

**Distribución espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos
superficiales del fondo marino, plataforma y talud continental, departamento de La**

Guajira

Luz Karime Quintero Duran

**Universidad Nacional Abierta y a Distancia –UNAD–
Escuela de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y del Medio Ambiente**

ECAPMA

Santa Marta

2017

Distribución espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos superficiales del fondo marino, plataforma y talud continental, departamento de La Guajira

Luz Karime Quintero Duran

Trabajo de grado presentado para obtener el título de
Ingeniera Ambiental

Director:

José Mauricio Pérez Royero, Ingeniero Sanitario y Ambiental

Codirector(a):

Paola Bautista Duarte, *MSc.* En Ciencias Biológicas

Asesor (a)

Fabián Andrés Cortés, *MSc.* En Ciencias - Biología Marina

Línea de Investigación:

Biodiversidad y Recursos Naturales

Grupo de Investigación:

GAMUD-TAYRONA

Universidad Nacional Abierta y a Distancia - UNAD

Escuela de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y del Medio Ambiente - ECAPMA

Santa Marta, Colombia

2017

"Más veces descubrimos
nuestra sabiduría con
nuestros disparates que
con nuestra ilustración. "

Oscar Wilde

Agradecimientos

En el desarrollo y terminación de este trabajo de grado expreso mis más sinceros agradecimientos:

A John Ortiz, gerente de Aquabiósfera por su gran apoyo, su confianza, su humanidad y por permitir que este trabajo se realizara.

A Paola Bautista, codirectora del trabajo de grado, por sus orientaciones, sugerencias, correcciones y su gran apoyo.

A Fabián Cortés, asesor del trabajo de grado, por sus ideas para poder encaminar este proceso académico, por sus explicaciones, orientaciones, revisiones y conocimiento.

A José Mauricio Pérez Royero, director del trabajo de grado, por su apoyo y orientaciones.

A Arnold Fonseca por su amable ayuda en la compleja y demorada tarea de extraer la información necesaria de cada proyecto en la ANLA y el apoyo de Juan Facini.

A todos los integrantes de Aquabiósfera, especialmente a Claudia Sánchez, Carolina Segura y Deina Gutiérrez, por las figuras preliminares, por el apoyo, aportes y sugerencias.

A David Morales, Lina García, Yadi Moreno, y Andersson Hoyos por sus aportes bibliográficos y sugerencias.

A Shyrli Perdomo y a Maria Claudia Zúñiga por su tiempo, apoyo y aportes.

A Diana Carolina Romero por sus explicaciones, orientaciones y su gran ayuda y aportes para culminar las figuras presentadas en este trabajo.

A John Jairo Sandoval por cuestionar la orientación o enfoque de la idea del trabajo de grado y sugerencias.

A Alex Báez, mil gracias por la ayuda para dar el paso concreto para iniciar esta carrera.

A la Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA) por la disponibilidad y el posible acceso de información (bases de datos) pública nacional de los proyectos analizados en el presente estudio.

A las empresas, Petrobras, Ecopetrol, Geocol por la autorización del uso de la información de los estudios para fines investigativos.

A mi familia, por creer en mí.

Tabla de contenido

1.	Introducción.....	20
2.	Estado del arte	25
3.	Planteamiento del problema	27
4.	Justificación.....	30
5.	Objetivos	31
5.1	Objetivo general	31
5.2	Objetivos específicos.....	31
6.	Hipótesis.....	32
7.	Marco teórico	33
7.1	Sedimentos marinos	33
7.2	Metales en sedimentos marinos.....	36
7.2.1	Mercurio (Hg).....	37
7.2.2	Bario (Ba)	39
7.3	Relación entre algunas características fisicoquímicas del sedimento marino y los metales mercurio (Hg) y bario (Ba)	40
7.3.1	Granulometría.....	41
7.3.2	Materia orgánica	42
7.4	Características del área de estudio	43

8. Metodología.....	48
8.1 Distribución espacial de las concentraciones de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en los sedimentos superficiales de fondo marino en la plataforma y talud continental del departamento de la Guajira	48
8.2 Asociación entre las características del sedimento (materia orgánica y granulometría) con los patrones de distribución espacial de las concentraciones de los metales pesados mercurio (Hg) y bario (Ba).....	54
8.3 Comparación de las concentraciones de metales mercurio (Hg) y bario (Ba) con valores de referencia internacionales y otros estudios en sedimentos marinos.	55
8.4 Sugerencias de variables necesarias para crear un índice de calidad ambiental en términos de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba).....	56
9. Resultados y discusión	58
9.1 Características fisicoquímicas del sedimento marino	58
9.1.1 Granulometría.....	58
9.1.2 Materia orgánica oxidable	62
9.2 Variación espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba)	65
9.2.1 Mercurio total	65
9.2.2 Bario total	71
9.3 Análisis de distribución espacial multivariado.....	75
9.4 Sugerencias para elaborar un modelo de índice de calidad en sedimentos	78
9.4.1 Potencial rédox (Eh)	81

