

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**“DETERMINACIÓN DE NIVELES BASE DEL CONTENIDO METÁLICO EN ALGAS,
ESPONJAS Y SEDIMENTOS DE ISLA DE AVES, VENEZUELA.
ESTUDIO PRELIMINAR”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Gladys Guaura, para
optar al título de Licenciada en
Química.

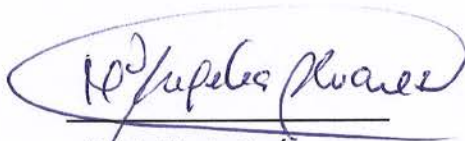
Caracas, mayo, 2016

Yo, Profesora María A. Álvarez, Investigadora del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“DETERMINACIÓN DE NIVELES BASE DEL CONTENIDO METÁLICO EN ALGAS,
ESPONJAS Y SEDIMENTOS EN ISLA DE AVES, VENEZUELA.
ESTUDIO PRELIMINAR”**

que presenta la Br. Gladys B. Guaura A. para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2014 y 2015, y con esta fecha autorizo su presentación.

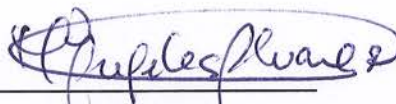
Caracas, mayo de 2016

A handwritten signature in black ink, enclosed in a hand-drawn oval. The signature appears to read 'Prof. María A. Álvarez'.

Prof. María A. Álvarez

(Tutora)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Determinación De Niveles Base Del Contenido Metálico En Algas, Esponjas Y Sedimentos En Isla De Aves, Venezuela. Estudio Preliminar". Presentado por la Br. Gladys B. V. Guaura A., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



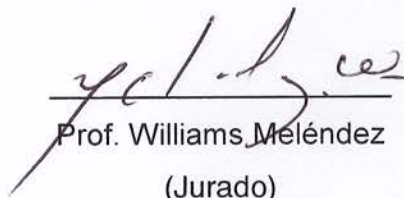
Prof. María A. Álvarez

(Tutora)



Prof. Ismael Hernández

(Jurado)



Prof. Williams Meléndez

(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida y, en particular, durante mi carrera. Gracias por todo su amor, sus sacrificios, sus enseñanzas, esto es por y para ellos.

A mi tutora, porque gracias a ella este logro fue posible, y porque en ella encontré la mejor guía académica, pero también encontré a una gran amiga. Gracias por todo.

A mis profesores, por todo lo que me enseñaron dentro y fuera del aula de clases, y sobre todo a aquellos que, con su exigencia, sacaron lo mejor mí.

A mis compañeros y, en especial, a mis amigos, por estar en cada momento, en cada clase, en cada nota, en cada sesión de estudio, en cada trasnocho, en las malas, en las buenas, en las peores y en las mejores.

A mis hermanos, que están lejos, pero su apoyo ha sido incondicional. Gracias por estar ahí, recordándome que no se necesita estar cerca, para sentir el amor. Gracias por Leire y por Michelle, que han sido mi inspiración para salir adelante.

A mis tías, Fanny, Marina, y en especial, a mi tía Rosa, por siempre estar pendientes de que nada me falte, y por darme siempre lo mejor de sí y sus mejores deseos.

¡Gracias a todos!

RESUMEN

Se realizó un estudio preliminar para determinar los valores línea base de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn en sedimentos de fondo (n=3), algas someras y profundas (siete especies, n=14) y esponjas (*A. compressa* y *N. erecta*, n=60) colectados en Isla de Aves, Venezuela. Las muestras de sedimentos fueron tamizadas, y las de algas y esponjas liofilizadas y pulverizadas, previo a su digestión ácida asistida con un digestor de microondas. El análisis químico fue realizado mediante CV AFS, ET AAS y FAAS.

El contenido metálico total de los sedimentos presentó el orden: Fe > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr > Cd > Hg y las concentraciones totales fueron menores o comparables que los valores considerados línea base a nivel mundial y los valores máximos reportados por organizaciones internacionales como USEPA y NOAA.

Las muestras de algas presentaron un contenido metálico (Zn > Cu ≥ Ni > Cr ≥ Pb > Cd > Hg) por debajo de los valores reportados como línea base mundiales, excepto para el Cu en *D. dicotoma*; y de acuerdo a los resultados, la especie *P. papillosus* (n=3) podría ser bioindicador de Cd, Cu, Hg y posiblemente de Pb. Adicionalmente, las muestras colectadas en la plataforma rocosa noreste de isla presentaron mayor contenido metálico que las colectadas al suroeste.

El contenido metálico determinado en las esponjas (Zn > Ni > Cu > Cd ≥ Pb ≥ Cr > Hg) se encontró dentro de los intervalos señalados como línea base, excepto para el Ni en *A. compressa* colectada al norte de la isla. Análisis de contraste ($P \geq 0,05$) mostraron que *A. compressa* podría ser mejor bioindicador de Cd, Cr y Cu; mientras que *N. erecta* lo sería para los elementos Ni, Hg y Zn. Análisis realizados con *A. compressa* (n=40) indicaron efectos significativos de la localidad sobre el contenido

metálico, observándose concentraciones mayores de Cd, Cu y Pb al noroeste de la isla, de Cr, Hg, Ni al norte y de Zn al suroeste.

Resultados obtenidos mediante PCA y FA, aplicados a la data de *A compressa*, indicaron que el contenido metálico estaría determinado por tres fuentes que se relacionan, en orden de importancia, con: A- la litología de la zona oeste determina el contenido de Cu, Pb y Cd, y contribuye al de Hg, Zn, Cr y Ni; B- la influencia de las emisiones naturales que provienen del norte y este de la isla (posiblemente actividad volcánica de las islas del Caribe) determina el contenido de Hg en gran medida y contribuye a la de Ni y Cr; y C- la influencia de las corrientes marinas que provienen del norte, pasan por el sureste, luego por el suroeste y desembocan en el noroeste de la isla, determina en gran medida el contenido de Cr y Ni. Los resultados también mostraron que hay una influencia puntual sobre el contenido de Zn al oeste de la isla, que puede relacionarse con el efecto de los desechos de la base naval que son vertidos directamente al mar.

Los resultados obtenidos muestran que isla de Aves puede ser considerada una localidad no contaminada, adecuada para el establecimiento de valores de línea base del contenido metálico, útiles para el Mar Caribe.

Este trabajo fue financiado por el proyecto UCV-CDCH-PG-03-8825-2013.

ÍNDICE GENERAL

I. Introducción	7
II. Revisión Bibliográfica.....	9
2.1. La contaminación	9
2.1.1. Origen de la contaminación	9
2.1.2. Contaminación con metales pesados	10
2.2. Contaminación acuática	12
2.3. Sedimentos marinos	14
2.4. Normativas para la contaminación acuática	19
2.5. Biomonitor y bioindicador	22
2.5.1. Algas y esponjas marinas como biomonitores	23
2.6. Contenido natural de metales pesados en el ambiente marinos	27
2.6.1. Contenido de metales pesados en algas, esponjas y sedimentos marinos en diferentes localidades internacionales	29 33
2.7. Zona de estudio	36
III. OBJETIVOS	41
3.1. Objetivo General	41
3.2. Objetivos Específicos	41
IV. PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1. Equipos	42
4.2. Reactivos	43
4.3. Metodología	43
4.3.1. Muestreo	43
4.3.2. Tratamiento de las muestras	46

4.3.3. Análisis químico	49
4.3.4. Técnica cuantitativa de análisis del contenido metálico	52
4.3.5. Estudio ambiental de las muestras	54
4.4. Lugar de trabajo	54
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5.1. Figuras de mérito de las metodologías analíticas empleadas	55
5.2. Análisis de las muestras	57
5.3. Estudios de contraste	69
5.4. Estudios de correlación	76
VI. CONCLUSIONES	84
VII. RECOMENDACIONES	87
VIII. BIBLIOGRAFIA	88
IX. APÉNDICES	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las partículas según su tamaño	17
Tabla 2. Clasificación del grado de contaminación, de acuerdo al valor del Índice de Geoacumulación	18
Tabla 3. Clasificación del nivel de riesgo, de acuerdo al valor del Código de Evaluación de Riesgo	19
Tabla 4. Límites máximos de concentración de las descargas al ambiente marino costero, de acuerdo con el Decreto 883, Venezuela	20
Tabla 5. Criterio de calidad de aguas y sedimentos marinos según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos, y el Ministerio Canadiense del Ambiente	21
Tabla 6. Factores de Bioconcentración recomendados por la Oficina de Evaluación de Riesgos de Salud Ambiental para metales tóxicos	22
Tabla 7. Contenido natural de metales pesados en esponjas y algas marinas	28
Tabla 8. Concentración de metales traza en algas marinas en diferentes localidades internacionales	30
Tabla 9. Concentración de metales pesados en esponjas marinas en diferentes localidades internacionales	31
Tabla 10. Concentración de metales pesados en sedimentos marinos en diferentes localidades internacionales	32
Tabla 11. Concentración de metales pesados en algas y esponjas en el Mar Caribe	34
Tabla 12. Concentración de metales pesados en sedimentos en el Mar Caribe	35

Tabla 13. Composición química de elementos sedimentos de Isla de Aves y de rocas calcáreas sedimentarias y sedimentos calcáreos de mar profundo	40
Tabla 14. Muestras recolectadas	46
Tabla 15. Programa de digestión de las algas y esponjas marinas en el digestor de Microondas	46
Tabla 16. Programa de digestión de los sedimentos en el Microondas	48
Tabla 17. Programación de temperatura para determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por ET AAS	51
Tabla 18. Factor de dilución de muestra aplicado para la determinación de Cd, Cr, Cu, Ni	52
Tabla 19. Intervalos de concentración empleados para el análisis químico de las muestras	53
Tabla 20. Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas	55
Tabla 21. Validación del análisis de los sedimentos	56
Tabla 22. Composición granulométrica de las muestras de sedimentos	69
Tabla 23. Concentración de metales en los sedimentos y sus fracciones granulométricas	60
Tabla 24. Intervalo de concentración de metales pesados determinado en los Sedimentos y valores reportados	63
Tabla 25. Concentración de metales determinados en las muestras de algas de isla de Aves y otros reportados	66
Tabla 26. Concentraciones de metales pesados determinadas en esponjas ¹ de Isla de Aves	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales factores involucrados en el proceso de la sedimentación marina	15
Figura 2. Vías y tipos de sedimentación en el ambiente marino	16
Figura 3. Sistemas canaliculares de las esponjas	26
Figura 4. Localidades del muestreo en Isla de Aves	45
Figura 5. Esquema de digestión total de las muestras de algas y esponjas	47
Figura 6. Esquema de digestión total de las muestras de sedimentos marinos.....	48
Figura 7. Esquema de la oxidación de Hg a Hg ²⁺	50
Figura 8. Concentración de los elementos por muestra.....	58
Figura 9. Distribución porcentual de metales por fracción granulométrica por localidad	61
Figura 10. Diagramas de Cajas y Bigotes por elemento para las algas	71
Figura 11. Diagramas de Cajas y Bigotes por elemento para las esponjas	73
Figura 12. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración de los elementos en la especie de esponja <i>A. compressa</i> por localidad	75
Figura 13. Biplot de los componentes principales PC1, PC2 y PC3 para toda la data	77
Figura 14. Biplot de los componentes principales PC1 y PC2 para algas, por especie	78
Figura 15 Biplot de los componentes principales PC1, PC2 y PC3 para esponjas, por localidad	80
Figura 16. Biplot de los componentes principales PC1, PC2 y PC3 para <i>A. compressa</i> , por localidad	81
Figura 17. Diagramas de factores F1, F2 y F3 para <i>A. compressa</i>	83

ÍNDICE DE APÉNDICES

Apéndice 1. Clasificación de las aguas en Venezuela de acuerdo a su uso, según el Decreto 883	99
Apéndice 2. Ecuaciones de la recta.....	100
Apéndice 3. Figuras de mérito de las metodologías empleadas asociadas a la sensibilidad	101
Apéndice 4. Coeficientes de variación	102
Apéndice 5. Factores de enriquecimiento del sedimento total	103
Apéndice 6. Factores de enriquecimiento normalizado del sedimento total.....	103
Apéndice 7. Índices de geoacumulación del sedimento total.....	103
Apéndice 8. Contraste rápido de Tukey, para algas	104
Apéndice 9. Contraste rápido de Tukey, para esponjas	104
Apéndice 10. Diagramas de Cajas y Bigotes por elemento para las esponjas en la Localidad 2.....	105
Apéndice 11. Coeficiente P y coeficientes de correlación de Spearman determinados para las esponjas de especie <i>A. compressa</i>	106
Apéndice 12. Coeficiente P y coeficientes de correlación de Spearman determinados para algas	106
Apéndice 13. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para toda la data	107
Apéndice 14. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de algas	107
Apéndice 15. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas	108
Apéndice 16. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas de especie <i>A. compressa</i>	108

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es un problema grave a nivel mundial. La sociedad científica se propone estudiar sus causas, evaluar sus consecuencias y encontrar soluciones a esa situación (Peña et al., 2005).

Los metales pesados son altamente contaminantes, debido a su toxicidad, persistencia y a que pueden ser incorporados en la cadena alimenticia, por lo que el consumo de plantas o animales representa un riesgo de intoxicación. El hábitat marino se ve afectado por la contaminación debido a actividades humanas, aumentando el contenido de metales pesados (Peña et al., 2005).

La determinación de la concentración de los metales pesados, tanto en sedimentos marinos como en esponjas y algas marinas, permite llevar a cabo el monitoreo del estado del hábitat marino (Pan et al., 2011; Rodríguez et al., 2014).

Los sedimentos marinos son capaces de incorporar metales pesados a su superficie y debido a que no muestran variación en un corto período de tiempo, son utilizados para monitorear el estado de ecosistemas marinos (Pan et al., 2011).

Las esponjas marinas son capaces de absorber metales disueltos y extraerlos de la materia suspendida en el medio, filtrando el agua del ecosistema al que pertenecen. Las esponjas son capaces de acumular metales pesados en sus tejidos, por lo que muchas especies han sido ampliamente utilizadas como biomonitores (Pan et al., 2011).

Las algas marinas absorben selectivamente elementos del agua de mar, muchos de ellos son nutrientes, sin embargo, también absorben metales pesados tóxicos, razón por la cual son utilizadas como biomonitores de contaminación por metales pesados y para evaluar la calidad de su entorno (Rodríguez et al., 2014).

El desarrollo de programas de monitoreo de contaminantes acuáticos permite realizar un control de los mismos. El monitoreo es una herramienta que permite implementar acciones para evitar que la degradación ambiental adquiera un carácter irreversible, evaluar los efectos de la introducción de contaminantes al ambiente, identificar las fuentes de contaminación y desarrollar criterios de calidad ambiental con fines regulatorios (Soto y Leighton, 1995).

La determinación del nivel de exposición de un ambiente puede realizarse mediante el contraste de los valores de contaminantes con los valores de niveles base característicos de la zona en estudio, por lo que los valores de nivel base, valores naturales de la especie química en el ambiente deben ser determinados.

Bajo este enfoque, se propone la determinación de los valores de nivel base del contenido de metales pesados en sedimentos marinos, y distintas especies de esponjas y de algas marinas en Isla de Aves, Venezuela.

II. Revisión Bibliográfica

2.1. La contaminación

La contaminación es la alteración de un medio, mediante la introducción de agentes biológicos, físicos o químicos que modifican la composición natural del mismo (Peña et al., 2005).

En Venezuela, según el Decreto 883, Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021 (1995), la contaminación acuática es la introducción de elementos, compuestos o formas de energía capaces de modificar las condiciones del cuerpo de agua superficial o subterráneo, de manera que altere su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica para el desarrollo de la vida.

2.1.1. Origen de la contaminación

La contaminación acuática puede ser de origen natural o por factores antropogénicos, siendo estos últimos los de mayor impacto. La introducción antropogénica se debe a las actividades económicas y de recreación del hombre, como lo son la industria, la agricultura, la navegación, el turismo, la ganadería y, en general, las actividades diarias de la población (Harrison, 1996).

La contaminación del agua por actividades humanas, puede tener cuatro orígenes diferentes (Harrison, 1996):

- Industrial: los desechos producidos por las industrias son capaces de modificar parámetros como pH, temperatura, composición del agua. Es una de las causas

de mayor impacto debido a que aporta materia orgánica, metales, radioactividad, grandes cantidades de aceites y grasas.

- Descargas humanas: los desechos producidos por las actividades domésticas a menudo son arrastrados hasta los cuerpos de aguas mediante sistemas de alcantarillados. Situación muy común en las zonas costeras de turismo y recreación.
- Navegación: debido al empleo de hidrocarburos como combustible en la navegación, la ocurrencia de derrames produce “mareas negras” que alteran el hábitat de numerosas especies marinas, pudiendo llegar también a las costas por difusión.
- Agrícola y ganadera: esta contaminación tiene como fuentes principales el uso de insumos, como fertilizantes y pesticidas, y la emisión de contaminantes al ambiente.

2.1.2. Contaminación con metales pesados

Se consideran como metales pesados a aquellos cuya densidad supera los $5,0 \text{ Kg L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, y su estudio es de especial interés debido a que no son degradados y se acumulan en el ambiente; además algunos de ellos son elevadamente tóxicos, suponiendo riesgo para la salud de los seres vivos. Esta clasificación no está claramente definida, ya que muchos de los considerados “metales pesados” no son elementos metálicos, como el arsénico y el selenio; y la mayoría de los metales alcalinos y alcalinotérreos no están incluidos en esta clasificación. Son considerados metales pesados: Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Hg, Tl y Pb (Peña et al., 2005).

La concentración de los metales pesados tóxicos en el ambiente suele ser muy pequeña, a ellos nos referimos como metales traza debido a que en su totalidad componen $< 1\%$ de las rocas en la corteza terrestre (Harrison, 1996).

Todos los organismos requieren ciertos metales, los cuales deben estar presentes en su dieta para tener un crecimiento saludable. Estos metales “esenciales” incluyen al hierro, vanadio, cobalto y zinc. Otros, no esenciales, son metales inertes, sin efectos negativos o positivos a bajas concentraciones, sin embargo, pueden ser perjudiciales a altas concentraciones (Harrison, 1996).

Los metales pesados pueden encontrarse en el agua, en la biota y en los sedimentos, siendo más peligroso encontrarlos en la biota, ya que implica su incorporación a la cadena alimenticia. La relación entre la concentración total de un metal y su efecto en los organismos es directa y depende de dos factores (Harrison, 1996):

- Especiación del metal: el efecto de los metales sobre el ambiente está relacionado con su forma química, lo que rige el efecto de los metales sobre el ambiente, y no con su concentración total; por ejemplo, la forma organometálica de los mismos suele afectar más negativamente a la biota.
- Condición de los organismos: el efecto sobre los organismos depende del estado en que éstos se encuentren, pudiendo estar relacionado con la etapa de desarrollo, tamaño o género, exposición al contaminante, dieta y a condiciones generales del ambiente (pH, temperatura, luminosidad).

El agua, de manera natural, contiene metales pesados, los cuales son necesarios para hacer viable el desarrollo de organismos vivos. Sin embargo, el aumento de su concentración implica una contaminación al medio que perjudica a la biota, pudiendo generar tanto un desequilibrio en el ecosistema, como afectar la salud del hombre, mediante la acumulación de los metales por la cadena trófica (Peña et al., 2005).

2.2. Contaminación acuática

Una gran cantidad de metales pesados son transportados a los océanos desde fuentes naturales. Sin embargo, las descargas de procesos antropogénicos puede superar las entradas de origen natural para algunos metales (Harrison, 1996).

La masa oceánica actúa como un gran sistema químico que opera con ciclos biogeoquímicos que rigen el movimiento y destino del material en el planeta. Las masas oceánicas actúan en este ciclo como vertederos a gran escala de los desechos que se originan en otras geósferas (Harrison, 1996).

El material sigue una serie de pasos desde que es originado y pasa por el océano, hasta que es finalmente expulsado del agua. Este proceso consta de los siguientes pasos (Harrison, 1996):

- Fuente: introducción inicial del contaminante al ambiente marino. El reservorio oceánico está continuamente sometido al flujo de diversos materiales, los cuales llegan al mismo por diferentes vías: el desemboque de los ríos (mediante el cual, partículas y material disuelto es introducido a los océanos que los limitan con descargas, usualmente de tipo estuarios); la deposición atmosférica (materia seca y húmeda que se deposita en la superficie del océano); y por fuentes antropogénicas (mediante las cuales los contaminantes entran al sistema oceánico por deposición de desechos y descargas deliberadas en las costas, desechos originados en altamar y derrames accidentales).
- Transporte: distribución del contaminante en el ambiente marino. Una vez el material es introducido en el sistema acuático, es transportado mediante los sistemas de circulación marina. A nivel mundial, la circulación en la superficie de las masas acuáticas es mayormente dependiente de los vientos, mientras, en las profundidades la circulación es mayormente dependiente de la gravedad. En todo caso, el desemboque de los ríos y la deposición atmosférica son mayores

en las zonas costeras y en este caso, los patrones de circulación de agua están delimitados por influencias locales.

- **Reactividad interna:** los procesos biogeoquímicos que operan en el reservorio marino. Las masas acuáticas no funcionan como “reservorios” de material sino como reactores donde el material es removido en distintas escalas de tiempo, que varían de un contaminante a otro. Estos contaminantes se clasifican en: conservativos (elementos poco reactivos que son acumulados y exhiben una concentración invariable en las columnas de agua, teniendo tiempos de residencia alrededor de los 106 años, y contribuyen mayormente a la salinidad como el sodio, el potasio y el cloro); de acumulación y retiro (elementos reactivos que no son recirculados, originando un gradiente de concentración en la columna de agua, encontrándose en altas concentraciones en la superficie y en bajas concentraciones en las profundidades; tienen tiempos de residencias de cientos de años, incluyen a elementos como el aluminio, el manganeso y el plomo); y nutrientes (estos elementos están involucrados en mecanismos biológicos de eliminación, exhiben un perfil de enriquecimiento en las profundidades y un empobrecimiento en la superficie, y, debido a su interacción con la biota marina, están involucrados en reciclajes a gran escala; tienen tiempos de residencia de miles de años).
- **Expulsión:** la manera en que se retira el contaminante del reservorio oceánico. El contaminante puede sedimentarse en el suelo, aumentando la condición trófica del medio. La salida del contaminante también puede ser mediante la incorporación del mismo a la cadena alimenticia, por lo que la ingesta de plantas y animales puede conllevar a daños irreversibles por intoxicación (Peña et al., 2005).

2.3. Sedimentos marinos

Los sedimentos marinos son material depositado o “sedimentado” en el ambiente marino, que puede originarse tanto en el continente como en el océano. Los sedimentos pueden ser de naturaleza orgánica, si se trata de restos de organismos; o inorgánica, si se trata de minerales (Díaz - Naveas y Frutos, 2010).

Los sedimentos pueden cambiar su composición y estructura durante el transporte desde su origen hasta que son depositados al fondo de las masas de agua. Esto le confiere características propias de la zona. En la Figura 1, se muestra el proceso de sedimentación marina (Díaz - Naveas y Frutos, 2010).

Los restos minerales, producidos por la degradación de rocas, que han entrado al océano pueden encontrarse como material sedimentado o pueden mantenerse en solución como nutrientes, hasta ser incorporados a la biósfera. Las fuentes hidrotermales que se localizan en las fisuras de la corteza oceánica, aportan una gran cantidad de sustancias que permanece en solución en el agua de mar. El material litogénico pasa como partículas a través de la columna de agua prácticamente sin alteraciones (Díaz - Naveas y Frutos, 2010).

El material que se mantiene en solución pasa por una serie de reacciones químicas hasta generar depósitos en el piso marino o hasta ser incorporados por adsorción en los sedimentos ya depositados. Por otra parte, ese mismo material en solución puede ser incorporado a la cadena alimentaria a partir de productores primarios (fitoplancton) y, de esta manera, acumularse en el piso marino. La Figura 2, muestra las vías y tipos de sedimentación en el ambiente marino (Díaz - Naveas y Frutos, 2010).

En los estudios de la contaminación acuática por metales pesados se ha preferido el estudio de los sedimentos sobre el de la columna de agua, debido a que los

primeros permiten obtener información de un determinado período de tiempo de los contaminantes. Además, los sedimentos son capaces de acumular metales pesados en su superficie, por lo que las concentraciones de metales se pueden medir con mayor precisión (Cebrian et al., 2007).

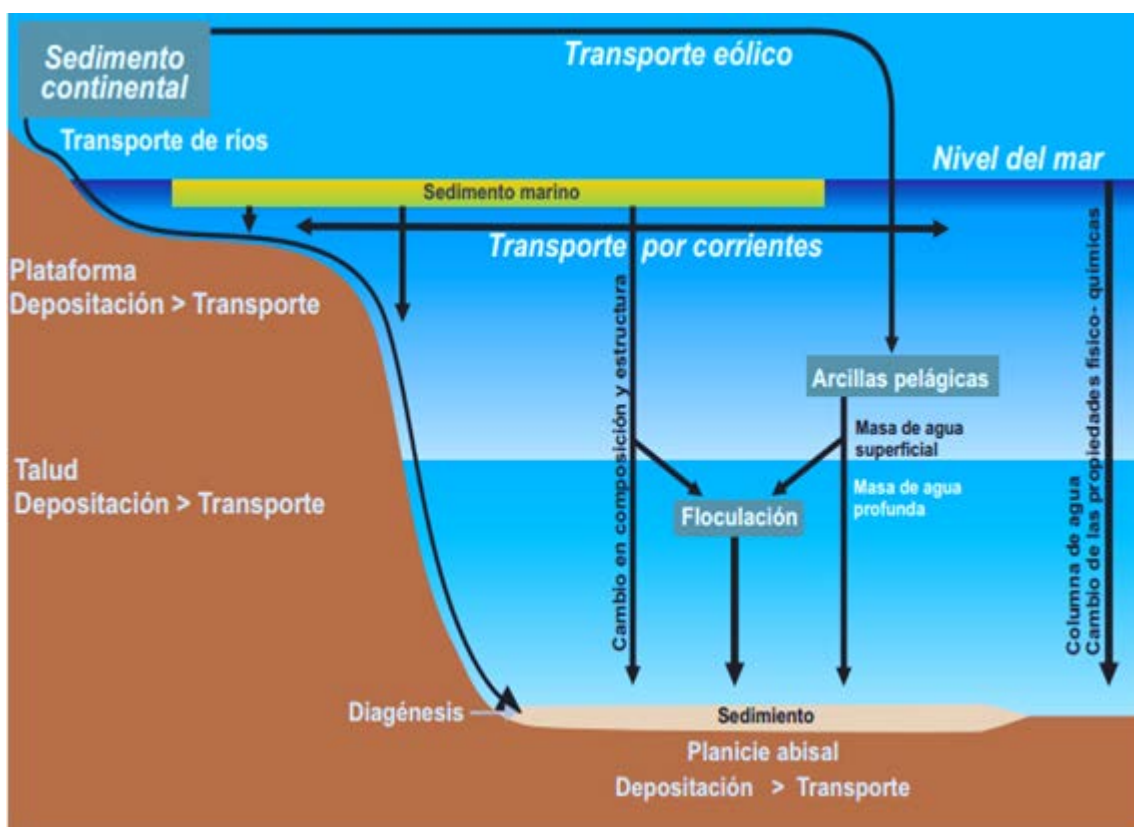


Figura 1. Principales factores involucrados en el proceso de la sedimentación marina (Díaz - Naveas y Frutos, 2010)

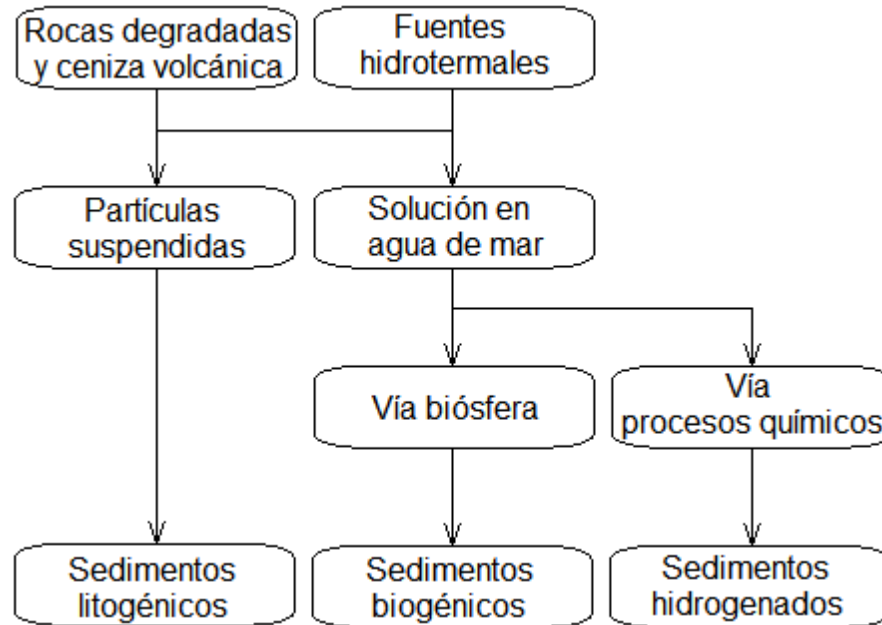


Figura 2. Vías y tipos de sedimentación en el ambiente marino (Díaz - Naveas y Frutos, 2010)

La separación de la fracción fina involucra un estudio por granulometría que permite analizar la distribución del tamaño de grano del sedimento y clasificar sus fracciones. Para ello se utiliza el fraccionamiento por tamizado mecánico que consiste en hacer pasar un sedimento por una columna de tamices de tramas de distintos tamaños, separando las partículas según su tamaño. La Tabla 1 muestra la clasificación de las partículas de acuerdo a su tamaño (Lambe y Whitman, 2004).

