

Heavy metals in Venezuelan marine sediments: concentrations, degree of contamination, and distribution

Metales pesados en sedimentos marinos de Venezuela: concentraciones, grado de contaminación y distribución

Ruth Ramos^{1,3*}, Alejandra Verde², Elia M García^{1,3}

¹ Laboratorio de Comunidades Marinas. Departamento de Biología de Organismos. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Caracas 1080, Venezuela.

² Laboratorio de Ecología Experimental. Departamento de Estudios Ambientales. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Caracas 1080, Venezuela.

³ CETOXMAR. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Caracas 1080, Venezuela.

* Corresponding author. E-mail: ruthr@usb.ve

ABSTRACT. Venezuelan oil exploration and exploitation activities have been taking place since the 18th century. These long-term activities are closely related to heavy metal contamination because of the increasing input of toxic pollutants. Variations in heavy metal concentrations can cause, among other things, changes in metal distribution patterns, alterations in biogeochemical cycles, and increments in environmental and biological risks. The need for a complete baseline on heavy metal concentrations along the Venezuelan coast is critical. For this reason, we present the concentrations, distribution, and degree of contamination of 9 heavy metals (barium, mercury, copper, nickel, chromium, cadmium, zinc, lead, and vanadium) in marine sediments along the Venezuelan coast. We used the enrichment factor, the geoaccumulation index, and the mean effects range median quotients to evaluate the degree of contamination, comparing areas with and without intervention. Our results indicate that higher concentrations of these heavy metals are associated with places with greater anthropic activity, especially on the central and eastern coasts of Venezuela. Only cadmium showed extremely severe enrichment and a high degree of contamination. The biohazard potential was between 12% and 30% and was primarily associated with locations having high oil activity, which suggests that these places must be monitored, given the potential hazard they represent. This work encompasses the distribution and concentration of 9 heavy metals along the Venezuelan coast and takes relevance as a baseline for heavy metal concentrations and pollution indicators in marine sediments for Venezuela and the Caribbean.

Key words: metals, marine sediments, intervened areas, pollution indicators, Venezuela.

RESUMEN. Desde el siglo XVIII, en Venezuela, se han llevado a cabo actividades de exploración y explotación de hidrocarburos. Estas actividades de largo plazo han estado estrechamente relacionadas con la contaminación por metales pesados, debido a un incremento en la producción de sustancias contaminantes. Las variaciones en las concentraciones de estas sustancias pueden causar cambios en los patrones de distribución de metales, alteración de los ciclos biogeoquímicos e incremento en el riesgo biológico, entre otras cosas. Es imperante elaborar una línea base de metales pesados en la costa de Venezuela. En este trabajo se presentan las concentraciones, la distribución y el grado de contaminación de 9 metales pesados (bario, mercurio, cobre, níquel, cromo, cadmio, zinc, plomo y vanadio) en los sedimentos marinos de la costa de Venezuela. Se usó el factor de enriquecimiento, el índice de geoacumulación y los cocientes promedio del efecto de rango medio para evaluar el grado de contaminación y comparar áreas con y sin intervención. Nuestros resultados indican que las mayores concentraciones de metales pesados están asociados a lugares con mayor actividad antropogénica, principalmente en la costa central y la costa este de Venezuela. Solamente el cadmio mostró un severo enriquecimiento y un alto grado de contaminación. El potencial de riesgo biológico estuvo entre el 12% y el 30% y estuvo asociado principalmente a las instalaciones petroleras, lo que sugiere que estos lugares deben ser monitoreados debido al riesgo potencial que representan. Este trabajo abarca la concentración y la distribución de 9 metales pesados a lo largo de la costa venezolana y es relevante por ser una línea base de referencia de metales pesados e indicadores de contaminación en los sedimentos marinos de Venezuela y el Caribe.

Palabras clave: metales, sedimentos marinos, áreas intervenidas, indicadores de contaminación, Venezuela.

INTRODUCTION

Heavy metal contamination is a global problem as large amounts of these pollutants have been and continue to be released into the environment by industrial activities (Yuang et al. 2014, Mahu et al. 2015). Long-term inputs of heavy metals have resulted in variations in their bioavailability to organisms, changes in metal distribution patterns, and

INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados es un problema mundial, ya que las actividades industriales han liberado y continúan liberando grandes cantidades de estos contaminantes al medio ambiente (Yuang et al. 2014, Mahu et al. 2015). Los aportes prolongados de metales pesados han provocado variaciones en su biodisponibilidad para los

alterations in biogeochemical cycles (Valdés et al. 2005, Boyd et al. 2017). The study of sediments as a record of contamination in marine environments has been widely used in environmental assessments, monitoring programs, and environmental risk assessments (Abraham and Parker 2008, Muñoz-Barbosa et al. 2012, Maanan et al. 2014, Yuang et al. 2014, Birch 2017); however, it requires reference values and comparisons with control sites in order to detect changes in pollutant concentrations.

In Venezuela, oil exploration and exploitation began in 1878 (Lieuwen 1955), but it is offshore oil activities, which began about 20 years ago, that have rapidly increased the input of organic and inorganic pollutants in marine environments (GESAMP 2007, García et al. 2011). Among the activities of greatest influence in the incorporation of metallic elements are the discharge of drilling gravel, which usually has high contents of barite, cadmium, and mercury (Olsgard and Gray 1995, Neff 2005); sediment dredging, which removes and exposes the entire sediment matrix that was at rest, increasing the bioavailability of some elements; and pipe laying and testing.

The metallic elements that enter these environments are mainly associated with particulate and colloidal matter, which then promote the formation of flocs that precipitate into the sediments (Loring and Rantala 1992). Of the metals accumulated in marine sediments, it is difficult to discern what proportion of the metallic charge comes from a natural source and what is anthropogenic. In addition, the nature of the sediments varies spatially, so the concentration of metallic elements is also variable and depends on several factors, such as the type and quantity of the terrigenous input, contributions by anthropogenic activities, and currents. For these reasons, it has become necessary to create pollution indicators such as the enrichment factor (Sinex and Helz 1981) and the geoaccumulation index (Müller 1969), which allow estimating the additional input of metals to the environment using reference elements such as aluminum, iron, and other metals that are largely abundant in the Earth's crust (Turekian and Wedepohl 1961, Valdés et al. 2005, Abraham and Parker 2008).

We present the most updated and extensive baseline of metal pollution in Venezuelan sediments. Here, we show the concentrations of 9 heavy metals (barium, mercury, copper, nickel, chromium, cadmium, zinc, lead, and vanadium) and the degree of contamination they produce in different coastal areas of Venezuela. These results may serve as reference for determining the quality of marine sediments in Venezuela and in other areas of the Caribbean.

MATERIALS AND METHODS

Study area

Venezuela has 4,261 km of coastline, of which 3,499 km correspond to continental coasts and 762 km to insular coasts (Ramírez 2001). The sampling sites were distributed along

organismos, cambios en los patrones de distribución de metales y alteraciones en los ciclos biogeoquímicos (Valdés et al. 2005, Boyd et al. 2017). El estudio de sedimentos como registro de la contaminación en ambientes marinos ha sido ampliamente utilizado en evaluaciones ambientales, programas de monitoreo y evaluaciones de riesgo ambiental (Abraham y Parker 2008, Muñoz-Barbosa et al. 2012, Maanan et al. 2014, Yuang et al. 2014, Birch 2017); sin embargo, requiere valores de referencia y comparaciones con los sitios de control para detectar cambios en las concentraciones de contaminantes.

En Venezuela, la exploración y la explotación de petróleo comenzó en 1878 (Lieuwen 1955), pero son las actividades petroleras mar adentro, que comenzaron hace unos 20 años, las que han incrementado rápidamente los aportes de contaminantes orgánicos e inorgánicos en los ambientes marinos (GESAMP 2007, García et al. 2011). Entre las actividades de mayor influencia en la incorporación de elementos metálicos se encuentran la descarga de grava de perforación, que suele tener altos contenidos de barita, cadmio y mercurio (Olsgard y Gray 1995, Neff 2005); el dragado de sedimentos, que remueve y expone toda la matriz sedimentaria que estaba en reposo, aumentando la biodisponibilidad de algunos elementos; y la colocación y prueba de tuberías.

Los elementos metálicos que ingresan a estos ambientes están asociados, principalmente, con material particulado y coloidal, que posteriormente promueven la formación de flóculos que precipitan en los sedimentos (Loring y Rantala 1992). De los metales acumulados en los sedimentos marinos, es difícil discernir la proporción de la carga metálica que proviene de una fuente natural y la que es antropogénica. Además, la naturaleza de los sedimentos varía espacialmente, por lo que la concentración de elementos metálicos también es variable y depende de varios factores, como el tipo y la cantidad del insumo terrígeno, los aportes de las actividades antropogénicas y las corrientes. Por estas razones, se ha requerido crear indicadores de contaminación como el factor de enriquecimiento (Sinex y Helz 1981) y el índice de geoacumulación (Müller 1969), los cuales permiten estimar el aporte adicional de metales al medio ambiente utilizando elementos de referencia como el aluminio, el hierro y otros metales que abundan en la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl 1961, Valdés et al. 2005, Abraham y Parker 2008).