9.4.2	Potencial de hidrógeno (pH).....	81
9.4.3	Carbono orgánico total	82
9.4.4	Sulfatos	82
9.4.5	Sulfuro ácido volátil	82
9.4.6	Nitrógeno total.....	83
9.4.7	Fósforo total.....	83
9.4.8	Evaluación toxicológica	83
9.4.9	Metilmercurio	84
10.	Conclusiones	85
11.	Recomendaciones.....	87
12.	Anexos.....	88
13.	Bibliografía.....	92

Índice de tablas

Tabla 7.1. Minerales constituyentes de los sedimentos marinos clasificados de acuerdo al tipo de sedimento (Libes, 2009 p 332).....	34
Tabla 7.2. Clasificación de los sedimentos marinos según origen y localidad (Weihaupt, 1964, Garrison, 2010, Lalli y Parsons, 1997 y Díaz y Zea 2008).....	35
Tabla 8.1. Informes técnicos de cada proyecto publicado en la ANLA en los años 2011 a 2013.....	49
Tabla 8.2 Expedientes públicos de ANLA empleados como información secundaria para el presente estudio.....	49
Tabla 8.3. Identificación de las localidades de estudio en el talud continental de la Guajira, Caribe colombiano	51
Tabla 8.4 Coordenadas geográficas y profundidades de las localidades de estudio	53
Tabla 8.5. Valores de referencia de la Norma Canadiense NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)	56
Tabla 9.1 Concentración de mercurio (Hg) en diferentes zonas costeras y costa fuera de Colombia y el Caribe	70
Tabla 9.2 Concentración de mercurio (Hg) en diferentes zonas costeras y costa fuera de Colombia y el Caribe	75
Tabla 9.3 Autovalores del análisis de componentes principales (ACP) realizados entre las variables consideradas en calidad de sedimentos	78
Tabla 9.4 Correlación de los componentes principales con las variables originales de calidad de sedimentos. Correlación cofenética: 0,991	78

Índice de figuras

Figura 7.1 Ciclo mundial del mercurio: principales fuentes de emisión y modos de transporte. (Figura de la AMAP / PNUMA 2013). (Traducción: Beatriz Padín).....	38
Figura 7.2. Localización del área de estudio y estaciones de muestreo en la plataforma y el talud continental del departamento de La Guajira	43
Figura 8.1. Distribución de las estaciones de muestreo en el área de estudio, plataforma y talud continental del departamento de La Guajira	52
Figura 9.1. Distribución de tamaño de grano en cada localidad (4) realizados en el talud y plataforma continental del departamento de La Guajira. Promedio basado en el grupo de estaciones por localidad.....	58
Figura 9.2 Distribución espacial del tamaño de grano en sedimentos superficiales de fondo marino en Alta, Media A, Media B y Baja Guajira.	60
Figura 9.3. Diagrama ternario para la clasificación textural de los sedimentos superficiales de fondo marino de La Guajira, con base en la proporción de gravas, lodos y arenas	61
Figura 9.4. Concentración de Materia Orgánica (M.O) en los sedimentos superficiales de fondo marino en cada una de las estaciones de las localidades de AG: Alta Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y. BG: Baja Guajira.....	62
Figura 9.5 Distribución espacial de la Materia Orgánica en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira	64

Figura 9.6. Concentración de Materia Orgánica (M.O) en sedimentos superficiales en cuatro (4) localidades del talud y plataforma continental del departamento de La Guajira. En la figura cada caja presenta: Media, ----- Mediana Caja: cuartil 0.25 a 0.75, Bigote inferior: cuartil 0.05, Bigote superior: cuartil 0.95. 65

Figura 9.7. Concentración de Mercurio (Hg) en los sedimentos superficiales de fondo marino en cada una de las estaciones de las localidades de AG: Alta Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y BG: Baja Guajira 66

Figura 9.8 Distribución espacial de mercurio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira 69

Figura 9.9. Concentración de mercurio (Hg) en sedimentos superficiales del fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira. En la figura cada caja presenta: Media, ----- Mediana Caja: cuartil 0.25 a 0.75, Bigote inferior: cuartil 0.05, Bigote superior: cuartil 0.95. Valores de referencia TEL: Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial). PEL: Nivel probable de efecto 70

Figura 9.10 Concentración de Bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino en cada una de las estaciones de las localidades de AG: Alta Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y BG: Baja Guajira 72

Figura 9.11 Distribución espacial de bario ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira 73

Figura 9.12 . Concentración de bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira. En la figura cada caja presenta: Media, --- -- Mediana Caja: cuartil 0.25 a 0.75, Bigote inferior: cuartil 0.05, Bigote superior: cuartil 0.95.

