

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <http://www.researchgate.net/publication/280987382>

Comportamiento de los metales trazas Cu, Pb, Mn y Zn en fracciones geoquímicas de núcleos de sedimentos de la laguna Unare, Venezuela

ARTICLE *in* REVISTA CUBANA DE INVESTIGACIONES PESQUERAS · JANUARY 2006

DOWNLOADS

4

VIEW

1

3 AUTHORS:



[Luisa Rodriguez](#)

Universidad de América

5 PUBLICATIONS 1 CITATION

[SEE PROFILE](#)



[William Senior](#)

Universidad Estatal de la Península de Santa ...

63 PUBLICATIONS 59 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



[Gregorio Martinez](#)

Instituto Oceanografico de Venezuela- Unive...

49 PUBLICATIONS 36 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Comportamiento de los metales trazas Cu, Pb, Mn y Zn en fracciones geoquímicas de núcleos de sedimentos de la laguna Unare, Venezuela

Luisa Rodríguez¹, William Senior² y Gregorio Martínez³

¹Instituto Universitario de Tecnología-Cumaná, Departamento de Química. luisadm@yahoo.com

²Instituto Oceanográfico de Venezuela, Departamento de Oceanografía

³Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. wsenior@sucre.udo.edu.ve; gmartine@sucre.udo.edu.ve

Behavior of the Metals Cu, Pb, Mn and Zn in Fractions Geochemistry in Sediment Core of the Lagoon Unare, Venezuela

ABSTRACT: The concentrations of the metals Cu, Pb, Mn and Zn in fractions geochemistry in six sediment core of the lagoon Unare, Venezuela. A procedure of sequential extraction of metals was determined, for each fraction was used reagents different and conditions of digestion and the concentrations of metals determined with spectrophotometer of Atomic Absorption. The fractionating of metals indicated an order of decreasing concentration as it follows: residual fraction > organic/sulfur matter > carbonates > interchangeable. The metals displayed values in the reactive phase between: n.d-7,90; 0,00-4,90; 133,95-961,79 and 0,05-9,61 $\mu\text{g/g}$ for Cu, Pb, Mn and Zn, respectively; being observed in most of the core an increase in the superior layers caused by diagenetics processes, changes in the textural composition (contained of clay or organic matter) due to the anthropics contributions that the lagoon receives. The Mn presented in core 1, 2 and 3 the smaller concentrations to the surface, which suggests an alteration of the natural geochemical cycles that tends to a diminution of the manganese contributions through the time. In the Zn, its vertical distribution reflects a strong relation between the metal, the organic matter and texture in relation to the depth, which is of sandy and poor texture in organic matter, with a contained minor of this metal. The concentrations average of metals

total are were: 36,31; 7,57; 445,60 and 64.07 $\mu\text{g/g}$ for Cu, Pb, Mn and Zn respectively. These results are analogous to the reported ones for sediments no contaminated; nevertheless, some metals in the reactive phase, showed to slight increases towards the surface, indicating recent contamination, product of the intervention that has undergone this lagoon in the last decades and to the contributions of the Unare river.

KEY WORDS: Metal fractionating, reactive phase, sediment core, sequential extraction, Unare lagoon.

INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas producen diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos fluviales, lacustres y marinos. Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque los metales pesados no se quedan permanentemente en ellos y pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos (Förstner 1987; Sigg *et al.*, 1987). Estudiar las lagunas costeras es de gran importancia debido al inmenso potencial económico y científico que representan. En