El tamaño de grano del sedimento es un factor crucial para la determinación de la contaminación en ambientes marinos. La fracción apropiada para el estudio del contenido metálico en sedimentos es $\leq 63 \mu\text{m}$, debido a que en ella se encuentra la

mayor parte de la contaminación metálica, por lo que ha sido recomendada por muchos investigadores (Morillo et al., 2004; Srikanth et al., 2013).

Tabla 1. Clasificación de las partículas según su tamaño (Lambe y Whitman, 2004)

Partícula	Tamaño (mm)
Bloques	> 300
Bolos	150 – 300
Grava	2 – 150
Arena	0,063 – 2
Limo	0,002 – 0,063
Arcilla	< 0,002

El tiempo al cual se somete la muestra al tamizado es un factor importante para evaluar su eficacia; al limitar la duración del tamizaje de arenas organógenas calcáreas a 10 minutos se obtiene un tamizaje satisfactorio sin que el error debido al efecto de trituración sea significativo (Roa y Berthois, 1975).

El nivel de contaminación por metales en los sedimentos suele determinarse mediante el índice del Factor de Enriquecimiento ($FE = \frac{C_M}{C_R}$, donde C_M y C_R son la concentración del metal en la muestra analizada y la de la línea base, respectivamente), si su valor es menor a 1, el elemento tiene un comportamiento natural, pero si su valor supera la unidad, la concentración del elemento está por encima de los valores estimados como base (Sutherland, 2000); y el Índice de Geoacumulación ($I_{geo} = \log_2 \frac{C_M}{1,5 C_R}$, donde C_M y C_R son la concentración del metal en la muestra

analizada y la de la línea base, respectivamente), la Tabla 2 muestra la clasificación del grado de contaminación, de acuerdo al valor del índice de geoacumulación (Müller, 1981). Los índices anteriores se determinan con los valores de concentración total de los metales. Sin embargo, se ha demostrado que el riesgo ambiental está relacionado directamente con la fracción disponible del elemento. Esta fracción es determinada aplicando procedimientos de extracción secuencial, entre los que se encuentra el propuesto en el programa Estándar, Medidas y Pruebas de la Unión Europea (SMT, anterior BCR), por la agencia de ambiente de la Comunidad Europea; el cual consta de tres pasos: a) extracción de metales en estado iónico e intercambiable y asociados a carbonatos; b) extracción metales asociados a óxidos de hierro y manganeso; y c) extracción de metales asociados a sulfatos y compuestos organometálicos. Al finalizar el protocolo, hay un residuo el cual puede o no ser analizado y que está compuesto por metales enlazados a material litogénico (Rauret et al., 1999).

Tabla 2. Clasificación del grado de contaminación, de acuerdo al valor del Índice de Geoacumulación (Müller, 1981)

Valor del I_{geo}	Grado de contaminación
< 0	No contaminado.
0 - 1	De no contaminado a moderadamente contaminado.
1 - 2	Moderadamente contaminado.
2 - 3	De moderadamente contaminado a fuertemente contaminado.
3 - 4	Fuertemente contaminado.
4 - 5	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado.
> 5	Extremadamente contaminado.

El Código de Evaluación de Riesgo (RAC) proporciona una información más precisa sobre el riesgo que provee el sedimento para el ambiente. El sedimento toma un valor de RAC para cada elemento en base al porcentaje de su fracción disponible. La Tabla 3 muestra los niveles de riesgo, de acuerdo al valor del RAC (Perin et al., 1985).

Tabla 3. Clasificación del nivel de riesgo, de acuerdo al valor del Código de Evaluación de Riesgo (Müller, 1981)

Valor de RAC (%)	Nivel de riesgo
< 1	Ninguno.
1 - 10	Bajo.
10 - 30	Medio.
30 - 50	Alto.
> 75	Muy alto.

2.4. Normativas para la contaminación acuática

Para diagnosticar el estado de un sistema ambiental, se han establecido ciertos criterios. Organizaciones a nivel mundial han establecido valores de referencia para los parámetros físicos y químicos del agua y sedimentos, con fines regulatorios, basándose en data científica de concentraciones de contaminantes y en el efecto que estos tengan en la salud del hombre (US EPA, 2013).

En Venezuela, el organismo regulador es el Ministerio del Poder Popular para Vivienda, Hábitat y Ecosocialismo, mediante el Decreto 883 (Gaceta Oficial

Extraordinaria N° 5.021, 1995). Según lo establecido en el Artículo 3° de dicho Decreto, las aguas marinas pertenecen al Tipo 3, Tipo 4 y Tipo 6 (ver Apéndice 1).

En el artículo 10° del Decreto 883, se establecen los límites máximos de calidad de los vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, al medio marino - costero; estos se muestran en la Tabla 4 (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021, 1995).

Tabla 4. Límites máximos de concentración de las descargas al ambiente marino costero, de acuerdo con el Decreto 883, Venezuela (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021, 1995)

Elemento	Límite de cumplimiento (mg L ⁻¹)
Al	5
As	0,5
Ba	5
B	5
Cd	0,2
Co	0,5
Cu	1
Cr	0,5
Sn	5
P	10
Fe	10
Mn	2
Hg	0,01
Pb	0,5
Se	0,05
Zn	5

A nivel internacional, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA, 2013) establece criterios de calidad tanto para aguas como para sedimentos marinos; La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, 2005) es una agencia científica del Departamento de Comercio de los Estados Unidos cuyas actividades están dirigidas al estudio de las condiciones del océano y la atmósfera; el Ministerio del Ambiente de Canadá, Environment Canada (EC, 2012), es el órgano encargado del estudio y regulación de las condiciones del ambiente en Canadá. La Tabla 5 muestra los criterios de calidad de agua y sedimentos establecidos por EPA, NOAA y EC.

Tabla 5. Criterio de calidad de aguas y sedimentos marinos según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA, 2013), la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos (NOAA, 2005), y el Ministerio Canadiense del Ambiente (EC, 2012)

Contaminante	Aguas Marinas (mg L ⁻¹)			Sedimentos Marinos (mg kg ⁻¹)		
	EPA	NOAA	EC	EPA	NOAA	EC
Cd	8,8	8,8	0,005	0,6	0,99	-
Cu	3,1	3,1	<1,0	28	32	91
Cr	50	-	0,05	36,3	-	-
Ni	8,2	8,2	-	19,5	-	-
Pb	8,1	8,1	0,01	37	36	-
Zn	81	81	<5,0	98	120	-
Hg	0,94	0,94	0,001	-	0,18	-

Adicionalmente, la California Environmental Protection Agency (Cal/EPA) ha establecido un indicador de la bioconcentración, Factor de Bioconcentración, (BCF, OEHHA, 2000), definido como $BCF = \frac{C_B}{C_S}$, donde C_B es la concentración del analito en la biota y C_S es la concentración del analito en el sedimento. Este indicador toma valores para cada elemento tóxico. La Tabla 6 muestra los factores de bioconcentración recomendados por la Oficina de Evaluación de Riesgos de Salud Ambiental (OEHHA, 2000).

Tabla 6. Factores de Bioconcentración (BCF) recomendados por la Oficina de Evaluación de Riesgos de Salud Ambiental (OEHHA, 2000) para metales tóxicos

Elemento	As	Cd	Cr	Hg	Pb
BCF	4	366	2	5000	155

2.5. Biomonitor y bioindicador

Se ha aceptado el uso de organismos para monitorear la disponibilidad de metales en un medio, debido a que pueden acumular metales (Soto y Leighton, 1995).

Se define biomonitoreo como el uso sistemático de seres vivos o de sus respuestas para determinar una condición o el cambio de una condición en su entorno. Se trata de un método indirecto mediante el cual se puede determinar el impacto de factores externos en ecosistemas y su desarrollo durante un período, o bien, para establecer diferencias entre una región y otra (Soto y Leighton, 1995). Al organismo que se utiliza para el biomonitoreo se le denomina biomonitor. Formalmente es un

organismo, parte del ecosistema o comunidad de organismos que contiene información de calidad de un entorno o de una parte del mismo (Li et al., 2010).

Por otra parte, el bioindicador proporciona con su presencia, información acerca de la calidad del medio que lo rodea, mediante su respuesta fisiológica o conductual ante una amplia gama de sustancias de origen orgánico, inorgánico, natural o de presencia humana (Peña et al., 2005).

Existe una marcada diferencia entre un bioindicador y un biomonitor. Un bioindicador es capaz de corroborar la presencia o ausencia de alguna sustancia o variable ambiental particular; mientras que un biomonitor permite cuantificar dichas variables del sistema en estudio (Peña et al., 2005).

En principio, todo organismo es un bioindicador potencial del medio en donde se encuentra; sin embargo, para ser biomonitor, un organismo debe cumplir ciertas características, como (Li et al., 2010):

- Solidez taxonómica.
- Distribución amplia o universal.
- Poca movilidad.
- Características ecológicas conocidas.
- Abundancia numérica.
- Posibilidad de procesamiento en el laboratorio.
- Alta sensibilidad ante las variaciones en su ambiente.
- Posibilidad de cuantificación y estandarización.

2.5.1. Algas y esponjas marinas como biomonitores

Las algas son organismos unicelulares o pluricelulares del reino protista que carecen de raíz y tallo, y son capaces de realizar fotosíntesis debido a su contenido de

clorofila. Estos organismos son menos especializados que las plantas terrestres, carecen de un transporte vascular organizado de los materiales elaborados mediante el metabolismo (Etcheverry, 1986).

La red celular de las algas contiene polisacáridos, celulosa y pectinas; con grupos funcionales carboxílicos, fosforílicos, hidroxilos y aromáticos (Etcheverry, 1986).

Existen 4 tipos de algas marinas (Etcheverry, 1986):

- Algas verdes: caracterizadas principalmente por sus pigmentos predominantemente clorofílicos. Son de poca importancia económica, algunas de las especies se emplean en la alimentación del hombre y otras son utilizadas como abono en algunas regiones del mundo.
- Algas pardas: son de color pardo o pardo oscuro, debido a la fucoxantina, pigmento capaz de enmascarar a la clorofila. Son principalmente marinas y de aguas frías. Algunas de ellas tienen un valor industrial en la producción de algina, mientras que otras son utilizadas como alimento. Son las que alcanzan mayor tamaño.
- Algas rojas: tienen diversos colores como rojo brillante, pardo rojizo y negro, esto varía según la proporción de los pigmentos: ficoeritrina (rojo), ficocianina (azul), combinados con la clorofila y carotenos. Tienen importancia industrial en la producción de agar – agar.
- Algas azules: son de color azul, debido a su contenido de ficocianina, pigmento capaz de enmascarar a la clorofila. Constituye el menor porcentaje de especies de algas.

Debido a su conformación, las algas pueden acumular metales pesados de su entorno, pudiendo alcanzar un contenido de elementos traza de varios órdenes de magnitud superior a la del agua que los contiene. En este sentido, las algas marinas

pueden extraer los metales de las corrientes de agua por adsorción del ión metálico en la pared externa de la pared celular, generando complejos. Este proceso es rápido y reversible (Peña et al., 2005).

Las esponjas marinas o poríferos son organismos pluricelulares invertebrados sésiles, que se encuentran fijos a un sustrato. Su esqueleto está formado, dependiendo de la especie de espículas cristalizadas, calcáreas o silíceas, o por una estructura proteica o una mezcla de ambos. El cuerpo de las esponjas marinas está perforado por poros que forman canales y cámaras por donde pasa el agua. No se han encontrado evidencias de tener un sistema nervioso. Los poríferos no tienen órganos, tejidos o sistemas; la respiración y excreción tiene lugar por difusión y la digestión es celular (Eisler, 2010).

La estructura de las esponjas se divide en dos regiones, unidas por canales que las atraviesan (Bergquist, 1978):

- Ectosoma: es la región más externa, que recubre al porífero. Es rico en colágeno.
- Coanosoma: es la zona interna de la esponja donde se encuentran las cámaras y canales.

Estos organismos tienen un sistema de digestión y respiración que funciona como un filtro de las corrientes de agua que lo rodean. El agua ingresa al porífero a través de unas pequeñas aperturas en el ectosoma, llamadas ostiolos, a través de los cuales es transportada a las cámaras del coanosoma, en donde se encuentran los coanocitos que son estructuras capaces de extraer las partículas presentes en el agua, tanto el oxígeno disuelto como nutrientes presentes en las corrientes. Luego el agua es expulsada por una cavidad de mayor tamaño, denominada ósculo (Bergquist, 1978). La Figura 3 muestra el sistema de digestión y respiración para una esponja según su tipo.

La mayoría de las esponjas son coloniales. Sus tamaños varían entre los pocos milímetros hasta más de dos metros de diámetro. Algunas tienen simetría radial, pero

muchas presentan formas irregulares. Pueden crecer erguidas, ramificadas, lobuladas e incluso incrustadas; en general, esto depende del sustrato en el cual se encuentren fijas, y de las corrientes de agua en el ambiente que las rodea (Bergquist, 1978).

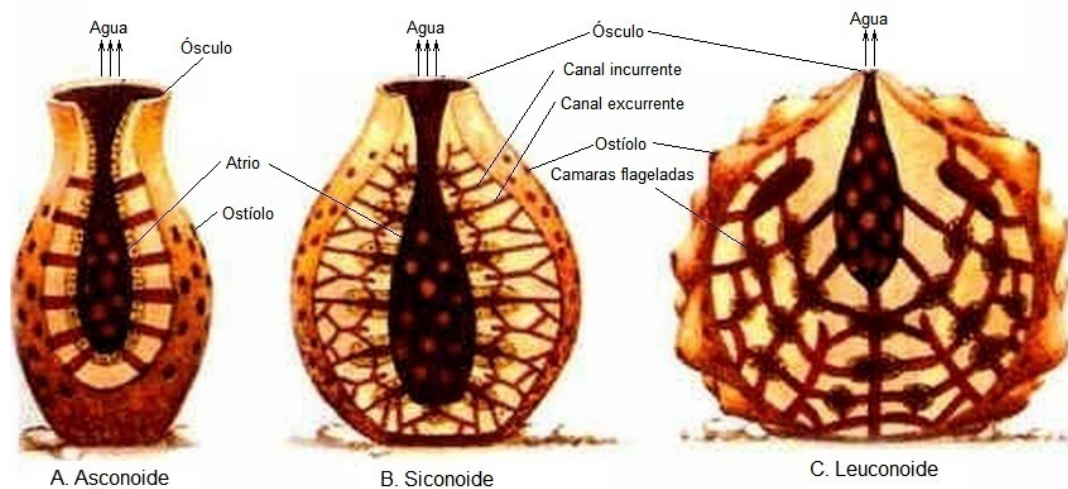


Figura 3. Sistemas canaliculares de las esponjas (Bergquist, 1978)

Debido a su naturaleza sésil, a la simplificación de sus componentes, a su sistema canalicular para la absorción de nutrientes, a la simplicidad de su estructura y a su sensibilidad a modificaciones en su ambiente, las poríferas han sido propuestas como especies resistentes e indicadoras (Eisler, 2010).

2.6. Contenido natural de metales pesados en el ambiente marinos

Los seres vivos requieren condiciones físicas y químicas para desarrollarse, sin embargo, cuando el ambiente está sometido a contaminación, la población varía sus condiciones a fin de adaptarse al cambio (Peña et al., 2005). Las condiciones fisicoquímicas necesarias para que un individuo se desarrolle de manera sana son características para cada especie (Pan et al., 2011).

Para establecer una línea base de metales pesados en el ambiente es necesario el estudio del contenido metálico en especies que se encuentren en un ambiente prístino. La línea base permite evaluar el grado de contaminación de un sistema (Pan et al., 2011). Estos valores son utilizados para determinar los índices de contaminación, como el factor de enriquecimiento o el índice de geoacumulación (Sutherland, 2000).

La Tabla 7 muestra la concentración de metales determinados en esponjas y algas marinas en localidades escogidas para determinar líneas base o concentraciones naturales de metales. Estos sitios fueron seleccionados por su baja actividad antropogénica (Negri et al., 2004).

Considerando que en los estudios se analizaron diferentes especies de esponjas, se observan valores similares de Cu en el Mar Rojo y en la Antártida, mientras que el Mar Rojo ha mostrado concentraciones menores de Cd, Pb y Zn que la Antártida, a pesar de que la zona del Mar Rojo correspondiente a Arabia Saudí, presenta un crecimiento industrial en los últimos años (Pan et al., 2011).

Para las algas, se observa que metales como Cd, Co, Cu, Fe y Pb presentan concentraciones menores en las Islas Azores (Wallestein et al., 2009); para Ni, se reportaron concentraciones similares; y para Mn se reportan mayores concentraciones en las Islas Azores (Wallestein et al., 2009) que en la Antártida (Farías et al., 2002).

Tabla 7. Contenido natural de metales pesados en esponjas y algas marinas (mg kg⁻¹)

Elemento	Esponjas Marinas			Algas marinas		
	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia
As	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	2,3 - 20,7	Pan et al., 2011			
Cd	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	0,03 - 0,75	Pan et al., 2011	4 / Océano Atlántico	0,29 – 1,19	Wallestein et al., 2009
	3 / Antártida	8 - 42	Negri et al., 2006	11 / Antártida	< 0,1 – 10,4	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	< 0,1 – 2,4	Vodopivec et al., 2004
Co				4 / Océano Atlántico	0,08 – 0,25	Wallestein et al., 2009
				11 / Antártida	2,40 – 389	Farías et al., 2002
Cr				11 / Antártida	1,8 – 11,1	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	1,6 – 12,2	Vodopivec et al., 2004
Cu	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	4,5 - 22,7	Pan et al., 2011	4 / Océano Atlántico	0,95 – 3,26	Wallestein et al., 2009
	3 / Antártida	3,8 - 22,1	Negri et al., 2006	11 / Antártida	1,0 – 15,2	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	< 0,2 – 10,0	Vodopivec et al., 2004
Fe				4 / Océano Atlántico	24,4 – 84,8	Wallestein et al., 2009
				11 / Antártida	23,6 – 3095	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	32 – 1630	Vodopivec et al., 2004
Pb	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	0,27 - 2,07	Pan et al., 2011	4 / Océano Atlántico	0,09 – 0,18	Wallestein et al., 2009
	3 / Antártida	0,1 - 7,0	Negri et al., 2006	11 / Antártida	< 0,6 – 1,57	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	< 0,6 – 8,7	Vodopivec et al., 2004
Mn				4 / Océano Atlántico	11,45 – 27,95	Wallestein et al., 2009
				11 / Antártida	0,33 – 6,54	Farías et al., 2002
Hg	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	16,2 - 226*	Pan et al., 2011	4 / Océano Atlántico	< 0,005 – 0,01	Wallestein et al., 2009
Ni				4 / Océano Atlántico	1,00 – 6,65	Wallestein et al., 2009
				11 / Antártida	1,80 – 8,76	Farías et al., 2002
V				11 / Antártida	2,19 – 38,4	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	0,1 – 18,0	Vodopivec et al., 2004
Zn	9 / Mar Rojo, Arabia Saudí	5,6 - 179	Pan et al., 2011	4 / Océano Atlántico	9,85 – 17,06	Wallestein et al., 2009
	3 / Antártida	22 - 86	Negri et al., 2006	11 / Antártida	< 0,1 – 15,0	Farías et al., 2002
				6 / Antártida	< 0,1 – 13,3	Vodopivec et al., 2004

* Concentración reportada en µg kg⁻¹.

Además, en la Antártida se observa que los metales Cr, Cu, Fe y Zn han conservado concentraciones similares en el tiempo entre los años 2002 y 2004: Vodopivec et al. (2004) reportaron concentraciones menores de Cd y V que las que habían reportado anteriormente Farías et al. (2002).

2.6.1. Contenido de metales pesados en algas, esponjas y sedimentos marinos en diferentes localidades internacionales

Eisler (2010) realizó un compendio de estudios del contenido metales traza en biota marina cuyos resultados se muestran en la Tabla 8 y en la Tabla 9, junto a otros referidos por diversos autores.

De acuerdo a Eisler (2010), en las algas la bioacumulación de metales pesados, en general, varía según el tipo. Las algas marinas muestran en general una concentración variada para los metales As, Cd, Cr, Fe, Pb, Mn y Zn. Las algas verdes son capaces de acumular Cr, Cu, Fe, Zn, V, Ni y Hg. Por su parte, las algas pardas tienden a acumular metales como As y Pb. Las algas rojas suelen presentar altas concentraciones de Cd, Cu, Fe, Zn, V (Eisler, 2010).

En relación a las esponjas, en el compendio realizado por Eisler (2010) se hace un análisis de las tendencias del contenido metálico en diferentes especies, donde los metales que presentaron mayor concentración en las esponjas marinas, en general, son el Fe y el Cu. Sin embargo se observa que algunas especies, en sitios expuestos a la contaminación como el Mar Mediterráneo son capaces de acumular Cd, Cu, Fe, Hg y V (Pérez et al., 2004); otras especies son capaces de acumular Cd, Co, Cr, Fe, Pb, Ni y Zn en la India (Patel et al., 1985).

Las características químicas de los sedimentos dependen principalmente de la localidad y, tanto las propiedades litogénicas como las actividades antropogénicas definen la composición de los sedimentos (Díaz - Naveas y Frutos, 2010).

Tabla 8. Concentración (en peso seco) de metales traza (mg kg^{-1}) en algas marinas en diferentes localidades internacionales

Elemento	Organismo	Concentración	Referencia (Eisler, 2010)	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia
As	<i>Ulva sp.</i>	1,4	Slejkovec et al., 2006	14 / México	ND - 41,4	Sanchez - Rodriguez et al., 2001
	<i>Enteromorpha sp.</i>	1,4				
	<i>Padina sp.</i>	1,9				
	<i>Gelidium sp.</i>	1,7 - 2,4				
	<i>Fucus sp.</i>	8,4 - 12,1				
	<i>Cystoseira sp.</i>	17,6				
	<i>Ceramium sp.</i>	28,1				
Cd	Chlorophyceae; 5 especies	8,3 - 16,3	Sivalingam, 1978	ND / India	0,015 - 0,030	Manivannan et al., 2008
	Phaeophyceae; 4 especies	5,6 - 13,8		5 / India	1,19 - 31,55	Kumar et al., 2009
	Rhodophyceae; 10 especies	3,7 - 13,2				
	Rio Tinto estuary, Spain	Max. 7,4	Stenner y Nickless, 1975			
	<i>Ulva lactuca</i>	1,3 - 1,5	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006			
	<i>Padina sp.</i>	0,07 - 0,26	Denton et al., 2006			
Cr	<i>Avicennia marina</i>	<1,0 - 4,0	Preda y Cox, 2002	14 / México	0,99 - 36,2	Sanchez - Rodriguez et al., 2001
	<i>Ulva lactuca</i>	10,5 - 45,7	Kamala-Kannan et al., 2008	ND / India	0,308 - 1,378	Manivannan et al., 2008
Co	<i>Ulva sp.</i>	0,27 - 0,73	Perez et al., 2007	14 / México	0,27 - 7,19	Sanchez-Rodriguez et al., 2001
Cu	<i>Ulva sp.</i>	1,7 - 3,8	Perez et al., 2007	ND / India	0,028 - 0,054	Manivannan et al., 2008
	<i>Ulva compressa</i>	4,2 - 6,1	Andrade et al., 2006			
	<i>Avicennia marina</i>	16,0	Chen et al., 2003			
Fe	<i>Porphyra columbina</i>	213,0 - 440,0	Perez et al., 2007	14 / México	120 - 21400	Sanchez - Rodriguez et al., 2001
	<i>Ulva sp.</i>	201,0 - 532,0				
	<i>Ulva lactuca</i>	500,0 - 1500,0	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006			
Pb	<i>Ulva sp.</i>	0,8 - 1,7	Perez et al., 2007	5 / India	5,68 - 37,71	Kumar et al., 2009
	<i>Ulva lactuca</i>	94,0 - 259,0	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006			
Mn	<i>Ulva sp.</i>	8,1 - 51,4	Perez et al., 2007	ND / India	0,378 - 11,22	Manivannan et al., 2008
	<i>Avicennia marina</i>	4,0 - 163,0	Preda y Cox, 2002			
Hg	<i>Spartina alterniflora</i>	Max, 0,001	Windom et al., 1976	5 / India	0,003 - 0,047	Kumar et al., 2009
Ni	<i>Ulva sp.</i>	1,0 - 4,1	Perez et al., 2007	14 / México	ND - 200	Sanchez - Rodriguez et al., 2001
	<i>Sargassum sp.</i>	0,9 - 15,6	Eisler, 1981	ND / India	0,063 - 0,439	Manivannan et al., 2008
V	<i>Ulva sp.</i>	2,2 - 5,6	Perez et al., 2007			
	<i>Avicennia marina</i>	<0,5 - 8,0	Preda y Cox, 2002			
Zn	<i>Ulva sp.</i>	17,4 - 31,3	Perez et al., 2007	14 / México	8 - 81	Sanchez - Rodriguez et al., 2001
	<i>Ulva lactuca</i>	98,0 - 547,0	Orduna-Rojas y Longoria-Espinoza, 2006	ND / India	0,159 - 1,870	Manivannan et al., 2008

ND: Información no disponible

Tabla 9. Concentración (en peso seco) de metales pesados (mg kg⁻¹) en esponjas marinas en diferentes localidades internacionales