Valores de referencia Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial)..... AET (Umbrales de Efectos Aparentes) 74

Figura 9.13 Análisis de componentes principales entre estaciones de cuatro localidades de la plataforma y talud continental de La Guajira en sedimentos superficiales de fondo marino. Representación de los componentes principales 1 y 2..... 77

Figura 9.14 Dendograma de clasificación entre estaciones de cuatro localidades de la plataforma y talud continental de La Guajira para sedimentos superficiales de fondo marino. 77

Índice de anexos

Anexo 12.1. Consolidado de estadísticos de granulometría en sedimentos marinos de las localidades BG: Baja Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y AG: Alta Guajira.....	88
---	----

Glosario

Plataforma Continental: Superficie de un fondo submarino cercano a la costa, comprendido entre el litoral y las profundidades no mayores de 200 m y en cuyo límite hay una acentuación brusca de la pendiente, que es el talud oceánico o continental.

Talud Continental: Vertiente rápida submarina que desciende desde el borde de la plataforma continental (200 m) hasta profundidades de 2000 m o más.

Surgencia: movimiento ascendente de aguas subsuperficiales que llegan a la superficie por causa del viento o de la divergencia geostrofica. Este fenómeno se detecta en aguas tropicales por la presencia de bajas temperaturas y altas salinidades en la superficie.

ZCIT: La Zona de Confluencia Intertropical está definido como una estrecha banda zonal de vigorosa convección, que se manifiesta por el desarrollo de cúmulos, ampliamente confirmado mediante el uso de las imágenes de satélite, y señala la convergencia entre el aire de los hemisferios norte y sur.

Bioconcentración: es el resultado neto de la absorción, transformación y eliminación de una sustancia por un organismo debida a la exposición a través del agua.

Bioacumulación: es el resultado neto de la absorción, transformación y eliminación de una sustancia por un organismo a través de todas las vías de exposición (es decir, aire, agua, sedimento/suelo y alimentación).

Biomagnificación: se define como la acumulación y la transferencia de sustancias a través de la cadena alimenticia, produciéndose un aumento de las concentraciones internas en los organismos situados en los niveles más altos de la cadena trófica.

Biodisponibilidad: de contaminantes asociados a sedimentos es la fracción total del contaminante en agua intersticial y en las partículas de sedimento que está disponible durante la bioacumulación.

Monitoreo: Se entiende la medición periódica de los indicadores de calidad ambiental.

Siglas y Símbolos

AET: Umbrales de efectos aparentes

ANLA: Autoridad Nacional de Licencias Ambientales

Ba: Bario

DAMCRA: Dirección de Asuntos Marinos y Costeros y Recursos Acuáticos

EIA: Estudio de Impacto Ambiental

ERL: Intervalo efecto bajo.

ERM: Intervalo efecto medio (concentración media) Para mercurio y bario en sedimentos marinos.

Hg: Mercurio

MADS: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible

mb: milibar, presión atmosférica media

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration

PEL: Nivel probable de efecto.

PMA: Plan de Manejo Ambiental

T₂₀: Concentración química que corresponde al 20% de probabilidad de observar toxicidad.

T₅₀: Concentración química que corresponde al 50% de probabilidad de observar toxicidad.

TEL: Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial).

Resumen

Las actuales actividades de exploración y producción gasífera y petrolífera en zonas oceánicas del mar Caribe colombiano han permitido generar reservorios de información sobre los sedimentos superficiales del fondo marino, que amerita su integración y análisis. Este trabajo incluye los resultados obtenidos de mercurio y bario de cuatro estudios ambientales en la plataforma y talud continental del departamento de la Guajira, con el propósito de describir la distribución espacial de estos metales y sus patrones de asociación a las características del sedimento, entre otros factores influyentes, y a partir de este insumo, se sugirieron variables adicionales que pueden contribuir en la elaboración futura de un índice de calidad en sedimentos marinos.

Las bases de datos se integraron a partir de información pública nacional que reposan en los archivos de la Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA). Las muestras de sedimentos se recolectaron con un Box Corer (GOMEX) entre 51 y 1.005 m de profundidad, en 35 estaciones, frente al departamento de La Guajira, entre Palomino y Puerto Estrella y fueron trabajadas por el Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (INVEMAR). Las concentraciones de estos metales se compararon con valores de referencia internacionales con fines de preservación de flora y fauna marina, como también, otros estudios de sedimentos marinos en diferentes zonas costeras y oceánicas de Colombia y el Caribe. La distribución espacial de los metales en sedimentos y su relación con los factores de variación, se analizaron con métodos univariados y multivariados, y las variables sugeridas para tener en cuenta en la elaboración de un índice de calidad en sedimentos se basó en estudios afines nacionales e internacionales.

