



METALES PESADOS Cu, Cr, Ni, Zn, Pb Y Cd EN LOS SEDIMENTOS DEL MUELLE PESQUERO DE GÜIRIA, ESTADO SUCRE, VENEZUELA

María Valentina Fuentes H.

Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

RESUMEN

Las actividades portuarias, el transporte marítimo, la construcción y reparación de embarcaciones agregan contaminantes, potencialmente tóxicos como Cu, Cr, Ni, Zn, Pb y Cd que pueden modificar los procesos bioquímicos naturales e impactar los ecosistemas costeros. En tal sentido, se cuantificó su concentración en los sedimentos superficiales del Muelle Pesquero de Güiria y sus alrededores, mediante espectrofotometría de absorción atómica a la llama. Los resultados indicaron abundante Cu ($6 - 24 \mu\text{g.g}^{-1}$), Cr ($4.5 - 10.0 \mu\text{g.g}^{-1}$), Ni ($8 - 15 \mu\text{g.g}^{-1}$), Zn ($81 - 161 \mu\text{g.g}^{-1}$), Pb (no detectado - $35 \mu\text{g.g}^{-1}$) y Cd (no detectado - $0.05 \mu\text{g.g}^{-1}$) dentro de la dársena del muelle, pero escasa concentración en las afueras: Cu ($1 - 4 \mu\text{g.g}^{-1}$), Cr ($0.3 - 2.7 \mu\text{g.g}^{-1}$), Ni ($1 - 6 \mu\text{g.g}^{-1}$), Zn ($60 - 79 \mu\text{g.g}^{-1}$), Pb y Cd (no detectados). Su abundancia se asoció al sedimento más fino y sus altos niveles evidencian aportes contaminantes provocados por restos de pinturas, limpieza por chorro de arena, corrosión de estructuras, vertidos de sistemas de enfriamientos, manejo de combustible, entre otros. Esta acumulación está favorecida por la escasa energía cinética dentro de la dársena. Al compararlo con otros ecosistemas puede catalogarse al área como un sistema intermedio entre no contaminado y de contaminación moderada.

PALABRAS CLAVES

Sedimento, metales pesados, contaminación portuaria, análisis multivariante, espectrofotometría.

ABSTRACT

Harbor activities, marine transport, construction and boats repairs add polluting agents potentially toxic like Cu, Cr, Ni, Zn, Pb y Cd to the coastal ecosystems. These metals can modify natural biochemical processes and affect coastal ecosystems. With this respect, the concentration of these metals in surface sediments of eleven stations located at International Port of Güiria and its surroundings was quantified, by flame atomic absorption spectrophotometry. The results indicated high and variable contents of Cu ($6 - 24\mu\text{g.g}^{-1}$), Cr ($4.5 - 10.0\mu\text{g.g}^{-1}$), Ni ($8 - 15\mu\text{g.g}^{-1}$) and Zn ($81 - 161\mu\text{g.g}^{-1}$), Pb (not detected - $35\mu\text{g.g}^{-1}$) and Cd (not detected - $0.05\mu\text{g.g}^{-1}$) in the internal muddy sediments of the wharf. However in sandy sediments outside the wharf, the amounts of metal were low: Pb (not detected), Cu ($1 - 4\mu\text{g.g}^{-1}$), Cr ($0.3 - 2.7\mu\text{g.g}^{-1}$), Ni ($1 - 6\mu\text{g.g}^{-1}$), Zn ($60 - 79\mu\text{g.g}^{-1}$) and Cd (not detected - $0.05\mu\text{g.g}^{-1}$). Mainly, the metals correlated positively among their and their abundance was associated positively with the finer grain. The high metal levels evidenced the contribution of polluting sources by rest of paintings, sandblasting, corrosion of structures, and spills of cooling systems, fuel handling, among others. Their accumulation is favored by the low environmental kinetic energy within the wharf. The area could be classified as not polluted to moderately polluted ecosystem.

KEYWORDS

Sediment, heavy metal, port pollution, multivariate analysis, spectrophotometry.

INTRODUCCIÓN

En los ecosistemas costeros, el incremento de actividades suburbanas, urbanas e industriales asociadas con refinerías petroleras, puertos, tráfico marítimo, procesos de deforestación, agricultura, erosión de la capa superior del suelo, fertilizantes y agroquímicos pueden modificar los procesos bioquímicos naturales y el funcionamiento de ecosistemas muy productivos, debido a que sus residuos pueden contener gran cantidad de metales (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) y otras sustancias contaminantes que ocasionarían cambios notables en la calidad del agua y de los sedimentos. Particularmente, en las zonas portuarias, los servicios de combustible, varadero, astillero, construcción y reparación de buques, servicios de refrigeración, hielo, agua, corrosión de metales, entre otros introducen al medio residuos potencialmente contaminantes que se acumulan en los sedimentos finos de la dársena del puerto, debido a las características de baja energía hidrodinámica reinante en el área (Durán *et al.*, 2004; Gómez *et al.*, 2006).

Esto hace pensar en la vulnerabilidad de sistemas como el Golfo de Paria (Venezuela), zona de alta productividad debido a los aportes

nutritivos provenientes de los ríos Orinoco, Grande, Guanipa, San Juan, caño Mánamo y a la surgencia costera que se intensifica en la temporada de los alisios. Las aguas dulces de estos ríos mueven considerablemente las aguas del golfo, especialmente en la estación lluviosa y arrastran mucho material sedimentario fino que se deposita en su fondo, convirtiéndolo en un receptáculo considerable de material. En él, las corrientes son bastante complicadas debido a las influencias de la onda de marea originadas en el Caribe y Atlántico que penetran a través de las Bocas de Dragón y Serpiente; sin embargo, las mareas son esencialmente generadas por la onda proveniente del norte (Okuda *et al.*, 1974).

