumatoria) – Fe	Ig-Fe	Ig-Mn	Ig-Cu	Ig-Ni	Ig-Zn
LU1A	4,02	-0,8	-1,5	0,3	-0,9	0,1
LU2A	3,56	-1,0	-1,6	0,1	-1,0	-0,1
LU3A	3,80	-0,9	-1,4	0,9	0,2	0,3
LU4A	3,35	-1,1	-1,7	0,0	-1,2	-0,2
LU5A	3,82	-0,9	-1,4	0,1	-1,2	0,0
LU6A	3,31	-1,1	-1,3	0,3	-1,1	-0,1
LU7A	3,71	-0,9	-1,5	0,2	-1,1	0,1
LU8A	3,68	-0,9	-1,5	0,1	-1,1	-0,1
LU9A	3,75	-0,9	-1,5	0,2	-1,1	-0,1
LU10A	4,36	-0,7	-1,4	0,4	-1,0	0,2
LU11A	4,16	-0,8	-1,4	0,4	-1,1	0,1
LU12A	3,09	-1,2	-2,0	0,1	-1,5	-0,4
LU13A	3,90	-0,9	-1,5	0,3	-1,1	0,0

12.4. **Código de Evaluación de Riesgo**

Por último se tiene el Código de Evaluación de Riesgo, partir de la tabla 38 se muestran los valores determinados para la Laguna de Píritu, en donde se tienen los siguientes valores promedio: Fe 36,7%; Mn 59,0% ; Cu 44,0%; Ni 48,9% y finalmente Zn 54,3%. Por su parte, la Laguna de Unare (tabla 39) presenta los siguientes valores promedio: Fe 40,3%; Mn 60,4%; Cu 40,6%; Ni 46,0% y por último Zn 55,0% para Zn. Aplicando la clasificación propuesta por Zhuang *et al.* (2016) a los datos obtenidos se puede expresar que ambas lagunas presentan un alto riesgo en función de la concentración de Fe, Cu, Ni presentes en la primera Fracción; así como un muy alto riesgo para Mn, Zn en dicha fracción para ambas lagunas.

Siguiendo este orden de ideas, los valores observados contrastan en gran medida con los valores reportados por Martínez (2006) en el Golfo de Cariaco, en donde metales como Pb, Cu, Co, Ni, Cr, Zn, Mn presentan porcentajes menores al 20% por lo que no representan un riesgo importante para el ecosistema. En contraste, los valores determinados en la presente investigación pueden llegar a representar un riesgo ambiental muy grande, debido a que en ambas lagunas se tienen altas concentraciones de Cu y Zn asociados a esta primera fracción en las zonas de descarga de los diversos afluentes que drenan toda la cuenca hidrográfica del río Unare y las cuales pueden estar transportando gran cantidad de especies de origen antrópico, así como una importante acumulación del Fe, Mn en la zona central de ambas lagunas, lo cual indicaría que ante mínimas variaciones de las condiciones, estos metales podrían quedar fácilmente biodisponibles dentro de la columna de agua y ser tomados por los diversos organismos vivos.

Las concentraciones de los metales pesados en estudio en conjunto con la distribución espacial de los mismos y lo observado a partir de los valores del Código de Evaluación de Riesgo en la presente investigación se encuentran asociados a los datos arrojados por Márquez *et al.* (2008), en su estudio de metales de fondo y en tejidos musculares de peces dentro de la Laguna de Unare, en donde se tienen mayores concentraciones de metales como Zn (23 *mg/Kg*) y Cu (3 *mg/Kg*) en especies de

fauna como el bagre (*C. spixii*) que hacen vida en la laguna en contraste con aquellos que se encuentran fuera de la barrera, en condiciones marinas que presentan concentraciones de 14,98 y 1,4 *mg/Kg* respectivamente.