Las concentraciones de mercurio en el área en general presentaron en promedio $0,31 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ oscilando entre $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $0,69 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con mayores concentraciones en las localidades de Alta

Guajira y Media Guajira B; mientras que en las localidades Media Guajira A y Baja Guajira fueron menores. Por otra parte, las concentraciones de bario en el área en general oscilaron entre indetectables hasta $1.052 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con un promedio de $355 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con mayores concentraciones en las localidades Alta Guajira, Media Guajira B y Baja Guajira, mientras que la localidad Media Guajira A fueron menores. Las concentraciones de mercurio y bario estuvieron dentro de los intervalos de otros estudios en el mar Caribe, y se encontraron dentro de los valores de referencia TEL, PEL y AET con fines de preservación de flora y fauna marina a excepción del bario.

El análisis conjunto de las variables del sedimento mostró que el área de estudio se diferenció por la profundidad y por cambios asociados a la materia orgánica y la granulometría. De acuerdo a esto, las localidades Alta Guajira y Baja Guajira (380 a 1005 m) se caracterizaron por tener mayores concentraciones de materia orgánica y bario, así como mayores porcentajes de lodos. Mientras que Media Guajira A y Media Guajira B (51 a 225 m) presentaron menores contenidos de materia orgánica y mayor presencia de arenas y gravas, excepto dos estaciones, de acuerdo a esto se corrobora la tendencia de los metales como el bario a adherirse fuertemente a los sedimentos de grano fino (lodos) y a la materia orgánica. A su vez cada grupo de estaciones tanto profundas como someras, presentaron variación espacial horizontal relacionada con cambios en las concentraciones de mercurio como posible consecuencia de las actividades humana a través de flujos de aguas continentales (áreas someras) y/o provenientes de corrientes oceánicas de zonas vecinas, que por procesos biogeoquímicos se haya dado la deposición en el suelo marino.

A partir de esta información y el conocimiento de algunas características del sedimento marino en la plataforma y talud continental de La Guajira Caribe colombiano, se sugirieron las variables Potencial redox, Potencial de hidrógeno, Carbono orgánico total, Sulfatos, Sulfuro ácido volátil, Nitrógeno total, Fósforo total, Evaluación toxicológica y Metilmercurio como posibles

variables significativas para la elaboración a futuro de un índice de calidad ambiental en sedimentos marinos.

Palabras clave: metales pesados, sedimentos marinos, talud continental, distribución espacial, exploración costa afuera, índice de calidad.

Abstrac

Current exploration activities and oil and gas production in oceanic areas of the Colombian Caribbean Sea reservoirs have generated information about surface sediments of the seabed, which merits its integration and analysis. This work includes the results of mercury and barium four environmental studies on the continental slope of state of La Guajira, in order to describe the spatial distribution of these metals and their patterns of association of the sediment characteristics, among other influential factors and from this input, additional variables that may contribute to the future development of a quality index in marine sediments were suggested.

The databases were integrated from national public information in the archives of the National Environmental Licensing Authority (ANLA). Sediment samples were collected with Box Corer (GOMEX) between 51 and 1,005 m deep in 35 stations, against La Guajira state, between Palomino and Puerto Estrella and were worked by the Marine Research Institute (INVEMAR). The concentrations of these metals were compared to international benchmarks for preservation of marine flora and fauna, as well as with reference values for different marine sediments in oceanic and coastal areas of Colombia and the Caribbean. The spatial distribution of metals in sediments and it's relation to variation factors, the information was analyzed with univariate and multivariate methods and the variables suggested for elaborate an index to quality in sediments in accordance with national and international studies.

The area of concentrations of mercury had an average of 0,31 $\mu\text{g.g}^{-1}$ between 0,002 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and 0,69 $\mu\text{g.g}^{-1}$ the higher concentrations were in Alta Guajira locations and Media Guajira B; while in Media Guajira A and Baja Guajira were lower. Furthermore, concentrations of barium in the general area ranged from undetectable to 1052 $\mu\text{g.g}^{-1}$ with an average of 355 $\mu\text{g.g}^{-1}$ with higher concentrations in the localities of Alta Guajira, Media Guajira B and Baja Guajira , while

the area of Media Guajira were lower. Concentrations of mercury and barium were within the ranges of other studies in the Caribbean sea and were found within the reference values TEL, PEL and AET for preservation of marine flora and wildlife except barium.