La alta fertilidad de la costa Atlántica y Nororiental de Venezuela, así como su riqueza en especies de interés comercial, genera una intensa actividad pesquera que es atendida por el Muelle de Güiria. Este puerto también sirve de puerto base a embarcaciones provenientes de otras localidades (Cumaná, Carúpano, Puerto Santo y Nueva Esparta) y a barcos petroleros que operan en el Golfo de Paria, a propósito de la Apertura Petrolera. En torno a estas actividades se desarrollan servicios de almacenamiento y refrigeración de productos pesqueros, servicios de combustible, hielo y agua, reparación y mantenimiento de embarcaciones, varadero, reparación de motores diesel y piezas mecánicas, cuyos residuos, contentivos de metales y otras sustancias contaminantes, son descargados directamente al ecosistema (Sutherland, 2000; Fuentes, 2006). El uso de estos muelles, probablemente, se intensificará si se lleva a cabo la explotación gasífera del golfo y se acondiciona el puerto para recibir embarcaciones de mayores dimensiones, incrementando las descargas residuales.

La combinación de los factores anteriormente citados junto a la morfología protegida del área, la batimetría, el patrón de circulación y el restringido intercambio de agua mareal pueden favorecer la sedimentación y la acumulación de metales pesados y materia orgánica en los sedimentos finos. Generalmente, las altas concentraciones de ciertas especies químicas de metales pesados en el agua y en el sedimento, las características de la fase sólida existente determinan la abundancia de organismos, así como los efectos nocivos. Además, como consecuencia natural de los procesos sedimentarios, la dársena podría requerir de dragado pues el acceso a barcos de gran calado

estaría impedido, causando pérdidas a la economía de la zona; sin embargo, es importante conocer su contenido para disponer su destino, pues podría trasladarse la contaminación a otro ecosistema (Fuentes, 2001; Gómez *et al.*, 2006; González -Lozano *et al.*, 2006).

Dado a su interés económico se considera indispensable estudiar la presencia de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, las relaciones entre los metales y el factor de enriquecimiento de los sedimentos superficiales del Muelle de Güiria. De esta manera se tendría un importante perfil de línea base para decisiones futuras, las cuales redundarían en un manejo adecuado del ambiente y en beneficios socioeconómicos para la zona.

MATERIALES Y MÉTODOS

El Muelle de Güiria (Fig. 1) está situado en la costa sur de la Península de Paria, en la población de Güiria, aproximadamente en las coordenadas 10° 34' 32" de latitud norte y 62° 17' 30" de longitud oeste. La superficie de su dársena es 315.157 m² y está limitada por dos espigones situados al norte y al sur de la misma. Dentro de su dársena se acumulan favorablemente los limos, transportados en suspensión, debido a las condiciones hidrodinámicamente homogéneas: corrientes de fondo débiles, aguas tranquilas y suave oleaje, sin embargo el área foránea presenta procesos hidrodinámicos y eólicos de gran intensidad. De tal manera, logran acumularse selectivamente arenas transportadas por tracción, depositadas forzosamente y/o provenientes de rellenos. Particularmente, las fracciones de arena predominantes son arenas finas y muy finas (Fuentes, 2006).

El muestreo de los sedimentos se realizó en agosto de 1998 en once estaciones (Ests.), cuatro de ellas localizadas dentro de la dársena del muelle (1 - 4), tres próximas al espigón sur (5 - 7), dos aledañas al espigón norte (8, 9) y dos en playa Brisas de Güiria (10, 11). Las muestras se recogieron usando nucleadores de polietileno de 20 cm de largo por 4 cm de ancho y se almacenaron en bolsas plásticas a 4 °C, hasta su análisis. En las muestras liofilizadas se analizaron los metales pesados, siguiendo la metodología descrita por Carmody *et al.* (1973). 1g de sedimento se sometió a digestión hasta casi sequedad con ácido nítrico concentrado, se le adicionaron 2 mL de peróxido de hidrógeno, se filtró y completó a un volumen de 25 mL. Tanto las soluciones

patrones como las soluciones de las muestras fueron medidas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, de doble haz, llama de aire-acetileno y corrector de fondo de deuterio, usando las longitudes de onda características de cada metal. La precisión del análisis fue 5% y la exactitud se evaluó utilizando una muestra estándar certificada de sedimento de Environmental Resource Associates. Los errores totales fueron menores de 10%. Los blancos fueron determinados con cada conjunto de muestras y estuvieron por debajo del 1% de los valores de las muestras. A partir de los resultados se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson, el análisis de conglomerados y el análisis factorial, los cuales sirvieron de base para un análisis posterior y para descubrir características especiales de los datos.

Las características sedimentológicas reseñadas por Fuentes (2006), en las mismas estaciones y en el mismo tiempo, se utilizan para explicar las afinidades de los metales con las texturas existentes y las condiciones hidrodinámicas.

Para distinguir los sedimentos impactados por fuentes antropogénicas, se calculó el factor de enriquecimiento (FES) para cada metal por estación, respecto a la abundancia natural de los metales en la corteza terrestre (Wedepohl, 1995) y respecto a la abundancia de metales en los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, elegida como patrón regional (Fuentes, 1999). Este factor se calculó normalizando las concentraciones de cada metal con la concentración de Fe, es decir se buscó la relación $(M: Fe)_{\text{sedimento}} / (M: Fe)_{\text{corteza o laguna}}$ (Hung & Hsu, 2004).