ellas se encuentra una de las principales pesquerías del mundo y además constituyen una fuente potencial donde se acumulan y depositan materiales y sustancias orgánicas e inorgánicas; allí los procesos hidrodinámicos se llevan a cabo con mayor rapidez y las características hidrodinámicas, biológicas y geoquímicas se ven afectadas en su mayoría por el aporte continental de agua y sedimentos, la acción de los vientos, las lluvias y las características geomorfológicas del fondo (Ramírez y Roa, 1994). En el caso de la laguna de Unare el interés reside en la gran reserva pesquera que representa y cuya explotación repercute en el beneficio y utilidad económica del país. Ella posee una alta productividad biológica, con una actividad pesquera de relativa importancia (Ramírez y Roa, 1994 y Senior, 1994). En este estudio se determinan las concentraciones totales de los metales pesados Cu, Pb, Mn y Zn en núcleos de sedimentos de la laguna de Unare, utilizando un método de extracción secuencial para la determinación de las diferentes formas químicas en que se encuentra el metal y así conocer los aportes recientes que ha recibido esta laguna.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar el fraccionamiento de metales se aplicó el método de extracción secuencial presentado por Tessier *et al.* 1979; descrito en Song *et al.*, 1999, y Pizarro *et al.*, 2003. Se pesa 1 g de sedimento seco, en erlenmeyers de 250 ml de capacidad previamente pesados, rotulados y lavados con una solución de HNO₃ diluido; se secan y seguidamente se aplica el método de extracción secuencial:

1) Fracción intercambiable (F1): Se adicionan 10 ml de acetato de amonio 1mol/l a temperatura ambiente, con agitación constante, durante 2 h.

2) Fracción extractable con ácido (F2): Al residuo se agregan 10 ml de acetato de sodio 1mol/l a temperatura ambiente, con agitación continua, durante 5 h.

3) Fracción oxidable (F3): Al sólido se le agregan 3 ml de HNO₃ 0,02 mol/l y 5 ml de H₂O₂ al 30%, a pH 2 y 85 °C. Se adiciona nuevamente 3 ml de H₂O₂ al 30% y se mantiene a 85 °C, durante 5 h. Después de enfriarse se añaden

5 ml de acetato de amonio 3,2 mol/l en HNO₃ al 20% y se agita durante 30 min.

4) Para el análisis de metales totales se pesa 1 g de sedimento y se coloca en digestión agregándole 8 ml de una mezcla de HNO₃-HClO₄ (3:1) en tres porciones a 80 °C durante 4 horas. Una vez analizada la fracción total, por diferencia de las extracciones anteriores se conoce la fracción residual (F4).

El filtrado de cada una de las fracciones se realizó en balones de 25 ml y el papel de filtro se mantuvo en cada fracción. Las determinaciones de los diferentes metales se llevó a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca Perkin Elmer, modelo 3110 a las respectivas longitudes de onda para cada metal, con corrector de fondo de deuterio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

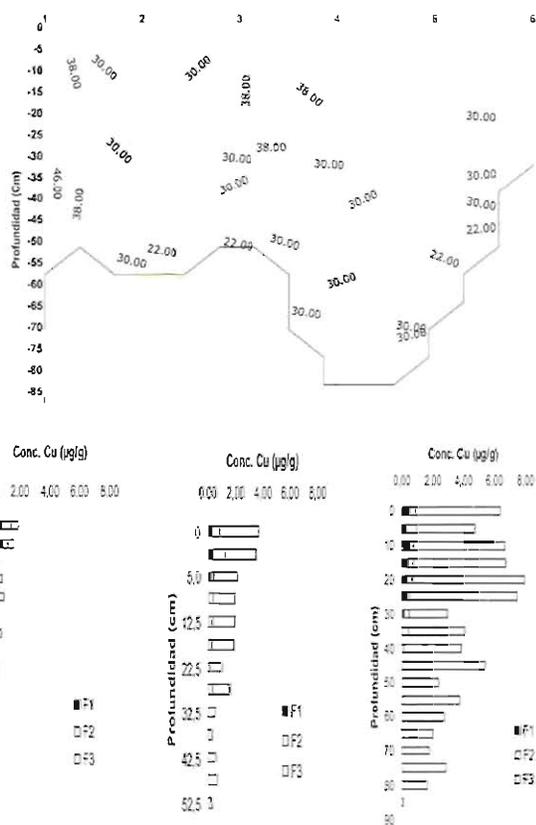
En el análisis se toma como fase reactiva la suma de F1+F2+F3 que comprenden las especies biodisponibles de entrada más reciente al medio (F1 y F2) y los potencialmente biodisponibles, que bajo condiciones extremas de salinidad y pH pueden desprenderse los metales asociados a ella y movilizarse dentro del medio (F3). La F4 comprende los metales de origen litogénico y que son química y biológicamente inertes.