Presentamos la línea base más actualizada y extensa de contaminación por metales en los sedimentos de Venezuela. Aquí mostramos las concentraciones de 9 metales pesados (bario, mercurio, cobre, níquel, cromo, cadmio, zinc, plomo y vanadio) y el grado de contaminación que producen en diferentes zonas costeras de Venezuela. Estos resultados pueden servir como referencia para determinar la calidad de los sedimentos marinos en Venezuela y en otras áreas del Caribe.

the continental coasts of the western (Gulf of Venezuela), central (state of Falcón), and eastern (3 blocks: state of Anzoátegui, Gulf of Paria, and mouth of the Orinoco River Delta) regions, and the insular region (Los Roques Archipelago National Park) (Fig. 1). These regions are described within the marine ecoregions of Venezuela (Miloslavich and Klein 2008). The eastern region included the Orinoco Delta and the eastern upwelling ecoregion, which are highly influenced by discharge from the Orinoco Basin and well-marked upwelling periods. The central region comprised the Triste Gulf ecoregion and is characterized by a relatively extensive, shallow continental shelf, moderate secondary production, and prevalent sandy beaches. The western region included the Golfete de Coro, Gulf of Venezuela, and Paraguaná ecoregions. Golfete de Coro is characterized by shallow waters, muddy bottoms with high sedimentary loads due to resuspension, and some sandy beaches and mangrove systems. Paraguaná is characterized by rocky coastlines with high macroalgae cover and sandy beaches with high carbonate content. The insular region comprised Los Roques Archipelago National Park, an area characterized by coral reef communities and seagrass meadows, with high biodiversity and high proportion of calcareous sediments in sandy beaches (Cervigón 1995, Miloslavich and Klein 2008).

Data

The data set included metal concentrations from 110 sites pooled across the 4 study regions. The data were extracted from 18 technical reports made by the Institute of Technology and Marine Sciences (INTECMAR, for its acronym in Spanish) at Simón Bolívar University across the years from 2005 to 2014. All analyzed metals, except mercury, were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Optima 2100 DV, Perkin Elmer; USA), using HNO_3 for acid digestion in an ETHOS microwave (Advanced Microwave Labstation, Milestone; Italy). The concentrations were determined from the calibration curve constructed with the standard (AccuStandard ICP multielement standard solution IV, catalog number MES-04-1) and were verified with the Laboratory Performance Check Standard (AccuStandard LPCS-01R-1). The detection limit was $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in solution for barium, cadmium, copper, nickel, chromium, zinc, and vanadium, and $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for lead. Mercury concentrations were determined using a direct mercury analyzer (DMA-80, Milestone; Italy) with a detection limit of 10 ppb, and the AccuStandard PE-ICS18 HG-ASL-1 was used for the calibration curves. Three replicates were taken per site and samples were read in triplicate. All metal data were expressed on a dry weight basis. Data were classified into 4 geographic regions: western coast, central coast, eastern coast, and insular. These categories were further classified as intervened areas (IT) when data came from exploration and exploitation sites, and as non-intervened areas (NI) when data came from sites with no record of oil activity.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

Venezuela tiene 4,261 km de costa, de los cuales 3,499 km corresponden a costas continentales y 762 km a costas insulares (Ramírez 2001). Los sitios de muestreo se distribuyeron a lo largo de las costas continentales de las regiones occidental (golfo de Venezuela), central (estado de Falcón) y oriental (3 bloques: estado de Anzoátegui, golfo de Paria y desembocadura del delta del río Orinoco), y a lo largo de las costas de la región insular (Parque Nacional Archipiélago Los Roques) (Fig. 1). Estas regiones se describen dentro de las ecorregiones marinas de Venezuela (Miloslavich y Klein 2008). La región oriental incluyó el delta del Orinoco y la ecorregión de surgencia oriental, las cuales son ampliamente influenciadas por la descarga de la cuenca del Orinoco y por periodos de surgencia bien marcados. La región central comprendió la ecorregión del golfo Triste y se caracteriza por una plataforma continental relativamente extensa y poco profunda, una producción secundaria moderada y predominantes playas arenosas. La región occidental incluyó las ecorregiones Golfete de Coro, golfo de Venezuela y Paraguaná. Golfete de Coro se caracteriza por aguas poco profundas, fondos lodosos con altas cargas sedimentarias debido a la resuspensión, y algunas playas arenosas y sistemas de manglar. Paraguaná se caracteriza por costas rocosas con alta cobertura de macroalgas y playas arenosas con alto contenido de carbonatos. La región insular incluyó el Parque Nacional Archipiélago Los Roques, un área caracterizada por comunidades de arrecifes de coral y praderas de pastos marinos, con alta biodiversidad y alta proporción de sedimentos calcáreos en playas arenosas (Cervigón 1995, Miloslavich y Klein 2008).

Datos

El conjunto de datos incluyó concentraciones de metales de 110 sitios agrupados en las 4 regiones de estudio. Los datos se extrajeron de 18 informes técnicos elaborados por el Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas (INTECMAR) de la Universidad Simón Bolívar entre los años 2005 y 2014. Todos los metales analizados, excepto el mercurio, fueron medidos por métodos de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (Optima 2100 DV, Perkin Elmer; EUA), y se utilizó HNO_3 para la digestión ácida en un microondas ETHOS (Advanced Microwave Labstation, Milestone; Italia). Las concentraciones se determinaron a partir de la curva de calibración construida con el estándar (AccuStandard ICP solución estándar de multielemento IV, número de catálogo MES-04-1) y se verificaron con el estándar para comprobar el rendimiento en laboratorio (Laboratory Performance Check Standard; AccuStandard LPCS-01R-1). El límite de detección fue $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en la solución para el bario, cadmio, cobre, níquel, cromo, zinc

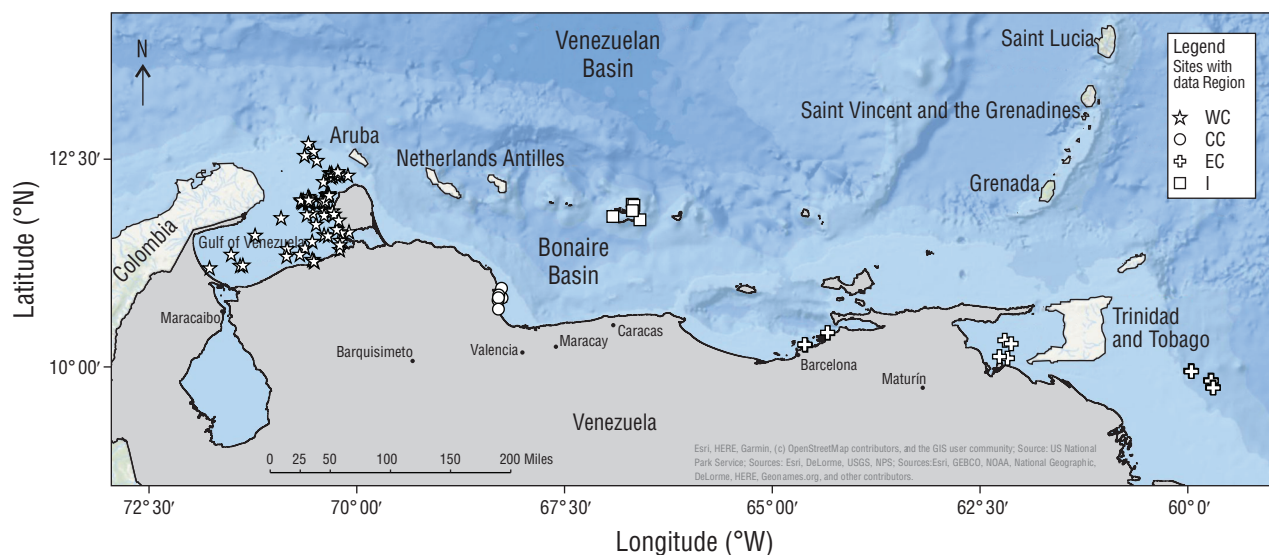


Figure 1. Map of the sampling sites in the coastal marine areas of Venezuela.

Figura 1. Mapa de los sitios de muestreo en las áreas marinas costeras de Venezuela.

Enrichment factor

The enrichment factor (EF) was used to measure the contribution of different metals from unnatural sources to marine environments. It was calculated with Equation (1), using aluminum as a reference element (because its diagenetic alteration is more attractive than that of iron) (Sinex and Helz 1981, Birch 2020):

$$EF = \frac{X_{(Sediment)}/Al_{(Sediment)}}{X_{(Earth's\ crust)}/Al_{(Earth's\ crust)}} \quad (1)$$

where X is the average concentration of the studied metal and Al is the concentration of aluminum. The concentrations of metals in the Earth's crust were obtained from the tables for marine sediments of Turekian and Wedephol (1961). Aluminum was chosen as the reference element because its abundance by natural origin is larger than that by anthropogenic origin (Reimann and de Caritat 2005) and it is the most frequent reference element in the data matrix. A value of $EF = 1$ denotes no enrichment or reduction of the examined metal with respect to the natural abundance in the Earth's crust. This value was not calculated for the insular region because sediments there are dominated by calcium carbonate. The scale used to weigh enrichment was the one established by Birth (2003).