Elemento	Organismo	Concentración	Referencia (Eisler, 2010)	Organismo	Concentración	Referencia (Otros)
As	Guam; 11 especies <i>Halichondria panacea</i> <i>Petrosia testudinaria</i>	<0,11 - 47,7 2,8 2,3 vs. 1,3	Denton et al., 2006 Leatherland y Burton, 1974 Rao et al., 2006	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India	0,45 - 0,95	Rao et al., 2009
Cd	Guam; 11 especies <i>Halichondria panicea</i> Esponjas	0,1- 0,86 0,85 1,2-4,5	Denton et al., 2006 Leatherland y Burton, 1974 Bernhard y Zattera, 1975	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India <i>Callispongia</i> sp.; Indonesia 2 esponjas; India <i>Suberties domucula</i> ; Croacia 7 esponjas; Francia	0,07 - 0,15 0,012 < LOD - 225 0,29 - 7,00 0,2 - 58,1	Rao et al., 2009 Siahaya et al., 2013 Patel et al., 1985 Müller et al., 1998 Pérez et al. 2004
Co	<i>Petrosia testudinaria</i>	3,0 vs. 0,1	Rao et al., 2006	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India 2 esponjas; India	0,16 -0,43 3,0 - 50	Rao et al., 2009 Patel et al., 1985
Cu	Esponjas <i>Crambe crambe</i> , España Esponjas; 3 especies <i>Chondrosia reniformis</i> <i>Crambe crambe</i> <i>Phorbas tenacior</i> <i>Dysidea avara</i>	8,5 - 31,0 <20,0 - 280,0 13,0 - 34,0 8,2 - 11,3 9,1 - 42,2 34,0 - 91,0 97,4 - 299,3	Lowman et al., 1966 Cebrian et al., 2003 Jenkins, 1980 Cebrian et al., 2007	2 esponjas; India 2 esponjas; India 7 esponjas; Francia	0,49 - 1,93 <15 9,4 - 151,6	Rao et al., 2009 Patel et al., 1985 Pérez et al. 2004
Cr				<i>Callispongia</i> sp.; Indonesia 2 esponjas; India	0,28 < LOD - 2000	Siahaya et al., 2013 Patel et al., 1985
Fe	<i>Halichondria panicea</i> <i>Petrosia testudinaria</i>	4040,0 305,5 vs. 66,3	Culkin y Riley, 1958 Rao et al., 2006	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India 2 esponjas; India 7 esponjas; Francia	54,78 - 927 225 - 3250 351 - 9226	Rao et al., 2009 Patel et al., 1985 Pérez et al. 2004
Pb	<i>Chondrosia reniformis</i> <i>Crambe crambe</i> <i>Phorbas tenacior</i> <i>Dysidea avara</i> <i>Crambe crambe</i> Guam; 11 especies <i>Petrosiastes tudinaria</i>	1,5 - 2,1 0,3 - 1,8 0,5 - 0,8 0,1 - 0,8 <60,0 - 130,0 0,25 - 8,1 no data - 0,3	Cebrian et al., 2007 Cebrian et al., 2003 Denton et al., 2006 Cebrian et al., 2003	<i>Callispongia</i> sp.; Indonesia 2 esponjas; India 7 esponjas; Francia	0,039 <50 0,4 -13,7	Siahaya et al., 2013 Patel et al., 1985 Pérez et al. 2004
Hg	<i>Halichondria panicea</i>	0,33	Leatherland y Burton, 1974	7 esponjas; Francia	0,2 - 1,7	Pérez et al. 2004
Ni	<i>Halichondria</i> sp. <i>Petrosia testudinaria</i>	22,0 5,0 vs. 4,0	Jenkins, 1980 Rao et al., 2006	<i>Haliclona tenuiramosa</i> ; India 2 esponjas; India	1,62 - 8,14 < 15 - 2250	Rao et al., 2009 Patel et al., 1985
V	<i>Crambe crambe</i> <i>Petrosia testudinaria</i>	<6,0 - 15,0 0,7 vs. No data	Cebrian et al., 2003 Rao et al., 2006	2 esponjas; India 7 esponjas; Francia	< LOD 4,3 - 34,6	Patel et al., 1985 Pérez et al. 2004
Zn	<i>Halichondria panicea</i> Esponjas <i>Petrosia testudinaria</i>	89,0 - 152,0 63,0 - 180,0 0,6 vs. No data	Ireland, 1973 Lowman et al., 1966 Rao et al., 2006	<i>Callispongia</i> sp.; Indonesia 2 esponjas; India <i>Suberties domucula</i> ; Croacia 7 esponjas; Francia	0,213 50 - 575 28,25 - 38,97 0,8 - 49,7	Siahaya et al., 2013 Patel et al., 1985 Müller et al., 1998 Pérez et al. 2004

* LOD: Límite de detección

Tabla 10. Concentración de metales pesados (mg kg⁻¹) en sedimentos marinos en diferentes localidades internacionales

Elemento	Localidad	Concentración	Referencia
Cd	China	0,99 ± 0,05	Yuang et al., 2004
	Arabia Saudí, Mar Rojo	1,23	Usman et al., 2013
	Corea del Sur	2,8	Yoo et al., 2013
	España	2,5	Morillo et al., 2004
Co	China	12,68 ± 0,58	Yuang et al., 2004
Cu	China	19,24 ± 0,89	Yuang et al., 2004
	Arabia Saudí, Mar Rojo	112	Usman et al., 2013
	Corea del Sur	93,3	Yoo et al., 2013
	España	336	Morillo et al., 2004
Cr	China	113,01 ± 5,26	Yuang et al., 2004
	Arabia Saudí, Mar Rojo	9,61	Usman et al., 2013
Pb	China	24,54 ± 0,41	Yuang et al., 2004
	Arabia Saudí, Mar Rojo	45,2	Usman et al., 2013
	Corea del Sur	53,7	Yoo et al., 2013
	España	117	Morillo et al., 2004
Ni	China	27,24 ± 1,32	Yuang et al., 2004
	Arabia Saudí, Mar Rojo	8,48	Usman et al., 2013
	Corea del Sur	13	Yoo et al., 2013
V	China	97,83 ± 3,21	Yuang et al., 2004
Zn	China	59,82 ± 2,74	Yuang et al., 2004
	Arabia Saudí, Mar Rojo	57,2	Usman et al., 2013
	Corea del Sur	197,5	Yoo et al., 2013
	España	649	Morillo et al., 2004

2.6.2. Contenido metálico en algas, esponjas y sedimentos en el Mar Caribe

La Tabla 11 muestra la concentración en metales pesados en algas marinas venezolanas así como en esponjas marinas en Trinidad, Isla de Margarita, Isla de Aves y en las costas del estado Anzoátegui, Venezuela.

Los estudios locales revisados sobre algas de distintas especies, reportan mayores concentraciones de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni y Zn en Isla de Margarita, una localidad expuesta a la contaminación por sus actividades turísticas e industriales. Las concentraciones de Hg reportadas son similares entre Isla de Aves e Isla de Margarita (Urdaneta, 2010; Camaray, 2012; Rodríguez et al., 2014).

Por otra parte, los estudios realizados en esponjas reportaron mayores concentraciones de Cu, Cr, Pb y Ni en Trinidad que en el Edo. Anzoátegui (Venezuela), mientras que ambas localidades presentan concentraciones similares de Cd, a pesar de que no se trata de las mismas especies (Nelson y Slinger, 2014; Urbina et al., 2015). Sin embargo, para metales como Cd, Cu, Cr, Pb y Zn, se observa una menor concentración en el mar Caribe que en los reportados en otras partes del mundo.

En relación a los sedimentos del Mar Caribe, se encuentra menor contenido de Cd, Cu, Cr y Pb, con respecto al resto del mundo. La Tabla 12 muestra la distribución metálica en algunos países del Mar Caribe. Se observan valores altos de Cd y Ni en el Lago de Maracaibo con respecto a las costas venezolanas (Ávila et al., 2010). En Puerto Rico y Trinidad (Acevedo et al., 2006; Azad et al., 2012) se observan mayores concentraciones de Cd, Cu, Pb y Hg que en Venezuela (García et al., 2008; Urbina et al., 2015; Ávila et al., 2010; Romero y Meléndez, 2013); sin embargo, en Venezuela se reportaron mayores concentraciones de As y Cr; y valores similares para Fe, Zn y Ni (García et al., 2008; Urbina et al., 2015; Ávila et al., 2010; Romero y Meléndez, 2013).

Tabla 11. Concentración (en peso seco) de metales pesados en algas y esponjas en el Mar Caribe (mg kg⁻¹)

Elemento	Algas Marinas			Esponjas Marinas		
	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia	Nº Especies/Localidad	Concentración	Referencia
Cd	4 / Isla de Margarita	0,6 – 0,83	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> / Trinidad	0,03 - 1,04	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,27	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> / Anzoátegui	0,79 ± 0,08*	Urbina et al., 2015
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	ND – 0,6	Rodríguez et al., 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	0,06 ± 0,04*	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	0,7 – 0,9				
Cr	4 / Isla de Margarita	0,58 – 12,08	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> / Trinidad	2,51 - 24,9	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,11	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> / Anzoátegui	2,8 ± 0,6	Urbina et al., 2015
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	ND – 8,3	Rodríguez et al., 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	2,2 ± 0,3	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	2,9 – 4,4				
Cu	1 Alga parda / Isla de Margarita	6,7				
	4 / Isla de Margarita	5 – 15,97	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> / Trinidad	15,2 - 49,9	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	2,024	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> / Anzoátegui	10,6 ± 1,8	Urbina et al., 2015
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	0,8 – 4,5	Rodríguez et al., 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	19 ± 4	
Fe	2 Algas rojas / Isla de Margarita	2,2 – 4,9				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	2,8				
	4 / Isla de Margarita	40 – 1000	Urdaneta, 2010			
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	38	Camaray, 2012			
Pb	5 Algas verdes / Isla de Margarita	714 – 3737	Rodríguez et al., 2014			
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	1138 – 1906				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	3075				
	4 / Isla de Margarita	0,59 – 2	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> / Trinidad	0,27 - 35,4	Nelson y Slinger, 2014
Hg	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,52	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> / Anzoátegui	1,1 ± 0,3	Urbina et al., 2015
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	1,0 – 8,9	Rodríguez et al., 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	2,6 ± 1,5	
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	3,2 – 5,1				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	10,3				
Ni	4 / Isla de Margarita	0,05 – 0,49	Urdaneta, 2010			
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	0,05	Camaray, 2012			
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	0,051 – 0,146	Rodríguez et al., 2014			
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	0,061 – 0,088				
Zn	1 Alga parda / Isla de Margarita	ND				
	4 / Isla de Margarita	2,36 – 3,88	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> / Trinidad	6,3 - 53,9	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	1,201	Camaray, 2012	<i>Amphideon viridis</i> /Anzoátegui	2,7 ± 0,5	Urbina et al., 2015
	5 Algas verdes / Isla de Margarita	1,3 – 5,2	Rodríguez et al., 2014	<i>Niphates erecta</i> /Anzoátegui	3,3 ± 0,1	
Zn	2 Algas rojas / Isla de Margarita	2,2 – 3,9				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	4,5				
	4 / Isla de Margarita	0,43 – 0,96	Urdaneta, 2010	<i>Ircinia felix</i> / Trinidad	29,7 – 127	Nelson y Slinger, 2014
	<i>Padina gymnospora</i> / Isla de Aves	5	Camaray, 2012			
Zn	5 Algas verdes / Isla de Margarita	ND – 16	Rodríguez et al., 2014			
	2 Algas rojas / Isla de Margarita	12				
	1 Alga parda / Isla de Margarita	17				

ND: No Disponible.

Tabla 12. Concentración de metales pesados en sedimentos en el Mar Caribe (mg kg^{-1})

Elemento	Localidad	Concentración	Referencia
As	Puerto Rico	13,3 – 18,4	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	13 – 26	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	260,97 – 5210,60	García et al., 2008
Cd	Puerto Rico	0,1 – 1,8	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	<0,12	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	0,27 – 0,63	García et al., 2008
	PNA, Los Roques, Venezuela	0,014 ± 0,006***	Urbina et al., 2015
	Lago de Maracaibo, Venezuela	3,37	Ávila et al., 2010
Cu	Puerto Rico	22 – 107	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	3 – 17	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	2,37 - 6,07	García et al., 2008
	PNA, Los Roques, Venezuela	5,04 ± 2,92***	Urbina et al., 2015
	Lago de Maracaibo, Venezuela	27,07	Ávila et al., 2010
	Golfete de Coro, Venezuela	16	Romero y Meléndez, 2013
Cr	Trinidad y Tobago	10,9 – 24,6	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	6,47 – 13,60	García et al., 2008
	PNA, Los Roques, Venezuela	1,27 ± 0,87***	Urbina et al., 2015
	Lago de Maracaibo, Venezuela	39,50	Ávila et al., 2010
	Golfete de Coro, Venezuela	16	Romero y Meléndez, 2013
Fe	Puerto Rico	3,9 – 4,9 *	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	2,62 – 3,49 *	Azad et al., 2012
	Golfete de Coro, Venezuela	3,5 *	Romero y Meléndez, 2013
Pb	Puerto Rico	7,6 – 219	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	7,5 – 15,5	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	5,80 – 23,83	García et al., 2008
	PNA, Los Roques, Venezuela	0,50 ± 0,25***	Urbina et al., 2015
	Lago de Maracaibo, Venezuela	60,59	Ávila et al., 2010
	Golfete de Coro, Venezuela	14	Romero y Meléndez, 2013
Hg	Puerto Rico	0,17 – 1,9	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	<0,06	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	23,07 – 36,07 **	García et al., 2008
Ni	Trinidad y Tobago	9,5 – 17,4	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	8,7 – 12,83	García et al., 2008
	PNA, Los Roques, Venezuela	2,79 ± 0,67***	Urbina et al., 2015
	Lago de Maracaibo, Venezuela	65,31	Ávila et al., 2010
	Golfete de Coro, Venezuela	24	Romero y Meléndez, 2013
V	Costa Occidental de Venezuela	14,23 – 36,17	García et al., 2008
	Lago de Maracaibo, Venezuela	50,44	Ávila et al., 2010
Zn	Puerto Rico	52 – 531	Acevedo et al., 2006
	Trinidad y Tobago	59,8 – 92,7	Azad et al., 2012
	Costa Occidental de Venezuela	40,17 – 267,87	García et al., 2008
	Golfete de Coro, Venezuela	665	Romero y Meléndez, 2013

* Concentración reportada en %p/p.** Concentración reportada en $\mu\text{g kg}^{-1}$.

*** Concentración determinada en la fracción biodisponible, extraída en la primera etapa del protocolo BCR (Rauret et al., 1999).

PNA: Parque Nacional Archipiélago.

La data obtenida empleando bioindicadores muestra el aumento del contenido metálico en el mar, cuya evaluación requiere conocer el criterio natural o línea base en el ecosistema marino referente a la zona de estudio. Sin embargo, la mayoría de los estudios de evaluación ambiental no cuenta con información de línea base local, por lo que realiza comparaciones con datos internacionales.

2.7. Zona de estudio

Siendo Isla de Aves uno de los territorios de Venezuela menos expuestos a la contaminación, pudiera presentar valores prístinos de concentración de metales y representar una zona adecuada en búsqueda de valores naturales en sedimentos y biota útiles para estudios de evaluación ambiental en el país.

En este sentido, el estudio se realizó en Isla de Aves. Esta isla se encuentra en el Mar Caribe, al noreste de la costa venezolana, aproximadamente a 666 km de la Guaira y a 509 km al norte de la isla de Margarita. Es el punto más septentrional del territorio venezolano (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002). Sus coordenadas geográficas son 15°41'00"N / 63°37'00"O. Al referirla a otras islas del Caribe, se le ubica aproximadamente a 200 km al Oeste de Dominica y Guadalupe y a 350 km al Suroeste de Puerto Rico (Ministerio del Poder Popular para la Defensa).

El área de ésta isla es de 0,37 km² y la altitud máxima es de 3 m. La isla tiene un clima árido y la temperatura varía entre los 25,5 - 28° C. Por situarse en el cinturón de formación de ciclones tropicales, está sometida durante todo el año a la acción de los vientos alisios y a escasas precipitaciones (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002). A consecuencia de la rigurosidad del clima, su ubicación con respecto al nivel del mar y la alta frecuencia de ciclones, el desarrollo de vegetación es escaso, observándose solo algunas especies rastreras. Sus suelos registran bajos contenidos de materia orgánica y baja capacidad de retención de humedad, lo cual los

hace de muy mala calidad para cualquier tipo de productividad agrícola (Ministerio del Poder Popular para la Defensa). La única infraestructura que se encuentra en la isla es una Base Militar de la Armada Bolivariana de Venezuela, levantada sobre pilotes para protegerla de la marea (Ministerio del Poder Popular para la Defensa).

Esta isla constituye una de las principales áreas de desove de la tortuga verde (*Cheloniemydas*), y también es un área de descanso y reproducción de aves marinas (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002).

Desde el punto de vista de la investigación científica, la isla presenta una posición estratégica que permite realizar estudios sobre parámetros fisicoquímicos del agua, composición del sedimento, nivel medio del mar, estudios meteorológicos geofísica, teledetección, sismología (Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada, 2002).

Hasta la fecha, solo se ha reportado valores de concentraciones de metales pesados en biota marina de Isla de Aves para el *P. gymnospora*, en la cual se encuentran niveles menores de metales pesados que los determinados en la misma especie de la costa central del país (Camaray, 2012).

La geología de Isla de Aves ha sido ampliamente estudiada. En 1955, Zuloaga realizó las primeras descripciones de las rocas que afloran en la isla. Posteriormente, Maloney et al. (1966) describieron las unidades litológicas de Isla de Aves, sin asignarle nombres formales.

En 1970, Gallovich y Aguilera realizaron reconocimientos geofísicos utilizando sísmica de refracción en la isla, estableciendo tres unidades litológicas: una primera unidad geosísmica, de entre 1 y 25 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos no consolidados; una segunda unidad, de entre 20 y 50 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos más o menos compactados y litificados y una tercera unidad, de 18 m de profundidad, constituida de sedimentos calcáreos muy

compactados y litificados. También describieron una unidad base, constituida de rocas ígneas y metamórficas.

Patín (1972) realizó un estudio geológico de sedimentos calcáreos de Isla de Aves, utilizando los términos “Calcarenita de Isla de Aves” y “Caliza de El Mástil” para nombrarlos. En 1984, Schubert y Laredo hicieron una revisión detallada de los aspectos geológicos de Isla de Aves. En su trabajo, determinaron las siguientes unidades:

- **Rocas Calcáreas:** representan a las rocas más viejas sobre Isla de Aves y afloran en la parte nororiental, en donde forman una plataforma pequeña de roca de playa de color gris en la superficie, la cual se extiende desde el nivel del mar hasta aproximadamente 1 m de elevación. Esta roca consiste de arena constituida por caparzones calcáreos cementados, que contiene una gran cantidad de coral. Petrográficamente, consiste de fragmentos redondeados (con diámetro entre 0,2 y 2 mm) de corales, algas, pelecípodos, gastrópodos y esponjas, cementados por calcita peloidal, con algunas costras de calcita dentro de las cavidades. El contenido de CO_3^{2-} es de 99,7% y el residuo insoluble consiste en espículas de esponjas.

En algunos fragmentos de coral perteneciente a la roca de playa, se encontraron trabéculas engrosadas y calcita cristalina dentro de las cavidades. Esto puede ser interpretado como cambios biogénéticos incipientes, tal vez por exposición subaérea. De igual forma, se encuentra una roca de playa más joven, al norte, sur, este y sureste de la isla. Dos facies pueden ser reconocidas en esta roca de playa: una conformada por arena gruesa con corales y caparzones; y una facie similar, conformada por abundantes corales y caparzones. Petrográficamente, esta roca de playa consiste en fragmentos redondeados (diámetros entre 0,5 y 3 mm) de corales, pelecípodos, algas y esponjas. Estos fragmentos están cementados por aragonito, y calcita peloidal, la cual también se encuentra dentro de las cavidades. El contenido de CO_3^{2-} está entre 99 y 99,7% y el residuo insoluble consiste en espículas de esponjas.

- **Sedimentos calcáreos no consolidados:** están conformados por: a) conglomerados de caparazones y corales en forma de guijarros que pueden encontrarse en el sector central de la costa norte y al sur, sureste y suroeste y que cubre parte de la plataforma de la roca de playa de la isla; b) arena conglomerada, que se encuentra a entre 1 y 2 m sobre la arena de playa como terraza, conformando la parte más alta de la isla y contiene un promedio de 407 mg kg^{-1} de PO_4^{3-} ; y c) arena de media a gruesa, que se encuentra en la mayoría de las playas formando un istmo estrecho en la parte central de la isla y está conformada por arena que consiste en fragmentos de caparazón, algas calcáreas, corales espinas equinodermas, y tiene un contenido de CO_3^{2-} por encima del 99%.
- **Rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias exóticas:** tienen un tamaño de partícula entre los 2 mm y los 26 cm. Estas rocas consisten en: a) rocas andesíticas y rocas faneríticas de color gris, gris oscuro, gris azulado y gris púrpura con fenocristales de acromatía, cuarzo, biotita y feldespato; b) caliza o mármol gris; c) caliza que consiste en fragmentos alterados de caparazón y coral cementados e incrustados en una caliza marrón.

Méndez (1983; 2006) describe los procesos de acreción de carbonatos en Isla de Aves desde el Sangamon, así como la formación del arrecife frangeante. De acuerdo a este trabajo, Isla de Aves es una isla coralina formada durante el Holoceno. Ella está formada por arenas calcáreas retenidas y dispuestas en equilibrio entre la sedimentación y la erosión, y por el arrecife frangeante que se ha desarrollado desde un basamento calcáreo. La isla está asentada en las calizas del Sangamon que representa la transgresión marina ocurrida hace 125000 años, en la cual el nivel del mar subió hasta 6 m por encima del nivel actual. Sobre el tope del Sangamon más cercano a la superficie del mar se inició la formación del arrecife frangeante. A medida que el nivel del mar ha aumentado, el arrecife ha mantenido su tasa de crecimiento. El Arrecife está compuesto por una asociación de corales hematípicos hexacorarios y

algas rojas que dan lugar a la litificación y son la razón de su gran dureza. El arrecife protege a Isla de Aves y mantiene el equilibrio erosión - sedimentación (Méndez, 1983; Méndez, 2006).

Finalmente, Camposano et al. (2005) realizaron la caracterización química y mineralógica de sedimentos de Isla de Aves, cuyos resultados se muestran en la Tabla 13. Adicionalmente, en esta tabla se presenta la composición de rocas calcáreas sedimentarias y de sedimentos calcáreos de mar profundo, reportadas por Turekian y Wedepoolh (1961).

Tabla 13. Composición química de elementos sedimentos de Isla de Aves (Camposano et al., 2005), y de rocas calcáreas sedimentarias y sedimentos calcáreos de mar profundo (Turekian y Wedepoolh, 1961), en mg kg^{-1}

Elemento	Camposano et al., 2005		Turekian y Wedepoolh, 1961	
	Isla de aves	Rocas sed.	Sed. Mar prof.	
Al	9579 - 19371	4200	2000	
Ca	348841 - 399798	302300	312400	
Cr	<100 - 227	11	11	
Cu	< 40 - 286	4	30	
Fe	979 - 1329	3800	9000	
Hg	< 5 - 81	0,04	0,0x	
K	1743 - 2573	2700	2900	
Mg	72600 - 180600	47000	4000	
Mn	97 - 200	1100	1000	
Ni	< 70 - 4998	20	30	
Pb	16 - 107	9	9	
Si	21502 - 34637	24000	32000	
Ti	360 - 420	400	770	
V	< 20 - 50	20	20	
Zn	< 20 - 207	20	35	

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Evaluar el contenido metálico en varias especies de esponjas y algas marinas y en sedimentos de Isla de Aves.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar la concentración total de Fe, Zn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni y Hg, en diferentes especies de algas y esponjas, y en sedimentos marinos.
- Comparar las concentraciones obtenidas de los metales en las muestras con valores reportados en la literatura para las mismas especies, y con valores en normativas nacionales e internacionales.
- Determinar los índices de contaminación: FE e I_{geo} .
- Evaluar el efecto de la especie y la zona de colección sobre el contenido metálico en las muestras analizadas.
- Evaluar la posibilidad de establecer valores de línea base del contenido metálico en esponjas, algas y sedimentos útiles para Venezuela.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Equipos

Las muestras de algas y de esponjas marinas se secaron en un liofilizador marca Labconco, modelo Freezone 6, con capacidad para liofilizar 16 muestras de manera simultánea, operando a una temperatura de -50°C y a una presión entre 0,2 - 0,5 mbar.

La digestión de las muestras se llevó a cabo en un digestor de microondas marca CEM, modelo MDS 2000. Este equipo cuenta con un control de presión (máximo 200 psi) y temperatura (máximo 200°C), con una potencia de 630 watts. Se emplearon recipientes para altas presiones, ACV-50.

Para la determinación de la concentración de los metales, se utilizaron los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ET AAS), marca Perkin Elmer, modelo SIMA 6000. El espectrofotómetro está equipado con un corrector de fondo, basado en el efecto Zeeman longitudinal; emplea hornos calentados transversalmente y un detector CMOS, con capacidad de detección simultánea de hasta 6 elementos.
- Espectrofotómetro de fluorescencia atómica con vapor frío (CV AFS), marca Analytikjena, modelo Mercur. Este espectrofotómetro cuenta con un automuestreador AS-52 y doble amalgama de oro, de uso optativo. Longitud de onda de detección: 253,7nm.
- Espectrofotómetro de absorción atómica con llamas (FAAS), marca Perkin Elmer, modelo A Analyst 200. El equipo consta de un monocromador de doble haz, una

red master GBC Ebert - Fastie con longitud focal de 333mm, 1200 líneas/mm y un detector fotomultiplicador Hamamatsu R446 con respuesta espectral en el intervalo de 185nm a 999nm. La introducción de la muestra se llevó a cabo mediante un nebulizador de lecho de impacto.

4.2. Reactivos

Se emplearon estándares unielementales de 1000 mg L⁻¹ de Hg, Pb, Cd, Ni, Cr, Cu y Zn marca Assurance® SpexCertiprep.

Los reactivos utilizados en el procedimiento de digestión total de las muestras fueron: peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% p/p y ácido nítrico (HNO₃) al 65% p/p, de marca Riedel de Haën. El último fue tetradestilado en un destilador de teflón que opera por debajo del punto de ebullición.

La determinación de Hg total por CV AFS se realizó empleando: clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) al 98%p/p, marca Scharlau; ácido clorhídrico (HCl) al 35% p/p, marca Riedel de Haën, tridestilado en un destilador de teflón; cloruro de estaño (SnCl₂·2H₂O) (Certificado T142-500, Hg ≤ 0,005 ppm) y bromuro de potasio (KBr) (Certificado P205-500, Hg ≤ 0,005 ppm), ambos de marca Fisher Chemicals; y bromato de potasio (KBrO₃), al 99,9% Marca Dowell.

4.3. Metodología

4.3.1. Muestreo

El muestreo se realizó entre el 23 y 27 de noviembre de 2013 por personal del Laboratorio de Ecosistemas Marino Costeros (LEMAC) del Instituto de Zoología y

Ecología Tropical (IZET) de la Facultad de Ciencias y el Herbario V. M. Ovalles de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Venezuela, con apoyo de la Fuerza Armada de Venezuela.

Se recolectaron muestras de diferentes especies de esponjas (*Amphimedon compressa* y *Niphates erecta*) y de algas marinas (*Dyctiota dicotoma*, *Halimeda opuntia*, *Palisada papillosus*, *Caulerpa racemosa*, *Lyngia* sp., *Padina gymnospora* y un alga azul cuya especie no se identificó, a la cual se le denominó “cianofita”), así como de sedimentos, en seis localidades de Isla de Aves, Venezuela. Las ubicaciones se muestran en la Figura 4. El muestreo de algas se realizó tomando individuos de tamaños similares para cada especie, según disponibilidad y abundancia de las especies en la zona de estudio. Para la recolección de las muestras de esponjas, se tomó la sección extrema equivalente a 200 o 300mg de peso húmedo. Los sedimentos fueron tomados con un núcleo de PVC, captando los 20 cm superficiales del fondo marino, correspondiente a las localidades donde fueron colectadas las muestras de algas y esponjas.

Las muestras de esponjas y algas fueron tomadas manualmente y lavadas en abundante agua de mar, para retirar la arena y otros materiales, y colocadas individualmente en bolsas plásticas herméticas. Una vez en el laboratorio, se lavaron nuevamente con agua de mar. Las muestras de sedimentos se colocaron en bolsas de plástico herméticas. Todas las muestras se secaron a temperatura ambiente a la sombra y, posteriormente, fueron envasadas en bolsas plásticas herméticas. En la Tabla 14, se muestra la información detallada del muestreo.