The analysis of the sediment variables showed that the study area was differentiated by depth. According to this results Alta Guajira and Baja Guajira localities (380 to 1005 m) were characterized by higher concentrations of organic matter and barium, as well as higher percentages sludge. While Media Guajira A and Media Guajira B (51 to 225 m) presented lower contents of organic matter and greater presence of sands and gravels, except two stations, this results support the tendency of metals such as barium to strongly adhere to fine-grained sediments (sludges) and organic matter. The stations group (deeps and shallows), presented horizontal spatial variation related to changes in mercury concentrations as a possible consequence of the influence of continental water flows in the shallow from ocean currents in close areas.

From this information and the knowledge of some features of marine sediment in the platform and continental slope of Guajira Colombian Caribbean. The variables Redox potential, Hydrogen potential, Total Organic Carbon, Sulphates, Sulphide Volatile Acid, Total Nitrogen were suggested, Total Phosphorus, Toxicological Test and Methylmercury as possible significant variables for the future elaboration of an environmental quality index in marine sediments variables.

Keywords: heavy metals, marine sediments, continental slope, spatial distribution, offshore exploration, quality index.

1. Introducción

En las actuales actividades de exploración y producción (E&P) gasífera y petrolífera en zonas oceánicas del mar Caribe colombiano, es preciso conocer y monitorear el estado de los componentes ambientales, con el propósito de elaborar planes de acción, mejoramiento, seguimientos y medidas de manejo ambiental que deberán ser desarrolladas y aplicadas por las empresas mientras ejecutan las actividades de exploración de hidrocarburos y así evitar o minimizar posibles impactos en el hábitat marino circundante. En estos procesos a nivel global se ha generado un sin número de impactos sobre la biodiversidad marina, sobre las aguas lejos y cerca de la costa (playas, arrecifes, manglares) y sobre el lecho marino (ISTAS, 2013) debido a que en las etapas de prospección, perforación y explotación se puede generar contaminación por ondas acústicas, por vertimiento de lodos y cortes de perforación y derrame de hidrocarburos, respectivamente. (Bernal, G. *et al.*, 2013).

Por tal razón, las empresas operadoras mediante sus áreas de gestión de seguridad y ambiente, se encargan del cumplimiento de los requisitos reglamentarios internos y de los requerimientos solicitados por las autoridades ambientales nacionales establecidos por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible; dentro de los cuales, se incluyen los estudios ambientales que consisten en la evaluación del entorno marino en sus medios abiótico, biótico y socioeconómico, siguiendo los lineamientos de los términos de referencia o resoluciones expedidos por la Dirección de Asuntos Marinos y Costeros y Recursos Acuáticos (DAMCRA) y de la Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA) del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS).

A lo largo de este proceso de evaluación ambiental, aparecen un sin número de documentos técnicos con información que describe las características de los componentes ambientales estudiados en las áreas marinas con posibles fuentes de hidrocarburos, que al final son el insumo

para los Estudios de Impacto Ambiental (EIA) en el proceso de licenciamiento para la exploración de los mismos; y documentos técnicos resultado de los monitoreos ambientales, que hacen parte de los Planes de Manejo Ambiental (PMA), donde se recoge información del entorno marino en las diferentes fases (antes, durante y después) del proceso de perforación exploratorio de uno o varios pozos dentro de estas áreas, para identificar posibles cambios en las variables ambientales evaluadas, producto de los procesos de exploración.

Entre los componentes ambientales incluidos en los documentos técnicos se encuentra la evaluación de la calidad de las aguas y la calidad de los sedimentos marinos que resultan esenciales en la regulación de las actividades E&P realizadas costa afuera. La evaluación de la calidad del agua y los sedimentos marinos permite conocer las condiciones fisicoquímicas en un momento dado, y son utilizados porque permiten evidenciar algún tipo de alteración ambiental probable generada por actividades humanas. Particularmente, los sedimentos marinos constituyen un reservorio fundamental de materiales provenientes de la columna de agua (Chester y Jickells, 2012); por tanto, pueden guardar información sobre alteraciones de variables que están relacionadas con actividades de exploración de hidrocarburos, como el cambio en la calidad textural de los sedimentos, en los contenidos de carbono orgánico, de metales pesados y otros metales (Fox *et al.*, 2013) y por supuesto, de hidrocarburos, cuyos componentes más pesados logran llegar al lecho marino. Sin embargo, el caso de los metales pesados y otros metales, reviste particular importancia, porque están íntimamente involucrados en las etapas de perforación exploratoria, principal actividad en el desarrollo E&P actual del país (López, 2017).