Geoaccumulation index

The geoaccumulation index (I_{geo}) of Müller (1969) has been used to determine heavy metal contamination in terrestrial, marine, and freshwater sediments, and it compares the concentration of the metal under study with the metal concentration in the Earth's crust. It differs from EF in that it incorporates

and vanadium, and $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for lead. The concentrations of mercury were determined using a direct mercury analyzer (DMA-80, Milestone; Italia) with a detection limit of 10 ppb, and AccudStandard PE-ICS18 HG-ASL-1 for the calibration curves. Three replicates per site and the samples were read in triplicate. All metal data were expressed in dry weight. The data were classified into 4 geographic regions: western coast, central coast, eastern coast, and insular. These categories were also classified as intervened areas (IT), when the data came from exploration and exploitation sites, and as non-intervened areas (NI), when the data came from sites without petroleum activity records.

Factor de enriquecimiento

The enrichment factor (FE) was used to measure the contribution of different metals from non-natural sources to marine environments. It was calculated with Equation (1) and using aluminum as the reference element (because its diagenetic alteration is more attractive than that of iron) (Sinex and Helz 1981, Birch 2020):

$$FE = \frac{X_{(Sedimento)}/Al_{(Sedimento)}}{X_{(corteza\ terrestre)}/Al_{(corteza\ terrestre)}} \quad (1)$$

where X is the average concentration of the studied metal and Al is the concentration of aluminum. The concentrations of metals in the Earth's crust were obtained from the tables of marine sediments of Turekian and Wedephol (1961). Aluminum was chosen as the reference element because its natural abundance is greater than that of anthropogenic origin (Reimann and de Caritat 2005) and it is the most frequent reference element in the data matrix. A value

a correction factor of 1.5, which corresponds to the possible fluctuations of the concentration in the Earth's crust due to the lithological effect. This I_{geo} is calculated as follows:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) , \quad (2)$$

where C_n is the concentration of the metal in the sediment and B_n is the concentration of the metal in the Earth's crust. The values given in the tables of Turekian and Wedepohl (1961), which correspond to marine sediments, were used as reference concentration values in the Earth's crust to estimate the degree of metal contamination. Although sedimentary cores for determining background concentrations locally is currently in common use (e.g., the OSPAR Coordinated Environmental Monitoring Programme [CEMP] has background metal concentrations for the entire northeastern Atlantic region), there have been no such studies in Venezuela to date and we therefore did not have a more appropriate approximation of the natural contribution of these elements in our sediments (Birch 2017, Pérez-Fernández et al. 2019). The classification for the degree of contamination according to the I_{geo} is described in Table 1.

Mean effects range median quotients

Sediment quality guidelines have been developed by different organizations in North America using different approaches and they have been used to evaluate the quality of marine, estuarine, and freshwater sediments (CCME 2001). From the sediment quality guidelines, we chose the effects range median (ERM) quotient (ERMQ) method to calculate the degree of heavy metal contamination in sediments, according to the toxicity in marine organisms. The calculation was made using the following equations:

$$\text{ERM}Q_i = \frac{C_i}{\text{ERM}_i} , \quad (3)$$

$$\text{mERM}Q = \left(\sum_{i=1}^n \text{ERM}Q_i \right) / n , \quad (4)$$

where C_i is the concentration of the studied metal, ERM_i is the reference value of the ERM in marine sediments for each metal according to the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Screening Quick Reference Tables (Buchman 2008), and n is the total number of metals analyzed at each site. The classification was made according to Table 2. We considered the risk percentages to be relative to the probability that ERMQ values were toxic in amphipod survival bioassays (Long et al. 1998).

RESULTS

Concentration

The concentration of metals varied in the different coastal localities and between IT and NI within each region. Barium,

de $\text{FE} = 1$ denota que no hay enriquecimiento o que hay una reducción del metal examinado con respecto a la abundancia natural en la corteza terrestre. Este valor no se calculó para la región insular porque los sedimentos ahí son dominados por carbonato de calcio. La balanza utilizada para pesar el enriquecimiento fue la establecida por Birch (2003).

Índice de geoacumulación

El índice de geoacumulación (I_{geo}) de Müller (1969) se ha utilizado para determinar la contaminación por metales pesados en sedimentos terrestres, marinos y de agua dulce, y compara la concentración del metal estudiado con la concentración de este metal en la corteza terrestre. Difiere del FE porque incorpora un factor de corrección de 1.5, que corresponde a las posibles fluctuaciones de la concentración en la corteza terrestre por el efecto litológico. El I_{geo} se calcula de la siguiente manera:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) , \quad (2)$$

donde C_n es la concentración del metal en el sedimento y B_n es la concentración del metal en la corteza terrestre. Los valores dados en las tablas de Turekian y Wedepohl (1961), que corresponden a sedimentos marinos, se utilizaron como valores de concentración de referencia en la corteza terrestre para estimar el grado de contaminación por metales. Aunque actualmente es común el uso de núcleos sedimentarios para determinar la concentración de fondo a nivel local (e.g., el Programa Coordinado de Vigilancia Ambiental OSPAR [CEMP, por sus siglas en inglés] tiene concentraciones de fondo de metales para toda la región del Atlántico nororiental), no se han realizado estudios de este tipo en Venezuela hasta la fecha y, por lo tanto, no contábamos con una aproximación más adecuada del aporte natural de estos elementos en nuestros sedimentos (Birch 2017, Pérez-Fernández et al. 2019). La clasificación del grado de contaminación según el I_{geo} se describe en la Tabla 1.

Cocientes promedio del efecto de rango medio

Diferentes organizaciones en América del Norte han desarrollado pautas de calidad para los sedimentos con diferentes enfoques que se utilizan para evaluar la calidad de los sedimentos marinos, estuarinos y de agua dulce (CCME 2001). De las pautas de calidad de sedimentos, elegimos el método del cociente del efecto de rango medio (ERMQ) para calcular el grado de contaminación por metales pesados en los sedimentos, de acuerdo con la toxicidad en los organismos marinos. El cálculo se realizó utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{ERM}Q_i = \frac{C_i}{\text{ERM}_i} , \quad (3)$$

$$\text{mERM}Q = \left(\sum_{i=1}^n \text{ERM}Q_i \right) / n , \quad (4)$$

chromium, cadmium, zinc, copper, nickel, and vanadium showed higher concentrations in IT (Fig. 2). However, metal concentrations never exceeded the limits established by NOAA for ERMQ in marine sediments (Buchman 2008). It is important to note that metals such as barium do not have an established concentration limit for the ERM and that the high concentrations ($50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) observed on both the eastern and the western coasts are likely associated with the discharges of drill cuttings in these locations. Contrary to that observed for most metals, mercury concentrations were higher in NI, particularly on the western and eastern coasts, but they were higher in IT on the central coast (Fig. 2).

In the western region most metals (except mercury) showed strong, positive correlations with the fine fraction of the sediments (mud percentage), while in the eastern region there was no such obvious association between the fine fraction and the evaluated metals, except for aluminum and iron. On the other hand, in the insular region there were strong, positive correlations between metals but there was a negative relationship between metals and the mud percentage and total organic carbon, probably related to the nature of the carbonate sediments.

Enrichment factor

The EFs clearly indicated that there was moderate to severe enrichment of copper, zinc, lead, and vanadium in the central coast of Venezuela in comparison with the eastern and western coasts (Fig. 3). Similarly, mercury showed severe enrichment but on the central and eastern coasts (Fig. 3). Finally, cadmium showed a particular behavior, with severe enrichment in all the study areas (Fig. 3). Other metals, such as barium and nickel, showed little to no signs of enrichment in most of the study areas (Fig. 3).

Geoaccumulation index

The I_{geo} proposed by Müller (1969) is another measure of heavy metal contamination levels in the sedimentary matrix.

Table 1. Contamination categories based on the geoaccumulation index (I_{geo}), after Müller (1969).

Tabla 1. Categorías de contaminación según el índice de geoacumulación (I_{geo}), de acuerdo con Müller (1969).

Value	Classification
$I_{\text{geo}} \leq 0$	Uncontaminated
$0 < I_{\text{geo}} < 1$	Uncontaminated to moderately contaminated
$1 < I_{\text{geo}} < 2$	Moderately contaminated
$2 < I_{\text{geo}} < 3$	Moderately to strongly contaminated
$3 < I_{\text{geo}} < 4$	Strongly contaminated
$4 < I_{\text{geo}} < 5$	Strongly to extremely contaminated
$5 > I_{\text{geo}}$	Extremely contaminated

donde C_i es la concentración del metal estudiado, ERM_i es el valor de referencia del efecto de rango medio (ERM) en sedimentos marinos para cada metal de acuerdo con las tablas de monitorización de referencia rápida (SQiRT, por sus siglas en inglés) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés) (Buchman 2008), y n es el número total de metales analizados en cada sitio. La clasificación se realizó de acuerdo con la Tabla 2. Se consideró que los porcentajes de riesgo eran relativos a la probabilidad de que los valores de ERMQ fueran tóxicos en los bioensayos de supervivencia de anfípodos (Long et al. 1998).

RESULTADOS

Concentración

La concentración de metales varió en las diferentes localidades costeras y entre IT y NI dentro de cada región. El bario, cromo, cadmio, zinc, cobre, níquel y vanadio mostraron concentraciones más altas en IT (Fig. 2). Sin embargo, las concentraciones de los metales nunca excedieron los límites establecidos por la NOAA para el ERMQ en sedimentos marinos (Buchman 2008). Es importante señalar que los metales como el bario no tienen un límite de concentración establecido para la ERM y que las altas concentraciones ($50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) observadas en la costa oriental y la occidental probablemente estén asociadas con las descargas de recortes de perforación en estos lugares. Contrario a lo observado para la mayoría de los metales, las concentraciones de mercurio fueron más altas en NI en la costa occidental y la costa oriental, pero en la costa central fueron más altas en IT (Fig. 2).