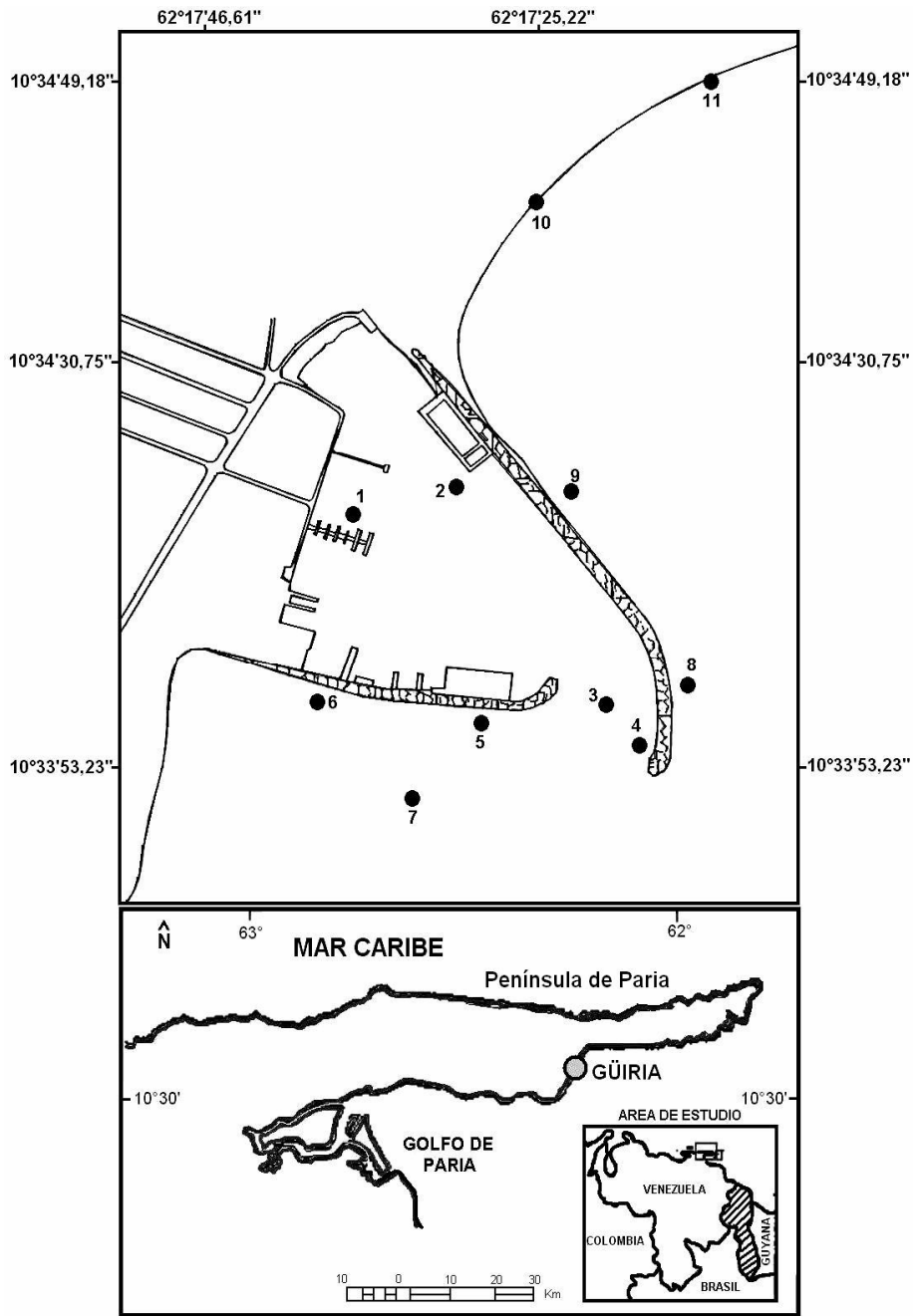


Fig.1. Área de estudio. Ubicación geográfica. Estaciones de muestreo.

RESULTADOS

Metales Pesados

En la Fig. 2 se muestran las concentraciones de los metales analizados, en donde puede observarse el decrecimiento uniforme del Cu desde el área más interna de la dársena (Est. 1; $24 \mu\text{g.g}^{-1}$) hasta la más lejana y foránea (Est. 11, $1 \mu\text{g.g}^{-1}$).

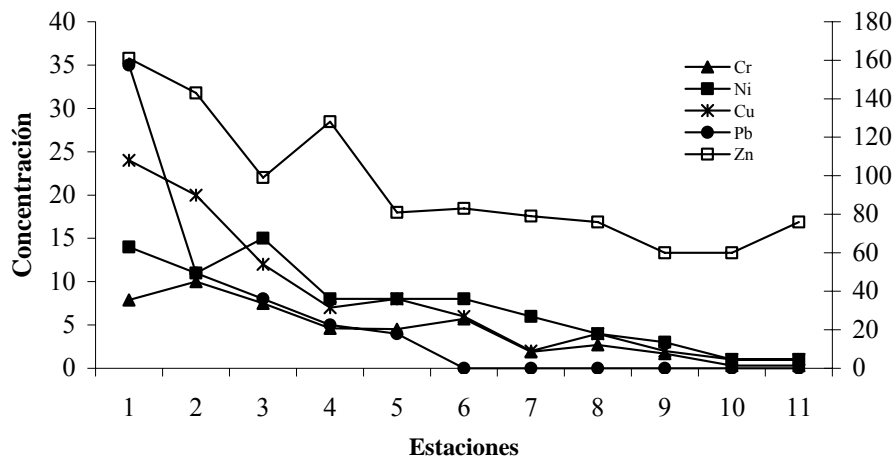


Fig. 2. Distribución de Cr, Ni, Cu, Zn, Pb y Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