Isla de Aves, República Bolivariana de Venezuela

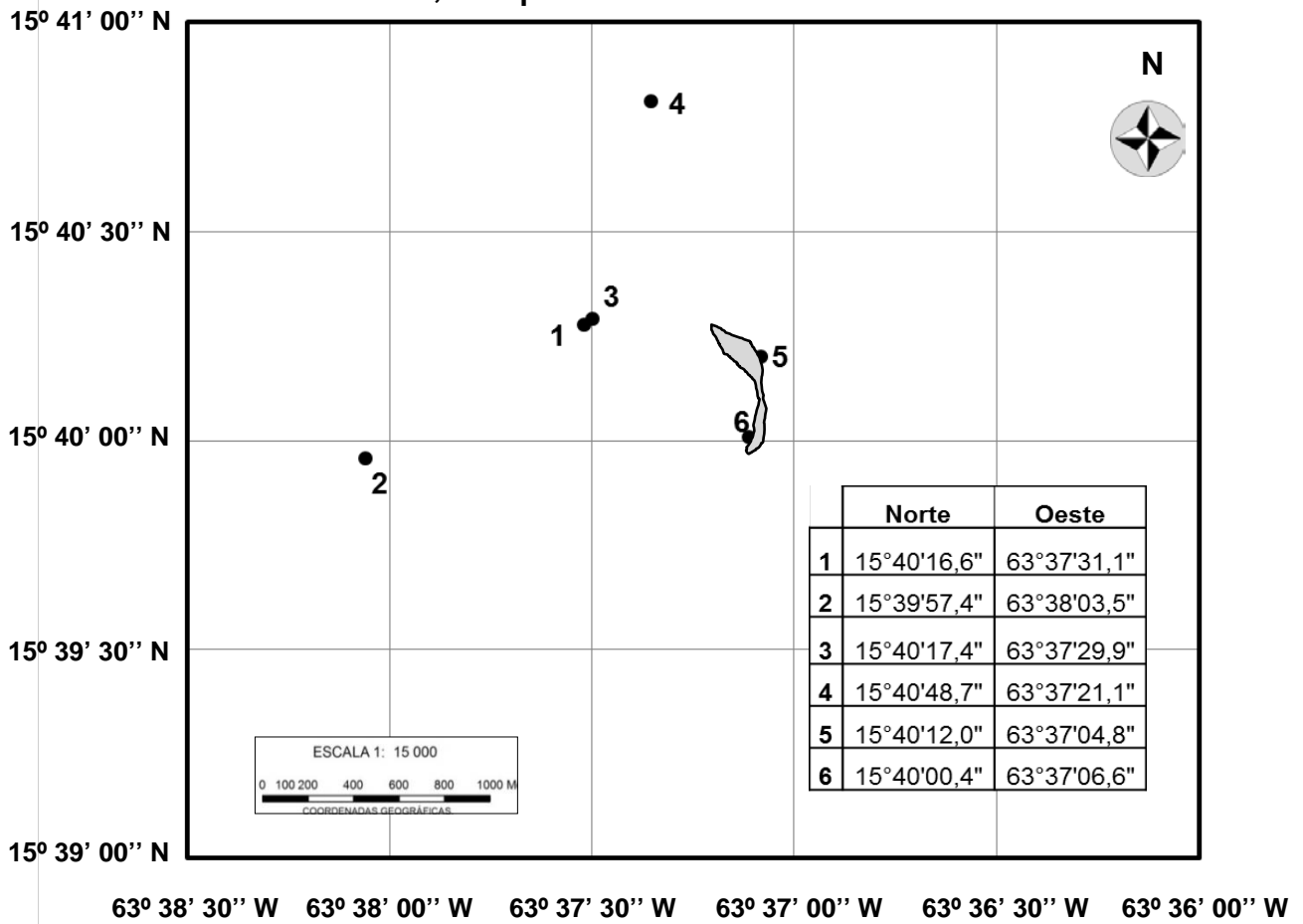


Figura 4. Localidades del muestreo en Isla de Aves

Tabla 14. Muestras recolectadas

Localidad y coordenadas	Prof. (m)	N / esponjas	N/ Algas	N/Sed.
(1) 63°37'31,1"O / 15°40'16,6"N	22	6 <i>A. compressa</i> 1 <i>N. erecta</i>	1 <i>D. dicotoma</i>	1
(2) 63°38'03,5"O / 15°39'57,4"N	10	28 <i>A. compressa</i> 3 <i>N. erecta</i>	1 <i>D. dicotoma</i> 1 <i>H. opuntia</i>	1
(3) 63°37'29,9"O / 15°40'17,4"N	20	5 <i>A. compressa</i> 4 <i>N. erecta</i>		1
(4) 63°37'21,1"O / 15°40'48,7"N	22	2 <i>A. compressa</i>		-
(5) 63°37'04,8"O / 15°40'12,0"N	0		3 <i>P. papillosus</i> 1 <i>H. opuntia</i> 1 <i>C. racemosa</i> 1 <i>Lyngia</i> sp. 3 "cianofita"	
(6) 63°37'06,6"O / 15°40'00,4"N	0		1 <i>Lyngia</i> sp. 1 <i>P. gymnospora</i>	
Total Muestras		50	14	3

4.3.2. Tratamiento de las muestras

Algas y esponjas

Las muestras de algas y esponjas se liofilizaron y se llevaron a solución mediante digestión ácida asistida con un digestor de microondas. El procedimiento de digestión propuesto por Urdaneta (2010) fue optimizado, así como el programa de digestión del CEM, mostrado en la Tabla 15. El procedimiento se muestra en la Figura 5.

Tabla 15. Programa de digestión de las algas y esponjas marinas en el digestor CEM

ETAPA	(1)	(2)	(3)
Potencia (%)	68	68	68
Presión (psi)	100	120	150
Tiempo Rampa (min)	10:00	10:00	15:00
TAP* (min)	10:00	10:00	15:00
Fan Speed (%)	100	100	100

*TAP: Tiempo que permanece la muestra a la presión indicada

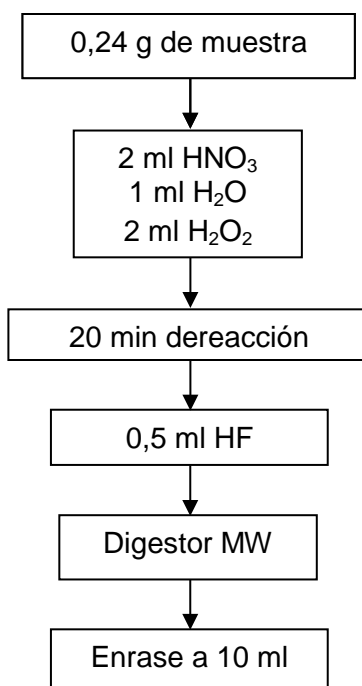


Figura 5. Esquema de digestión total de las muestras de algas y esponjas

Sedimentos

Las muestras de sedimentos se tamizaron para determinar su composición granulométrica. Posteriormente, se llevaron a solución ácida asistida mediante digestión ácida con un digestor de microondas. El esquema de digestión y el programa del digestor CEM empleados, se muestran en la Figura 6 y en la Tabla 16, respectivamente.

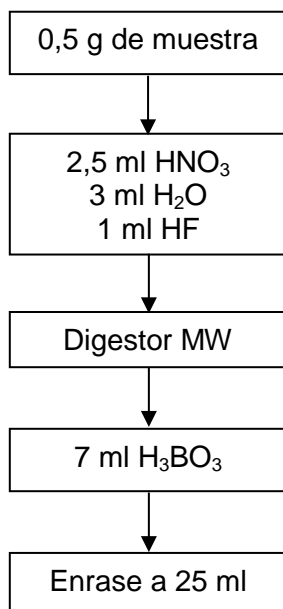


Figura 6. Esquema de digestión total de las muestras de sedimentos marinos

Tabla 16. Programa de digestión de los sedimentos en el digestor CEM

ETAPA	(1)	(2)	(3)	(4)
Potencia (%)	65	65	65	65
Presión (psi)	40	90	120	150
Tiempo Rampa (min)	10:00	08:00	20:00	20:00
TAP* (min)	03:00	03:00	10:00	10:00
Fan Speed (%)	100	100	100	100

*TAP: Tiempo que permanece la muestra a la presión indicada

Las muestras de sedimentos digeridas para los análisis químicos fueron los correspondientes al sedimento original y las fracciones de $< 210 \mu\text{m}$, entre $500 - 210 \mu\text{m}$ y entre $2000 - 500 \mu\text{m}$, esto debido a la distribución granulométrica determinada.

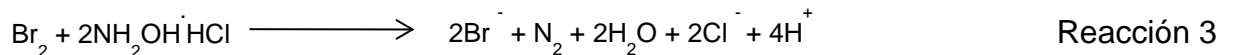
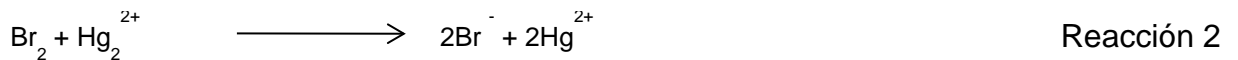
El proceso de extracción secuencial no pudo ser aplicado debido a que no se dispuso de suficiente muestra para la fracción $\leq 125 \mu\text{m}$.

4.3.3. Análisis químico

Análisis de Hg total mediante CV AFS

El análisis de Hg mediante CV AFS contempló dos etapas:

- Oxidación de todas las especies de Hg a Hg^{2+} : consiste en un tratamiento de oxidación previo a la determinación por CV-AFS. La oxidación se llevó a cabo mediante una solución acuosa de KBr y KBrO_3 (la cual se preparó mezclando 1,190g de KBr y 0,278g de KBrO_3 en 100 ml de agua) donde se generó Br_2 , según la reacción (1); el Br_2 oxida todas las especies de Hg a Hg^{2+} según la reacción (2). El exceso de oxidante se eliminó con una solución acuosa de clorhidrato de hidroxilamina al 10% m/v (la cual se preparó disolviendo 5g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 50 ml de agua), proceso que se lleva a cabo mediante la reacción (3). El procedimiento se presenta en la Figura 7.



- Generación de vapor frío de Hg^0 se lleva a cabo en el equipo de CV-AFS mediante la reducción de la especie Hg^{2+} a Hg^0 empleando una solución de

SnCl_2 en HCl (la cual se preparó a partir de 10,3 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 20,4 ml de HCl(c) aforados a 500 ml).

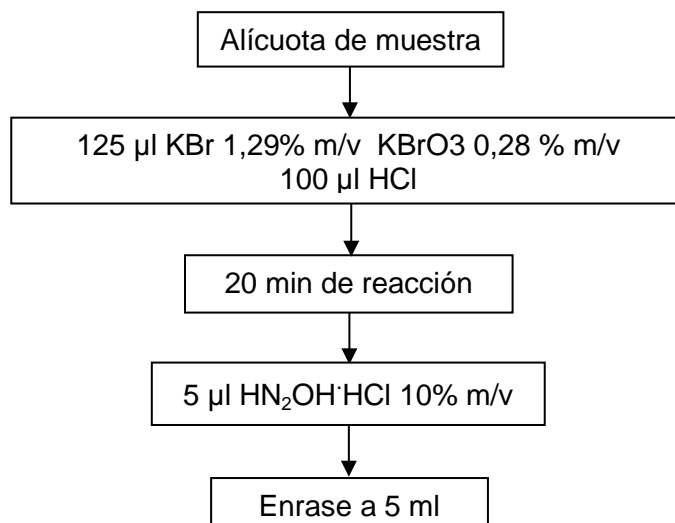


Figura 7. Esquema de la oxidación de Hg a Hg^{2+}

La alícuota de muestra empleada en la oxidación varió de acuerdo al tipo de muestra. Para las muestras de esponjas y para la especie de alga *P. gymnospora*, se utilizó una alícuota de 0,5 ml; para el resto de las muestras de algas, se utilizó una alícuota de 1,0 ml; para los sedimentos por debajo de los 210 μm , se utilizó una alícuota de 3,0 ml; para los sedimentos de fracciones 2000 - 500 μm y 500 - 210 μm , se utilizó una alícuota de 4,0 ml.

Análisis simultáneo de Pb, Cd, Ni, Cr y Cu mediante ET AAS

El contenido de Pb, Cd, Ni, Cr y Cu en las muestras se determinó mediante el análisis simultáneo por ET AAS. Para ello se empleó una mezcla de 5 μg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 5 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, denominada modificador universal, como modificador químico; un volumen de inyección de 20 μL ; y un programa de temperatura optimizado y validado previamente (Urdaneta, 2010; Álvarez y Carrillo, 2012), el cual se muestra en la Tabla 17. Los factores de dilución aplicados a las muestras se muestran en la Tabla 18.

Tabla 17. Programación de temperatura para determinación simultánea de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb por ET AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)	Flujo de Ar (ml min ¹)
Secado I	110	5	20	250
Secado II	130	5	20	250
Calcinado	300	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	*	0	5	**
Limpieza	2450	1	3	250

* Temperatura de atomización (°C): esponjas y algas 2300; sedimentos 2100.

**Tiempo de lectura (s): Pb 4,0; Cd 4,0; Cu 5,0; Cr 5,0; Ni 5,0.

Tabla 18. Factores de dilución aplicados para la determinación de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb mediante ETAAS

Tipo de muestra	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Esponjas	5	5	5	5	5
Esponjas (<i>A. compressa</i> , Localidad 4)	7	7	7	25	7
Algas (<i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>D. dycotoma</i> y <i>P. gymnospora</i>)	5	5	5	5	5
Algas (<i>H. opuntia</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita")	2	2	2	2	2
Sedimentos > 210 μm	4	4	4	4	4
Sedimentos < 210 μm	5	5	5	5	5
Sedimentos < 125 μm (Localidad 3)	5	5	15	5	15
Sedimentos 210 - 125 μm (Localidad 3)	5	5	5	5	2

Análisis de Fe y Zn mediante FAAS

El contenido de Fe en las muestras de sedimentos y de Zn en las muestras de algas, esponjas y sedimentos se determinó utilizando un equipo de FAAS, empleando una llama de acetileno - aire. La determinación de Fe y Zn se llevó a cabo de manera directa, sin diluir las muestras.

4.3.4. Técnica cuantitativa de análisis del contenido metálico

El análisis del contenido metálico en las muestras se realizó por duplicado empleando las metodologías optimizadas. La técnica cuantitativa empleada fue la curva de calibración externa, empleando los intervalos de concentración mostrados en la Tabla 19. El Apéndice 2 muestra las curvas de calibración empleadas para el análisis químico.

Tabla 19. Intervalos de concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) empleados para el análisis químico de las muestras

Analito	Intervalo de concentración
Cd	0,75 - 6,00
Cr	1,25 - 10,00
Cu	12,5 - 150,0
Fe*	2,5 - 10
Hg	0,02 - 0,50
Ni	12,5 - 100,0
Pb	2,5 - 20,0
Zn*	0,4 - 1,5

* Concentración de Fe y Zn en mg L^{-1} .

Las metodologías de análisis mediante CVAFS y ETAAS fueron validadas con muestras de referencia certificadas: tejido de ostras (Material certificado NIST - 1566b) (Urdaneta, 2010) y sedimento lacustre (LKSD4 y BCR-701) (Álvarez y Carrillo, 2012).

Adicionalmente, se realizó la validación para la determinación del contenido metálico total en sedimentos marinos, empleando una muestra certificada de sedimentos marinos (Material certificado CRM NCS DC 75305(T)).

Para el análisis de esponjas y algas, muestras para las cuales no se dispone de muestras de referencia certificadas, se empleó el porcentaje de recuperación de la metodología ($\%R = ([C]_{M+spk} - [C]_M) \times 100 / [C]_{sp}$), como indicador de la exactitud.

Adicionalmente, se determinaron las figuras de mérito de los métodos analíticos empleados: el coeficiente de variación ($CV = (sdv/\bar{X}) \times 100$) asociado a la precisión; la pendiente de la curva de calibración (m); la masa característica para los análisis en ET AAS ($m_o = 0,0044/m$); y el límite de detección instrumental ($LOD_i = 3sdv_{bk}/m$) y del método, asociados a la sensibilidad (donde sdv es la desviación estándar de la medida, \bar{X} es el valor promedio de la medida, m es la pendiente de la curva de calibración, m_o es la masa característica, y sdv_{bk} es la desviación estándar de diez medidas del blanco).

4.3.5. Estudio ambiental de las muestras

El resultado del contenido metálico determinado en las muestras fue comparado con las concentraciones señaladas como valores de línea base, establecidas en normas nacionales e internacionales, así como otras reportadas por diferentes autores.

Los índices de contaminación, FE e Igeo, fueron determinados de acuerdo a lo establecido por Sutherland (2000) y Müller (1981), respectivamente.

Se aplicaron pruebas de contraste entre especies y entre localidades (para una misma especie) para establecer diferencias en el grado de bioacumulación y posibles efectos espaciales sobre el nivel de exposición en la zona de estudio. La comparación se realizó entre las medianas y analizando los diagramas de cajas y bigotes. La prueba ANOVA no pudo ser aplicada debido a que la mayoría de las poblaciones no presentó distribución normal o hubo diferencias significativas entre las varianzas.

Finalmente, para obtener información acerca del origen de los elementos en las muestras se aplicaron técnicas de agrupamiento empleando el coeficiente de Spearman como estadístico, Análisis de Componentes Principales (PCA) y Análisis de factores (FA).

4.4. Lugar de trabajo

Los estudios morfológicos y taxonómicos fueron realizados por el Dr. Gerard Haiek del Herbario V. M. Ovalles, Facultad de Farmacia, Universidad Central de Venezuela.

El tratamiento de las muestras y su análisis químico se realizaron en los laboratorios del Centro de Química Analítica (CQA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Figuras de mérito de las metodologías analíticas empleadas

Las figuras de mérito determinadas, asociadas a la sensibilidad, fueron: la pendiente de la curva de calibración (m), la masa característica para los análisis en ET AAS ($m_0 = 0,0044/m$) y el límite de detección instrumental ($LOD_i = 3sdv_{bk}/m$) y metodológico (LOD_m), el cual varía de acuerdo a los diferentes factores de dilución aplicados en el análisis de cada una de las muestras (ver Tabla 19). Los valores de dichas figuras de mérito se muestran en las Tabla 20. El valor del LOD_m determinado para cada tipo de muestra se muestra en el Apéndice 3.

Tabla 20. Figuras de mérito de las metodologías de análisis empleadas

Metal	m [A/($\mu\text{g L}^{-1}$)] ¹	m_0 (μg)	LOD_i ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD_m ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Técnica analítica
Cd	0,0285	3,1	0,064	0,005 - 0,018	ETAAS
Cr	0,0119	7,4	0,137	0,011 - 0,039	ETAAS
Cu	0,0035	23,5	1,149	0,096 - 0,862	ETAAS
Fe	0,0417		21,4	1,07	FAAS
Hg	0,2459		0,0013	0,1 - 0,5 ²	CV AFS
Ni	0,0026	33,2	0,368	0,031 - 0,383	ETAAS
Pb	0,0019	47,6	0,535	0,045 - 0,401	ETAAS
Zn	0,2906		8,45	0,35 - 0,70	FAAS

¹ m en [A/(mgL^{-1})] para Fe y Zn; en [A/(μgL^{-1})] para el resto de los elementos.

² Concentración en $\mu\text{g kg}^{-1}$.

En relación a la exactitud, la validación de las metodologías empleadas para determinar el contenido metálico total en los sedimentos se realizó con una muestra certificada de sedimentos marinos (Material certificado CRM NCS DC 75305(T)). En la Tabla 21 se muestran los resultados obtenidos, los cuales indican que la metodología analítica provee resultados sin diferencias significativas con respecto a los certificados ($P \leq 0,05$) para Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn, y para el Cr ($P \leq 0,01$).

Tabla 21. Validación del análisis de los sedimentos¹.

Especie	C_{cert}²	C_{det}³	v⁴	t_{exp}	t_{crít} (P≤0,05)
Cr	38 ± 5	43 ± 3	16	2,65	2,92
Cu	231 ± 10	226 ± 23	13	0,56	2,18
Fe₃O₂	3,81 ± 0,14	3,78 ± 0,11	16	0,46	2,12
Hg	0,13 ± 0,02	0,123 ± 0,001	7	1,05	2,36
Ni	108 ± 9	114 ± 11	16	1,26	2,12
Pb	22 ± 5	22 ± 3	16	0,08	2,12
Zn	142 ± 22	136 ± 8	8	0,77	2,31

¹Concentración en % p/p para Fe₃O₂ y en mg kg⁻¹ para el resto de los elementos.

²n=8.

³n=5 para Hg y n=10 para el resto de los metales.

⁴v: grados de libertad determinados

La validación de la metodología del análisis aplicada a las muestras de esponjas y algas, para las cuales no se dispuso de muestras de referencia certificadas, se empleó como figura de mérito de la exactitud, el porcentaje de recuperación de la metodología ($\%R = ([C]_{M+spk} - [C]_M) \times 100 / [C]_{spk}$). Las muestras fueron contaminadas con una concentración conocida de cada elemento ($[C]_{spk}$) antes de su digestión y

análisis. La prueba se aplicó a 6 réplicas de una misma muestra, obteniéndose %R de 99%, 110%, 97%, 99%, 100% y 95% para Hg, Pb, Cd, Ni, Cr y Cu, respectivamente.

Como figura de mérito de la precisión, se determinó el coeficiente de variación ($CV = (sdv/\bar{X}) \times 100\%$), obteniéndose los valores máximos de: 3% para las esponjas; 6% para las algas; y 5% para los sedimentos (Apéndice 4). De acuerdo con las experiencias realizadas, un 3% de esta variabilidad es atribuible a la metodología de análisis (digestión, trasvase, dilución y análisis químico) y el resto se relacionó con la homogeneidad de las muestras. Así, se concluye que las muestras liofilizadas de algas presentan la mayor heterogeneidad. Hay que destacar que, en el caso de los sedimentos, la variabilidad se relacionó con la naturaleza de la muestra, y con el contenido de NaCl que aumenta el ruido instrumental durante el análisis químico.

5.2. Análisis de las muestras

La concentración promedio de los elementos en las muestras aparece en la Figura 8, para la cual se descartaron valores considerados como valores anómalos con respecto a su tipo de muestra: de Cu determinados en sedimentos de la Localidad 3 y en el alga *D. dicótoma*; Hg determinado en el alga "cianofita"; y Ni determinado en la esponja *A. compressa* de la Localidad 4.

En la Figura 8 se observa que el orden de concentración total de los elementos en sedimentos fue el siguiente: $Fe > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr > Cd > Hg$; el orden de concentración total de los elementos en algas fue: $Zn > Cu \geq Ni > Cr \geq Pb > Cd > Hg$; y el orden de concentración total de los elementos en esponjas fue: $Zn > Ni > Cu > Cd \geq Pb \geq Cr > Hg$.

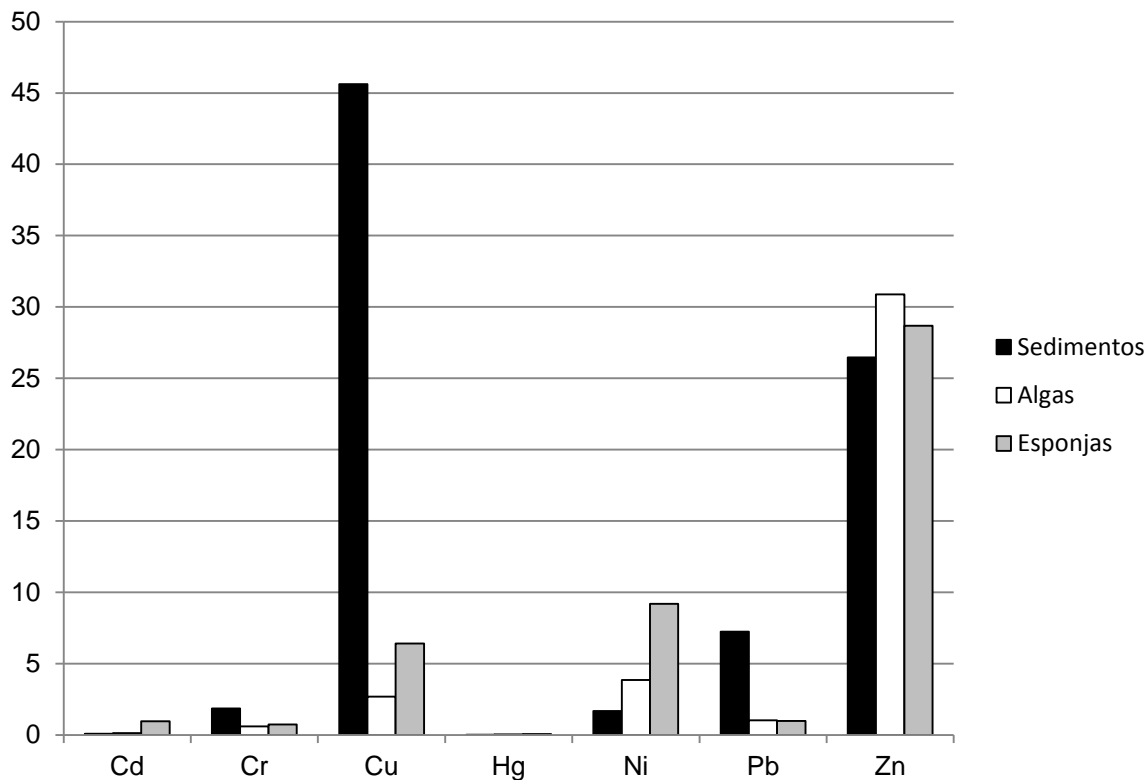


Figura 8. Concentración (en mg kg⁻¹) de los elementos por muestra

Sedimentos

Distribución granulométrica

Las muestras de sedimentos mostraron la distribución granulométrica mostrada en la Tabla 22. Debido a la escasa cantidad de sedimento con tamaño por debajo de 63 μm ($\leq 0,1\%$), esta fracción se unió a la de 210 - 125 μm para su análisis químico.

Tabla 22. Composición granulométrica de las muestras de sedimentos (% p/p)

Localidad	Prof. (m)	2000-500 μm	500-210 μm	210-125 μm	125-63 μm	<63 μm
1	22	19,6	72,8	7,3	0,3	0,0
2	10	20,2	76,3	3,1	0,3	0,1
3	20	65,0	31,7	3,0	0,2	0,1

La distribución granulométrica en los sedimentos marinos presentó porcentajes por encima del 90% en la fracción por encima de 210 μm . Estudios, tanto a nivel mundial como en el Mar Caribe, de los sedimentos marinos presentan porcentajes alrededor del 80% en la fracción $>210 \mu\text{m}$ (Costa et al., 2008; Gonzalez, 2010). González (2010) obtuvo en la Cuenca del Cariaco y en las zonas aledañas a Isla La Tortuga 90% de arenas finas ($>210 \mu\text{m}$) en los sedimentos marinos analizados. Costa et al. (2008) realizaron un análisis granulométrico de sedimentos marinos de la península Ibérica donde encontraron que la fracción $> 210 \mu\text{m}$ representaba más del 75%.

Concentración de metales

Las concentraciones totales de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn determinadas en los sedimentos, así como su concentración en cada fracción granulométrica se muestran en la Tabla 23. La distribución porcentual de los elementos por fracción granulométrica de los sedimentos es mostrada en la Figura 9. Debido a que sólo se analizó una muestra por localidad, no se realizaron estudios estadísticos de contraste ni de correlaciones interelementales entre las muestras.