En la región occidental la mayoría de los metales (excepto el mercurio) mostraron fuertes correlaciones positivas con la fracción fina de los sedimentos (porcentaje de lodo), mientras que en la región oriental no hubo una asociación tan obvia entre la fracción fina y los metales evaluados, excepto para el aluminio y el hierro. Por otro lado, en la región insular hubo fuertes correlaciones positivas entre los metales, pero hubo una relación negativa entre los metales y el porcentaje de lodo y el carbono orgánico total, probablemente relacionado con la naturaleza de los sedimentos carbonatados.

Factor de enriquecimiento

Los FE indicaron claramente que hubo enriquecimiento de moderado a severo de cobre, zinc, plomo y vanadio en la costa central de Venezuela en comparación con las costas oriental y occidental (Fig. 3). De manera similar, el mercurio mostró enriquecimiento severo, pero en la costa central y la oriental (Fig. 3). Finalmente, el cadmio mostró un comportamiento particular, con enriquecimiento severo en todas las áreas de estudio (Fig. 3). Otros metales, como el bario y el níquel, mostraron bajo o ningún signo de enriquecimiento en la mayoría de las áreas de estudio (Fig. 3).

Table 2. Risk percentages according to the effects range median quotient (ERMQ) values.**Tabla 2.** Porcentajes de riesgo de acuerdo con los valores del cociente del efecto de rango medio (ERMQ).

ERMQ	Percentage of risk
<0.1	12
0.11–0.5	30
0.5–1.5	46
>1.5	76

Most sediments along the coast of Venezuela fell in the category of uncontaminated in the case of most metals, except for cadmium (Fig. 4). Sediments were moderately contaminated with cadmium on the western coast and moderately to strongly contaminated with cadmium on the central and eastern coasts (Fig. 4). It is important to note that this pollution estimator considers the variability that may exist in the lithology between the different sediments, so the results were different from what was found with the EF.

Percentage of risk

Both the EF and the I_{geo} show the concentration of metals in sediments without considering their potential toxicity in organisms. The percentage of risk provides a biological approximation of the effect of some metals, using as reference values the ERMs established by NOAA in Buchman (2008). Our results indicate that the percentages of risk varied across regions. On the eastern and central coasts of Venezuela, the percentage of risk to marine organisms by metals was 30%, but it was less than 12% in the insular region and on the western coast (Fig. 5). It is important to point out that for the eastern and central coastal regions, where the percentage of risk was higher, this risk was also higher in IT than in NI.

DISCUSSION

This analysis of metallic elements in the sediments of the Venezuelan coast clearly highlights the anthropogenic entry of these pollutants into marine ecosystems. In particular, metals such as lead, cadmium, zinc, vanadium, chromium, and mercury stood out for their high concentrations in some of the coastal areas.

Globally, heavy metal concentrations tend to increase in marine coastal environments, but concentrations of metals such as lead have decreased since 2002, when tetraethyl lead ceased to be used as a catalyst for gasoline (Cook and Gale 2005); this measure was implemented in Venezuela in 2005. Lead was considered the fifth most common metal used worldwide during the 20th century (Cheung and Cheung 2017). In 2001 high concentrations of this metal were

Índice de geoacumulación

El I_{geo} propuesto por Müller (1969) es otra medida de los niveles de contaminación por metales pesados en la matriz sedimentaria. La mayoría de los sedimentos a lo largo de la costa de Venezuela estuvo en la categoría de no contaminado para la mayoría de los metales, excepto para el cadmio (Fig. 4). Los sedimentos estaban moderadamente contaminados con cadmio en la costa occidental y de moderada a fuertemente contaminados con cadmio en las costas central y oriental (Fig. 4). Es importante señalar que este estimador de contaminación considera la variabilidad que puede existir en la litología entre los diferentes sedimentos, por lo que los resultados fueron diferentes a lo encontrado con el FE.

Porcentaje de riesgo

Tanto el FE como el I_{geo} muestran la concentración de metales en los sedimentos sin considerar su potencial toxicidad en los organismos. El porcentaje de riesgo proporciona una aproximación biológica del efecto de algunos metales, y utiliza como valores de referencia las ERM establecidas por la NOAA en Buchman (2008). Nuestros resultados indican que los porcentajes de riesgo variaron entre regiones. En las costas oriental y central de Venezuela, el porcentaje de riesgo para los organismos marinos por metales fue del 30%, pero fue inferior al 12% en la región insular y en la costa occidental (Fig. 5). Es importante señalar que para las regiones costeras oriental y central, donde el porcentaje de riesgo fue mayor, el riesgo también fue mayor en IT que en NI.

DISCUSIÓN

Este análisis de elementos metálicos en los sedimentos de la costa de Venezuela destaca claramente el ingreso antropogénico de estos contaminantes a los ecosistemas marinos. En particular, los metales como el plomo, cadmio, zinc, vanadio, cromo y mercurio destacaron por sus altas concentraciones en algunas de las zonas costeras.

A nivel mundial, las concentraciones de metales pesados tienden a aumentar en los ambientes costeros marinos, pero las concentraciones de metales como el plomo han disminuido desde 2002, cuando el tetraetilo de plomo dejó de usarse como catalizador para la gasolina (Cook y Gale 2005); esta medida se implementó en Venezuela en 2005. El plomo fue considerado el quinto metal más utilizado en todo el mundo durante el siglo XX (Cheung y Cheung 2017). En 2001 se encontraron altas concentraciones de este metal en el Parque Nacional Morrocoy, en estaciones cercanas a la costa que reciben alta influencia terrígena (García et al. 2011). En estudios recientes en Venezuela, las concentraciones de plomo fueron relativamente bajas; esto es consistente con la reducción en su uso (Bone 2012).

El cadmio, a diferencia del plomo, está presente en toda la costa de Venezuela, excepto en la región insular. Las

found in Morrocoy National Park, in stations near the coast receiving high terrigenous influence (García et al. 2011). In recent studies in Venezuela, the concentrations of lead were relatively low, which is consistent with the reduction in its use (Bone 2012).

Cadmium, unlike lead, is present throughout the Venezuelan coast, except in the insular region. The cadmium concentrations reported for both IT and NI exceed the international standards established in the “Interim Sediment Quality Guidelines (ISQG) for total metals in superficial marine sediments” (ISQG: $0.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and the threshold level of the probable effects on organisms (probable effect level [PEL]: $3.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (CCME 2001). High cadmium concentrations have been previously reported in Venezuela for the western coast (García et al. 2011), lakes in the central region (García-Miragaya and Sosa 1994), the central coast (Jaffé et al. 1998), and the eastern coast (Toledo et al.

concentraciones de cadmio reportadas tanto para IT como para NI superan los estándares internacionales establecidos en los “Valores guías interinos de calidad de sedimentos (ISQG, por sus siglas en inglés) para metales totales en sedimentos marinos superficiales” (ISQG: $0.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y el nivel umbral de efectos probables en organismos (nivel de efecto probable [PEL, por sus siglas en inglés]: $3.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (CCME 2001). En Venezuela, existen reportes previos de altas concentraciones de cadmio para la costa occidental (García et al. 2011), los lagos en la región central (García-Miragaya y Sosa 1994), la costa central (Jaffé et al. 1998) y la costa oriental (Toledo et al. 2000, Fuentes et al. 2010). La referencia establecida para el factor de incrustación de cadmio para sedimentos marinos es relativamente baja (0.42 ppm , Turekian y Wedepohl 1961) comparada con las concentraciones que se reportan actualmente en los sedimentos marinos de diferentes áreas del mundo. Calvert y