Tabla 38. Código de Evaluación de Riesgo para la Laguna de Píritu

Muestra	CER-Fe (%)	CER-Mn (%)	CER-Cu (%)	CER-Ni (%)	CER-Zn (%)
LP1A	46	74	49	50	41
LP2A	42	71	49	45	48
LP3A	39	50	50	46	59
LP4A	56	62	52	50	54
LP5A	28	69	31	48	50
LP6A	29	61	30	46	56
LP7A	35	40	37	50	50
LP8A	37	41	37	48	49
LP9A	30	72	38	42	54
LP10A	22	41	25	44	55
LP11A	24	43	27	44	50
LP12A	40	73	59	54	56
LP13A	29	55	40	46	49
LP14A	34	55	45	45	58
LP15A	37	65	46	47	58
LP16A	47	75	69	58	54
LP17A	42	72	57	57	54
LP18A	45	42	47	61	82

Tabla 39. Código de Evaluación de Riesgo para la Laguna de Unare

Muestra	CER-Fe (%)	CER-Mn (%)	CER-Cu (%)	CER-Ni (%)	CER-Zn (%)
LU1A	39	65	38	43	51
LU2A	47	56	36	46	65
LU3A	45	55	19	20	48
LU4A	46	51	37	46	67
LU5A	32	53	42	49	51
LU6A	37	60	50	51	59
LU7A	43	48	36	48	55
LU8A	44	50	34	49	64
LU9A	37	51	44	50	64
LU10A	41	77	50	48	45
LU11A	39	77	51	53	54
LU12A	34	69	44	46	46
LU13A	40	72	45	49	48

VI. CONCLUSIONES

A partir de la descripción y de la interpretación de los datos obtenidos en la presente investigación se plantean las siguientes conclusiones:

Las condiciones fisicoquímicas de las lagunas de Unare y Píritu (pH y conductividad) se encuentran dominadas por condiciones naturales como la litología de la zona, la entrada de agua marina y la descargas de afluentes fluviales, principalmente el río Unare; así como de forma antrópica por la entrada de afluentes domésticos e industriales.

La composición granulométrica de ambos sistemas lagunar-costeros viene dada principalmente por la fracción limo-arcilla con porcentajes de peso de 93,72% para la Laguna de Unare y 91,05% para la Laguna de Píritu; concentrándose la misma en la zona central de ambas lagunas. Dicha fracción en ambas presenta un 12% de minerales de tipo arcilla, asociados a algunos como la caolinita y esmectita.

Para la Laguna de Píritu se obtuvieron las siguientes concentraciones de metales: Fe $3,43 \pm 0,07\%$; Mn $389 \pm 9 \text{ mg/Kg}$; Cu $81 \pm 3 \text{ mg/Kg}$; Zn $140 \pm 5 \text{ mg/Kg}$; y Ni $41,4 \pm 2 \text{ mg/Kg}$. Mientras que para la Laguna de Unare se presentaron concentraciones de Fe $3,73\% \pm 0,07\%$; Mn $449 \pm 9 \text{ mg/Kg}$; Cu $82 \pm 3 \text{ mg/Kg}$; Zn $142 \pm 5 \text{ mg/Kg}$ y de Ni $52 \pm 2 \text{ mg/Kg}$.

Los metales pesados en estudio tienden a presentar distribuciones similares dentro de ambas lagunas, mantener una concentración homogénea en la parte centro-occidental de las lagunas en estudio y aumentando los valores de concentración hacia las orillas en los puntos asociados a la descargas de afluentes naturales o domésticos. La distribución mencionada tiende a mantenerse para la primera y segunda fracción.

Los elementos estudiados presentan un fraccionamiento en el sedimento de ambas lagunas en donde se encuentran acumulados de manera jerárquica de la siguiente forma: débilmente sorbidos, intercambiables y carbonatos con promedios de > oxi-hidróxidos de Fe/Mn y materia orgánica > aluminosilicatos y oxi-hidróxidos de alta cristalinidad.