El Cr, químicamente similar al Cu, es considerado como el principal contaminante de los ambientes marinos, por lo tanto se espera encontrar mayores concentraciones en áreas costeras que en mar abierto. En ambientes no contaminados, el valor límite de Cr es de $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Sadiq 1992), generalmente asociado a la fracción gruesa de los limos. Este metal varió, en el Muelle de Güiría, desde 0.3 (Est. 10 y 11) hasta $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Est. 2). Las concentraciones mayores de $4 \mu\text{g.g}^{-1}$ pertenecen a los sedimentos del área interna. La abundancia de Cr se asoció positivamente con el Cu ($r = 0.904$; Cuadro 1).

La distribución de las concentraciones de Ni es muy similar a la distribución del Cu y Cr. Exhibe concentraciones altas en los sedimentos de las estaciones 1 a 6 ($8 - 14 \mu\text{g.g}^{-1}$), sin embargo son bajas en las restantes ($1 - 6 \mu\text{g.g}^{-1}$). La uniformidad de la distribución es interrumpida por la concentración $15 \mu\text{g.g}^{-1}$ de los sedimentos de la estación 3. La concentración promedio ($10 \pm 3 \mu\text{g.g}^{-1}$), en la región

interna, fue casi el triple del contenido promedio de los alrededores. Los contenidos de este metal se relacionaron positiva y significativamente con Cu ($r = 0.844$) y Cr ($r = 0.910$, Cuadro 1).

Cuadro 1. Matriz de correlación de Pearson.

	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb	Cd
Cu	1					
Cr	0.904	1				
Ni	0.844	0.91	1			
Zn	0.907	0.809	0.756	1		
Pb	0.891	0.644	0.701	0.839	1	
Cd	0.685	0.371	0.472	0.644	0.93	1

Las concentraciones de Zn fluctuaron entre 60 y 79 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en los sedimentos de las estaciones foráneas a la dársena (Ests. 7 - 11), mientras que dentro de ella se incrementaron desde 81 hasta 161 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Ests. 1-6). En general, las acumulaciones de Zn se hicieron más relevantes a medida que se interna más en el puerto y se correlacionaron en más del 75% con Ni ($r = 0.756$), y más del 80% con Cu y Cr ($r > 0.800$).

El Pb fue detectado solamente en los sedimentos limosos de las estaciones 1 a 5, ubicadas en la dársena y malecón sur, cerca a la entrada del muelle. Es decir, verifica su acumulación en los sedimentos más finos del ecosistema, correlacionada con la abundancia de Cu, Cr, Zn y Ni ($r > 0.600$). Sin embargo el Cd solamente fue detectado en la estación 1 ($0.05\mu\text{g.g}^{-1}$), ubicada en la parte más interna de la dársena y correlacionó con Cu (0.685), Zn (0.644) y Ni (0.472).

En la matriz de correlación (Cuadro 1) se exhiben, además, situaciones y valores que llaman poderosamente la atención: las afinidades entre Cu - Zn - Pb - Cr - Cd ($0.685 < r < 0.907$), las covariaciones, aproximadamente 70%, entre Ni, Zn y Pb y la armónica y conjunta variabilidad del cuarteto Cr, Ni, Pb y Zn y del par Cd - Pb que evidencian la muy buena relación entre ellos.

Factor de Enriquecimiento Superficial

El factor de enriquecimiento superficial (FES) es útil para indicar el estado de la contaminación ambiental. Un valor de FES entre 0.5 y 1.5 sugiere que los metales traza son constituyentes del material de la corteza terrestre o provienen de procesos naturales de meteorización. Sin embargo, si está por encima de 1.5 significa que una porción de metales pesados procede de fuentes distintas a los materiales de la corteza o a procesos de meteorización no naturales, lo cual se cumple en sedimentos superficiales contaminados recientemente (Zhang & Lui, 2002; Feng *et al.*, 2004).

En general, el FES calculado respecto a los valores registrados por Wedepohl (1995) para la corteza terrestre no superó 1.5 (Cuadro 2), excepto el Zn en la estación 11 (1.68). Para la mayoría de los metales, los FES más alto se calcularon en los sedimentos de grano fino del interior del puerto. Este factor disminuyó desde el interior hacia la salida del puerto y luego incrementó hacia el exterior. El Zn mostró un FES antagónico respecto al tamaño de grano del sedimento y la abundancia natural. Las variaciones entre metales establecieron la siguiente secuencia de enriquecimiento: Zn > Pb > Cu > Cr > Ni.

El factor de enriquecimiento superficial calculado respecto a la abundancia de metales en los sedimentos de Laguna de Chacopata, tomada como referencia de ecosistema no contaminado del mismo territorio, resultó superior a 1.5 respecto al Cu, Zn y Pb y en el siguiente orden de abundancia Pb < Cu < Zn (Cuadro 2). Nótese que en el interior de la dársena fueron más elevados los FES para el Cu y Pb. Sin embargo, Zn y Ni contrastan con los demás metales pesados por ser más relevantes en algunas estaciones, foráneas al área resguardada, donde predomina la fracción gruesa arena.

Dentro de la dársena, los FES más elevados de Pb y Cu, respecto a Chacopata, se exhibieron en las estaciones colindantes con muelles internos, áreas de reparación, mantenimiento de embarcaciones, tráfico marino y terrestre, suministro de gasolina, sistemas de refrigeración, etc.