De acuerdo con los resultados, se observa que la Localidad 3 presentó las concentraciones totales mayores de Cr, Cu, Pb y Zn, y la Localidad 1 presentó las

Tabla 23. Concentración de metales en los sedimentos y sus fracciones granulométricas*

Distribución porcentual entre paréntesis (% p/p)

Fracción (µm)	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Localidad 1 (prof. 22 m)								
TOTAL	0,09 ± 0,06	1,0 ± 0,1	39 ± 5	65 ± 5	7,5 ± 0,0	1,7 ± 0,3	2,6 ± 0,2	13,4 ± 0,07
<125	0,10 ± 0,03 (0,5%)	3,2 ± 0,1 (2%)	80 ± 3 (2%)	228 ± 2 (2%)	22,7 ± 0,1 (2%)	2 ± 2 (1%)	9,7 ± 0,2 (5%)	39 ± 3 (2%)
210 - 125	0,08 ± 0,01 (11%)	0,44 ± 0,04 (7%)	19 ± 2 (13%)	24,5 ± 0,4 (5%)	3,90 ± 0,04 (10%)	2 ± 1 (15%)	1,0 ± 0,5 (14%)	7,3 ± 0,2 (8%)
500 - 210	0,06 ± 0,08 (77%)	0,5 ± 0,2 (77%)	5 ± 4 (38%)	37 ± 6(75%)	2,97 ± 0,04 (73%)	0,5 ± 0,0(41%)	0,1 ± 0,2 (19%)	6,14 ± 0,01(65%)
2000 - 510	0,03 ± 0,01(11,5%)	0,3 ± 0,1 (14%)	24 ± 19 (47%)	35 ± 3(19%)	2,30 ± 0,03 (15%)	2 ± 1 (43%)	1,60 ± 0,02(62%)	9,0 ± 0,2 (25%)
Localidad 2 (prof. 10,0 m)								
TOTAL	0,13 ± 0,02	1,9 ± 0,2	61 ± 6	113 ± 2	12,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,8 ± 0,0	29,3 ± 0,24
<125	0,19 ± 0,06 (1%)	6,8 ± 0,6 (5%)	169 ± 7 (7%)	459 ± 31 (4%)	44 ± 4 (6,%)	3 ± 2 (7%)	8 ± 1 (5%)	76 ± 9 (3%)
210 - 125	0,12 ± 0,06 (3%)	0,7 ± 0,5 (4%)	35 ± 6 (12%)	25,1 ± 0,6 (2%)	4,37 ± 0,01 (5%)	2 ± 1 (30%)	1,5 ± 0,1 (8%)	18 ± 1 (6%)
500 - 210	0,15 ± 0,04 (88%)	0,5 ± 0,1 (75%)	3 ± 2 (25%)	41 ± 2 (73%)	2,75 ± 0,03 (73%)	0,06 ± 0,01(28%)	0,014 ± 0,011 (1%)	6,9 ± 0,1 (60%)
2000 - 510	0,05 ± 0,01 (8%)	0,4 ± 0,1 (16%)	26 ± 18 (56%)	44 ± 3 (21%)	2,27 ± 0,02 (16%)	0,3 ± 0,3 (35%)	2,59 ± 0,03 (86%)	13,4 ± 0,6 (31%)
Localidad 3 (prof. 20,0 m)								
TOTAL	0,05 ± 0,05	2,6 ± 0,2	166 ± 11	112 ± 1	13,5 ± 0,1	1,6 ± 0,2	16,3 ± 1,1	36,7 ± 0,3
<125	0,046 ± 0,001 (0,1%)	3,6 ± 0,2 (2,5%)	250 ± 4(3%)	157 ± 2 (1%)	19,0 ± 0,1 (2,%)	2 ± 2 (1%)	25 ± 1 (6%)	49 ± 1 (2%)
210 - 125	0,039 ± 0,004 (1%)	0,9 ± 1,1 (7%)	9 ± 12 (1%)	28,0 ± 0,6 (2%)	3,44 ± 0,03 (5%)	1,2 ± 0,3 (6%)	1 ± 1 (3%)	14 ± 3 (6%)
500 - 210	0,14 ± 0,06(57,9%)	0,4 ± 0,4 (37%)	7 ± 6 (12%)	39 ± 4 (33%)	2,46 ± 0,04 (37%)	1,11 ± 0,02(59%)	0,42 ± 0,01(14%)	5,3 ± 0,4(26%)
2000 - 510	0,05 ± 0,05 (41%)	0,3 ± 0,0(53,5%)	26 ± 13(84%)	36,4 ± 0,4(64%)	1,79 ± 0,02 (56%)	0,3 ± 0,3 (34%)	1 ± 2 (77%)	6,6 ± 0,1(66%)

* Concentración en mg kg⁻¹ para todos los metales y en µg kg⁻¹ para Hg.

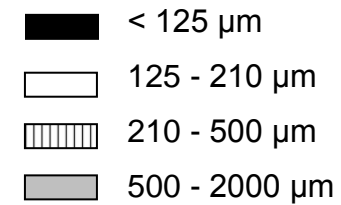
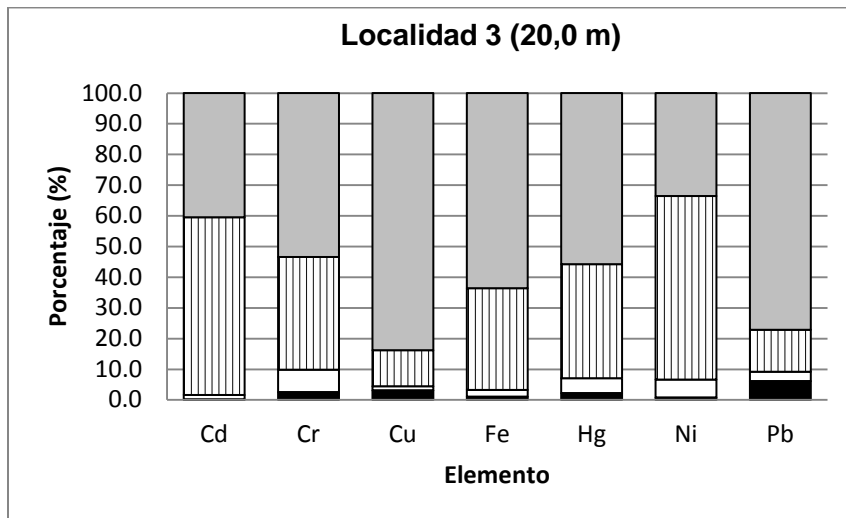
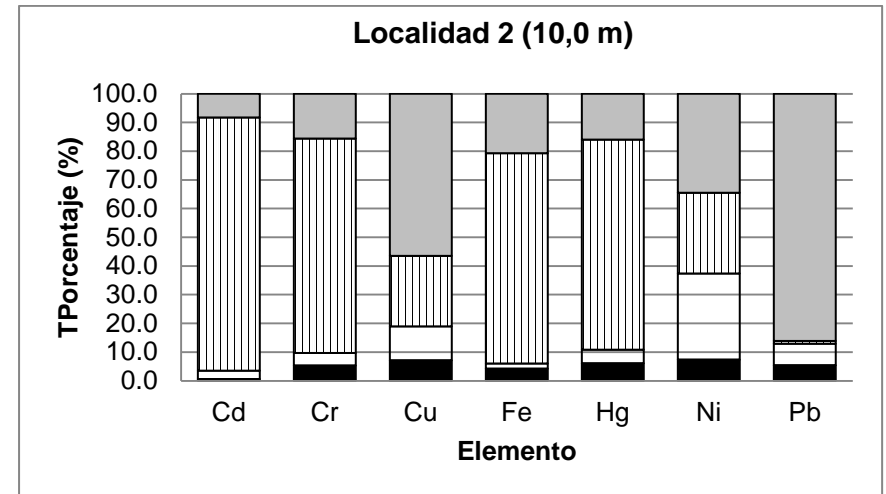
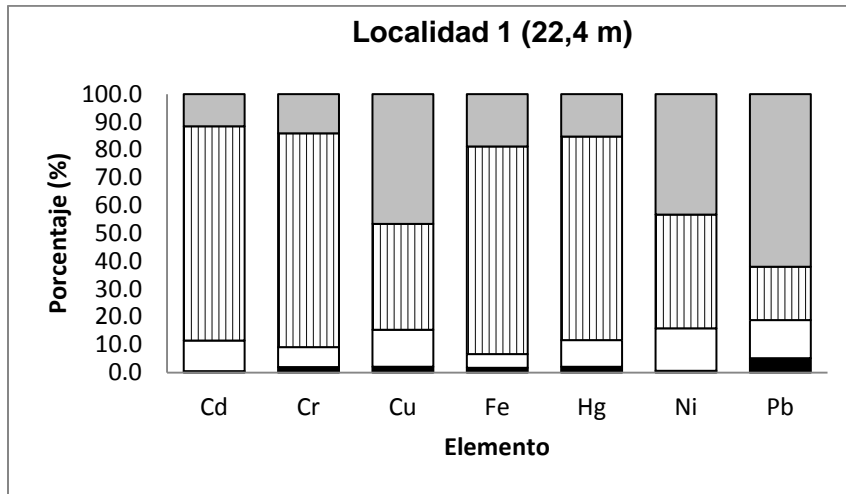


Figura 9. Distribución porcentual de metales por fracción granulométrica por localidad

concentraciones totales más bajas de todos los metales. La localidad 2 presentó concentraciones de Fe y Hg comparables a las de la Localidad 3 y de Cr, Cu y Pb comparables a las de la Localidad 1. Las concentraciones de Cd y Ni pueden considerarse comparables en todas las localidades. Las localidades 1 y 3 se encuentran cercanas geográficamente, al noroeste de la isla.

También puede observarse, tal como se esperaba, que la fracción más fina analizada ($<125 \mu\text{m}$) presentó las concentraciones más elevadas de los metales en todas las localidades, y entre las localidades, la Localidad 2 presentó las concentraciones mayores. La distribución porcentual de los metales por fracción siguió el patrón de la distribución porcentual granulométrica, excepto para Cu, Ni, y Pb en las de la Localidad 1 y Localidad 2, donde las máximas concentraciones porcentuales se presentaron en la fracción 500 - 2000 μm ; y de Cd y Ni en la Localidad 3, ubicada en la fracción 210 - 500 μm .

La Tabla 24 muestra los intervalos de concentración determinados en los sedimentos de Isla de Aves, así como valores determinados por Camposano et al. (2005) en sedimentos superficiales de Isla de Aves y los señalados por Turekian y Wedepohl (1961) para rocas sedimentarias carbonáticas y para carbonatos de mar profundo. Asimismo, la Tabla 24 muestra otros valores de concentración en sedimentos marinos, directrices para la calidad de los sedimentos reportados por agencias internacionales como la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2005) y la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, 2013).

Las concentraciones de Cd, Cr, Fe, Hg y Ni determinadas en los sedimentos de Isla de Aves fueron menores que todos los valores señalados por las publicaciones mencionadas. En el caso del Cu, las concentraciones determinadas en este trabajo solo superan los valores de Camposano et al. (2005), y los de Turekian y Wedepohl (1961) en la Localidad 3; y para Pb y Zn, solo en la Localidad 3, se obtuvieron valores mayores

Tabla 24. Intervalo de concentración de metales pesados determinado en los sedimentos y valores reportados¹

Referencia	Tipo	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Este trabajo	Isla de Aves	0,05 -0,13	1,0 – 2,6	39 - 166	65 - 113	0,008 - 0,014	1,6 - 1,7	2,6 - 16,3	13,4 - 36,7
Camposano et al. (2005)	Superficiales. I. de Aves				979			16	
Turekian y	RCS	0,035	11	4	3800	0,04	20	9	20
Wedepohl (1961)²	SCMP		11	30	9000	9	30		35
EPA, 2013	Marino	0,6	36	28			19	37	98
NOAA, 2005³	SQG TEC	0,99		32		0,18		36	120
	SQG MEC	3,0		91		0,64		83	290
	SQG PEC	5,0		150		1,10		130	460

¹ Concentraciones en mg kg⁻¹

² RCS (Roca carbonática sedimentaria); SCMP (Sedimento carbonático de mar profundo).

³ SQG (Sediment quality guideline): Pautas de calidad de sedimentos: TEC (Threshold effect concentration): Concentración de efecto umbral; TEM (Medium effect concentration): Concentración de efecto medio; PEC (Probable effect concentration): Concentración de efecto probable.

a los señalados por Turekian y Wedepohl (1961) para rocas sedimentarias carbonáticas, pero son menores que los señalados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2005) y la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, 2013).

De acuerdo a esto, los sedimentos analizados de Isla de Aves no presentan niveles de concentración que implique contaminación y puesto que los valores de concentración son comparables o menores que los señalados, podrían considerarse como valores base, excepto para el Cu en la Localidad 3.

Teniendo en cuenta que la relación Fe/Cu en la Localidad 3 es < 1 , se pudiera plantear la duda de si el sedimento analizado sea una muestra representativa o si pudiera estar alterada.

Los valores obtenidos para el FE y el I_{geo} (Apéndices 5, 6 y 7) resultaron ser, en su mayoría, inferiores a la unidad y negativos, respectivamente, y sólo para Cu y Cd, en algunos casos, para Pb y Zn puede observarse valores positivos cercanos o mayores a la unidad. El hecho de que la mayoría de los valores de FE e I_{geo} sean varios órdenes de magnitud inferiores a la unidad y negativos, implicaría que los set de datos empleados como niveles base no aplican al sistema en estudio, por lo que los resultados de FE e I_{geo} no son representativos del sistema. De los datos empleados, el que más se acerca al comportamiento litológico de las muestras, es el de Turekian y Wedepohl (1961) para rocas carbonáticas.

Algas

Las muestras de las especies de algas *Palisada papillosus*, *Halimeda opuntia*, *Caulerpa racemosa*, *Lyngia* sp., “cianofita”, *Dyctiota dicotoma* y *Padina gymnospora* presentaron las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn mostradas en la Tabla 25. En esta Tabla también se muestran los valores de línea base a nivel mundial

reportados por Eisler (2010); para la Antártida, señalados por Farías et al. (2002) y Vodopívez et al. (2004); y para el Océano Atlántico señalados por Wallestein et. al. (2009).

Las concentraciones determinadas en *P. gymnospora* se encuentran en el mismo orden para Cu, Ni y Pb, menores para Cd y Hg y mayores para Cr que las señaladas para la misma especie colectada en la misma zona de Isla de Aves (Camaray, 2012); y también fueron comparables a las obtenidas por Urdaneta (2010) para la misma especie en la localidad de Cepe (Estado Aragua), excepto para Cd y Hg, para los cuales las concentraciones en Isla de Aves fueron menores.

Asimismo, las concentraciones de Cd y Cr determinadas en Isla de Aves son menores y, para el resto de los elementos, comparables a las señaladas en *P. boergensii* (del mismo género) en la Isla de Margarita y en *C. racemosa* en la Isla de Coche por Rodríguez et al. (2013); y también fueron menores para Cd, Cr, Cu, Hg y Pb y menores o comparables para Ni y Zn, respecto a las determinados en costas continentales venezolanas (Caramaray, 2012; Urdaneta, 2010).

Por otra parte, los valores determinados en este estudio para Cd, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn se encuentran por debajo de los valores reportados por Eisler (2010) como líneas base mundiales; mientras que para Cu, se obtuvieron valores por encima y por debajo del límite reportado por Eisler (2010).

Las concentraciones de Cd, Cr y Pb determinadas en todas las especies en Isla de Aves están por debajo de los señalados por Farías et al. (2002) y Vodopívez et al. (2004) en la Antártida; mientras que los valores de Ni son comparables; y los de Cu son menores y comparables, exceptuando las determinadas en *D. dicotoma*; y las de Zn son comparables o mayores.

Por otra parte, los valores obtenidos en este estudio, fueron menores que los determinados en algas de consumo humano en España por Besada et al. (2009)

Tabla 25. Concentración de metales determinados en las muestras de algas de Isla de Aves (en peso seco) y otras reportadas¹

			Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Todas	Lugar		0,04 - 0,29	0,1 - 1,4	0,6 - 33	17 - 143	1,2 - 6,7	0,3 - 2,3	14,7 - 56,2
Especie	Localidad	n							
<i>P. papillosus</i>	5	3	0,19 - 0,18 (0,19)	0,5 - 0,8 (0,6)	2,2 - 2,5 (2,2)	17 - 26 (18)	3,2 - 4,5 (3,86)	0,6 - 0,8 (0,7)	18,7 - 19,5 (18,9)
<i>H. opuntia</i>	5	1	0,07 ± 0,02	1,4 ± 0,0	0,7 ± 0,0	86 ± 1	1,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	14,8 ± 2,2
	2	1	0,06 ± 0,00	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	88 ± 1	1,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0	14,7 ± 0,9
<i>C. racemosa</i>	5	1	0,12 ± 0,00	0,6 ± 0,0	5,3 ± 0,6	32 ± 0	3,3 ± 0,4	1,8 ± 0,3	28,5 ± 1,7
<i>Lyngia</i> sp.	5	1	0,21 ± 0,00	0,7 ± 0,1	3,7 ± 0,3	33 ± 1	5,5 ± 0,8	0,5 ± 0,0	15,4 ± 2,4
	6	1	0,07 ± 0,01	0,7 ± 0,0	2,8 ± 0,2	36 ± 1	3,2 ± 0,1	0,7 ± 0,0	56,2 ± 0,2
“cianofita”	5	3	0,11 - 0,15 (0,12)	0,6 - 0,7 (0,7)	1,5 - 1,8 (1,6)	128 - 143 (133)	3,8 - 4,1 (4,0)	0,5 - 0,8 (0,5)	21,6 - 24,2 (22,6)
<i>D. dicotoma</i>	1	1	0,13 ± 0,01	0,4 ± 0,1	27,1 ± 2,8	24 ± 1	4,2 ± 0,5	1,7 ± 0,2	35,7 ± 2,4
	5	1	0,29 ± 0,01	0,4 ± 0,0	33,0 ± 0,1	26 ± 0	6,7 ± 0,2	2,3 ± 0,0	53,6 ± 0,1
<i>P. gymnospora</i>	6	1	0,04 ± 0,01	0,6 ± 0,1	2,4 ± 0,5	32 ± 3	2,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	32,7 ± 2,8
Otros Estudios Locales									
<i>P. gymnospora</i>	I de Aves ² (n=1)		0,27	0,11	2,02	50	1,2	0,52	5
	Cepe ² (n=4)		0,67	0,6	4	140	1,95	0,48	13
	Edo Vargas ² (n=12)		0,7	36	11,5	100	16,4	4,4	16
	Costa Central ³ (n=3)		0,7	6	15	100	6	3	50
	Cepe ³ (n=1)		0,74	1,7	6,2	100	2,15	1,5	28
<i>C. racemosa</i>	I. de Coche ⁴ (n=6)		1,4	4,3	2,9	23	2,6	1,9	3
<i>P. boergensenii</i>	I. de Margarita ⁴ (n=2)		1,1	3,2	4	24	3,5	1,7	13
Estudios Internacionales									
Diversas especies	Mundial ⁵		22	10	1,3	1000	10	2,3	1000
4 Especies	Océano Atlántico ⁶		0,29 - 1,19		0,95 - 3,26		1,00 - 6,65	0,09 - 0,18	9,85 - 17,06
11 Especies	Antártida ⁷		< 10,4	1,8 - 11,1	1,0 - 15,2		1,80 - 8,76	< 1,57	<15,0
6 Especies	Antártida ⁸		< 2,4	1,6 - 12,2	< 10,0			< 8,7	< 13,3

¹ Concentración en mg kg⁻¹ para todos los metales y en µg kg⁻¹ para Hg; valores de medianas en paréntesis.²Camaray, 2012; ³Urdaneta, 2010; ⁴Rodríguez et al., 2013; ⁵Eisler, 2010; ⁶Wallestein et al., 2009; ⁷Farías et al., 2002; ⁸Vodopivec et al., 2004

(valores máximos de 4,82; 14,1; 0,057; 1,35; y 73,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, Cu, Hg, Pb y Zn, respectivamente), excepto para la especie *D. dicotoma*, que presentó valores superiores para Cu y Pb; y las especies *H. opuntia* y “cianofita”, que presentaron valores superiores de Hg.

Es importante destacar que la concentración metálica en las algas varía con la especie, y que el número de muestras analizadas por especie en este trabajo no es significativo para realizar una comparación estadística entre especies.

Esponjas

Las muestras de esponjas *Amphimedon compressa* y *Niphates erecta* presentaron las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn mostradas en la Tabla 26. En esta Tabla también se muestran valores reportados para esponjas en costas venezolanas y los señalados, como niveles base a nivel mundial, por otros autores.

Una observación general de los datos de la Tabla 26 muestra que las concentraciones determinadas en la especie *A. compressa* son mayores para Cd, Cr y Cu, mayores o comparables para Hg, comparables para Pb (exceptuando los resultados obtenidos en la localidad 4) y menores para Ni y Zn que las determinadas en la especie *N. erecta*.

Asimismo, las concentraciones determinadas en Isla de Aves, para *N. erecta* y *A. compressa*, para todos los elementos, son menores o comparables a las determinadas en *N. erecta* y *A. viridis*, respectivamente, colectadas en el Parque Nacional Mochima y en el Parque Nacional Archipiélago Los Roques (Urbina et al., 2015), excepto para el Ni en la Localidad 4, donde se obtuvo una concentración mayor.

En relación a los datos mundiales señalados como línea base (Eisler, 2010; Negri et al., 2006; Pan et al., 2011), las concentraciones determinadas para todos los

Tabla 26. Concentraciones de metales pesados determinadas en esponjas¹ de Isla de Aves (en base a peso seco) y otros reportados.

Lugar			Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
I. de aves			0,4 - 1,7	0,1 - 2,5	2,5 - 12,6	34 - 81	2,6 - 71	0,4 - 1,8	18 - 54
Especie	Localidad	n							
<i>A. compressa</i>	1	6	1,5 - 1,7 (1,7)	0,4 - 1,0 (0,9)	8,7 - 12,6 (10,7)	60 - 74 (64)	4,6 - 6,8 (6,5)	0,9 - 1,8 (1,3)	24 - 26 (25)
	2	28	0,8 - 1,1 (1,0)	0,5 - 1,3 (0,7)	5,2 - 8,7 (7,4)	49 - 60 (55)	2,6 - 3,9 (3,2)	0,4 - 1,0 (0,78)	22 - 32 (26)
	3	5	0,9 - 1,0 (1,0)	0,6 - 0,7 (0,7)	7,1 - 7,6 (7,2)	66 - 75 (68)	3,1 - 3,5 (3,4)	0,6 - 0,7 (0,7)	18 - 19 (19)
	4	2	1,41 - 1,43(1,42)	1,0 - 2,5 (1,7)	7,4 - 7,5 (7,5)	78 - 81 (80)	65 - 71 (68)	1,16 - 1,19 (1,18)	19 - 20 (20)
<i>N. erecta</i>	1	1	0,7	0,3	2,5	37	17,3	0,7	40
	2	3	0,58 - 0,61 (0,61)	0,47 - 0,51 (0,49)	4,6 - 5,1 (5,0)	58 - 59 (59)	20,5 - 21,4 (21,2)	0,7 - 0,9 (0,9)	41 - 54 (41)
	3	4	0,37 - 0,41 (0,38)	0,1 - 1,8 (0,4)	4,4 - 4,9 (4,6)	34 - 40 (40)	11,7 - 15,8 (12,7)	1,1 - 1,3 (1,3)	31 - 32 (31)
Otros Estudios Locales									
<i>N. erecta</i> ²	Mochima	15	1,0 ± 0,7	2,2 ± 0,3	19,1 ± 3,7		3,3 ± 1,0	2,6 ± 1,5	
	Los Roques	15	0,06 ± 0,04	0,52 ± 0,16	11,0 ± 4,4		23 ± 7	0,55 ± 0,08	
<i>A. viridis</i> ²	Mochima	15	0,89 ± 0,08	2,8 ± 0,6	10,6 ± 1,9		2,7 ± 0,5	1,1 ± 0,3	
	Los Roques	15	2,3 ± 0,2	0,33 ± 0,17	10,4 ± 1,3		2,5 ± 0,7	0,39 ± 0,07	
Estudios internacionales									
Mundial ³			0,13 - 130		0,99 - 200	330	5 - 22	0,3 - 130	4,7 - 360
Mar Rojo ⁴			0,03 - 0,75		4,5 - 22,7	16 - 226		0,27 - 2,07	5,6 - 179
Antártida ⁵			8 - 42		3,8 - 22,1			0,1 - 7,0	22 - 86

¹ Intervalo de concentración y mediana (entre paréntesis) en mg kg⁻¹ para todos los metales, y en µg kg⁻¹ para Hg.

² Urbina et al., 2015; ³ Eisler, 2010; ⁴ Pan et al., 2011; ⁵ Negri et al., 2006.

elementos en Isla de Aves, se encuentran dentro del intervalo reportado, y son mucho menores que el máximo de dicho intervalo, lo cual indicaría que las concentraciones determinadas en Isla de Aves, podrían considerarse como valores de línea base, exceptuando al Ni determinado en la Localidad 4, donde excede los valores obtenidos en el Parque Nacional Mochima y Parque Nacional Archipiélago Los Roques (Urbina et al., 2015) y los valores máximos registrados por Eisler (2010).

5.3 Estudios de contraste

El contenido metálico de un organismo está determinado por sus biología, su especie y el entorno químico donde se desarrolla.

Con el objetivo de reconocer alguna diferencia en el nivel de bioacumulación entre especies o de exposición entre las localidades, se realizaron pruebas de contraste. La prueba ANOVA no pudo aplicarse ya que la mayoría de las poblaciones no presentaron distribución normal o hubo diferencias significativas entre las varianzas, por lo que se aplicó el contraste rápido de Tukey ($P=0,05$) y, adicionalmente, se realizó un análisis de medianas y comparación a través de los diagramas de Cajas y Bigotes.

Bioacumulación

En general, se puede observar que las esponjas muestran mayor concentración de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb que las algas y los niveles de Zn muestran que la capacidad de algas y esponjas para retener este elemento es comparable.

Bioacumulación en algas

El estudio de contraste en las muestras de algas estuvo limitado por el escaso número de muestras colectadas por especie y localidad. Solamente la Localidad 5, donde se colectaron réplicas comparables, se pudo comparar la capacidad de algas para bioacumular metales pesados, entre las especies, *P. papillosus* (n=3) y “cianofita” (n=3).

Al aplicar el contraste rápido de Tukey ($P=0,05$) a las muestras de algas, se observa que las especies presentan valores significativamente diferentes para Cd, Cu, Hg y Zn; y valores comparables de Cr, Ni y Pb (Apéndice 8).

La Figura 10 muestra los diagramas de cajas y bigotes para todos los elementos en las algas *P. papillosus* y “cianofita”, en la Localidad 5, donde se observa que la especie *P. papillosus* presenta mayores concentraciones de Cd, Cu y Hg, el alga “cianofita” registra mayor concentración de Zn. Sin embargo, la dispersión en la concentración de Pb para el alga “cianofita” y de Cr y Ni para el alga *P. papillosus* pudo haber afectado el análisis.

De acuerdo a estos resultados, *P. papillosus* podría ser un buen indicador de Cd, Cu, Hg y posiblemente de Pb, tal como se espera ya que las algas pardas tienden a acumular As y Pb (Etcheverry, 1986). Por su parte, la “cianofita” analizada pudiera ser bioindicador de Zn.

Bioacumulación en esponjas

La capacidad de las especies de esponjas para bioacumular metales pesados se evaluó utilizando la data obtenida para las Localidades 2 y 3, donde se recolectaron réplicas de las dos especies.