Para las fracciones biodisponibles se determinó un valor promedio de Fe 36,7%; Mn 59,0% ; Cu 44,0%; Ni 48,9% y Zn 54,3% para la Laguna de Píritu. Por su parte, la Laguna de Unare presentó los siguientes valores promedio: Fe 40,3%; Mn 60,4%; Cu 40,6%; Ni 46,0% y Zn 55,0%. Dicho fraccionamiento se encuentra asociado a una entrada constante de material de origen antrópico sobre el litogénico.

En la primera fracción, los metales pesados no guardan relación con el material carbonático, si no que se concentran principalmente en los débilmente sorbidos e intercambiables.

Los metales pesados no guardan una buena correlación con la materia orgánica en ambas lagunas, a excepción de Mn presenta una buena relación con la misma acumulada en la parte central de la Laguna de Unare.

Las concentraciones de Fe, Cu, Zn han aumentado progresivamente con el transcurso del tiempo en ambos sistemas lagunar costeros; mientras que el Mn ha disminuido su concentración y el Ni se ha mantenido en niveles similares.

Las diversas herramientas ambientales al ser contrastadas entre si muestran la misma tendencias para las lagunas de Píritu y Unare, indicando una contaminación de baja a moderada para Fe, Mn, Ni; y una contaminación de moderada a grave de Cu, Zn; así mismo indican que pueden ser fácilmente biodisponibles dentro de los sistemas.

Todo lo anteriormente expuesto, indican una importante alteración por acción antrópica en el complejo lagunar que de no ser tomadas las medidas necesarias para su control y disminución, acarreará la pérdida del equilibrio ecológico existente.

VII. RECOMENDACIONES

Determinar la concentración de elementos mayoritarios como Ca, K, Na, Mg, Al en los sedimentos de fondo de la zona de estudio, lo cual permita caracterizar ambos sistemas.

Determinar la concentración en la fracción limo-arcilla de otros metales potencialmente tóxicos como Cd, Co, Cr, Hg, Pb, Ti mediante una técnica que presente mayor sensibilidad, como lo es la ICP-OES.

Realizar un análisis de difracción rayos X a las muestras de sedimento de fondo estudiadas con el fin de conocer la composición mineralógica presente en las mismas.

Realizar un muestreo en época de lluvia que permita conocer la variabilidad temporal de los metales pesados estudiados.

Realizar un estudio sedimentológico con muestras de núcleos que permita observar variabilidad temporal, espacial y generar valores de fondo para ambos sistemas y que puedan aplicarse para otros similares.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acevedo-Figueroa, D.; Jiménez, B.D.; y Rodríguez-Sierra, C.J. (2006): Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, 141, pp. 336-342.
- Acquavita, A.; Aleffi, I. F.; Benci, C.; Bettoso, N.; Crevatin, E.; Milani, L.,... Mattasi, G. (2015): Annual characterization of the nutrients and trophic state in a Mediterranean coastal lagoon: The Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea). *Regional Studies in Marine Science*, 2, pp. 132–144.
- Adriano, D. C. (2001): Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. New York. Springer-Verlag. 866p.
- Alward, W. M. (2010): Geology Glossary for Students. Irak. Geology Department - University of Baghdad. 62p
- Beltrame, M.O.; De Marco, S. G.; y Marcovecchio, J. E. (2009): Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, pp. 45–56.
- Berkowitz, B.; Dror, I.; y Yaron, B. (2008): Contaminant Geochemistry. Interactions and Transport in the Subsurface Environment. Berlin: Springer-Verlag. 412p.
- Beyer, M.; Fouquet, M.; Pedersen, J.; Thouement, H. y Sawczuk, M. (2011): Investigation of heavy metals and nutrients in the sediments in Ulkebugten near Sisimiut, Greenland. Preparatory report: Heavy Metals and nutrients. Denmark Technical University. 83p
- Birch, G, (2003): A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. En: Woodcoffe, C. D. & Furness, R. A.. Coastal GIS. Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, 14, Australia.
- Boggs, S. Jr. (2009): Petrology of Sedimentary Rocks. New York: Cambridge University Press. 600p.
- Christensen, T. (2011): Heavy metals. Course contaminated Sites. Denmark Technical University. Denmark.
- 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. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 112p.
- Duursma, E. K. (1998): Are Tropical Estuaries Environmental Sinks or Sources? In: Wasserman, J.C.; Silva-Filho, E.V. & Villas-Boas, R. *Environmental Geochemistry in the Tropics*. New York: Springer-Verlag. pp. 273-294.