El estudio de la presencia de metales pesados y otros metales en los sedimentos marinos son de gran interés debido a que son esenciales y tóxicos. Biológicamente una serie de metales traza (primeros metales de la fila de transición) son esenciales para el crecimiento de microorganismos

(F.M.M. *et al.*, 2014) sin embargo, a un umbral de biodisponibilidad o incremento de la concentración son potencialmente tóxicos para los organismos (Aragón-Briceño *et al.*, 2011) y con mayor persistencia aquellos metales no esenciales o los provenientes de actividades antropogénicas, debido a que estos no se degradan por la actividad microbiana (Fox *et al.*, 2013), si no que se producen por un gran número de procesos biológicos y fisicoquímicos que conducen a la disolución, movilización y depósito de los mismos (Salomons y Forstner, 1984), los cuales, cuando están disponibles tienden a acumularse en los tejidos de animales y vegetales acuáticos y permanecen en ellos por largos períodos, desencadenando procesos de bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación (INVEMAR, 2004).

En este sentido, los metales pesados son claves en evaluación de la calidad del sedimento, sobre todo, en las caracterizaciones y monitoreos realizados antes de iniciar la perforación del lecho marino, ya que brindan información sobre las condiciones previas de estos elementos, y sirven de referencia frente a estudios realizados durante y después de las actividades de perforación, procesos en los cuales se emplean lodos y cortes de perforación que vertidos sobre el lecho marino pueden liberar metales y afectar, entre otros, la biota oceánica. (Rezende *et al.*, 2002).

En las actividades de caracterización y monitoreo previo a una exploración E&P, la Autoridad Ambiental colombiana dentro de los términos de referencia TdR y Licencias Ambientales generalmente exige el análisis de los metales hierro (Fe), bario (Ba), plomo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), zinc (Zn), níquel (Ni), cadmio (Cd), mercurio (Hg), estaño (Sn) y vanadio (V), ya que cada uno de estos metales pueden proporcionar un potencial indicador de cualquier tipo de alteración sobre el lecho marino (Chow, T *et al.*, 1978 y Rodríguez *et al.*, 2002), principalmente aquellos que tienen más probabilidad de cambiar su concentración debido a la actividad de exploración de hidrocarburos, tal como el bario (Ba), el cual se encuentran presente

dentro de la composición de los lodos y cortes de perforación, y ciertos metales tóxicos, particularmente el mercurio (Hg) que puede estar presente en la barita como impureza, o puede ser liberado al ambiente en las partículas de roca triturada (cortes de perforación) extraídos por acción del taladro sobre el lecho marino (Sanzone, D *et al.*, 2016, Neff, J 2005)

El bario (Ba) es el principal componente de la barita (BaSO_4), mineral que contiene 58.8% de Ba (Coelho, J. 2009) y constituye aproximadamente el 40% de los lodos de perforación empleados en los procesos de exploración gasífera y petrolífera (SE, 2014), que vertidos sobre el lecho marino pueden inhibir la colonización y alterar la estructura de la comunidad bentónica asociada a los sedimentos (Neff, J. 2002), y a niveles traza, el mercurio (Hg) es un elemento tóxico letal-subletal para muchos organismos vivos (Di Leonardo *et al.*, 2006).

Bajo este contexto, la evaluación de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) previa a una actividad de perforación exploratoria, permite conocer las condiciones naturales de estos elementos sobre el lecho marino, e identificar sus patrones de distribución, para así, al ser examinados durante y después de un proceso de perforación exploratorio, se pueda esclarecer en un área específica, si las variaciones de estos elementos sean consecuencia de dichas actividades o corresponden a los patrones de distribución característicos de estos metales. No obstante, para el propósito de evaluación ambiental de la calidad de los sedimentos marinos se requieren criterios y normatividad ambiental nacional que regule la calidad de los sedimentos propios de las zonas a estudiar, de tal manera que permita identificar algún cambio o impacto.

En Colombia hasta el momento se ha generado un reservorio de información importante gracias a las caracterizaciones y monitoreos de los sedimentos marinos a partir de los estudios de exploración gasífera y petrolífera E&P recientes, sin embargo, para efectos normativos y de regulación ambiental de las actividades de exploración sobre el lecho marino, en el país aún no se

cuenta con criterios de calidad ambientales (índices de calidad, estándares de calidad, límites máximos permisibles, normatividad ambiental) en sedimentos marinos que los regule, siendo necesario acudir a valores de referencia internacionales, lo que confiere un alto grado de incertidumbre en la definición de impactos. Por tanto, iniciar con el estudio de las concentraciones y distribución espacial natural de estos metales, contribuye en identificar y avanzar, junto a otras investigaciones futuras, en la propuesta y creación de un modelo de índice de calidad en sedimentos marinos en cuanto a los metales Hg y Ba respecta como parte de los indicadores de la actividad de exploración petrolera.