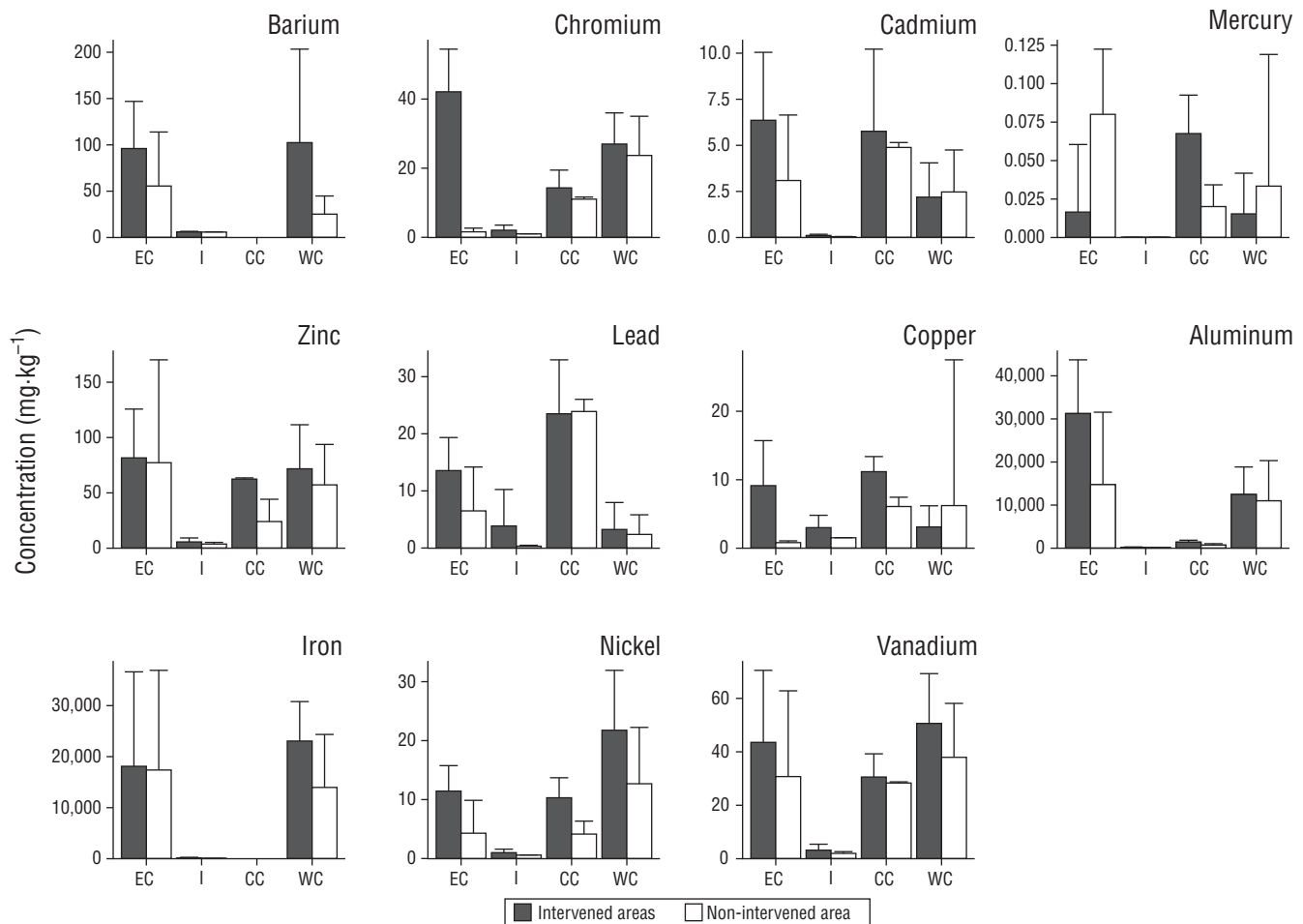


Figure 2. Mean metal concentrations in the superficial sediments of the Venezuelan coast. Values are given in a dry weight basis ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Error bars represent the standard deviation. EC, eastern region; I, insular region; CC, central region; WC, western region.

Figura 2. Concentraciones medias de metales en los sedimentos superficiales de la costa de Venezuela. Los valores se expresan en peso seco ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Las barras de error representan la desviación estándar. EC, región oriental; I, región insular; CC, región central; WC, región occidental.

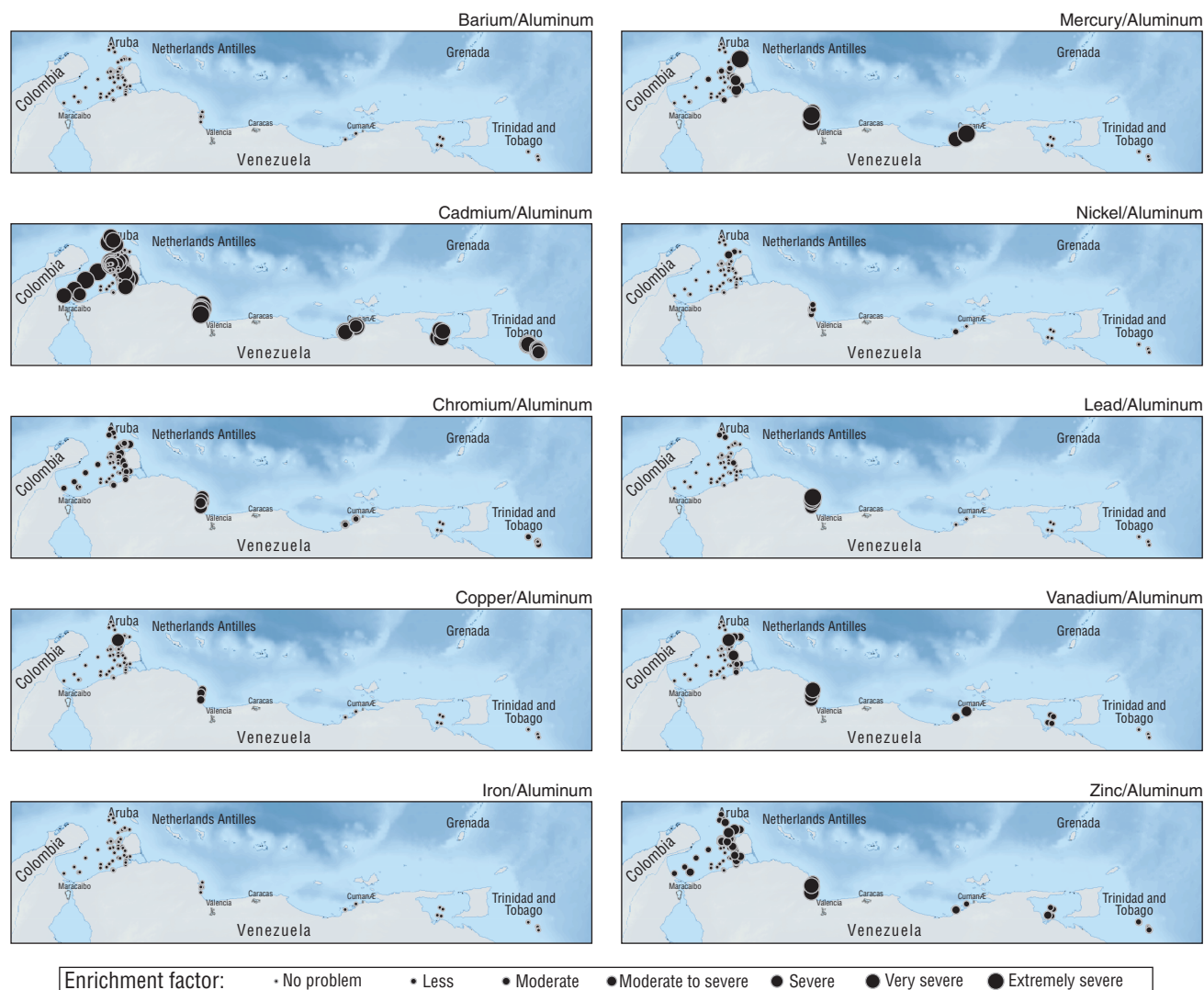


Figure 3. Enrichment factor for barium, mercury, cadmium, nickel, chromium, lead, copper, vanadium, iron, and zinc, with aluminum as reference metal, for the superficial sediments of the Venezuelan coast.

Figura 3. Factor de enriquecimiento para bario, mercurio, cadmio, níquel, cromo, plomo, cobre, vanadio, hierro y zinc, con aluminio como metal de referencia, para los sedimentos superficiales de la costa de Venezuela.

2000, Fuentes et al. 2010). The established reference for the cadmium incrustation factor for marine sediments is relatively low (0.42 ppm, Turekian and Wedepohl 1961) when compared with concentrations that are currently reported in marine sediments from different areas of the world. Calvert and Pedersen (1993) suggested that the high concentrations of cadmium and other elements along the coast are due to the large continental contribution and to the fact that cadmium accumulates in sediments when oxygen levels are low given its affinity to sulfides. This pattern of high cadmium concentrations has also been observed in locations such as the Gulf of California and coastal areas of Trinidad and Tobago (Mohammed et al. 2012), and in the marine and estuarine sediments of Galicia, Spain, which are highly influenced by industrial activities, including accidental oil spills (Monaco

Pedersen (1993) sugirieron que las altas concentraciones de cadmio y otros elementos a lo largo de la costa se deben al gran aporte continental y al hecho de que el cadmio se acumula en los sedimentos cuando los niveles de oxígeno son bajos debido a su afinidad por los sulfuros. Este patrón de altas concentraciones de cadmio también se ha observado en lugares como el golfo de California y áreas costeras de Trinidad y Tobago (Mohammed et al. 2012), al igual que en los sedimentos marinos y estuarinos de Galicia, España, los cuales están altamente influenciados por actividades industriales, incluidos los derrames accidentales de petróleo (Monaco et al. 2017). También se han reportado altas concentraciones de cadmio en otras áreas costeras con alta actividad petrolera, como Bahrein en el golfo Árabe (Freije 2015); sin embargo, dependiendo de la naturaleza de

et al. 2017). High cadmium concentrations have also been reported for other coastal areas with high oil activity, such as Bahrain in the Arabian Gulf (Freije 2015); however, depending on the nature of the hydrocarbons, the highest toxicity could be found in the water column and not in the sediment, as was the case in the Prestige oil spill (Franco et al. 2006).

Contrary to cadmium, zinc is an essential element and is quite common in the earth's crust. Its distribution on the Venezuelan coasts is homogeneous except on the insular coast, where concentrations are relatively low. Although enrichment of this element was observed on the central coast, the concentrations fell below the established limit at which zinc is considered a pollutant for marine sediments (ISQG: 121 ppm). Like zinc, nickel concentrations were relatively low and similar throughout the entire Venezuelan coast, with no enrichment in any of the sampling areas. The accumulation of zinc and nickel in marine sediments can also be associated with the formation of sulfides.