Cuadro 2. Factor de enriquecimiento superficial (FES) relacionado con la abundancia de metales en la corteza terrestre* (Wedepohl, 1995) y en la Laguna de Chacopata** (Fuentes, 1999).

Estación	Cu*	Ni*	Zn*	Pb*	Cu**	Cr**	Ni**	Zn**	Pb**	Cd**
1	0.20	0.05	0.50	0.46	2.30	0.16	1.07	6.26	1.67	0.08
2	0.18	0.05	0.50	0.17	2.20	0.24	0.97	6.60	0.61	
3	0.10	0.06	0.31	0.11	1.20	0.15	1.18	4.13	0.40	
4	0.03	0.02	0.23	0.04	0.40	0.06	0.37	3.04	0.15	
5	0.10	0.04	0.38	0.08	1.20	0.13	0.95	5.08	0.30	
6	0.10	0.06	0.55		1.30	0.27	1.33	7.28		
7	0.07	0.09	1.05		1.30	0.18	2.00	13.85		
8	0.13	0.06	1.00		1.70	0.27	1.33	13.33		
9	0.05	0.03	0.57		0.60	0.13	0.48	7.52		
10	0.03	0.01	0.66		0.40	0.02	0.28	8.77		
11	0.06	0.03	1.68		0.70	0.04	0.55	22.22		

Al confrontar el factor de enriquecimiento superficial del Muelle de Güiría respecto a la Laguna de Chacopata (Cuadro 2) con el obtenido por Ponce et al. (2000) para los sedimentos de la Bahía de Cádiz, caracterizada por una situación intermedia entre un sistema no contaminado y de contaminación moderada, fueron similares respecto a Cu (1.16 – 1.50) y Pb (1.07 – 1.72), menores para Cd (1.44) pero superan importantemente al Zn (0.55). Asimismo, El factor de enriquecimiento de área de dársena de Puerto Jefferson (Nueva York) impactado por flujos antropogénicos (Breslin & Sañudo – Wilhelmy, 1999) supera con creces a los FES de Cu, Pb, Zn, y Ni obtenidos en este estudio.

Análisis de Conglomerados

En el dendrograma resultante del análisis de conglomerados (Fig. 3) se distinguen dos conglomerados principales (I, II) de acuerdo a la abundancia de Zn.

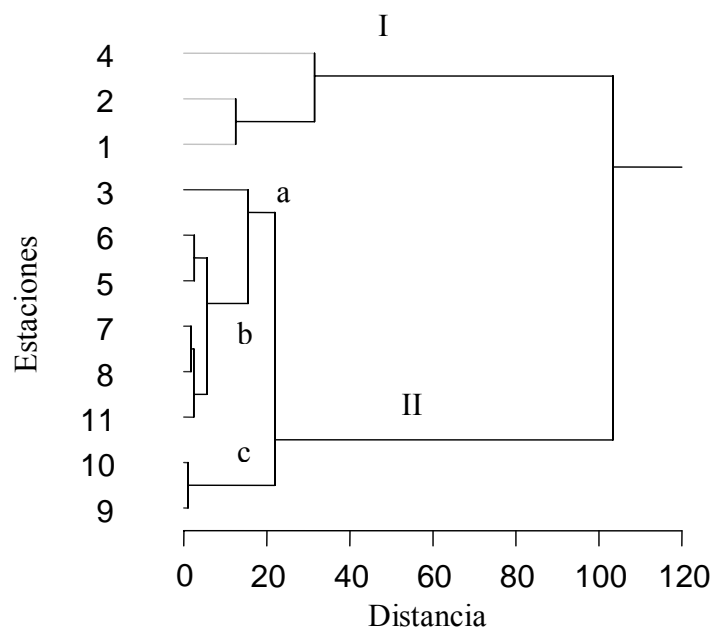


Fig. 3. Dendrograma resultante del análisis de conglomerados (Método de Ward) usando la concentración de los metales.

Conglomerado I: Incluyó exclusivamente los sedimentos de las estaciones 1, 2 y 4; las dos primeras estaciones están muy próximas a los muelles de la guardia costera, de reparación y mantenimiento de las embarcaciones, de la lonja y del pargo y la tercera en el acceso a la dársena. Estos sedimentos limosos resultaron ser los más ricos en Zn ($128 - 161 \mu\text{g.g}^{-1}$) y presentan contenidos de Pb entre 5 y $35 \mu\text{g.g}^{-1}$. Los sedimentos de la estación 4 se distinguen de los anteriores por presentar la más alta concentración de Pb y los únicos que evidenciaron la presencia de Cd ($0.05 \mu\text{g.g}^{-1}$). Todas las estaciones se ubican muy cercanas al espigón norte.

Conglomerado II: Asoció los sedimentos de las demás estaciones, los cuales se caracterizaron por poseer entre 40 y 60% menos Zn. En ellas el Cd no fue detectado y el Pb mostró concentraciones desde no detectado hasta $8 \mu\text{g.g}^{-1}$. Este conglomerado se ramificó en tres conglomerados secundarios a, b y c.