- Ergin, M.; Saydam, C.; Baştürk, Ö.; Erdem, E.; y Yörük, R. (1991): Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *ChemicalGeology*, 91, pp. 269-285.
- Farreras, S. F. (2006): *Hidrodinámica de las Lagunas Costeras*. México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 184p.
- Fermín, I. (2002): *Estudio Geoquímico de los sedimentos superficiales de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Instituto Oceanográfico de Venezuela. Sucre, Cumaná. 106p.
- García G. & Muñoz-Vera, A. (2015): Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. *Marine Pollution Bulletin*, 100, pp. 249-263.
- González, J. (2012): *Estudio de la abundancia de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo de laguna Grande, el Cazote y laguna Arena del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, edo. Miranda*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 239p.
- González, M.; y Henríquez J. (2002): *Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén*. Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Geográfica. Santiago. 105p.
- Gu, J.; Salem, A.; y Chen, Z. (2013)_ Lagoons of the Nile delta, Egypt, heavy metal sink: With a special reference to the Yangtzé estuary of China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 117, pp. 282-292.
- Håkanson, L. (1980): *Ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach*. *Water Research* 14(5), pp. 975-1001.
- Håkanson, L.; y Jansson, M. (1983): *Principles of Lake Sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag. 316p.
- Harris, G. (2008): *Lagoons*. En: Jorgensen S. E. & Fath, B. *Encyclopedia of Ecology*. Burlington: Elsevier. pp. 2061-2068.
- Henriquez, R. (2011): *Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 103p.

- Herut, B.; y Sandler, A. (2006): Draft Final Report: Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. Israel Oceanographic & Limnological Research Report H18. 23p.
- Izquierdo, C.; Usero, J.; y Gracia, I. (1997): Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 34(2), pp. 123-128.
- Jara-Marini, M.E.; Soto-Jiménez, M.F. y Páez-Osuna, F. (2009): Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California. *Chemosphere*, 77, pp. 1366–1373
- Kjerfve, B. (1994): Chapter 1: Coastal lagoons. En: Kjerfve, B. *Coastal Lagoons Processes*. Burlington: Elsevier. pp. 1-8
- Krauskopf, K.B. y Bird, D.K. (1995): *Introduction to Geochemistry.*, New York: McGraw-Hill. 591p. En: Acevedo-Figueroa, D.; Jiménez, B.D. & Rodríguez-Sierra, C.J. (2006). Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, 141, pp. 336-342.
- Lacerda, L; Marins, R. V.; Barcellos, C.; y Molisani, M. M. (2004): Sepetiba Bay: A case study of the environmental geochemistry of heavy metals in a subtropical coastal lagoon. In: Lacerda, L.D.; Santelli, R. E.; Duursma, E.K.; y Abrao, J.J. *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*. New York: Springer-Verlag. pp. 293-318
- Lacerda, L.D. (1994): Chapter 8: Biogeochemistry of heavy metals in coastal lagoons. En: Kjerfve, B. *Coastal Lagoon Processes*. pp. 221-241. Burlington: Elsevier.
- López, F. (2002): Determinación del contenido de metales en los sedimentos superficiales de la laguna de Píritu, estado Anzoátegui, Venezuela. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Instituto Oceanográfico de Venezuela. Sucre, Cumaná. 117p.
- Loska, K.; Cebula, J.; Pelczar, J.; Wiechula, D.; y Kwapulisński J. (1997): Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 93, pp. 347-365.
- Machado, W.; y Lacerda, L.D. (2004): Overview of the biogeochemical controls and concerns with trace metal Accumulation in mangrove sediments. In: Lacerda, L.D.; Santelli, R. E.; Duursma, E.K. & Abrao, J.J. *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*. New York: Springer-Verlag. pp. 319-334.
- Márquez, A., Senior, W., Fermín, I., Martínez, G., Castañeda, J.; y González, A. (2008): Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista Científica*, vol. XVIII (núm. 1). Universidad del Zulia, pp. 73-86.