Copper showed a particular distribution pattern, with high concentrations in the IT of the eastern, central, and insular coasts. This pattern was not observed on the western coast of Venezuela. Although enrichment was observed in the sediments from the central coast, copper concentrations fell below the established threshold at which it is considered a pollutant (ISQG: 18.7 ppm). Copper normally accumulates because it forms complexes with organic ligands or with clays in the sediments.

Vanadium and chromium showed similar behavior to that of copper, with moderate to severe enrichment in some areas of the eastern, central, and western coasts. Normally, these metals are found in seawater in at least 2 oxidation states, and they precipitate to the sediments in the least soluble state (Calvert and Pedersen 1993). The high concentrations of vanadium in marine sediments may be associated with the high presence of crude oil on the Venezuelan coasts. Crude oil has high concentrations of vanadium, around 100–1,000 ppm (Márquez et al. 1999), and it could be one of the main anthropogenic sources of vanadium inputs to the sediments. On the other hand, chromium is abundant in nature and is found in high proportions in basic and ultrabasic rocks (Wright and Welbourn 2002), which are found in the Gulf of Paria, on the eastern coast of Venezuela (González de Juana and Muñoz 1968). Chromium concentrations were higher in IT than in NI, and the values we report for eastern Venezuela were higher than the average reported by Norville (2005) for the Gulf of Paria ($19.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), where high chromium concentrations were associated with large river contributions; however, despite the fact that enrichment was observed, the reported concentrations did not exceed the established pollution limits for sediments (ISQG: 52.3 ppm). Both chromium and vanadium can accumulate in sediments in their reduced states when they precipitate as soluble oxides or hydroxides or are adsorbed on the surface of particles (Calvet and Pedersen 1993).

los hidrocarburos, la mayor toxicidad podría encontrarse en la columna de agua y no en el sedimento, como ocurrió con el derrame de petróleo del Prestige (Franco et al. 2006).

A diferencia del cadmio, el zinc es un elemento esencial y es bastante común en la corteza terrestre. Su distribución en las costas de Venezuela es homogénea excepto en la costa insular, donde las concentraciones son relativamente bajas. Si bien se observó enriquecimiento de este elemento en la costa central, las concentraciones estuvieron por debajo del límite establecido para que el zinc se considere un contaminante en los sedimentos marinos (ISQG: 121 ppm). Al igual que para el zinc, las concentraciones de níquel fueron relativamente bajas y similares en toda la costa de Venezuela, sin enriquecimiento en ninguna de las áreas de muestreo. La acumulación de zinc y níquel en sedimentos marinos también puede estar asociada con la formación de sulfuros.

El cobre mostró un patrón de distribución particular, con altas concentraciones en las IT de las costas oriental, central e insular. Este patrón no se observó en la costa occidental de Venezuela. Aunque se observó enriquecimiento en los sedimentos de la costa central, las concentraciones de cobre estuvieron por debajo del umbral establecido para que se considere un contaminante (ISQG: 18.7 ppm). El cobre normalmente se acumula porque forma complejos con ligandos orgánicos o con arcillas en los sedimentos.

El vanadio y el cromo mostraron un comportamiento similar al del cobre, con enriquecimientos de moderado a severo en algunas áreas de las costas oriental, central y occidental. Normalmente, estos metales se encuentran en el agua de mar en al menos 2 estados de oxidación y precipitan a los sedimentos en el estado menos soluble (Calvert y Pedersen 1993). Las altas concentraciones de vanadio en sedimentos marinos pueden estar asociadas a la alta presencia de petróleo crudo en las costas de Venezuela. El petróleo crudo tiene altas concentraciones de vanadio, alrededor de 100–1,000 ppm (Márquez et al. 1999), y podría ser una de las principales fuentes antropogénicas de los aportes de vanadio a los sedimentos. Por otro lado, el cromo es abundante en la naturaleza y se encuentra en altas proporciones en rocas básicas y ultrabásicas (Wright y Welbourn 2002), que se encuentran en el golfo de Paria, en la costa oriental de Venezuela (González de Juana y Muñoz 1968). Las concentraciones de cromo fueron más altas en IT que en NI, y los valores que reportamos para el este de Venezuela fueron más altos que el promedio reportado por Norville (2005) para el golfo de Paria ($19.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), donde las altas concentraciones de cromo se asociaron con grandes contribuciones fluviales; sin embargo, a pesar de que se observó enriquecimiento, las concentraciones reportadas no excedieron los límites de contaminación establecidos para sedimentos (ISQG: 52.3 ppm). Tanto el cromo como el vanadio pueden acumularse en los sedimentos en sus estados reducidos cuando precipitan como óxidos o hidróxidos solubles o se adsorben en la superficie de las partículas (Calvet y Pedersen 1993).

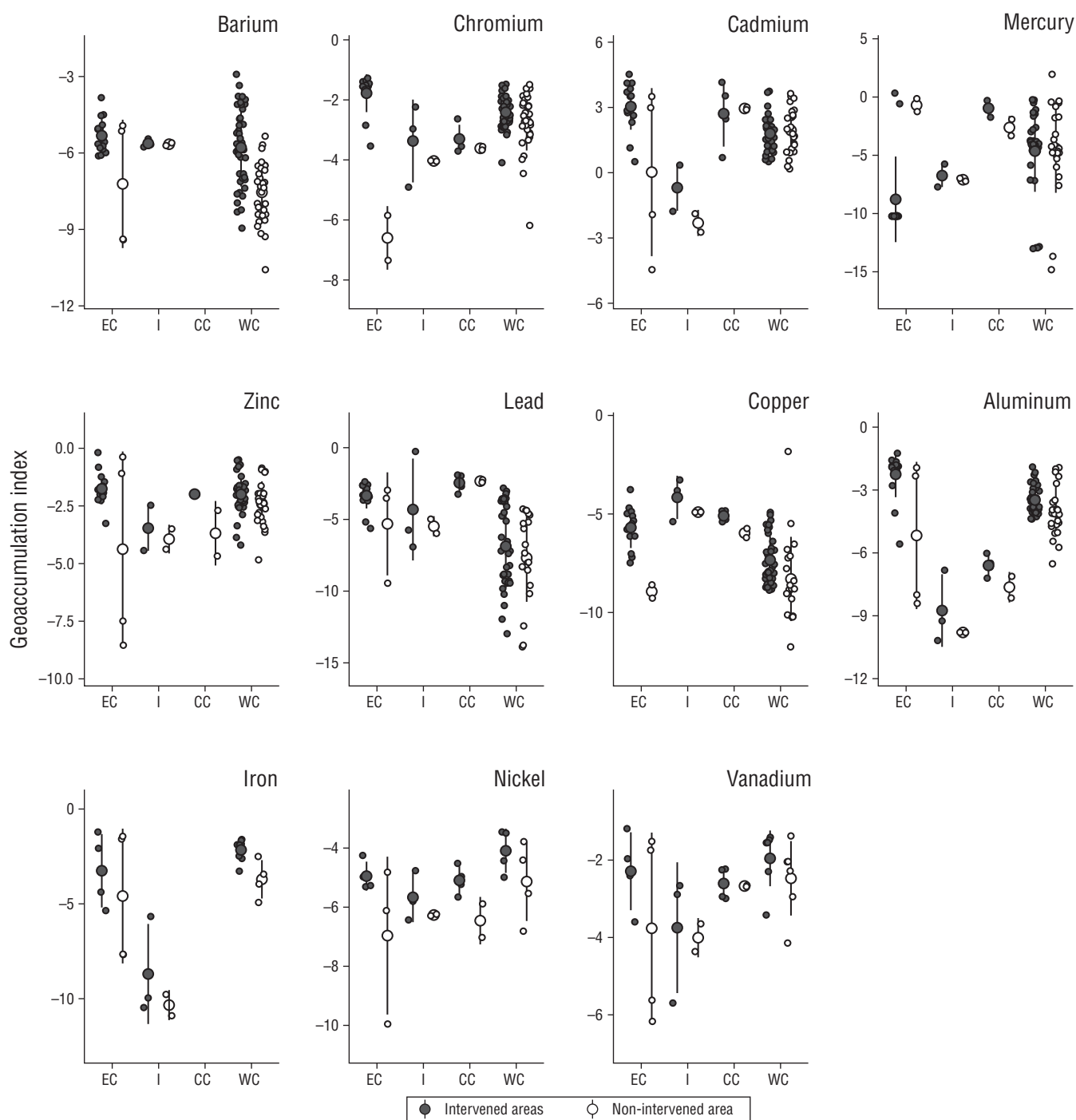


Figure 4. Geoaccumulation index for metals in the superficial sediments of the Venezuelan coast. Circles represent the mean, and error bars the standard deviation. EC, eastern region; I, insular region; CC, central region; WC, western region.

Figura 4. Índice de geoacumulación de metales en los sedimentos superficiales de la costa de Venezuela. Los círculos representan la media, y las barras de error la desviación estándar. EC, región oriental; I, región insular; CC, región central; WC, región occidental.

Iron and aluminum are found in high concentrations in the earth's crust. They are therefore usually used as a reference in determining the input of other trace elements in different environments. It is important to highlight the high aluminum concentrations found on the eastern coast of Venezuela, which are associated with the large load of particles of terrigenous origin that is deposited into the coastal marine system by the Orinoco Delta.