Conglomerado IIa: Integrado por la estación 3, localizada en la boca, cuyos sedimentos limosos fueron los más pobres en Zn ($99 \mu\text{g.g}^{-1}$)

respecto a los sedimentos internos del muelle, aproximadamente 40 % menos, y el Pb alcanzó una concentración de $8\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Conglomerado IIb: Los sedimentos de las estaciones 5, 6, 7, 8 y 11 integran este conglomerado. Las tres primeras estaciones son aledañas al malecón sur, la 8 próxima al espigón norte y la 11 en Playa Las Brisas de Güiría. Sus sedimentos contienen entre 76 y $83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Zn. En este grupo se asociaron todos aquellos sedimentos arenosos y arenolimosos de las estaciones foráneas a la dársena, cuyas concentraciones de Zn fueron más pobres (40 - 58%) más pobres que los sedimentos del conglomerado I ($60 - 83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), y los contenidos de Pb variaron desde no detectado hasta $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Cabe destacar que las estaciones de este conglomerado están afectadas por energías hidrodinámicas y eólicas muy activas y están desprotegidas de cualquier barrera natural o artificial.

Conglomerado IIc: Conformado por los sedimentos arenosos de las estaciones 9 y 10, los cuales se caracterizan por tener $60\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Zn y no presentan evidencias de Pb. Este conglomerado de estaciones está en la región norte del área de estudio, fuera del muelle y están afectadas por fuertes turbulencias y tormentas.

Análisis Factorial

La Fig. 4, del análisis de factores por el método de componentes principales (ACP) con una rotación oblicua, describe las variables estudiadas en función de tres componentes principales que explican el 80 % de la varianza del conjunto de variables. El factor 1 explicó 42.86% de la varianza constituido por asociaciones positivas fuertes (> 0.65) entre este factor, Ni, Cr, y Zn, pero menos significativas con Cu, Cd y Pb. El factor 2 representó las correlaciones positivas con Cd y Pb ($> 0,800$) pero menos significativas con Ni, Cr, Cu y Zn con un 37,11% de la varianza explicada y el factor 3 mostró las covariaciones más altas con Zn (0.705), Cu (0.490) y Cr (0.425). Este factor explicó el 18.16% de la varianza.

La representación gráfica de los componentes principales (Fig. 4) muestra la asociación entre las variables y los tres componentes principales que confirman la existencia de tres grupos de metales: el primero constituido por Cr, Cu, Ni y Zn, el segundo constituido por Pb y Cd y el tercer grupo conformado por Zn.

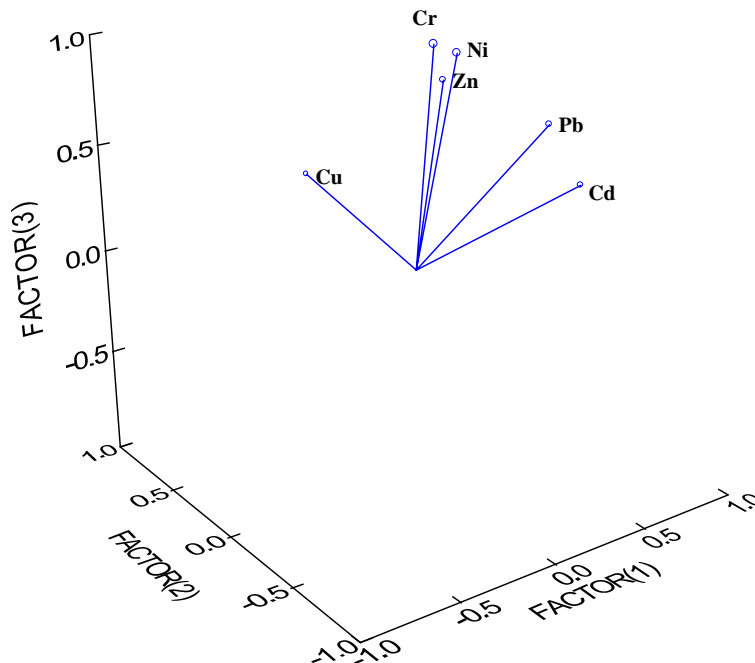


Fig. 4. Análisis de factores por el método de extracción de componentes principales (varianza explicada 80,00%).

DISCUSIÓN

Al comparar los resultados obtenidas con los reportados por otro investigadores en áreas similares, las concentraciones de Cu no superan $25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, cantidad informada por Wedepohl (1995) en la corteza terrestre; si embargo ellas están incluidas en el intervalo de 0.1 a $86 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ encontrado en los sedimentos de la dársena de Puerto Jefferson (Breslin & Sañudo – Wilhelmy, 1999). Las concentraciones de Cr y Ni son menores que $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ considerado por Sadiq (1992) como normal en sedimentos prístinos, sin embargo las concentraciones de Ni se incluyen en el intervalo (no detectado – $29.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) encontrado por Breslin & Sañudo – Wilhelmy (1999) en los sedimentos de la dársena del Puerto Jefferson.

En cuanto al Zn, las concentraciones del área externa fueron análogas al valor $65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ reportado por Wedepohl (1995) para la corteza

terrestre, mientras en el interior lo superaron. Aún así, los resultados se incluyen en el intervalo 14.3 a 191 $\mu\text{g.g}^{-1}$ registrado en los sedimentos de Puerto Jefferson (Breslin & Sañudo–Wilhelmy, 1999), y en el de 119 y 230 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de la Bahía de Cádiz (Ponce *et al.*, 2000). Por otra parte, aunque el Pb superó el valor límite natural de 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Sadiq, 1999), en los sedimentos dentro del muelle, sus concentraciones son parecidas a las de la Bahía de Cádiz estudiada por Ponce *et al.* (2000), la cual catalogaron como poco contaminada, y a las de Puerto Jefferson reportado por Breslin & Sañudo–Wilhelmy (1999) con niveles de metales comunes a los de las áreas costeras protegidas.