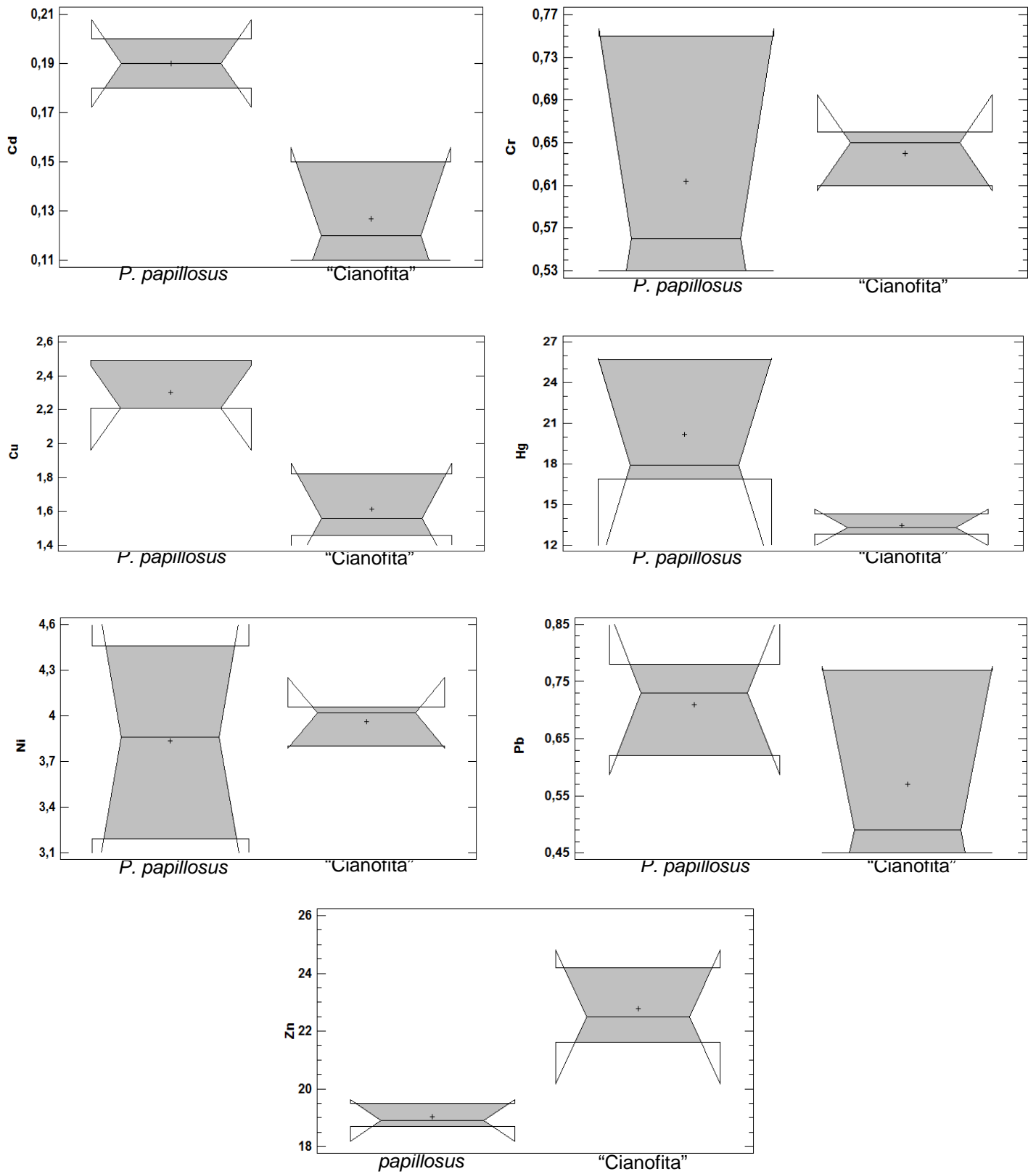


Figura 10. Diagramas de Cajas y Bigotes por elemento para las algas, especies: *P. papillosum* (n=3) y "cianofita" (n=3), en la localidad 5. Concentraciones en mg kg⁻¹ para todos los metales; en µg kg⁻¹ para

Hg

Al aplicar el contraste rápido de Tukey ($P=0,05$) a las muestras de esponjas en la Localidad 3 (*A. compressa*, $n=5$; *N. erecta*, $n=4$), se observa que las especies presentan valores significativamente diferentes para Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn; y valores comparables de Cr (Apéndice 9).

La Figura 11 muestra los diagramas de Cajas y Bigotes para todos los elementos en las dos especies de esponjas en la Localidad 3, donde el número de réplicas es comparable (*A. compressa*, $n=5$; *N. erecta*, $n=4$). Los correspondientes diagramas para la Localidad 2 se muestran en el Apéndice 10 (*A. compressa*, $n=28$; *N. erecta*, $n=3$).

Los diagramas muestran que en la Localidad 3, la especie *A. compressa* presenta las concentraciones más elevadas de Cd, Cr y Cu, la especie *N. erecta* presenta las concentraciones más elevadas de Ni y Zn; ambas especies registran valores comparables de Hg y Pb. En la Localidad 2 (Apéndice 10), se obtuvieron resultados comparables, excepto que *N. erecta* presentó la mayor concentración de Hg.

De acuerdo con estos resultados, *A. compressa* es comparativamente mejor bioindicador de Cd, Cr y Cu; mientras que *N. erecta* lo es para elementos reductores Ni, Hg y Zn.

Posibles contrastes de exposición entre localidades de Isla de Aves

Aunque el ambiente de Isla de Aves parece no estar intervenido y las concentraciones de los elementos analizados corresponden a niveles base, pudiesen existir diferencias espaciales. Para obtener información al respecto, se seleccionó la especie de esponja *A. compressa*, la cual fue colectada en las Localidades 1, 2, 3 y 4, y para la cual se contó con un número elevado de muestras.

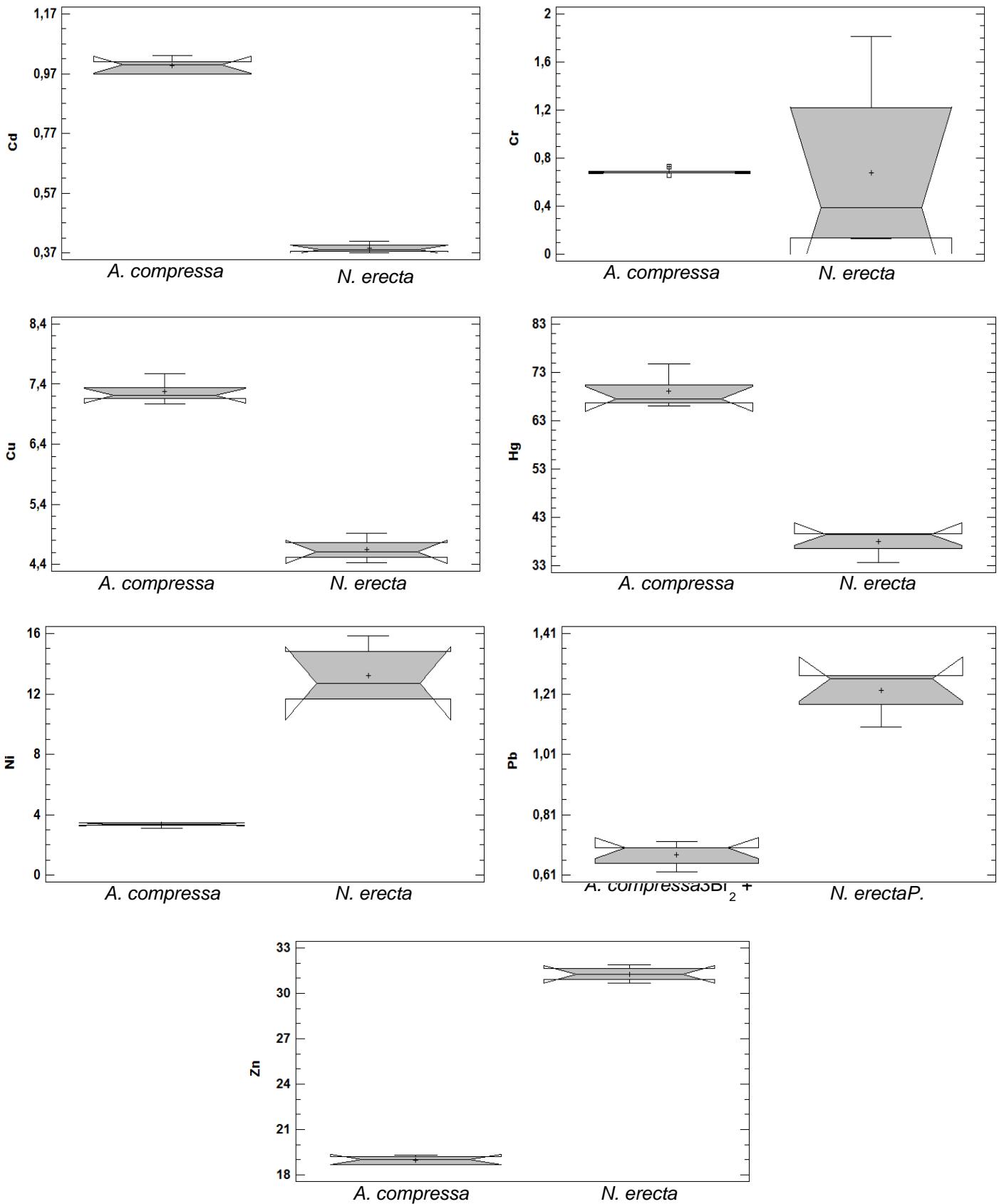


Figura 11. Diagramas de Cajas y Bigotes por elemento para las esponjas, en la Localidad 3. Concentraciones en mg kg^{-1} para todos los metales; en $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Hg

En la Figura 12, se muestran los diagramas de Cajas y Bigotes obtenidos para todos los elementos por localidad, donde se muestra que, para *A. compressa*, las concentraciones más elevadas de Cd, Cu y Pb se presentaron en la Localidad 1 (22,4 m de profundidad), mientras que las de Cr, Hg y Ni se ubicaron en la Localidad 4 (22,3 m de profundidad); por otra parte, la Localidad 2 (10 m de profundidad) y la Localidad 3 (20 m de profundidad) presentaron las menores concentraciones de todos los metales, excepto para el elemento Hg en la Localidad 3 donde registró concentraciones importantes; y para el elemento Zn en la Localidad 2, donde presentó la concentración más elevada.

De acuerdo a estos resultados, aunque las concentraciones de metales en las esponjas pueden ser considerados como valores de línea base, excepto para Ni en la Localidad 4, se observan efectos sobre la concentración de Cr, Hg y Ni al norte de la isla, de Cd, Cu y Pb al noroeste y de Zn al suroeste, que producen diferencias significativas en los resultados entre localidades.

No fue posible evaluar el efecto de la localidad en el nivel de exposición de las muestras de alga, debido a que no se dispuso de data suficiente.

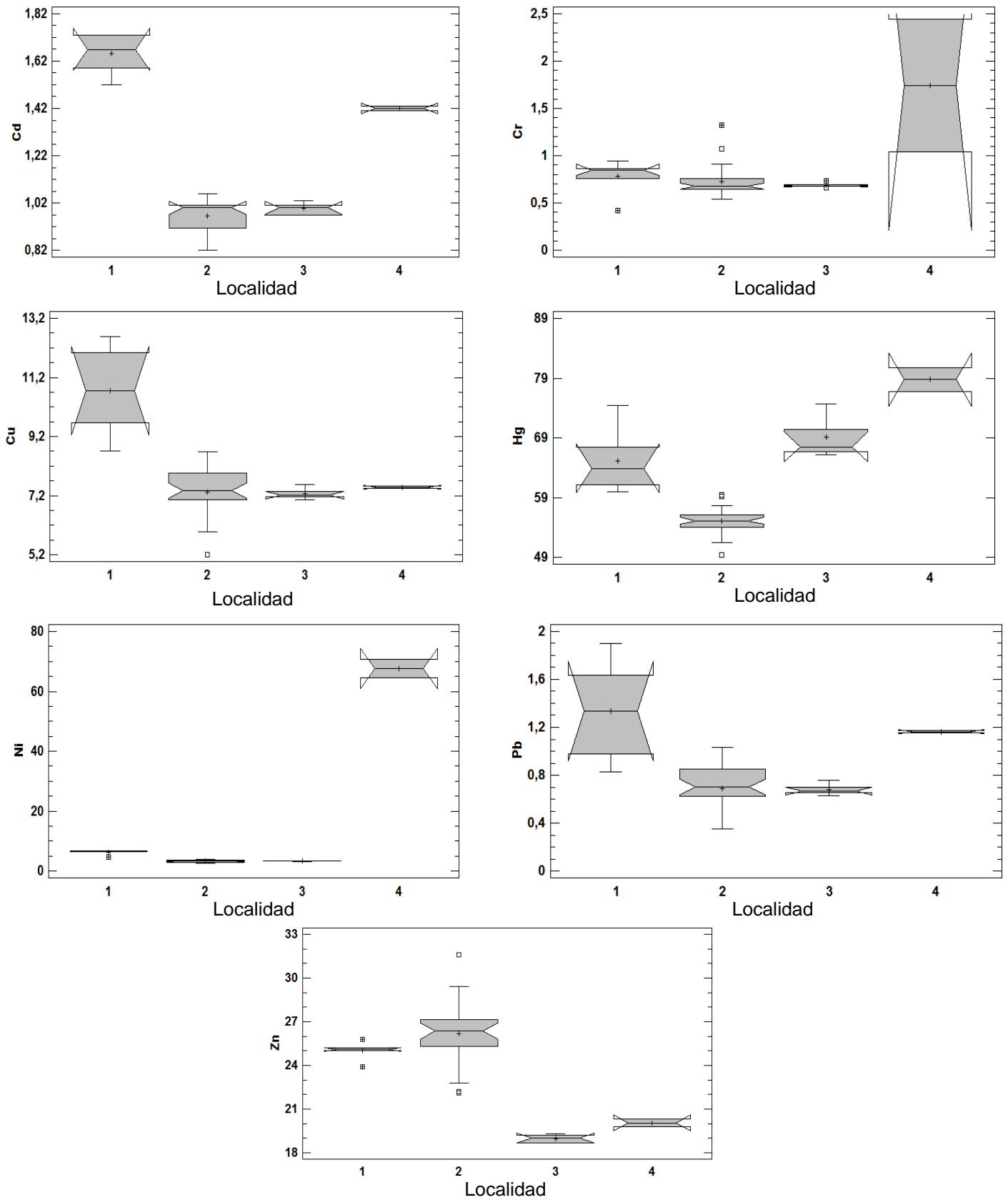


Figura 12. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración de los elementos en la especie de esponja *A. compressa* por localidad: Localidad 1 (n=6); Localidad 2 (n=28); Localidad 3 (n=5); Localidad 4 (n=2). Concentraciones en mg kg^{-1} para todos los metales; en $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Hg

5.4. Estudios de correlación

El análisis de correlaciones múltiples utilizando el coeficiente de Spearman determina las correlaciones interelementales en un solo plano, lo cual limita el análisis en los casos donde hay más de un efecto sobre la data. Los coeficientes de Spearman determinados se muestran en los Apéndices 11 y 12. Sin embargo, no se discutió la información obtenida, ya que los resultados de otros estudios como PCA proporcionaron mayor información.

Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales permite reducir el número de combinaciones lineales de las variables de toda la data, extrayendo las más importantes.

El análisis de PCA aplicado a toda la data obtenida (concentraciones de los elementos en sedimentos, algas y esponjas) mostró tres componentes principales que explican el 76% de la variabilidad de la data ($P \geq 0,05$). Los resultados del análisis de componentes principales para toda la data se muestran en el Apéndice 13. La Figura 13 muestra los biplots de los componentes PC1, PC2 y PC3 obtenidos. En ambos biplots se observa que los tres tipos de muestra se separan, especialmente las de sedimentos que se encuentran asociados a los elementos Cr, Pb y Cu en el PC2. En el PC1 se encuentran los elementos Cd, Hg y Ni, asociados a las muestras de esponja. El Zn se encuentra en el PC3, asociado a algas y a esponjas. Puesto que sólo se cuenta con tres datos de sedimentos, se realizó el análisis sólo para algas y esponjas.

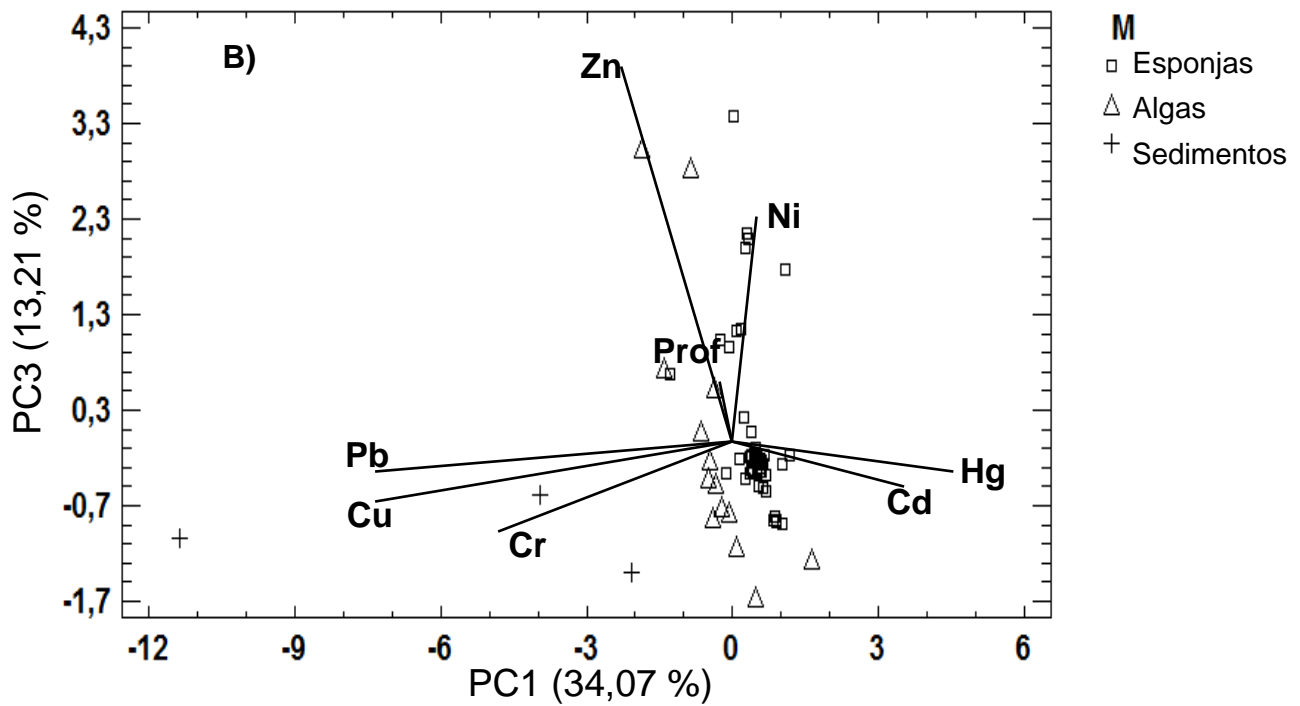
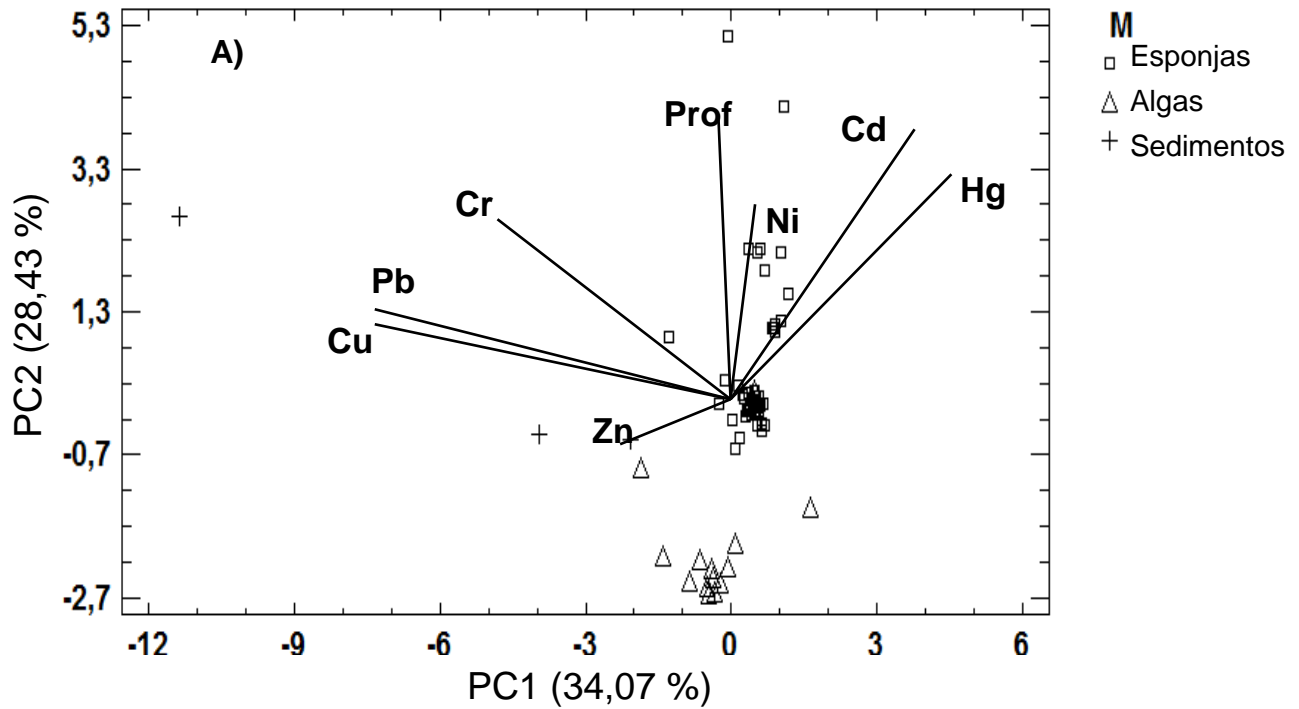


Figura 13. Biplot de los componentes principales PC 1, PC 2 y PC 3 para toda la data

El análisis de PCA aplicado a las algas determinó dos componentes principales que explican el 69% de la variabilidad de la data ($P \geq 0,05$). Los resultados del análisis de PCA para algas se muestran en el Apéndice 14. La Figura 14 muestra el biplot del PC1 y PC2, donde se observa que la distribución de la data está asociada más a la localidad que a la especie de alga. Sin embargo, cabe destacar que el número de réplicas es bajo para cada especie.

Por otra parte, aunque existe una dispersión de la data, puede observarse que los elementos Pb, Cu y Zn se correlacionan en el PC1, asociados a las especies *D. dicotoma* (parda) y *C. racemosa* (verde) en la localidad 5; los elementos Cd y Ni se encuentran correlacionados en el PC1 y en el PC2, y asociados: el Ni a la especie *D. dicotoma* (parda), y el Cd a las especies “cianofita”, *P. papillosus* (roja) y *Lyngia* sp. y la Localidad 5; y el Cr y Hg están en otro componente (no principal). Hg se encuentra asociado a la especie *H. opuntia* (verde) y *P. gymnospora* (parda), en las Localidades 2 y 4.

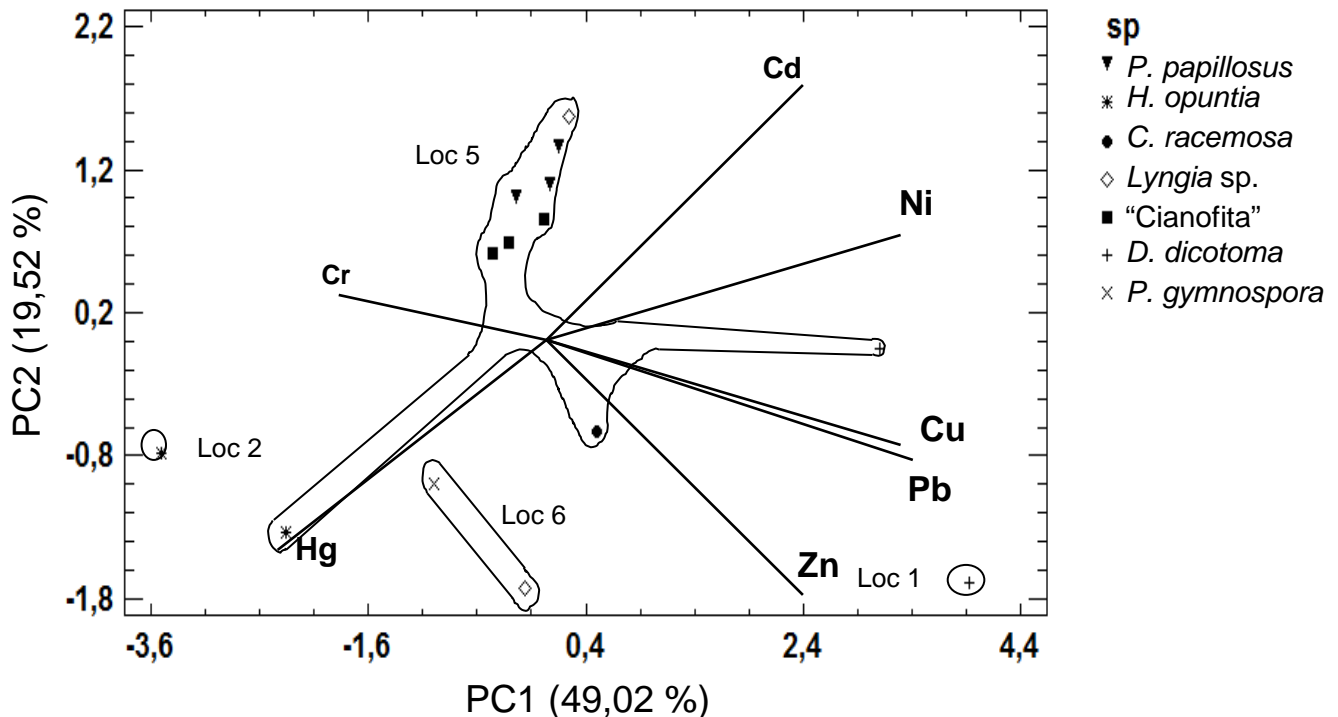


Figura 14. Biplot de los componentes principales PC 1 y PC 2 para algas, por especie

Se observa una correlación negativa entre el Cd y el Hg relacionada con las especies *H. opuntia* y *P. gymnospora*, donde se encuentran con la menor y mayor concentración, respectivamente.

El análisis PCA aplicado a las esponjas, determinó tres componentes principales que explican el 77% de la variabilidad de la data ($P \geq 0,05$). Debido a que las esponjas fueron colectadas en localidades con distinta profundidad, este factor fue tomado en cuenta al aplicar el análisis de PCA. Los resultados del análisis de componentes principales para las esponjas se muestran en el Apéndice 15. La Figura 15 muestra los biplots del PC1, PC2 y PC3 para las esponjas por localidad. En ambos biplots, se observa una clara separación entre ambas especies, y para la *A. compressa*, las muestras se separan por localidad. El Zn se ve asociado a la especie *N. erecta*, tanto en el PC2 como en el PC3. La especie *A. compressa* está asociada a los elementos Cd, Hg y Cu, correlacionados en el PC1 y a Pb, Cr y Ni, correlacionados en el PC1 y PC2.

Debido a que se pudo colectar una mayor cantidad de muestras de la especie *A. compressa*, se aplicó un análisis de PCA para esta especie, el cual mostró tres componentes que explican el 90% de la variabilidad de la data. Los resultados del análisis de componentes principales para la especie *A. compressa* se muestran en el Apéndice 16. La Figura 16 muestra los biplots del PC1, PC2, y PC3 de la especie *A. compressa*, por localidad. En ambos biplots se puede observar que las muestras se separan por localidad, observándose la correlación de Cd, Pb y Cu en el PC1 asociada a la Localidad 1; la correlación entre Ni, Hg y Cr en el PC1 asociada a la Localidad 4 y a la profundidad; en el PC2, asociada a la Localidad 3; en el PC3, la correlación entre Cr y Ni asociada a la Localidad 4; y el Zn asociado a la Localidad 2.

Puede observarse que los analitos que se correlacionan en cada PCA reflejan los elementos con mayores concentraciones en cada localidad. Sin embargo, puesto que la zona de estudio es tan pequeña, es difícil considerar que existan diferencias litologeoquímicas que determinen las diferencias de concentración entre las localidades.