2. Estado del arte

En el Caribe colombiano, son pocos los estudios en sedimentos marinos, en especial los de profundidad, sin embargo, en el departamento de La Guajira, donde se concentra parte de la actividad de exploración actual, se ha venido desarrollando una serie de estudios de caracterización y monitoreo en los que se incluye la evaluación de metales pesados en sedimentos marinos. Estos estudios que siguen los lineamientos establecidos por la Autoridad Ambiental específicos para cada proyecto de las empresas petroleras, han sido desarrollados por el instituto de Investigaciones Marinas y Costeras “José Benito Vives de Andrés” – INVEMAR y AQUABIÓSFERA, durante los años recientes para las empresas: PETROBRAS, GEOCOL, ECOPETROL, REPSOL, SHELL y ANADARKO entre otras.

Particularmente en los años 2010 a 2012 se desarrollaron cuatro estudios en distintas localidades de la plataforma y talud continental del departamento de la Guajira en pozos, bloques y Áreas de Mayor Interés (AMI) (Pozo UCHUVA I, BLOQUE RC9, AMI JARARA, BLOQUE RC11) para las empresas PETROBRAS, GEOCOL y ECOPETROL, a profundidades hasta los 1000 m, dentro de los cuales se evaluaron además de otros metales, mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino.

Los valores encontrados en los estudios ambientales de las cuatro localidades de este departamento fueron comparados con valores de referencia internacionales debido a la falta de criterios y normatividad nacional para este fin, pues hasta el momento en Colombia se ha desarrollado un índice de calidad para áreas marino costeras específicamente en la matriz agua llamado ICAM (Índice de Calidad Ambiental Marino Costero) con fines de preservación de flora y fauna desarrollado por el INVEMAR , no obstante, la determinación de la calidad del agua

marina a partir de este índice puede ser un factor importante para correlacionar y conocer la influencia de las condiciones encontradas en el agua sobre los sedimentos marinos costeros. En regiones profundas tanto la matriz agua como sedimento requieren mayores estudios y el desarrollo de índices de calidad debido a las diferencias fisicoquímicas dadas a mayores profundidades en la columna de agua y el talud continental.

3. Planteamiento del problema

En Colombia la información sobre estudios de metales en sedimentos superficiales del fondo marino es poca. Sin embargo, debido a que a partir del 2003 las empresas de exploración y producción (E&P) gasífera y petrolífera han reactivado la búsqueda de estos combustibles fósiles en el país, ha sido necesario realizar estudios ambientales como parte del cumplimiento de los lineamientos establecidos por la Dirección de Asuntos Marinos y Costeros y Recursos Acuáticos (DAMCRA) y de la Autoridad Nacional de Licencias Ambientales (ANLA) del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) para solicitar las licencias ambientales. Estos estudios involucran generalmente la evaluación de las comunidades biológicas (medio biótico) como también de la columna de agua y los sedimentos marinos (medio abiótico) circundantes, y es aquí, donde variables fisicoquímicas como los nutrientes, hidrocarburos y metales revisten gran importancia.

A partir de estos estudios resulta de gran interés la información de los metales pesados en sedimentos superficiales de fondo marino, resaltando que los sedimentos constituyen un reservorio fundamental de materiales provenientes de la columna de agua, y que los metales pueden ser un importante indicador de cualquier afectación ambiental, por tanto, es parte fundamental en el conocimiento previo de las condiciones fisicoquímicas de los bloques y/o áreas de mayor interés adjudicados por la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) para este tipo de actividad exploratoria.

Pese a la importancia de los estudios ambientales asociados a las actividades (E&P), y al acervo de información sobre metales pesados de sedimentos marinos que ha implicado, esta se encuentran analizada de manera independiente, es decir, responden a intereses puntuales en cada una de las zonas adjudicadas para cada proyecto, sin que exista, hasta la fecha, una descripción de

la distribución espacial de los metales pesados en sedimentos superficiales de fondo marino a una escala espacialmente amplia, de tal manera que se integre en un mismo análisis toda la información adquirida en los diferentes estudios, y que permita conocer de forma general las características o condiciones en las que se encuentran estos metales en el medio marino.