Martínez, G.

Martínez, G. (2016): Estudio geoquímico y ambiental de los sedimentos del Golfo de Cariaco, Venezuela. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra. Distrito Capital, Caracas. 213p.

Martínez, M. (2002): Especiación de metales pesados en columnas de sedimentos de las lagunas de Píritu y Unare, edo. Anzoátegui, Venezuela. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, Instituto Oceanográfico de Venezuela. Sucre, Cumaná. 58p.

Masiol, M.; Facca, C.; Visin, F.; Sfriso, A.; y Pavoni, B. (2014): Interannual heavy element and nutrient concentration trends in the top sediments of Venice Lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 89, pp. 49–58.

Mendoza-Carranza, M.; Sepúlveda-Lozada, A.; Dias-Ferreira, C.; y Geissen, V. (2016): Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: A case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico. *Environmental Pollution*, 210, pp. 155-165.

Moreira, R.C.; y Geraldo Boaventura, G. R. (2003): Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá – DF. *Química Nova*, Vol. 26(6), pp. 812-820.

Moreno, R. (2009): Caracterización geoquímica de los sedimentos de fondo de la zona este del Golfo de Cuare y su zona próxima costera, estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 73p.

Muller, G. (1969):. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Journal of Geology*, Vol 2, pp. 108–118.

Naja, G y Volesky, B. (2009): Toxicity and sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and radionuclides in the environment. En: Wang, L; Chen, J; Hung, Y & Shamma, N. *Heavy Metals in the Environment*. Boca Ratón: Taylor & Francis. pp.13-15.

Naji, A. y Ismail, A. (2011): Assessment of metals contamination in Klang River surface sediments by using different Indexes. *Environment Asia* 4(1), pp. 30-38.

Nichols, G. (2009): *Sedimentology and Stratigraphy*. West Sussex: Wiley-Blackwell. 419p.

Nirmala, K.; Ramesh, R.; Ambujam, N. K.; Arumugam, K.; y Srinivasalu, S. (2016): Geochemistry of surface sediments of a tropical brackish water lake in South Asia. *Environment Earth Science*, 75(247), pp. 1-11.

- Parker, R. L. (1967): Chapter D: Composition of the Earth's crust. In: Fleischer, M. Data of Geochemistry. Geological Survey professional paper 440-D. Washington: United States Government Printing Office.
- Perin, G.; Craboledda, L.; Luchese, M.; Cirillo, R.; Dotta, L.; Zanette, M. L. y Orio, A. (1985): Heavy metal in the environment, 2, pp. 454-456.
- Sadiq, M. (1992): Toxic metal chemistry in marine environments. New York: Marcel Dekker. pp 389-390. En: Márquez, A.; Senior, W.; Fermín, I.; Martínez, G.; Castañeda, J. y González, A. (2008). Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela. Revista Científica, vol. XVIII (núm. 1). Universidad del Zulia, pp. 73-86.
- Senior, W.; Castañeda, J.; y Martínez, G. (1999): Estudio oceanográfico y calidad de agua y sedimentos nororiente de Venezuela: caso del sistema lagunar Unare-Píritu. Informe Instituto Oceanográfico. Universidad de Oriente. 70 pp.
- Seshaan, B. R.; Natesan, U. y Deepthi, K. (2010): Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India. International Journal of Environment Science and Technology, Vol 7(2), pp. 291-306.
- Shaari, H.; Mohamad-Azmi, S. N.; Sultan, K.; Bidai, J. y Mohamad, Y. (2015): Spatial Distribution of selected heavy metals in surface sediments of the EEZ of the east coast of peninsular Malaysia. International Journal of Oceanography, Vol 2015, pp. 1-10.
- Siegel, F.R. (2002): Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. New York: Springer. 218p.
- Soria, J.M. y Sahuquillo, M. (2009): 1150 Lagunas costeras. En: Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. 303p.
- Sundaray, S.; Nayak, B.; Lin, S. & Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. Journal of Hazardous Materials. 186 pp. 1837–1846.
- Tarback, E. J y Lutgens, F. K. (2009): Ciencias de la Tierra: una introducción a la geología física. Madrid: Pearson Educación. 686p.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. y Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. Analytical Chemistry, Vol 51(7), pp. 844-851.