Aunque el Cd solo se evidenció en una sola localidad de muestreo, su concentración fue menor que 1.0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ registrado por Sadiq (1992) para sedimentos no contaminados, lo que señala que a pesar de que existe un aporte contaminante, este no ha alcanzado un nivel crítico. Las correlaciones de este metal con Cu, Zn y Ni indican que derivan probablemente de una fuente común.

Al considerar los FES calculados, estos resultaron menores que los obtenidos por Breslin & Sañudo–Wilhelmy (1999) en Puerto Jefferson, Rubio *et al.* (2000) en la ría de Pontevedra y Ponce *et al.* (2000) en la Bahía de Cádiz (no contaminada), excepto para el Zn, cuyo factor se asemeja mucho.

En este estudio, las correlaciones positivas (estadísticamente significativas $p < 0,001$) entre los metales y su afinidad por los sedimentos limosos refleja la tendencia ya conocida de los materiales finos y de la materia orgánica a actuar como ligandos de metales pesados y la influencia que ejerce el tamaño del grano sedimentario en la distribución espacial de los metales en los sedimentos superficiales (Gómez *et al.*, 2006, Hung & Hsu, 2004).

Muchos estudios exponen que una gran cantidad de Fe, Mn y Zn presente en los sedimentos de las zonas costeras son, a priori, de origen litogénico y resaltan que su importancia radica en su interacción con otros metales pesados más que por su carácter tóxico (Rubio *et al.*, 2000); no obstante, al comparar las concentraciones del área interna con las de la externa, aún más, con las reseñadas por diferentes geoquímicos, se evidencian aportes antropogénicos importantes de Zn en el área, probablemente detritos de pinturas dejados al despintar a los

barcos con chorros de arenas, restos corroídos de estructuras metálicas inmersas y residuos de emisiones atmosféricas, etc. (Gómez *et al.*, 2006).

Realmente al hacer un análisis exhaustivo de las concentraciones de los metales en la dársena y fuera de ella podría pensarse que existen aportes causados por las actividades del puerto, las cuales contribuyen a aumentar la acumulación de metales, dado que en el exterior se manifiestan bajas. Particularmente, las localidades más afectadas están relacionadas con los servicios de refrigeración y congelación, reparación y mantenimiento de embarcaciones, abastecimiento de hielo en escamas y de combustible. A este respecto, Breslin y Sañudo – Wilhelmy (1999) señalaron que una fuente importante de Cu, Ni y Zn es la erosión y corrosión de las aleaciones de los tubos de los condensadores del sistema de enfriamiento, explican que las actividades de mantenimiento y reparación de embarcaciones son fuentes de Cu y Zn en estuarios y puertos, y el uso de preservativos de madera contribuyen al incremento de Cu y Cr. Por otro lado, Ponce *et al.* (2000) encontraron niveles elevados de Zn y Cu en áreas de Bahía de Cádiz próximas a industrias relacionadas con la construcción naval. Situaciones semejantes podrían estar ocurriendo en el Puerto de Güiría, corroborado por las fuertes correlaciones mostradas por el Cu y los metales Cr, Ni y Zn.

Las correlaciones positivas y significativas Pb-Cu, Pb-Zn, Pb-Cr probablemente, indican que estos metales pesados constituyen fracciones de un mismo material químico que afecta el ecosistema. Respecto a esto, Mac Donald *et al.* (1991) señalaron que las fuertes asociaciones Zn-Cu-Pb es un indicio de aportes producto de las actividades del hombre. Asimismo, la correlación muy significativa entre Cd y Pb y las menos significativas manifiestas por Cr, Ni, Cu, Ni y Zn inducen a pensar en dos fuentes antropogénicas distintas.

Las fuentes más probables de Pb, adsorbido en sedimentos limosos, pueden ser el aporte a la atmósfera de residuos de combustible (tráfico rodante y flotante) y la liberación de aguas de desecho al ambiente. Este metal puede ser fácilmente removilizado al cambiar las condiciones ambientales (Álvarez –Iglesias *et al.*, 2000). Sin embargo el Cd fue pobre en este tipo de sedimentos, probablemente se adsorbe mejor en fosfato y carbonato (Hung & Hsu, 2004).

La distribución espacial de los metales en el Puerto de Güiría coincide con la distribución en los sedimentos costeros de Kaoping (Taiwán): altas concentraciones de metales pesados en lodos limoarcillosos impactados por los desechos industriales y domésticos y bajas en sedimentos arenosos (Hung & Hsu, 2004). El FES guardó el mismo patrón de deposición de los metales, excepto Zn y Ni. Estos resultados son reforzados por el análisis de conglomerados y el análisis factorial que evidenciaron la mayor acumulación en sedimentos muy finos y en ambientes poco turbulentos, y resaltan que la mayor cantidad de Cu, Ni, Cr y Zn está relacionada netamente a las actividades portuarias. Estos resultados coinciden con los informados por Matheus Medeiros & Caruso Bicego (2004) y Romano *et al.* (2004).

La calificación del ecosistema referente a la contaminación es difícil, debido a la diversidad de criterios señalados en la literatura; sin embargo, considerando los registros de algunas áreas geográficas, anteriormente señaladas, las concentraciones obtenidas en la investigación y los factores de enriquecimiento indican que existen influencias litológicas y antropogénicas, muy cercanos a las áreas donde se verifican las actividades propias del puerto. Aún más, los altos enriquecimientos observados para Zn puedan deberse a la calidad geológica del sedimento y/o aportes externos por efecto de relleno. Todo esto permite indicar que el ecosistema actualmente está en una situación intermedia entre un sistema no contaminado y de contaminación muy moderada.