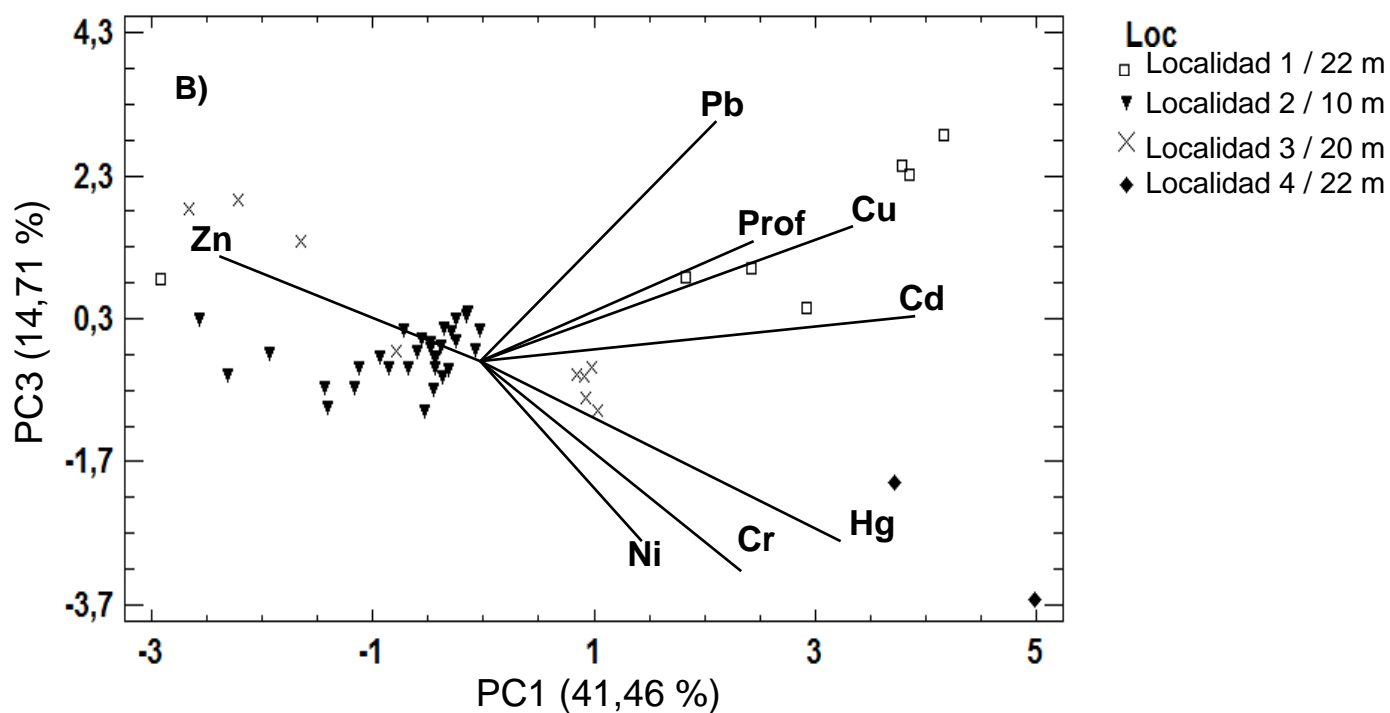
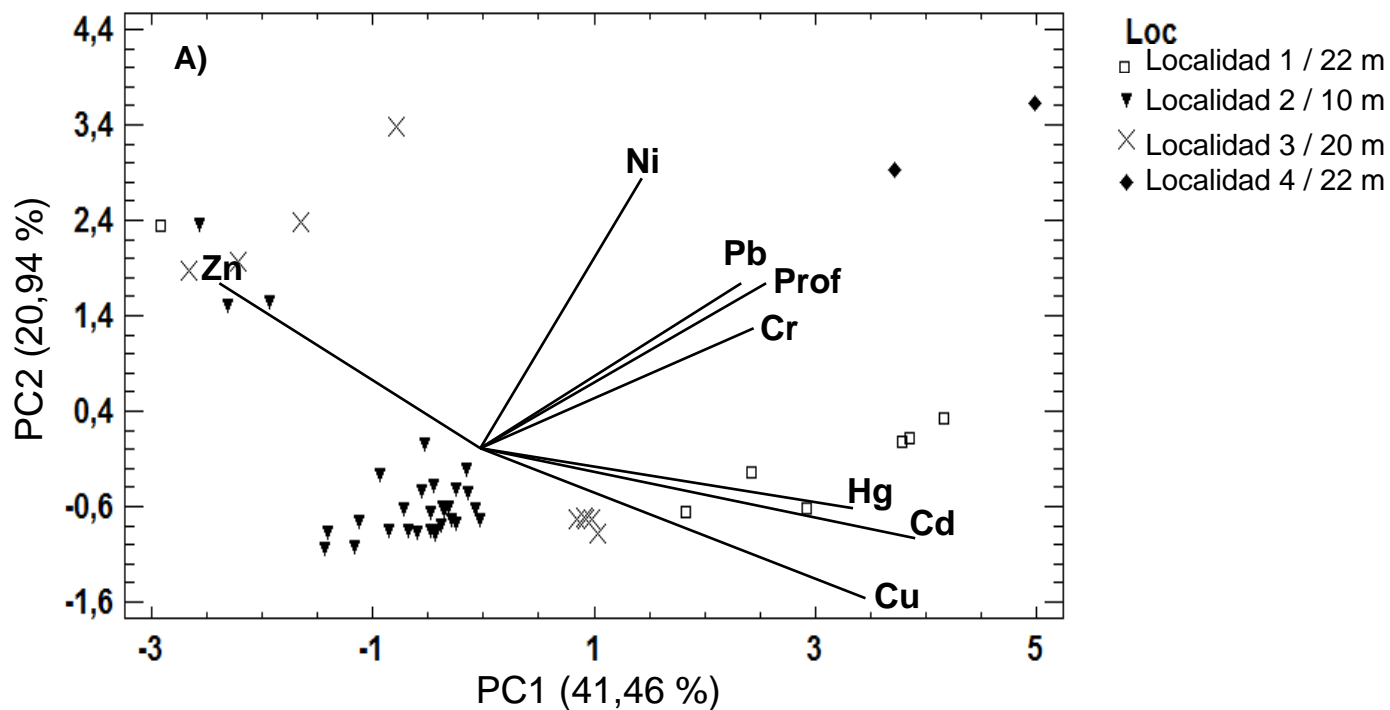


Figura 15. Biplot de los componentes principales PC 1, PC 2 y PC 3 para esponjas, por localidad

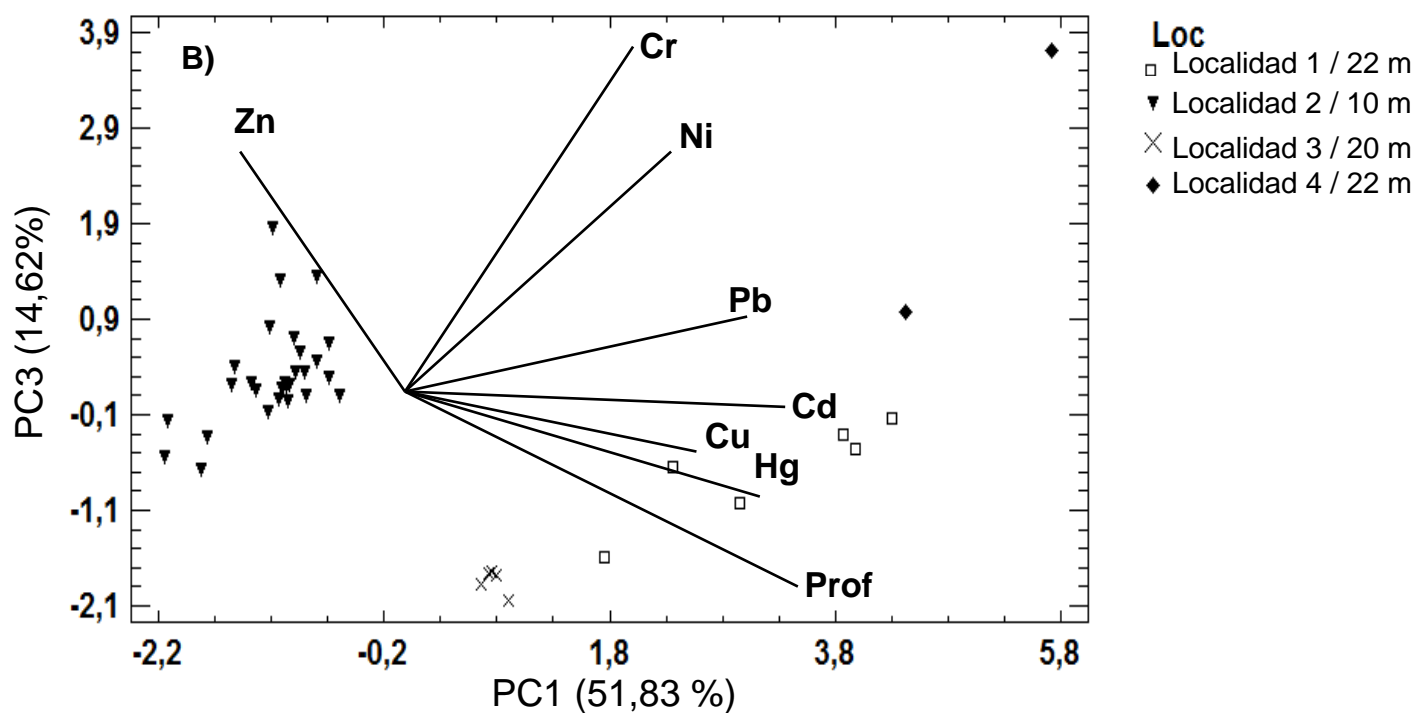
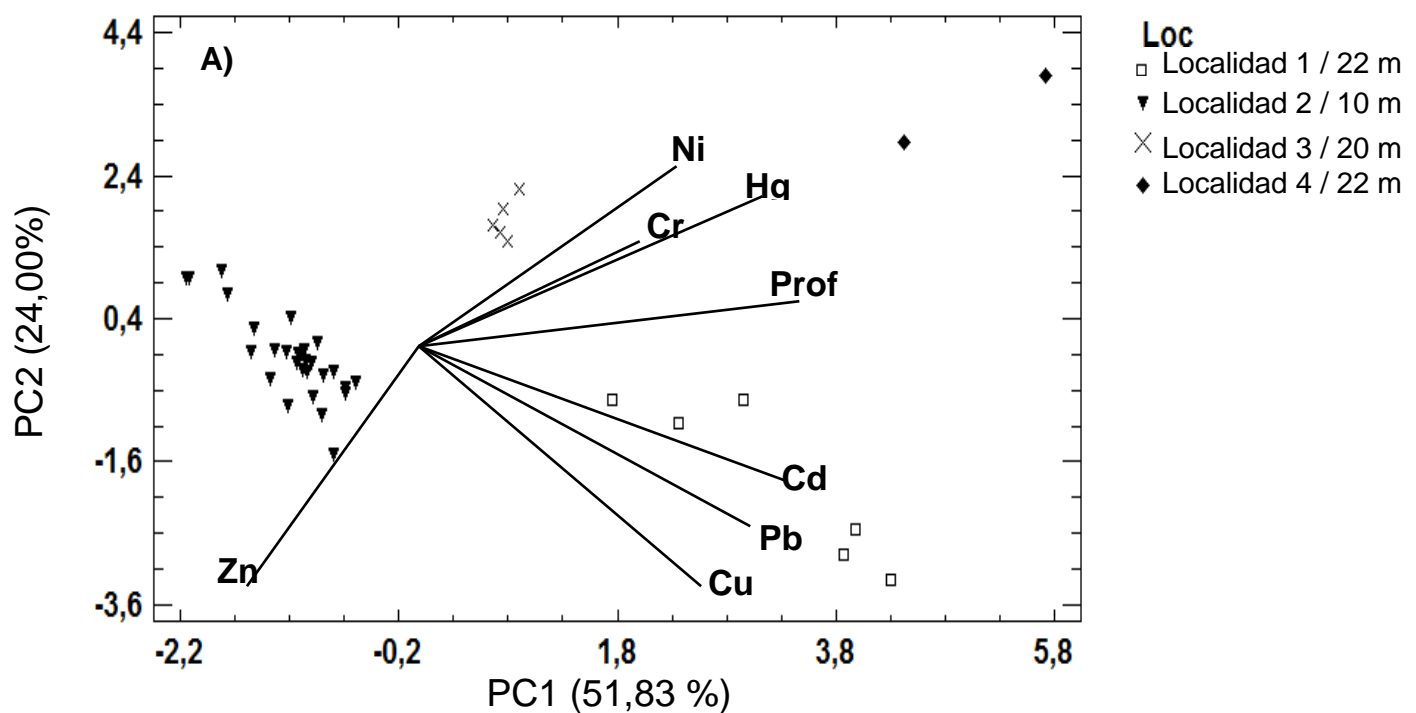


Figura 16. Biplot de los componentes principales PC 1, PC 2 y PC 3 para *A. compressa*, por localidad

Análisis de factores (FA)

El análisis de PCA proporciona información sobre la correlación entre los elementos y sirve para inferir sobre las posibles fuentes de entrada de los elementos al sistema. Sin embargo no los categoriza. El análisis de factores (FA) permite observar el orden de importancia de dichas fuentes sobre el sistema en estudio y ayuda a aclarar las características de dichas fuentes.

El análisis de factores aplicado a las esponjas de la especie *A. compressa* (data con mayor número de réplicas en todas las localidades) determinó tres factores, mostrados en la Figura 17. De acuerdo a estos resultados, el contenido de los metales considerados en el sistema de Isla de Aves estaría determinado principalmente por la litogeoquímica de la zona de estudio (Factor 1) y la profundidad, a los cuales corresponden las concentraciones de Cu, Pb, Cd determinadas en las zonas 2 y 3, y en menor grado las de Hg, Zn, Cr y Ni. La profundidad se encuentra relacionada a las concentraciones de los elementos Cd, Pb, Cu y Hg, elementos reducibles en un ambiente anóxico. El Factor 2, que pudiera asociarse a efectos de emisiones naturales de origen volcánico que caracterizan a la zona de estudio, determinaría la concentración de Hg, la cual se observa incrementada en las zonas profundas 1, 3 y 4. El tercer factor en importancia sobre el sistema (Factor 3) determinaría las concentraciones de Cr, Ni (elevadas de éste último) observadas en la localidad 4, al norte, y aportaría, en menor grado con las de Hg. Esta última fuente podría relacionarse a las corrientes marítimas del Caribe, las cuales se dirigen desde el norte al sureste, de allí al suroeste, para finalmente llegar al noroeste en el sentido de las agujas del reloj, lo cual pudiera causar un lavado en los sedimentos, influenciando en la concentración biodisponible de los metales estudiados, encontrándose mayores concentraciones en la biota colectada en las zonas profundas del noroeste de Isla de Aves. Aunque no de manera significativa, se observa la influencia de otro factor que introduce Zn al sistema, localidad 2, y que puede asociarse, por su cercanía, a la influencia de la base naval al suroeste de la isla. La base vierte muchos de sus desechos al mar, y el Zn es un

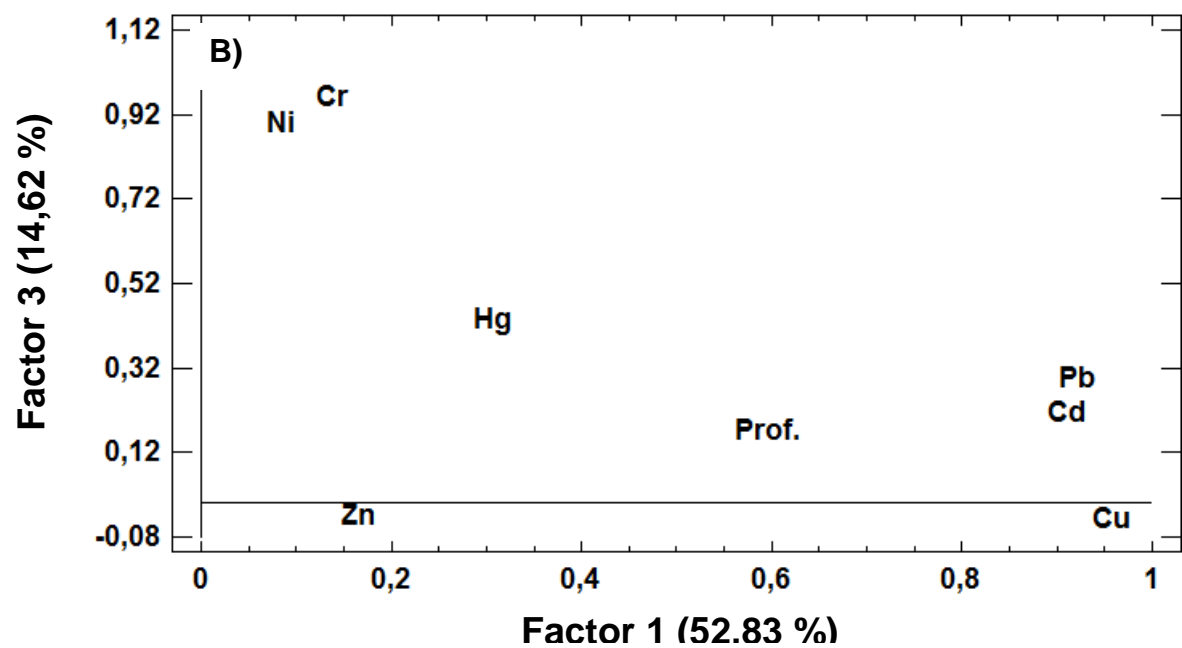
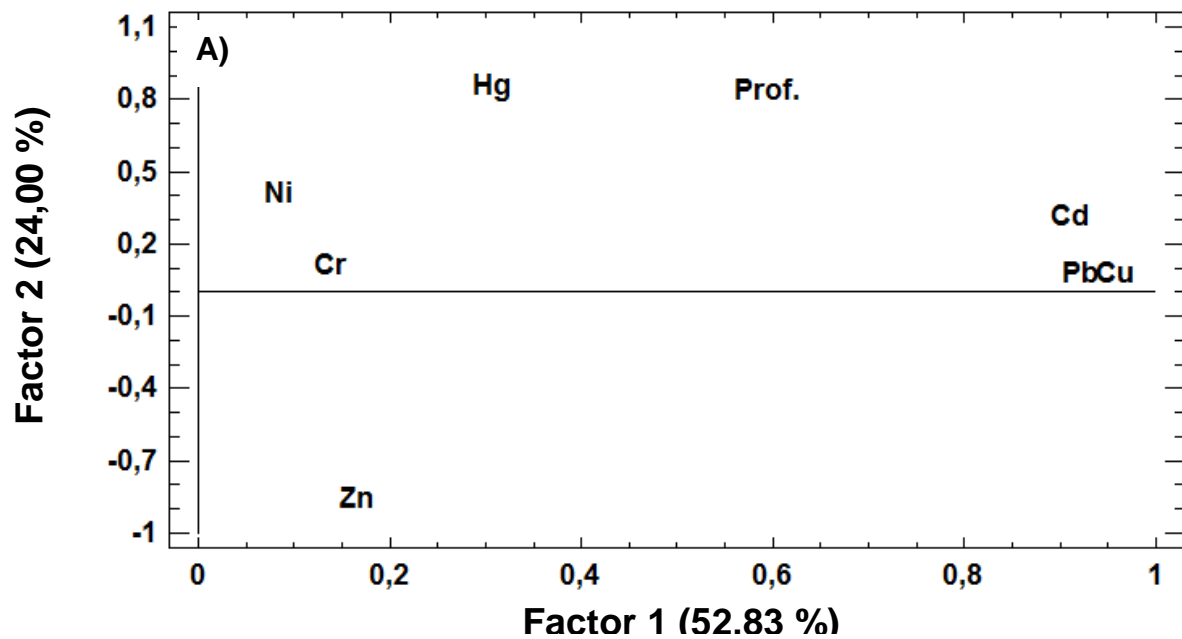


Figura 17. Diagramas de factores F1, F2 y F3 para *A. compressa*

elemento mayoritario en la naturaleza. El elemento también está presente en elevadas cantidades en los lodos de las plantas de tratamiento de agua y aunque no se conoce como se realiza el mantenimiento de la planta de la base, es un elemento a considerar.

VI. CONCLUSIONES

Las muestras de sedimentos, algas y esponjas analizadas de Isla de Aves presentaron concentraciones comparables de Zn. Las muestras de sedimentos presentaron mayor contenido de Cr, Cu y Pb. Las muestras de algas presentaron mayores concentraciones de Hg, aunque, estas son comparables a los niveles del metal encontrados en esponjas. Las muestras de esponjas presentaron los mayores niveles de Cd y Ni.

La granulometría de los sedimentos presentó un bajo contenido de fracción fina (< 125 μm) que, aunque presentó las concentraciones de metales más elevadas, no es representativa del sistema. El contenido total metálico de los sedimentos de Isla de Aves presentó el siguiente orden $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Hg}$.

Las concentraciones determinadas en los sedimentos pueden considerarse valores de línea base, ya que el contenido metálico determinado en ellos es menor o comparable a los valores considerados línea base a nivel mundial (Camposano et al., 2005; Turekian y Wedepohl, 1961), así como respecto a los valores máximos reportados por organizaciones internacionales como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) y la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA).

El contenido metálico determinado en las muestras de algas presentó el siguiente orden $\text{Zn} > \text{Cu} \geq \text{Ni} > \text{Cr} \geq \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$, y los valores determinados para todos los elementos, excepto el Cu en *D. dicotoma*, se encuentran por debajo de los valores reportados como líneas mundiales (Eisler, 2010; Wallestein et al., 2009; Farías et al., 2002; Vodopívez et al., 2004).

Debido al bajo número de réplicas por especie colectadas, no fue posible evaluar el efecto de la especie y de la localidad en el contenido de metales en las algas. Sin embargo, de acuerdo a los resultados, la especie *P. papillosus* (n=3) podría ser un bioindicador de Cd, Cu, Hg y posiblemente de Pb; mientras que la “cianofita” (n=3) pudiera ser bioindicador de Zn. Por otra parte, las muestras de alga colectadas en la plataforma rocosa noreste de Isla de Aves presentaron el mayor contenido metálico; y las algas colectadas al suroeste de la isla presentaron el menor contenido metálico.

El contenido metálico determinado en las esponjas (*N. erecta* y *A. compressa*) presentó el siguiente orden $Zn > Ni > Cu > Cd \geq Pb \geq Cr > Hg$, y las concentraciones obtenidas para todos los elementos, excepto para el Ni en las muestras de *A. compressa* colectada al norte de la isla, se encuentran dentro de los intervalos señalados como línea base (Eisler, 2010; Pan et al., 2011; Negri et al., 2006), lo cual indicaría que las concentraciones en Isla de Aves podrían considerarse como valores de línea base. Los resultados obtenidos en *A. compressa* revisten importancia dado el número de réplicas analizado (n=40).

De acuerdo con los resultados, *A. compressa* es, comparativamente, mejor bioindicador de Cd, Cr y Cu; mientras que *N. erecta* lo es para elementos reductores como el Ni, Hg y Zn.

Análisis de contraste y de PCA realizados con las muestras de la especie *A. compressa* indicaron efectos de la localidad sobre el contenido metálico, observándose mayores concentraciones de Cd, Cu y Pb al noroeste de la isla; mayor contenido de Cr, Hg, Ni al norte de la isla; y el mayor contenido de Zn al suroeste.

Resultados de las correlaciones multielementales obtenidos por PCA y análisis de FA, aplicados a la data de *A. compressa* indicarían que el contenido metálico está determinado por tres fuentes que se relacionan en orden de importancia con: 1- la litología de zona determina el contenido de Cu, Pb y Cd, y contribuye al de Hg, Zn, Cr y Ni; 2- la influencia de emisiones naturales que provienen del norte y este de la isla

(actividad volcánica de las islas del Caribe) determinan en gran medida el contenido de Hg; y 3- La influencia de las corrientes marinas que provienen del norte de la isla y se movilizan del norte, pasando por el sureste, luego por el suroeste, hasta llegar al noroeste de la isla, y que determinan en gran medida el contenido de Cr y Ni.

Los resultados de PCA también mostraron que al oeste de la isla, hay una influencia puntual sobre el contenido de Zn, que suponemos se relaciona con el efecto de los desechos originados en la base naval que son vertidos directamente al mar.

Los resultados obtenidos en sedimentos (n=3), algas (7 especies, n=14) y esponjas (2 especies, n=60) muestran que isla de Aves puede ser considerada una localidad no contaminada, adecuada para el establecimiento de valores de línea base del contenido metálico, útiles para el Mar Caribe. En consecuencia, los resultados obtenidos del contenido metálico de Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb y Ni en las muestras de la especie *Amphimedon compressa* analizadas, corresponderían a valores de línea base actuales para dicha especie, y constituyen los primeros datos reportados para Isla de Aves.

VII. RECOMENDACIONES

Se recomienda aumentar la cantidad de muestras colectadas para cada especie y tipo de muestras por localidad, e incluir otras especies en el estudio, ya esto permitiría realizar un estudio estadístico completo tanto para sedimentos como para cada especie.

Se recomienda realizar colectar muestras al noreste, este, sureste y sur de la isla, con la finalidad de estudiar a fondo el efecto que tienen el cordón de Islas del Caribe sobre Isla de Aves y de esta manera monitorear el contenido metálico en toda la isla.

Se recomienda continuar esta investigación, llevando a cabo muestreos de manera periódica, con la finalidad de hacer un seguimiento en el tiempo de la variación del contenido metálico en sedimentos y biota marina de Isla de Aves.

VIII. BIBLIOGRAFIA

Acevedo D., Jiménez D. y Rodríguez C. (2006). Trace metal in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico, *Environmental Pollution* 141, 336 - 342.

Álvarez M. y Carrillo G. (2012). Simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ET AAS), *Talanta* (97), 505 - 512.

Andrade S., Medina M., Moffett J. y Correa J. (2006). Cadmium-copper antagonism in seaweeds inhabiting coastal areas affected by copper mine waste disposals. *Environmental Science. Technology* 40, 4382 - 4387.

Ávila H., Gutiérrez E., Ledo H., Araujo M. y Sánquiz M. (2010). Heavy metals distribution in superficial sediments of Maracaibo Lake (Venezuela), *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 33, 122 - 129.

Azad M., May T., Echols K., Walther M., Manoo A., Maraj D., Agard J. y Orazio C. (2012). Metal in sediments y fish from Sea Lots y Point Lisas Harbors, Trinidad y Tobago, *Marine Pollution*, 64, 169 - 173.

Bergquist P. (1978). *Sponges*, Primera Edición, Editorial Hutchinson, Reino Unido, 16 - 50. 268pp.

Besada V., Andrade J., Schultze F. y González J. (2009). Heavy metals in edible seaweeds commercialised for human consumption. *Journal of Marine Systems*, 75, 305 - 313.

- Bernhard M. y Zattera A.** (1975). Major pollutants in the marine environment. *Marine Pollution and Marine Waste Disposal*, 195 - 300.
- Camaray M.** (2012). Metales pesados en algas marinas (*Ulva lactuca* y *Padina gymnospora*) de Venezuela. Trabajo especial de grado, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas - Venezuela.
- Camposano L, Urbani F y Contreras O.** (2005). Caracterización química y mineralógica de Isla de Aves, Venezuela. *Geos*, 38: 114 - 116.
- Cebrian E., Marti R., Uriz M. y Turon X.** (2003). Sublethal effects of contamination on the Mediterranean sponge *Crambe crambe*: metal accumulation and biological responses. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1273 -1284.
- Cebrian E., Uriz J. y Turon X.** (2007). Sponges as biomonitors of heavy metals in spacial y temporal surveys on northwestern mediterranean: multispecies comparison, *Environmental, Toxicology and Chemistry*, Vol. 26, 11: 2430 - 2439.
- Chen X., Tsang E. y Chan, A.** (2003). Heavy metal contents in sediments, mangroves and bivalves from Ting Kok, Hong Kong. *China Environmental Science* 23, 480 - 484.
- Costa, M., Blanco R., Martínez A. y Pérez A.** (2008). Los episodios de Heinrich en la costa de Galicia (NW de la Península Ibérica). Un análisis a través de los sedimentos continentales. *Territoris Universitat de les Illes Belears* 7, 39 - 53.
- Culkin F. y Riley J.** (1958). The occurrence of gallium in marine organisms. *Journal of Marine Biology Assoc.* 37, 607 - 615.
- Denton G., Concepcion L., Wood H. y Morrison R.** (2006). Trace metals in marine organism from four harbors in Guam, *Marine Pollution Bulletin* 52, 1784 - 1832.

- Díaz - Naveas J. y Frutos J.** (2010). Geología marina de Chile, Primera edición, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 48 - 49. 115 pp
- Dirección de Geografía y Cartografía de la Fuerza Armada.** (2002). Isla de Aves. Bastión venezolano en el Mar Caribe, Segunda Edición, Caracas - Venezuela.
- Eisler R.** (2010). Compendium of trace metals y marine biota. Volume 1: Plants y Invertebrates, Primera Edición, Editorial Elsevier, Amsterdam - Países Bajos, 8 - 77, 115 - 118. 637 pp
- Eisler, R.** (1981). In: Trace Metal Concentrations in Marine Organisms. Pergamon Press, Elmsford, NY, 687 pp.
- Environment Canada (EC)** (2012). Acts Regulations and Agreements. Disponible en: <http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=En&n=48D356C1-1>. Consultado febrero 2015.
- Etcheverry H.** (1986). Algas marinas bentónicas de Chile, Primera Edición, Unesco, Uruguay, 3-5. 379pp
- Farías S., Pérez S., Vodopiez C. y Smichowski P.** (2002). Levels of essential y potentially toxic trace metal in Antarctic macro algae, *Spectrochimica B57*, 2133 - 2140.
- Gaceta Oficial Extraordinaria 5.021.** (1995). Decreto 883. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/49777763/Decreto-883-Control-efluentes-descargas-cuerpos-agua>, consultado febrero 2015.
- Gallovich F. y Aguilera L.** (1970). Ensayos sísmicos de refracción efectuados en la isla de Aves. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle*, 30(87): 205-212.
- García E., Cruz J., Farina O., y Bastidas C.** (2008). Anthropogenic influences on heavy metals across marine habitats in the western coast of Venezuela, *Continental Shelf Research* 28, 2756 - 2766.