- Thornber, M. (1992): The chemical mobility and transport of elements in the weathering environment. En: Butt, C. & Zeegers, H. *Geochemistry in Tropical and Subtropical Terrains*. Burlington: Elsevier. pp. 79-96.
- Tomlinson, D. L.; Wilson, J.G.; Harris, C.R. y Jeffrey, D.W. (1980): Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresunters.* 33, pp. 566-575.
- Turekian, K. K. y Wedepohl, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 59(7), pp.1217-1232.
- Velde, B. (1992): *Introduction to Clay Minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance*. Berlin: Springer-Verlag. 198p.
- Yariv, S. & Cross, H. (1979): *Geochemistry of Colloid Systems*. Berlin: Springer-Verlag. 450p.
- Zhuang, W.; Liu, Y.; Chen, Q.; Wang, Q. y Zhou, F. (2016): A new index for assessing heavy metal contamination in sediments of the Beijing-Hangzhou Grand Canal (Zaozhuang Segment): A case study. *Ecological Indicators*, 69, pp. 252-260.

IX. APÉNDICES



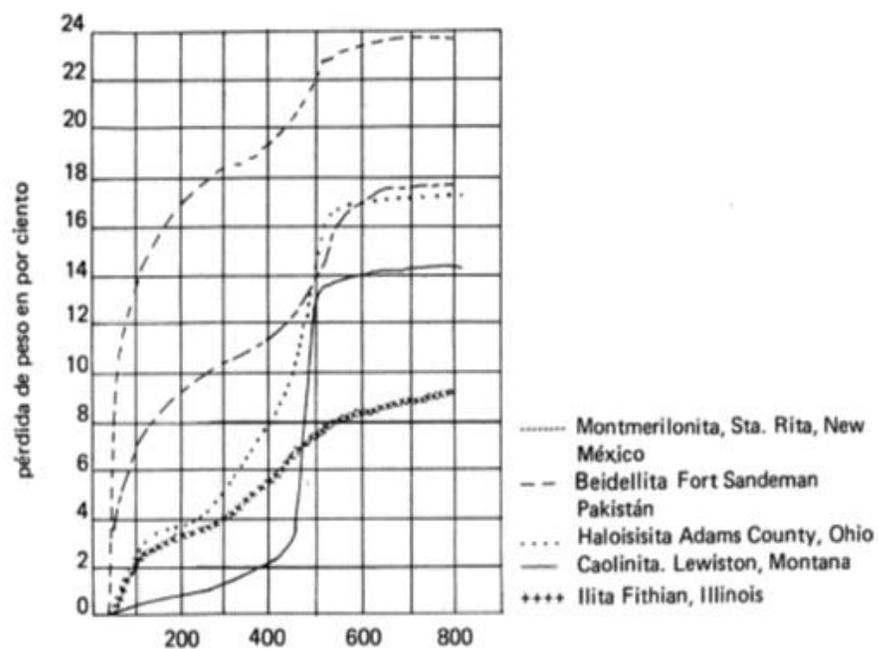
Apéndice 1. Draga marca Petersen usada



Apéndice 2. Sonda multiparamétrica, marca Thermo Scientific Orion 5 Stars



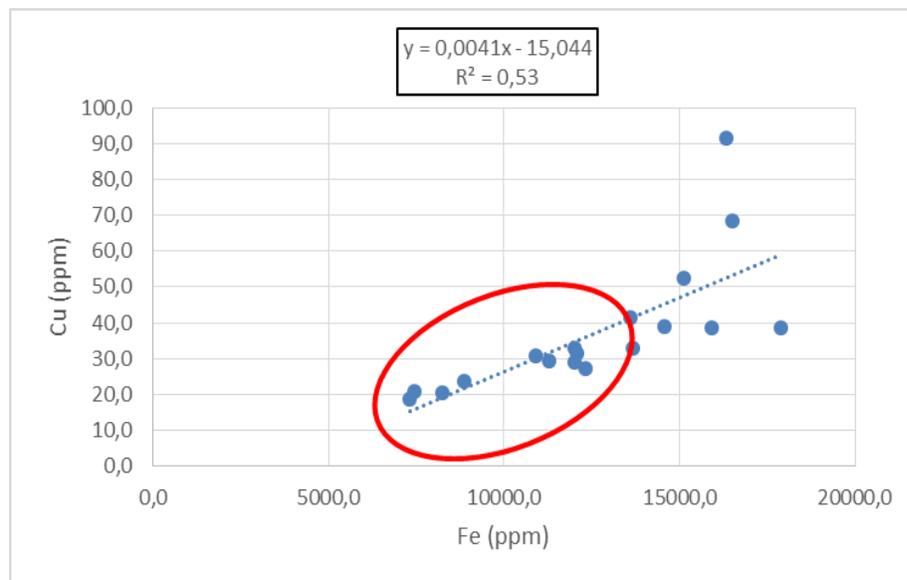
Apéndice 3. Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst-200



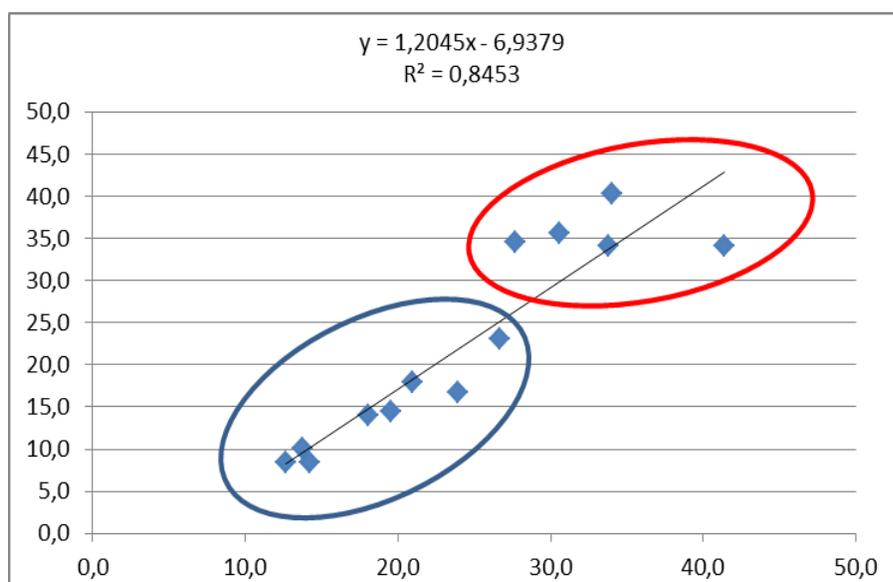
Apéndice 4. Pérdida de peso en sedimentos asociado a la humedad de minerales de arcilla.
Extraído de Velde, 1992.



Apéndice 5. Entrada de aguas servidas en la Laguna de Píritu,



Apéndice 6. Agrupación de puntos, correlación Fe/Cu fracción I



Apéndice 7. Agrupación de puntos, correlación Mn/Zn, Fracción III. Laguna de Unare.