Enrichment of mercury was observed on the eastern and central coasts and in some areas of the western coast. Mercury is one of the elements with the highest potential for bioaccumulation in marine organisms (Braune et al. 2015), and its mobility in the water column and sediments is highly variable because of methylation through microorganisms (Harding et al. 2018). The high concentrations of mercury in Venezuela may be associated with both natural inputs and the presence of fossil fuels, which are normally highly charged with this element. It is worth noting that the input of this element has been attributed to activities in the petrochemical industry on the central coast (Ramos et al. 2009).

Barium did not show enrichment on the Venezuelan coast, but the concentrations were higher in IT than in NI. The values observed in our study are similar to those reported for localities with high levels of oil intervention such as the Gulf of Mexico (Carriquiry and Horta-Puga 2010, Celis-Hernandez et al. 2018). This metal has been considered a marker element of pollution by oil activities due to the high content of barite in drilling fluids that most of the time are discharged to bodies of water and accumulate in sediments due to their poor solubility (Neff 2005). García (2011, 2014) found high barium concentrations (500–1,000 ppm) near areas with drilling platforms in the Gulf of Venezuela. Although there are no established limits for contamination by barium, it is an element with very high concentrations on the Venezuelan coast, and it is worth studying its potential effect on marine biota.

Metal correlations with mud percentage indicate that the dynamics of incorporation of these elements into the environment are associated with this fraction of the sediments. Particularly, iron on the eastern coast of Venezuela showed a strong correlation with mud percentage, and this element showed greater correlation with the other metals that are incorporated in marine sediments. This pattern can be explained by the release and transport of particles from sedimentary, volcanic, plutonic, and green shale rocks, and from the mining exploitation in the areas surrounding the Orinoco River, that later reach the sea (Márquez et al. 2012). The distribution and concentration of the studied metals clearly indicate a large degree of anthropogenic input along the Venezuelan coasts, where one of the main sources of pollution is the oil industry. There is also a large contribution of metallic elements by terrigenous discharges, likely associated with freshwater sources. Currently, metal concentrations do not seem to pose alarming threats to marine organisms, with risk percentages lower than 30% for the central and eastern coasts. However, the concentrations of metals must be permanently monitored given

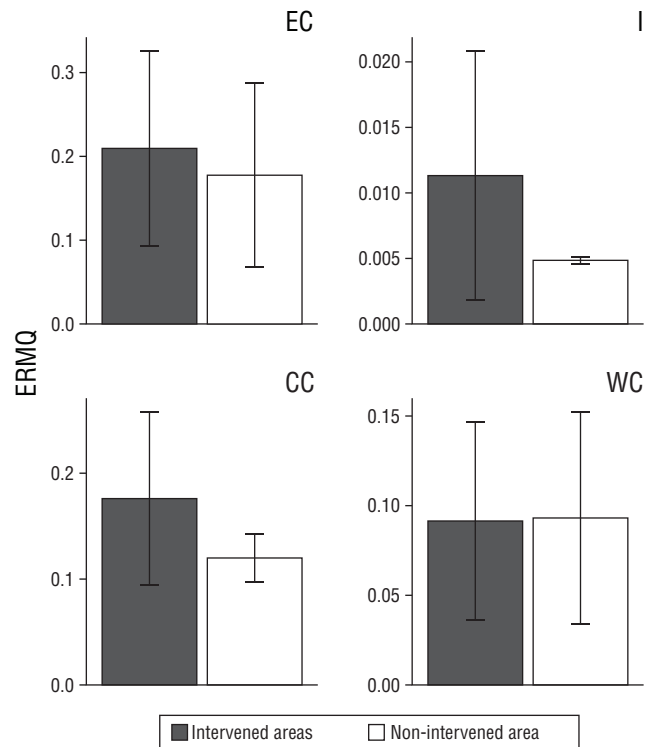


Figure 5. Mean effects range median quotients (ERMQ) in the superficial sediments of the Venezuelan coast. Error bars represent the standard deviation. EC, eastern region; I, insular region; CC, central region; WC, western region.

Figura 5. Cociente del efecto de rango medio (ERMQ) en los sedimentos superficiales de la costa de Venezuela. Las barras de error representan la desviación estándar. EC, región oriental; I, región insular; CC, región central; WC, región occidental.

El hierro y el aluminio se encuentran en altas concentraciones en la corteza terrestre. Por lo tanto, generalmente, se utilizan como referencia para determinar la entrada de otros elementos traza en diferentes entornos. Es importante destacar las altas concentraciones de aluminio que se encuentran en la costa oriental de Venezuela, las cuales están asociadas a la gran carga de partículas de origen terrígeno que son depositadas en el sistema marino costero por el delta del Orinoco.

Se observó enriquecimiento de mercurio en las costas oriental y central y en algunas áreas de la costa occidental. El mercurio es uno de los elementos con mayor potencial de bioacumulación en organismos marinos (Braune et al. 2015), y su movilidad en la columna de agua y sedimentos es muy variable debido a la metilación a través de microorganismos (Harding et al. 2018). Las altas concentraciones de mercurio en Venezuela pueden estar asociadas tanto con insumos naturales como con la presencia de combustibles fósiles, que normalmente están muy cargados con este elemento. Cabe señalar que el aporte de este elemento se ha atribuido a las actividades de la industria petroquímica en la costa central (Ramos et al. 2009).

the extensive exploration and exploitation activities occurring in offshore areas that could potentially shift the patterns and dynamics of the concentrations and distribution of heavy metals along the Venezuelan coast.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank INTECMAR and CETOXMAR at Universidad Simón Bolívar for providing us with their data set for this study. We also thank Carolina Bastidas and Luis Miguel Montilla for their valuable comments on the manuscript.

REFERENCES

- Abraham GMS, Parker RJ. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ Monit Assess.* 136(1–3):227–238. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Birch GF. 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments—a critical review. *Sci Total Environ.* 580:813–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>
- Birch GF. 2020. An assessment of aluminum and iron in normalisation and enrichment procedures for environmental assessment of marine sediment. *Sci Total Environ.* 727:138123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138123>
- Birth GA. 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: Woodcoffe CD, Furness RA (eds.), *Coastal Gis.* Australia: [University of Wollongong]. Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, No.: 14.
- Bone. 2012. Estudio de la actualización de la línea base biológica de los ambientes marinos-costeros y caño Alpagaton de Golfo Triste. Venezuela: Universidad Simón Bolívar, Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas. 322 p. Technical report.
- Boyd PW, Ellwood MJ, Tagliabue A, Twining BS. 2017. Biotic and abiotic retention, recycling and remineralization of metals in the ocean. *Nat Geosci.* 10:167–173. <https://doi.org/10.1038/ngeo2876>
- Braune B, Chételat J, Amyot M, Brown T, Clayden M, Evans M, Fisk A, Gaden A, Girard C, Hare A, et al. 2015. Mercury in the marine environment of the Canadian Arctic: Review of recent findings. *Sci Total Environ.* 509–510:67–90. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.133>
- Buchman MF. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables. Seattle (WA): National Oceanic and Atmospheric Administration, Office of Response and Restoration Division. 34 p. NOAA OR&R Report 08-1.
- Calvert SE, Pedersen TF. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Mar Geol.* 113(1–2):67–88. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-T](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T)
- [CCME] Canadian Council of Ministers of the Environment. 2001. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Environment Canada. National Guidelines and Standards Office. Hull (QC, Canada): CCME; accessed 2020 Aug. https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf
- Carriquiry JD, Horta-Puga G. 2010. The Ba/Ca record of corals from the Southern Gulf of Mexico: Contributions from land-use changes, fluvial discharge and oil-drilling muds. *Mar Pollut Bull.* 60(9):1625–1630. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.06.007>

El bario no mostró enriquecimiento en la costa de Venezuela, pero las concentraciones fueron mayores en IT que en NI. Los valores observados en nuestro estudio son similares a los reportados para localidades con altos niveles de intervención petrolera como el golfo de México (Carriquiry y Horta-Puga 2010, Celis-Hernandez et al. 2018). El bario se ha considerado un elemento indicador de la contaminación por actividades petroleras debido al alto contenido de barita en los fluidos de perforación que la mayoría de las veces son descargados en cuerpos de agua y se acumulan en sedimentos debido a su baja solubilidad (Neff 2005). García (2011, 2014) encontró altas concentraciones de bario (500–1,000 ppm) cerca de áreas con plataformas de perforación en el golfo de Venezuela. Aunque no existen límites establecidos para que este se considere un contaminante, el bario es un elemento con concentraciones muy altas en la costa de Venezuela, y es pertinente estudiar su potencial efecto sobre la biota marina.