COBRE

El contenido total de este metal presentó un promedio de 36,31 µg/g (**Fig. 1a**). Las concentraciones fueron muy similares en los núcleos 4, 5 y 6 (36,16; 35,01 y 35,84 µg/g, respectivamente). El Cu en la fase reactiva presentó en los núcleos 2, 3 y 4 un incremento en las capas superiores causado por procesos diagenéticos, cambios en la composición (contenido de arcilla o materia orgánica) debido a los aportes antrópicos que ella recibe. Este metal presentó la mayor proporción asociada a la materia orgánica/sulfuros (F3) con un valor mínimo de n.d en el núcleo 2 a los 57,5 cm de profundidad y un máximo de 7,20 µg/g en el núcleo 4 a los 20 cm de profundidad, siendo el mayor porcentaje asociado a esta fracción, entre 86 -100%; mientras que en el núcleo

6 representó un 100%, pero con concentraciones menores (0,92 – 5,07 $\mu\text{g/g}$). En la fracción asociada a los carbonatos (F2), este metal no se detectó en los núcleos 2, 3 y 4 a partir de los 57,5; 32,5 y 45 cm de profundidad, respectivamente (**Fig. 1b**). La variación en la fracción residual (F4) fue irregular en todos los núcleos, desde la superficie hacia el fondo, con un valor mínimo de 14,57 $\mu\text{g/g}$ en el núcleo N2 a los 42,5 cm de profundidad y un máximo de 50,03 $\mu\text{g/g}$ en el núcleo N1 a los 17,5 cm.

cándose este promedio por encima del valor de 5,00 $\mu\text{g/g}$, propuesto como referencia para sedimentos no contaminados (Sadiq, 1992). La fase reactiva estuvo asociada a los carbonatos con un máximo de 5,9 $\mu\text{g/g}$, localizado en el núcleo 1 a los 7,5 cm y no detectado a partir de los 15,5 cm en el núcleo 2 y de 27,5 cm en el núcleo 3. En el núcleo 1 se observó un contenido de plomo en toda la columna, pero en los núcleos 2 y 3 sólo se presentó en los primeros centímetros, lo que sugiere entrada reciente de este metal (**Fig. 2b**). En los núcleos 4, 5 y 6 no se detectó Pb en