González A. (2010). Fraccionamiento geoquímico de fósforo en sedimentos superficiales de la periferia de la cuenca de Cariaco, Venezuela. Tesis de Grado, Departamento de Química. Universidad de Oriente, Sucre - Venezuela.

Harrison R. (1996). Pollution: causes, effects and control, Tercera Edición, Editorial The Royal Society of Chemistry, Reino Unido – Londres, 26 - 29, 43 - 44, 320. 480 pp.

Ireland, M. (1973). Result of fluvial zinc pollution on the zinc content of littoral and sublittoral organisms in Cardigan Bay, Wales. Environmental Pollution 4, 27 - 35.

Jenkins, D. (1980). Biological monitoring of toxic trace metals. Volume 2: Toxic trace metals in plants and animals of the world. Part II. U.S. EPA Report 600/3-80-091, 505 - 618.

Kamala - Kannan S., Batvari B., Lee K., Kannan N., Krishnamoorthy R., Shanthi K., et col. (2008). Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. Chemosphere 71, 1233 - 1240.

Kumar J., Oommen C. y Kumar R. (2009). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by Green marine macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India. American - Euroasian Journal of Agriculture and Environment Science 6 (3), 317 - 323.

Lambe W. y Whitman R. (2004). Mecánica de Suelos, Primera Edición, Editorial Limusa, México D. F. – México. 722 pp.

Leatherland T. y Burton J. (1974). The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region. Journal of Marine Biology Assoc., 457 - 468.

Li L., Zheng B. y Liu L. (2010). Biomonitoring y bioindicador used for river ecosystems: definitions, approaches y trends. Society for environmental information science 2010 annual conference, *Procedia Environmental Sciences* 2, 1510 - 1524.

Lowman F., Phelps D., Ting R. y Escalera R. (1966). Progress Summary Report No. 4, Marine Biology Program June 1965 - June 1966. Puerto Rico Nuclear Center Report PRNC 85, 1 - 57.

Maloney, N. J., C. Schubert, J. I. Marlowe y A. T. Ramsey. (1966). Geología de la Isla de Aves, Venezuela. *Bol. Inf. A.V.G.M.P.*, 11: 235 - 242.

Manivannan K., Karthikai G., Thirumaran G. y Anantharaman P. (2008). Mineral composition of marine macroalgae from Madapam Coastal Reagions; Southwest Coast of India. *American – Euroasian Journal of Botany* 1 (2).58 - 67.

Méndez J. (1983). Procesos de acreción en la Prominencia de Aves desde el Sangamon. *XXXIII convención Asovac*.

Méndez J. (2006). Isla de Aves. Equilibrio entre la subsidencia, aumento del nivel del mar, acreción y progradación. Trabajo de ascenso a Profesor Titular. Facultad de Ciencias. U. C. V.

Ministerio del Poder Popular para la Defensa, Isla de Aves. Disponible en: http://www.dhn.mil.ve/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=48&Itemid=133, consultado febrero 2015

Morillo J., Usero J. y García I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain, *Chemosphere* 55, 431 - 442.

Müller G. (1981). Die schwermetallbelastung der sediment des Nekars und Seiner Nebenflusse, *Chemiker - Zietung* 6, 157 - 164.

Müller W., Bater R., Markus L., Steinhart H., Simat T., Lauenroth S., Hassanein H. y Schröder H. (1998). Accumulation of cadmium y zinc in the marine sponge *Suberites domucula* y its potential consequences on single -stry breaks y on expression of heal - shock protein: a natural field study, Marine ecology progress series 167, 127 - 135.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2005). Screening Quick Reference Tables. Disponible en: <http://response.restoration.noaa.gov/environmental-restoration/environmental-assessment-tools/squirt-cards.html>, consultado febrero 2015.

Negri, A., Burns, K., Boyle, S., Brinkman, D., Webster, N. (2006). Contamination in sediments, bivalves y sponges of McMurdo Sound, Antartica, Environmental Pollution 143, 456 - 467.

Nelson, W. y Slinger - Cohen, N. (2014). Trace metals in the sponge *Ircinia felix* y sediments from north - western Trinidad, West Indies, Journal or Environmental Science y Health, Part A 49, 967 - 972.

Office of Environmental Health Hazard Assessmts (OEHHA). (2000). Technical Support for Exposure Assessment and Stochastic Analisis. Apéndice H: Fish Bioconcentration Factors. Disponible en: http://oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/apenh.pdf, consultado febrero 2015.

Orduna - Rojas J. y Longoria-Espinoza R. (2006). Metal content in *Ulva lactuca* (Linnaeus) from Navachiste Bay (Southeast Gulf of California) Sinaloa, Mexico. Bull. Environmental Contamination Toxicology 77, 574 - 580.

Pan K., Lee O., Qian P. y Wang W. (2011). Sponges y sediments as monitoring tools of metal contamination in the eastern coast of the Red Sea, Saudi Arabi, Marine Pollution Bulletin 62, 1140 - 1146.

Pantin, H. (1972). Nuevas observaciones geológicas acerca de la Isla de Aves, Venezuela: Mem., VI Conf. Geol. Caribe, p. 74 - 78.

Patel B., Balani M. y Patel S. (1985). Sponge 'sentinel' of heavy metals, The Science of Total Environment 41, 143 - 152.

Peña E., Palacios M. y Ospina N. (2005). Algas como indicadoras de la contaminación, Primera Edición, Editorial Universidad del Valle, Colombia - Cali, 51-59, 64, 76, 124 - 125.

Pérez A., Farías S., Strobl A., Pérez L., López C., Pineiro A., et col. (2007). Levels of essential and toxic elements in *Porphyra columbina* and *Ulva* sp. from San Jorge Gulf, Patagonia, Argentina. Sci. Total Environ. 376, 51 - 59.

Perez, T., Vacelet, J., Reboullon, P. (2004). In situ comparative study of several mediterranean sponges as potential biomonitors of heavy metals, Boll. Mus. Ist. Biol. Univ. Genova, 68, 517 - 525.

Perin G., Craboledda L., Lúchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanetta M. y Oro A. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity. In: Lakkas T (Ed.) Heavy metals in the environment 2.

Preda M. y Cox M. (2002). Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Australia. Environment International 28, 433 - 439.

Rao J., Kavitha P., Reddy N. y Rao, T. (2006). *Petrosia testudinaria* as a biomarker for metal contamination at Gulf of Mannar, southeast coast of India Chemosphere 65, 634 - 638.

Rao J., Srikanth K., Pallela R. y GnaneshwarT. (2009). The use of marine sponge, *Halicionaternuiramosa* as bioindicator to monitor heavy metal pollution in the coast of Gulf of Mannar, India, *Environ Monit Assess* 156, 451 – 459.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.,Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. y Quevauviller P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediments and soil reference materials. *J. Environ Monitor* 1, 57 - 61.

Roa P. y Berthois L. (1975). *Manual de Sedimentología*, Primera edición, Tip. Sorocaima, Caracas - Venezuela, 55. 303 pp.

Rodríguez L., Ramírez A., Solé M., y Palmiotto J. (2014). Composición elemental de macroalgas marinas del Estado Nueva Esparta, Venezuela, *Acta Biol. Venezuela*, Vol 33 (1). 40 - 60.

Romero G. y Meléndez W. (2013). Caracterización geoquímica de los suelos asociados a distintas especies de mangle de la zona oeste del golfete de Coro y noreste de la Península de Paraguaná, estado Falcón, *Geos*, 44, 25 - 32.

Sanchez - Rodríguez I., Huerta - Díaz M., Choumiline E., Holguin - Quiñonez O. y Zertuche - Gonzalez J. (2001). Elemental concentrations in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California sur, México: implications for the geochemical control of metals in algal tissue. *Environmental Pollution* 114, 145 - 160.

Schubert, C. y M. Laredo. (1984). Geology of Aves Island (Venezuela) and Subsidence of Aves Ridge, Caribbean Sea. *Marine Geol.*, 59: 305-318

Siahaya, N., Noor, A., Sukamto, N., Voogd, N. (2013). A preliminary effort, to assign sponge (*Callispongia* sp.) as a trace metal biomonitor for Pb, Cd, Zn and Cr, an

environmental perspective in Hative gulf waters Ambon, *Advances in Biological Chemistry*, 3, 549 - 552.

Sivalingam P. (1978). Effects of high concentration stress of trace metals on their biodeposition modes in *Ulva reticulata* forskal. *Jpn. J. Phycol.* 26, 157 - 160.

Slejkovec Z., Kapolna E., Ipolyi I. y Van Elteren J. (2006). Arsenosugars and other arsenic compound in littoral zone algae from the Adriatic Sea. *Chemosphere* 63, 1098 - 1105.

Soto Y. y Leighton G. (1995) Indicadores biológicos de ecosistemas marinos de fondos blandos y su importancia en los programas de monitoreo ambiental, Universidad de Valparaíso, Instituto de oceanología, Laboratorio de Ecología e Impacto Ambiental, Villa del Mar - Chile.

Southerland R. (2000) Bed sediment - associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environ Geol.* 39, 611 - 627.

Srikanth K., Ahmed I., Pallela R. y Janapala V. (2013). Spatial variation of potentially toxic elements in different grain size fraction of the marine sediments from Gulf of Mannar, India. *Environ Monit Assess* 185, 7581 - 7589.

Stenner R. y Nickless G. (1975). Heavy metals in organisms of the Atlantic coast of S.W. Spain and Portugal. *Marine Pollution Bulletin.* 6, 89 - 92.

Turekian, K.K. y Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin* 72: 175-192.

United State Environmental Protection Agency (EPA). (2013). National Recommended Water Quality Criteria, Disponible en: <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/styards/criteria/current/index.cfm>, consultado en febrero 2015.

Urbina I., Hernández I., Villamizar E. y Álvarez M. (2015). Concentración de Pb, Cd, Ni, Cr y Cu en *Amphimedon viridis* y *Niphates erecta* (Haplosclerida Niphatidae) en dos ambientes contrastantes del Mar Caribe venezolano. *Ecotrópicos*, 28. Mérida - Venezuela.

Urdaneta M. (2010). Evaluación del contenido de metales en algas marinas y su posible uso como bioindicador ambiental. Trabajo especial de grado, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas - Venezuela.

Usman A., Alkredaa R. y Al-Wabel M. (2013). Heavy metal contamination in sediments al mangroves from the Coast of Red Sea: *Avicennia marina* as potential metal bioaccumulator, *Ecotoxicology y Environmental Safety* 97, 263 - 270.

Vodopivec C., Farías S. y Smichowski P. (2004). Niveles de metales pesados en seis especies de algas marinas de la península Antártica, *Actas del V° Simposio Argentino y I° Latinoamericano sobre Investigaciones Antártidas*, Resumen Expandido N° 203 BG, 4pp.

Wallenstein F., Couto R., Amaral A., Wilkinson M., Neto A. y Rodrigues A. (2009). Baseline concentrations in marine algae from São Miguel (Azores) under different ecological conditions - Urban proximity y shallow water hydrothermal activity, *Marine Pollution Bulletin*, 58 (3). 438 - 443.

Windom H., Gardner W., Dunstan W. y Paffenhofer G. (1976). Cadmium and mercury transfer in a coastal marine ecosystem. *Marine Pollutant Tansfer*. D.C. Health. Lexington. M.A, 135 - 157.

Yoo J., Lee C., Yang J. y Baek K. (2013). Extraction characteristics of heavy metals from the marine sediments, *Chemical Ingeeniring Journal* 228, 688 - 699.

Yuang C., Shi J., Bin H., Liu J., Liang L. y Jiang G. (2004). Speciation of heavy metal in marine sediments from East China Sea by ICP-MS with sequential extraction, *Environmental International* 30, 797 - 783.

Zuloaga, G. (1955). The Isla de Aves story. *Geog. Rev.*, 45: 172-180.

IX. APÉNDICES

Apéndice 1. Clasificación de las aguas en Venezuela de acuerdo a su uso, según el Decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5.021, 1995)

Clasificación	Descripción
Tipo 1	Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él.
Sub tipo 1A	Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.
Sub tipo 1B	Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.
Sub tipo 1C	Aguas que pueden ser acondicionadas por proceso de potabilización no convencional.
Tipo 2	Aguas destinadas a usos agropecuarios.
Sub tipo 2A	Aguas para riego de vegetales destinados al consumo humano.
Sub tipo 2B	Aguas para el riego de cualquier otro tipo de cultivo y para uso pecuario.
Tipo 3	Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.
Tipo 4	Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia.
Sub tipo 4A	Aguas para el contacto humano total.
Sub tipo 4B	Aguas para el contacto humano parcial.
Tipo 5	Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable.
Tipo 6	Aguas destinadas a la navegación y generación de energía.
Tipo 7	Aguas destinadas al transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

Apéndice 2. Ecuaciones de la recta

Metal	Ecuación de la recta	R²
Cd	$Abs_{Cd} = 0,0285 \frac{A}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,00623 UA$	0,99723
Cr	$Abs_{Cr} = 0,01194 \frac{A}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,0002 UA$	0,99978
Cu	$Abs_{Cu} = 0,00354 \frac{A}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,00273 UA$	0,99910
Fe	$Abs_{Fe} = 0,0417 \frac{A}{mg L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,033 UA$	0,99900
Hg	$Abs_{Hg} = 0,2459 \frac{A}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,00456 UA$	0,99926
Ni	$Abs_{Ni} = 0,0026 \frac{A}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,00525 UA$	0,99899
Pb	$Abs_{Pb} = 0,00185 \frac{A}{\mu g L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,00027 UA$	0,99887
Zn	$Abs_{Zn} = 0,2906 \frac{A}{mg L^{-1}} \times Conc_{Cd} - 0,02567 UA$	0,9958

Apéndice 3. Figuras de mérito de las metodologías empleadas asociadas a la sensibilidad

Metal	LOD_{instrumental} µg L⁻¹	m₀ pg	LOD_{metodológico} µg g⁻¹	Muestras
Cd	0,064	3,1	0,005	<i>H. opuntia</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita".
			0,013	Esponjas, <i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>P. gymnospora</i> , y <i>D. Dicotoma</i> .
			0,016	Sedimentos
			0,018	<i>A. compressa</i> (Localidad 4)
Cr	0,137	7,4	0,011	<i>H. opuntia</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita".
			0,029	Esponjas, <i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>P. gymnospora</i> , y <i>D. Dicotoma</i> .
			0,034	Sedimentos
			0,039	<i>A. compressa</i> (Localidad 4)
Cu	1,149	23,5	0,096	<i>Halimeda opuntia</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita".
			0,239	Esponjas, sedimentos, <i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>P. gymnospora</i> , y <i>D. Dicotoma</i> .
			0,330	<i>A. compressa</i> (Localidad 4)
			0,287	Sedimentos
			0,862	Sedimento (grano fino, Localidad 3)
Fe	21,4	-	1,07	Sedimentos
			0,0001	Sedimentos
Hg	0,0013	-	0,0001	<i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>H. opuntia</i> , <i>D. Dicotoma</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita".
			0,0005	Esponjas y <i>P. gymnospora</i> .
			0,031	<i>H. opuntia</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita".
Ni	0,368	33,2	0,077	Esponjas, sedimentos, <i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>P. gymnospora</i> , y <i>D. Dicotoma</i> .
			0,092	Sedimentos.
			0,106	<i>A. compressa</i> (Localidad 1)
			0,383	<i>A. compressa</i> (Localidad 4)
			0,045	<i>H. opuntia</i> , <i>Lyngia</i> sp. y "cianofita".
Pb	0,535	47,6	0,111	Esponjas, sedimentos, <i>P. papillosus</i> , <i>C. racemosa</i> , <i>P. gymnospora</i> , y <i>D. Dicotoma</i> .
			0,154	<i>A. compressa</i> (Localidad 4)
			0,134	Sedimento
			0,401	Sedimento (grano fino, Localidad 3)
			0,35	Esponjas y algas.
Zn	8,45	-	0,4224	Sedimentos.
			0,70	<i>Lyngia</i> sp. (Localidad 6) y <i>D. Dicotoma</i> (Localidad 1).

Apéndice 4. Coeficientes de variación (%)

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Patrón	0,9	1,5	2,2	0,2	2,1	2,8	0,1	1,2
Muestra Esponja	2,4	0,3	4,2	-	0,01	2,8	2,1	2,0
Muestra alga	0,3	4,3	1,4	-	1,3	1,3	1,9	6,0
Muestra sedimento	1,4	4,9	1,6	1,3	0,4	3,7	4,9	1,6

Apéndice 5. Factores de enriquecimiento del sedimento total

Referencia	Localidad	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Turekian. Roca carbonatica sedimentaria.	Localidad 1	2,5	0,1	7,5	0,02	0,2	0,1	0,3	0,7
	Localidad 2	3,8	0,2	15,4	0,03	0,3	0,1	0,3	1,5
	Localidad 3	1,3	0,2	41,5	0,03	0,3	0,1	1,8	1,8
Turekian. Sedimento carbonatico de mar profundo.	Localidad 1	-	0,1	1,0	0,01	0,001	0,06	-	0,4
	Localidad 2	-	0,2	2,0	0,01	0,001	0,06	-	0,8
	Localidad 3	-	0,2	5,5	0,01	0,001	0,05	-	1,0
Camposano. Sedimentos de Isla de Aves.	Localidad 1	-	-	-	0,1	-	-	0,2	-
	Localidad 2	-	-	-	0,1	-	-	0,2	-
	Localidad 3	-	-	-	0,1	-	-	1,0	-

Apéndice 6. Factores de enriquecimiento normalizado (con Fe) del sedimento total

Referencia	Localidad	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Turekian. Roca carbonatica sedimentaria.	Localidad 1	143	5	433	11	5	17	39
	Localidad 2	128	6	514	10	3	10	49
	Localidad 3	45	8	1405	11	3	61	62
Turekian. Sedimento carbonatico de mar profundo.	Localidad 1	-	12	137	0,1	8	-	53
	Localidad 2	-	14	162	0,1	5	-	66
	Localidad 3	-	19	444	0,1	4	-	84
Camposano. Sedimentos de Isla de Aves.	Localidad 1	-	-	-	-	-	2	-
	Localidad 2	-	-	-	-	-	2	-
	Localidad 3	-	-	-	-	-	9	-

Apéndice 7. Índices de geoacumulación del sedimento total

Referencia	Localidad	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
Turekian. Roca carbonatica sedimentaria.	Localidad 1	0,7	-4,0	2,3	-6,4	-3,0	-4,1	-2,4	-1,2
	Localidad 2	1,4	-3,1	3,3	-5,6	-2,3	-4,1	-2,3	-0,03
	Localidad 3	-0,2	-2,6	4,8	-5,7	-2,1	-4,2	0,3	0,3
Turekian. Sedimento carbonatico de mar profundo.	Localidad 1	-	-4,0	-0,6	-7,7	-10,8	-4,7	-	-2,0
	Localidad 2	-	-3,1	0,4	-6,9	-10,1	-4,7	-	-0,8
	Localidad 3	-	-2,6	1,9	-6,9	-10,0	-4,8	-	-0,5
Camposano. Sedimentos de Isla de Aves.	Localidad 1	-	-	-	-4,5	-	-	-3,2	-
	Localidad 2	-	-	-	-3,7	-	-	-3,1	-
	Localidad 3	-	-	-	-3,7	-	-	-0,6	-

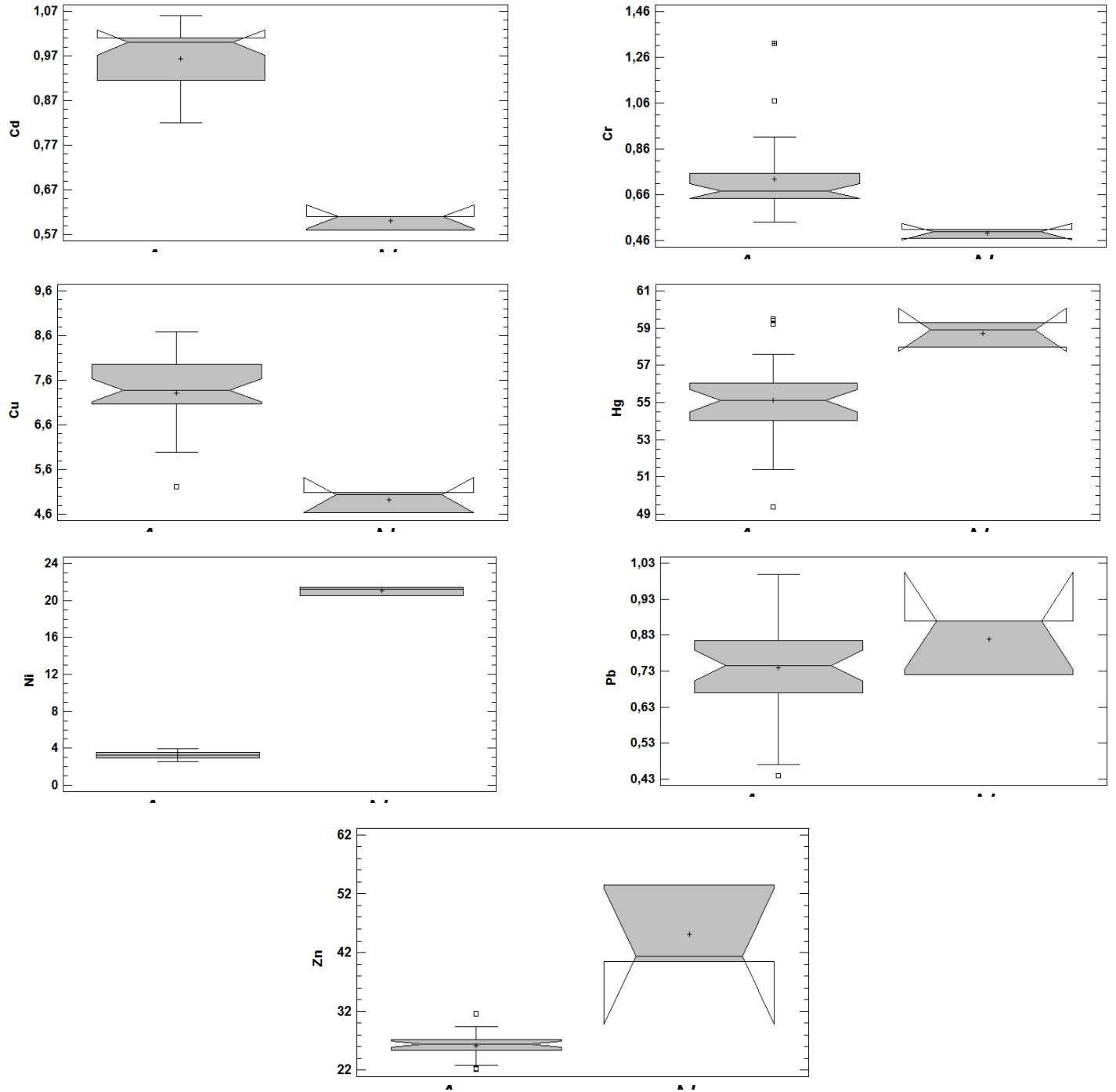
Apéndice 8. Resultados del contraste rápido de Tukey, aplicado a las muestras de algas

Elemento	T determinado	T_{crít} (P=0,05)
Cd	6	6
Cr	Indeterminado	6
Cu	6	6
Hg	6	6
Ni	Indeterminado	6
Pb	Indeterminado	6
Zn	6	6

Apéndice 9. Resultados del contraste rápido de Tukey, aplicado a las muestras de algas

Elemento	T determinado	T_{crít} (P=0,05)
Cd	9	6
Cr	Indeterminado	6
Cu	9	6
Hg	9	6
Ni	9	6
Pb	9	6
Zn	9	6

Apéndice 10. Diagramas de Cajas y Bigotes por elemento para las esponjas en la Localidad 2. (*A. compressa*, n=28; *N. erecta* n=3)



Apéndice 11. Coeficiente P y coeficientes de correlación de Spearman determinados para las esponjas de especie *A. compressa* (n=41)

		Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Cd	P		0,3404	0,5348	0,5945	0,5565	0,7737	0,0286
	P		0,0313	0,0007	0,0002	0,0004	0,0000	0,8565
Cr	P	0,3404		0,4449	0,3086	0,4770	0,4487	0,1739
	P	0,0313		0,0049	0,0510	0,0026	0,0045	0,2713
Cu	P	0,5348	0,4449		0,3463	0,2450	0,6810	0,0715
	P	0,0007	0,0049		0,0285	0,1212	0,0000	0,6512
Hg	P	0,5945	0,3086	0,3463		0,4505	0,4051	-0,3606
	P	0,0002	0,0510	0,0285		0,0044	0,0104	0,0226
Ni	P	0,5565	0,4770	0,2450	0,4505		0,4483	-0,1524
	P	0,0004	0,0026	0,1212	0,0044		0,0046	0,3351
Pb	P	0,7737	0,4487	0,6810	0,4051	0,4483		0,1547
	P	0,0000	0,0045	0,0000	0,0104	0,0046		0,3280
Zn	P	0,0286	0,1739	0,0715	-0,3606	-0,1524	0,1547	
	P	0,8565	0,2713	0,6512	0,0226	0,3351	0,3280	

Apéndice 12. Coeficiente P y coeficientes de correlación de Spearman determinados para algas (n=14)

		Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Cd	P		-0,1258	0,5116	-0,3745	0,7489	0,4807	-0,0639
	ρ		0,6501	0,0651	0,1770	0,0069	0,0831	0,8178
Cr	P	-0,1258		-0,2580	-0,0507	-0,1035	-0,1698	-0,1718
	ρ	0,6501		0,3523	0,8551	0,7089	0,5404	0,5356
Cu	P	0,5116	-0,2580		0,0484	0,5281	0,7896	0,6227
	ρ	0,0651	0,3523		0,8614	0,0569	0,0044	0,0248
Hg	P	-0,3745	-0,0507	0,0484		-0,5473	-0,2772	-0,2264
	ρ	0,1770	0,8551	0,8614		0,0485	0,3175	0,4144
Ni	P	0,7489	-0,1035	0,5281	-0,5473		0,5435	0,2132
	ρ	0,0069	0,7089	0,0569	0,0485		0,0501	0,4421
Pb	P	0,4807	-0,1698	0,7896	-0,2772	0,5435		0,5897
	ρ	0,0831	0,5404	0,0044	0,3175	0,0501		0,0335
Zn	P	-0,0639	-0,1718	0,6227	-0,2264	0,2132	0,5897	
	ρ	0,8178	0,5356	0,0248	0,4144	0,4421	0,0335	

Apéndice 13. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para toda la data

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	2,73	34,067
2	2,27	28,433
3	1,06	13,208
4	0,88	11,042
5	0,48	5,994
6	0,30	3,765
7	0,25	3,094
8	0,03	0,397

Apéndice 14. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de algas

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	3,43	49,020
2	1,37	19,516
3	0,85	12,191
4	0,81	11,624
5	0,25	3,591
6	0,20	2,839
7	0,09	1,218
8	3,43	49,020

Apéndice 15. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	3,32	41,459
2	1,67	20,936
3	1,18	14,706
4	0,77	9,675
5	0,63	7,908
6	0,24	3,051
7	0,13	1,601
8	0,05	0,664

Apéndice 16. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para la data de esponjas de especie *A. compressa*

Componente	Autovalor	Porcentaje de varianza (%)
1	4,15	51,834
2	1,92	23,995
3	1,17	14,624
4	0,28	3,518
5	0,26	3,188
6	0,12	1,453
7	0,09	1,104
8	0,02	0,283