Las correlaciones de los metales con el porcentaje de lodo indican que la dinámica de incorporación de estos elementos al medio ambiente está asociada a esta fracción de los sedimentos. En particular, el hierro en la costa oriental de Venezuela mostró una fuerte correlación con el porcentaje de lodo, y este elemento mostró una mayor correlación con los otros metales incorporados en los sedimentos marinos. Este patrón puede explicarse por la liberación y el transporte de las partículas de rocas sedimentarias, volcánicas, plutónicas y de lutitas verdes, y de la explotación minera en las áreas aledañas al río Orinoco, que luego llegan al mar (Márquez et al. 2012). La distribución y la concentración de los metales estudiados indica claramente un alto grado de aportes antropogénicos a lo largo de las costas de Venezuela, donde una de las principales fuentes de contaminación es la industria petrolera. También hay una gran contribución de elementos metálicos por descargas terrígenas, probablemente asociadas con fuentes de agua dulce. Actualmente, las concentraciones de metales no parecen representar una amenaza alarmante para los organismos marinos, con porcentajes de riesgo inferiores al 30% para las costas central y oriental. Sin embargo, las concentraciones de metales deben ser monitoreadas permanentemente dadas las extensas actividades de exploración y explotación que ocurren en áreas mar adentro que podrían, potencialmente, cambiar los patrones y la dinámica de las concentraciones y la distribución de los metales pesados a lo largo de la costa de Venezuela.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a INTECMAR y CETOXMAR de la Universidad Simón Bolívar por proporcionarnos su conjunto de datos para este estudio. También le agradecemos a Carolina Bastidas y Luis Miguel Montilla por sus valiosos comentarios sobre el manuscrito.

Traducido al español por Claudia Michel-Villalobos.

- Celis-Hernandez O, Rosales-Hoz L, Cundy AB, Carranza-Edwards A, Croudace IW, Hernandez-Hernandez H. 2018. Historical trace element accumulation in marine sediments from the Tamaulipas shelf, Gulf of Mexico: An assessment of natural vs anthropogenic inputs. *Sci Total Environ.* 622–623:325–336. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.228>
- Cervigón F. 1995. *Las Dependencias Federales. Serie Historias Regionales.* Caracas (Venezuela): Biblioteca de la Academia Nacional de la Historia. 170 p.
- Cheung BMY, Cheung TT. 2017. No lead is better than a little lead. *Postgrad Med J.* 93(1103):512. <https://doi.org/10.1136/postgradmedj-2017-134916>
- Cook DE, Gale SJ. 2005. The curious case of the date of introduction of leaded fuel to Australia: Implications for the history of Southern Hemisphere atmospheric lead pollution. *Atmos Environ.* 39(14):2553–2557. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.009>
- Franco MA, Viñas L, Soriano JA, de Armas D, González JJ, Beiras R, Salas N, Bayona JM, Albaigés J. 2006. Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the *Prestige* oil spill. *Mar Pollut Bull.* 53(5–7):260–271. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.10.004>
- Freije AM. 2015. Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf: Review. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences.* 17(1):90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.02.001>
- Fuentes MVH, Rojas de Astudillo L, Díaz A, Martínez G. 2010. Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela. *Rev Biol Trop.* 58(suppl 3):129–140.
- García E. 2011. Monitoreo ambiental pozo exploratorio Tuna 1X. Venezuela: Universidad Simon Bolivar, Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas. 162 p. Technical report. Jointly published by Chevron.
- García E. 2014. Monitoreo Ambiental Post-exploración, Bloque Cardón IV, Perla 5. Technical report. Venezuela: Universidad Simon Bolivar, Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas. 343 p. Jointly published by Repsol.
- García EM, Bastidas C, Cruz-Motta JJ, Farina O. 2011. Metals in waters and sediments of the Morrocoy National Park, Venezuela: increased contamination levels of cadmium over time. *Water Air Soil Poll.* 214:609–621. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0450-9>
- García-Miragaya J, Sosa AM. 1994. Trace metals in Valencia lake (Venezuela) sediments. *Water Air Soil Poll.* 77(1–2):141–150.
- González de Juana C, Muñoz JNG. 1968. Rocas ultramáficas en la Península de Paria, Venezuela = Ultramafic rocks on the Paria Peninsula, Venezuela. *Asociación Venezolana de Minería y Petróleo. Boletín Informativo.* 11(2).
- [GESAMP] IMO/FAO/UNESCO-IOC/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNIDO Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. 2007. Report of the Thirty-fourth Session. Paris (France): GESAMP. 83 p. Report No.: 77.
- Harding G, Dalziel J, Vass P. 2018. Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf of Maine. *PLOS ONE.* 13(7):e0197220. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0197220>
- Jaffé R, Leal I, Alvarado J, Gardinali PR, Sericano JL. 1998. Baseline study on the levels of organic pollutants and heavy metals in bivalves from the Morrocoy National Park, Venezuela. *Mar Pollut Bull.* 36(11):925–929. [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(98\)00090-3](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(98)00090-3)
- Lieuwen E. 1955. *Petróleo en Venezuela: Una historia.* Caracas (Venezuela): Cruz del Sur Ediciones. 246 p.
- Long ER, Field LJ, MacDonald DD. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ Toxicol Chem.* 17(4):714–727. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170428>
- Loring DH, Rantala RTT. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci Rev.* 32(4):235–283. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(92\)90001-A](https://doi.org/10.1016/0012-8252(92)90001-A)
- Maanan M, Ruiz-Fernández AC, Maanan M, Fattal P, Zourarah B, Sahabi M. 2014. A long-term record of land use change impacts on sediments in Oualidia lagoon, Morocco. *Int J Sediment Res.* 29(1):1–10. [https://doi.org/10.1016/S1001-6279\(14\)60017-2](https://doi.org/10.1016/S1001-6279(14)60017-2)
- Mahu E, Nyarko E, Hulme S, Coale KH. 2015. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern Equatorial Atlantic, off the Coast of Ghana in the Gulf of Guinea. *Mar Pollut Bull.* 98(1–2):301–307. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.044>
- Márquez A, García O, Senior W, Martínez G, González Á, Fermín I. 2012. Metales pesados en sedimentos superficiales del río Orinoco, Venezuela. *Bol Inst Oceanogr Venezuela.* 51(1):3–18.
- Márquez N, Ysambertt F, de la Cruz C. 1999. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. *Anal Chim Acta.* 395(3):343–349. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00304-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00304-9)
- Miloslavich P, Klein E. 2008. Ecorregiones marinas del caribe venezolano. In: Klein E (ed.), *Prioridades de PDVSA en la Conservación de la Biodiversidad en el Caribe Venezolano.* Caracas (Venezuela): Petróleos de Venezuela, Universidad Simón Bolívar, The Nature Conservancy. p. 16–19.
- Mohammed A, May T, Echols K, Walther M, Manoo A, Maraj D, Agard J, Orazio C. 2012. Metals in sediments and fish from Sea Lots and Point Lisas Harbors, Trinidad and Tobago. *Mar Pollut Bull.* 64(1):169–173. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.036>
- Monaco D, Chianese E, Riccio A, Delgado-Sanchez A, Lacorte S. 2017. Spatial distribution of heavy hydrocarbons, PAHs and metals in polluted areas. The case of “Galicia”, Spain. *Mar Pollut Bull.* 121(1–2):230–237. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.003>
- Müller G. 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal.* 2:108–118.
- Muñoz-Barbosa A, Gutiérrez-Galindo EA, Daesslé LW, Orozco-Borbón MV, Segovia-Zavala JA. 2012. Relationship between metal enrichments and a biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay, northwest coast of Baja California, México. *Mar Pollut Bull.* 64(2):405–409. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.023>
- Neff JM. 2005. Composition, environmental fates and biological effects of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment: A synthesis and annotated bibliography. Duxbury (MA): Petroleum Environmental Research Forum (PERF), American Petroleum Institute. 73 p.
- Norville W. 2005. Spatial distribution of heavy metals in sediments from the Gulf of Paria, Trinidad. *Rev Biol Trop.* 53(Suppl 1):33–40.
- Olsfard F, Gray JS. 1995. A comprehensive analysis of the effects of offshore oil and gas exploration and production on the benthic communities of the Norwegian continental shelf. *Mar Ecol Prog Ser.* 122:277–306. <https://doi.org/10.3354/meps122277>
- Pérez-Fernández B, Viñas L, Besada V. 2019. A new perspective on marine assessment of metals and organic pollutants: A case study from Bay of Santander. *Sci Total Environ.* 691:156–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.049>
- Ramírez PJ. 2001. *Corales de Venezuela. Nueva Esparta (Venezuela): Coordinación Estado Nueva Esparta.* 219 p.

- Ramos R, Cipriani R, Guzman HM, García E. 2009. Chronology of mercury enrichment factors in reef corals from western Venezuela. *Mar Pollut Bull.* 58(2):222–229. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.09.023>
- Reimann C, de Caritat P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci Total Environ.* 337(1–3):91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>
- Sinex SA, Helz GR. 1981. Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay sediments. *Environ Geol.* 3(6):315–323. <https://doi.org/10.1007/BF02473521>
- Toledo J, Lemus M, Chung KS. 2000. Cooper, cadmium and lead in the fish *Cyprinodon dearborni*, in the sediments and in the water of two lagoons in Venezuela. *Rev Biol Trop.* 48(Suppl 1):225–231.
- Turekian KK, Wedepohl KH. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol Soc Am Bull.* 72(2):175–192. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[175:DOTAIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTAIS]2.0.CO;2)
- Valdés J, Vargas G, Sifeddine A, Ortlieb L, Guíñez M. 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Mar Pollut Bull.* 50(12):1558–1568. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.024>
- Wright DA, Welbourn P. 2002. *Environmental Toxicology*. New York (NY): Cambridge University Press. (Cambridge Environmental Chemistry Series; vol. 11). 630 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805998>
- Yuan G-L, Sun T-H, Han P, Li J, Lang XX. 2014. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. *J Geochem Explor.* 136:40–47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.002>

*Received 03 March 2020,
accepted 19 October 2020.*