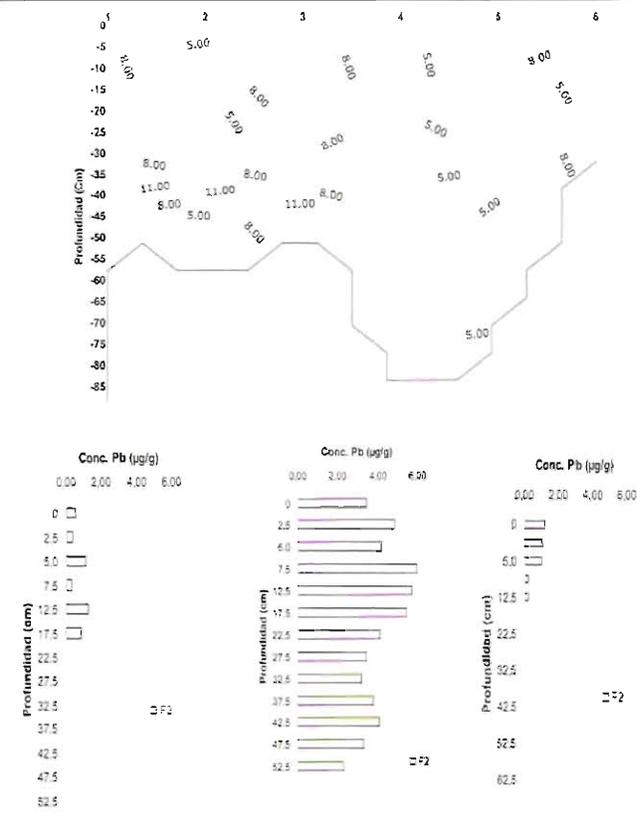


a) Cobre total
b) N2 N3 N4

Fig. 1 a) Distribución espacial del contenido de cobre total ($\mu\text{g/g}$) en núcleos de sedimentos de la laguna de Unare. **b)** Fase reactiva en los núcleos 2, 3 y 4.

PLOMO

La concentración total de este metal en el transepto central de la laguna de Unare, indicó un promedio de 7,57 $\mu\text{g/g}$. El comportamiento fue bastante irregular con las mayores concentraciones en el núcleo N1 y N3 (**Fig. 2a**); ubi-



a) Plomo total
b) N1 N2 N3

Fig. 2 a) Distribución espacial del contenido de plomo total ($\mu\text{g/g}$) en núcleos de sedimentos de la laguna de Unare. **b)** Fase reactiva en los núcleos 1, 2 y 3.

la fase reactiva. En cuanto a la fracción residual se encontró un valor máximo de 11,10 $\mu\text{g/g}$ a los 2,5 cm de profundidad y un mínimo de 6,65 $\mu\text{g/g}$ a los 22,5 cm, con un comportamiento irregular desde la superficie hasta el fondo; estos valores están asociados posiblemente a la quema de combustibles fósiles; el metal es transportado

por la atmósfera y depositado en los cursos de agua y posteriormente pasa a los sedimentos, ya sea por precipitación o por fenómenos de adsorción en el material en suspensión (Usero *et al.*, 1997).

MANGANESO

La concentración de Mn total en el estrato superficial de la laguna osciló entre un valor mínimo de 220,43 $\mu\text{g/g}$ localizado en el núcleo 2 y un máximo de 790,14 $\mu\text{g/g}$ en el núcleo 5, con un promedio de 445,60 $\mu\text{g/g}$, observándose los menores valores hacia la entrada de la laguna y los mayores hacia el centro y parte occidental de la misma (**Fig. 3a**). La variación de la fase reactiva

en toda la columna mostró en la fase intercambiable (F1) un valor máximo de (83,36 $\mu\text{g/g}$) en el núcleo 3 a los 2,5 cm de profundidad. En la fracción asociada a los carbonatos (F2) los niveles presentados están entre 5,92 y 333,92 $\mu\text{g/g}$ a los 22,5 y 52,5 cm respectivamente, ambos en el núcleo 2. La fracción asociada a la materia orgánica (F3) exhibió niveles entre 1,98 $\mu\text{g/g}$ a los 27,5 cm en el núcleo 2 y 438,59 $\mu\text{g/g}$ a los 27,5 cm de profundidad en el núcleo 1 (**Fig. 3b**). La fracción residual presentó una distribución irregular en toda la columna con un valor mínimo de 66,21 $\mu\text{g/g}$ a los 12,5 cm y un valor máximo de 675,75 $\mu\text{g/g}$ a los 32,5 cm, ambos ubicados en el núcleo 1 y con un comportamiento muy particular, al igual que en los núcleos 2 y 3, donde los menores valores se encontraron hacia la superficie, lo que puede indicar una alteración en los ciclos geoquímicos naturales que conllevan a la disminución de los aportes de manganeso a través del tiempo.