CONCLUSIONES

La distribución de los metales pesados en los sedimentos superficiales fue determinada por la textura limosa. El orden de acumulación $Cd < Cr < Ni < Pb < Cu < Zn$, procedentes tanto de fuentes naturales como de fuentes ajenas. Las concentraciones de los metales se asociaron con la proximidad de los servicios de refrigeración y congelación, reparación y mantenimiento de embarcaciones, construcción naval, servicios de hielo en escamas, servicios de combustible, zonas de atraque, etc. Los aportes adicionales de Cu, Ni y Zn son provistos por fuentes comunes, relacionadas con la construcción y mantenimiento naval.

La distribución de los valores del factor de enriquecimiento, además de corroborar todo lo anterior, revela la influencia antropogénica y el aumento de los niveles de metales pesados hacia el interior. Las concentraciones de cada metal y los factores de enriquecimiento puntuales indican que el ecosistema actualmente está en una situación intermedia entre un sistema no contaminado y de contaminación moderada.

Las concentraciones de Zn permitieron distinguir dos conglomerados principales: uno de sedimentos internos, en un área donde la energía cinética es débil, aledaños al espigón norte, con las concentraciones más altas de Zn y otro que agrupa las estaciones restantes con porcentajes menores de Zn, contenidos de Pb más bajos o no detectados, en comparación con el primer conglomerado.

Los análisis estadísticos de correlación y componentes principales permitieron corroborar el origen de los aportes y la fuerte asociación entre metales de una misma procedencia. El estudio permitió conocer el estado actual de los metales Cu, Cr, Zn, Ni, Pb y Cd en los sedimentos superficiales del Muelle Pesquero de Güiria. Este conocimiento ayudará a mantener un equilibrio racional del ecosistema, sin pérdida de beneficios económicos para la región.

AGRADECIMIENTO

Al Instituto Oceanográfico de Venezuela (Universidad de Oriente).

REFERENCIAS

Alvarez - Iglesias, P. Rubio & F. Vilas. 2000. Plomo en sedimentos y organismos de la ensenada de San Simón. *Thalassas* 16: 81-94.

Breslin, V. & S. Sañudo-Wilhelmy. 1999. High spatial resolution sampling of metals in the sediment and water column in Port Jefferson Harbor, New York. *Estuaries* 22(3a): 669 – 680.

Carmody, O, B. Pearce & J. Yasso. 1973. Trace metals in sediments of New York Bight. *Mar. Poll. Bull.* 4:132-135.

Duran, I.; M. Fuentes & J. Gómez, J. 2004. Concentración de cadmio, plomo y cobre en *Anadara tuberculosa* del manglar de la isla Taborcillo, Punta Chame, Panamá. *Tecnociencia* 6(2): 91- 104.

Feng, H., X. Han, W. Zhang. & Y. Lizhong. 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Mar. Poll. Bull.* 49: 910-915.

Fuentes, M. V. 1999. Metales trazas en los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Estado Sucre, Venezuela. *Scientia* (Panamá) 14(1): 97-116.

Fuentes, M. V. 2006. Algunas características sedimentológicas del Puerto Pesquero Internacional de Güiria y sus alrededores, Estado Sucre, Venezuela. *Revista Saber.* 18 (2): 197-206.

González-Lozano, M. C., L. C. Méndez-Rodríguez, D. G. López-Veneroni & A. Vásquez-Botello. 2006. Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. *Interciencia* 31(9): 1-23.

Gómez, J. A., M. V. Fuentes, O. Leone & C. Vega. 2006. Características geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Bahía de Panamá. *Tecnociencia (Panamá)* 8(1): 113-132.

Hung, J. & C. Hsu. 2004. Present state and historical change of trace metal pollution in Kaoping coastal sediment southwestern, Taiwan. *Mar. Poll. Bull.* 49: 986-998.

Matheus Medeiros, P. & C. Caruso Bicego. 2004. Investigation of natural and antropogenic hydrocarbons inputs in sediments using geochemical markers II. Sao Sebastiao, SP, Brazil. *Mar. Poll. Bull.* 49:892-899.

Okuda, T., J. Benítez, J. Séller de Civrieuv, J. Fukuoka & B. Gamboa. 1974. Revisión de los datos oceanográficos en el Mar Caribe suroriental especialmente el margen continental de Venezuela. *Cuadernos Azules*. Comisión Organizadora de la III Conferencia de las Naciones Unidas sobre Derechos del Mar. Caracas, Venezuela 15:125-168.

Ponce, R., J. Forja & A. Gómez – Parra. 2000. Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical de la actividad antropogénica en la distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (Bahía de Cádiz, SW de España). *Ciencias Marinas* 26(3): 479 – 502.

Romano E., A. Ausili, N. Zhavera, M. Magno, B. Pavón & M. Gabellini. 2004. Marine sediment contamination on fan industrial site at port Bagnoli, Gulf of Naples, southern Italy. *Mar. Poll. Bull.* 49:487-495.

Rubio, B., M. Nombela, F. Vilas, J. Alejo, S. García-Gil, E. García-Gil & O. Pazos. 1995. Distribución y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos actuales de la parte interna de la ría de Pontevedra. *Thalassas* 11:35-45.

Sadiq, M. 1992. *Toxic metal Chemistry in marine environments*. New York. Marcel Dekker, Inc. 390 pp.

Sutherland, R. 2000. Bed sediment – associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Env. Geol.* 9 (6): 611-625.

Wedepohl, K. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59,1217 -1232.

Zhang, J & C. Liu. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China. Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54: 1051-1070.

Recibido julio de 2007, aceptado junio de 2008.