CINCO

La distribución superficial del contenido total cinc mostró que los mayores niveles están en los núcleos 4 y 5 con valores de 156,00 y 173,07 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, con un valor promedio de 64,07 $\mu\text{g/g}$ (**Fig. 4a**). La fase reactiva mostró niveles entre 9,61 $\mu\text{g/g}$ en el núcleo 3 a los 5 cm de profundidad y 0,05 $\mu\text{g/g}$ en el núcleo 6 a los 37,5 cm. La fracción asociada a la materia orgánica osciló entre 0-96,93% con valores entre n.d. y 4,40 $\mu\text{g/g}$ y la asociada a los carbonatos entre n.d. y 80,00% a 30 cm con contenidos entre n.d. y 7,69 $\mu\text{g/g}$ (**Fig. 4b**). En los núcleos 3, 4 y 6 las mayores concentraciones se encontraron en la superficie con una disminución hacia el fondo del núcleo, esta distribución refleja una fuerte relación entre el metal, la materia orgánica y textura en relación con la parte más baja de la columna, la cual es de textura arenosa y pobre en materia orgánica, con un menor contenido de cinc.

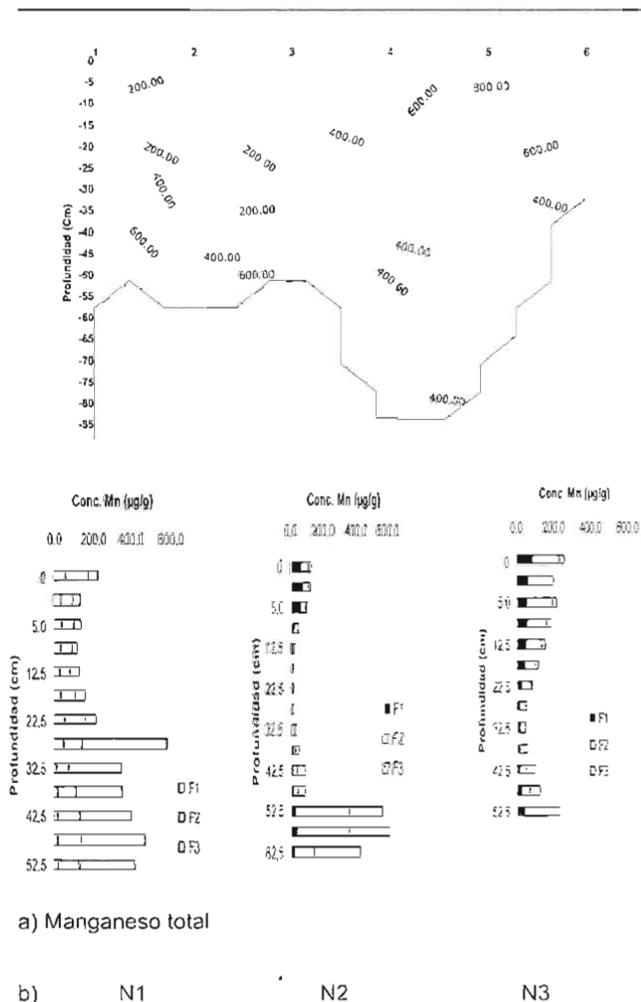
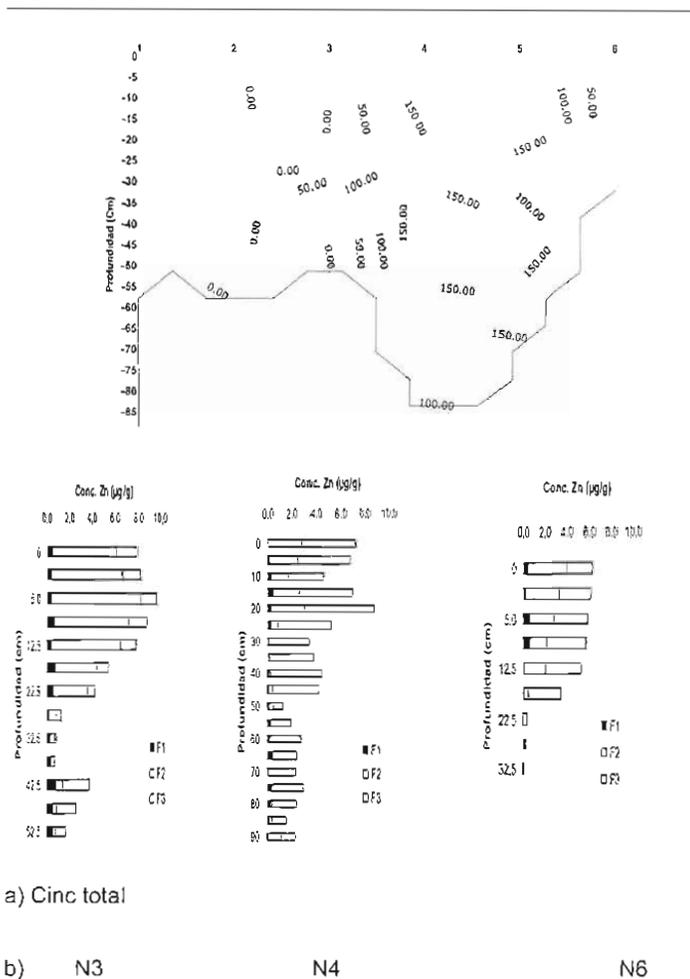


Fig. 3 a) Distribución espacial del contenido de manganeso total ($\mu\text{g/g}$) en núcleos de sedimentos de la laguna de Unare. **b)** Fase reactiva en los núcleos 1, 2 y 3.



a) Cinc total

b) N3 N4 N6

Fig. 3 a) Distribución espacial del contenido de cinc total ($\mu\text{g/g}$) en núcleos de sedimentos de la laguna de Unare. b) Fase reactiva en los núcleos 3, 4 y 6.

CONCLUSIONES

La especiación química realizada en todos los núcleos mostró que el mayor porcentaje de los metales estuvo asociado principalmente a la fracción residual, seguido por la materia orgánica, carbonatos y en menor proporción la fracción intercambiable.

En la fase reactiva (F1+F2+F3) la fracción asociada a la materia orgánica presentó la mayor proporción en los metales Cu y Zn, no ocurriendo así en los metales Mn y Pb, donde el porcentaje de la fracción asociada a los carbonatos fue mayor o muy cercana a la materia orgánica.

REFERENCIAS

- Förstner, U. 1987. Sediment-associated Contaminants – an Overview of Scientific Bases for Developing Remedial Options. *Hydrobiologia*, 149: 221-246.
- Pizarro, J., Rubio, M. & Castillo, X. 2003. Study of Chemical Speciation in Sediments: an Approach to Vertical Metals Distribution in Rapel Reservoir (Chile). *J. Chil. Chem. Soc.* 48 (3): 1-13.
- Ramírez, P. 1996. *Lagunas costeras venezolanas*. Primera edición. Benarente & Martínez C.A. (BEMA). Porlamar-Venezuela, 275 pp.
- Sadiq, M. 1992. *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker, Inc., New York. 390 pp.
- Senior, W. 1994. Estudio del sistema lagunar Tacarigua-Unare-Piritu. Proyecto CONICIT PC 074. Departamento de Oceanografía. Cumaná, Venezuela. 395 pp.
- Sigg, L., Sturm, M. & Kistler, D. 1987. Vertical Transport of Heavy Metals by Settling Particles in Lake Zurich. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 112-130.
- Song, Y., Wilson, M., Moon, H., Bacon, J. & Bain, D. 1999. Chemical and Mineralogical Forms of Lead, Zinc and Cadmium in Particle Size Fractions of Some Wastes, Sediments and Soil in Korea. *Appl. Geochem.* 14: 621-633.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate trace Metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- Usero, J., Morillo, J. & Gracia, I. 1997. Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del agua*. 166: 44-50.