Actualmente en Colombia, la Autoridad Ambiental, las empresas petroleras, otros entes privados y estatales, y la comunidad académica en general, no cuentan con un marco de referencia para poder iniciar la construcción de un índice que permita determinar la calidad ambiental de los sedimentos marinos, específicamente sobre metales pesados. Por lo tanto, estudios que integren la información ya adquirida sobre el tema, se convierten en un insumo esencial y básico sobre el conocimiento general de la distribución espacial de los metales pesados, incluso a una escala regional, y conocimiento específico que a futuro, con otras investigaciones, permita construir dicho índice y su normatividad asociada, para así, finalmente determinar con claridad el estado ambiental de los sedimento marinos, y si los cambios que puedan llegar a ocurrir en la ejecución de los procesos de exploración petrolera o cualquier otra actividad, serán consecuencia de dichas actividades o corresponderá a los patrones de distribución característicos de estos metales en el área de estudio.

Si bien, los Términos de Referencia (TdR) y Licencias Ambientales establecidos para cada proyecto, generalmente solicitan evaluar los siguientes elementos: hierro (Fe), bario (Ba), plomo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cr), zinc (Zn), níquel (Ni), cadmio (Cd), mercurio (Hg), estaño (Sn) y vanadio (V), debido a que pueden proporcionar un potencial indicador de la contaminación química de sus operaciones (Chow, T *et al.*, 1978 y Rodríguez *et al.*, 2002); reviste particular importancia el estudio de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba), involucrados en la etapa de perforación exploratoria, dado que tienen más probabilidad de cambiar su concentración y en altos

niveles pueden afectar la biota marina y la salud humana. El mercurio (Hg) es tóxico letal-subletal para muchos organismos vivos (Di Leonardo *et al.*, 2006), y el bario (Ba) es el principal componente de la barita (BaSO_4) la cual constituye aproximadamente el 40% de los lodos de perforación empleados en los procesos de exploración E&P (SE, 2014) que vertidos sobre el lecho marino pueden inhibir la colonización y alterar la estructura de la comunidad bentónica asociada a los sedimentos (Neff, J. 2002).

Se plantea entonces, realizar un estudio que describa la distribución espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino en la plataforma y talud continental de La Guajira, a una escala espacialmente amplia a partir de los estudios realizados por las empresas de exploración de hidrocarburos, ejecutados de manera previa a cualquier actividad asociada a la exploración, que permita conocer las características o condiciones naturales en las que se encuentran estos metales en el medio marino.

Por consiguiente, y teniendo en cuenta que en Colombia no existen criterios ni normas ambientales para evaluar la calidad de los sedimentos marinos, este estudio se presenta como un primer insumo, a partir del cual se sugiere una serie de variables que guardan una relación con los metales y que pueden ser necesarias para establecer un índice de calidad ambiental en sedimentos marinos enfocado hacia la protección de la flora y fauna marina, en el contexto de la influencia ambiental de las actividades de exploración petrolera.

El presente proyecto pretende aportar en la solución de la siguiente pregunta:

¿Cómo es la distribución espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino encontrados en la plataforma y talud continental de La Guajira?

4. Justificación

Las empresas petroleras han logrado levantar, a partir de sus estudios ambientales en el Caribe colombiano, un reservorio de información sobre la calidad de los sedimentos superficiales del fondo marino, la cual, se encuentra analizada de manera independiente en cada uno de los bloques y/o áreas de mayor interés licenciados por la Autoridad Ambiental para cada proyecto de exploración petrolera y gasífera, situación que no permite tener una visión de la distribución general de las variables en el contexto regional.

Este proyecto permite ofrecer un insumo como base científica que sirva de marco de referencia para conocer el estado de los metales en sedimentos superficiales del fondo marino, específicamente en La Guajira, donde se concentra parte de la actividad de exploración actual; de tal manera, que se pueda conocer sus patrones y distribución espacial en el medio marino; tener una idea de la concentración de los mismos en relación a los valores de referencia internacionales para la conservación de la biodiversidad en los sedimentos marinos y que sirva como marco de referencia para futuras investigaciones.

Por tanto, a partir de este producto final se pretende generar información importante acerca de las condiciones del sedimento superficial del fondo marino en La Guajira y del Caribe colombiano en general de acuerdo a ciertas variables fisicoquímicas, que a través del tiempo se espera contribuya en complementar futuros estudios sobre los medios abiótico y biótico en sedimentos marinos. Este aporte representado en un trabajo de grado, mapas de distribución espacial de los metales en mención y sugerencias de variables necesarias para crear un índice de calidad ambiental en sedimentos marinos, beneficiará a la universidad, las empresas petroleras, la Autoridad Ambiental y la comunidad académica en general.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Describir la distribución espacial de las concentraciones de metales pesados mercurio (Hg) y bario (Ba) en los sedimentos superficiales del fondo marino, plataforma y talud continental del departamento de La Guajira, con base en información de estudios ambientales asociados a las actividades previas a la perforación exploratoria de hidrocarburos, como insumo para sugerir variables que contribuyan en la elaboración de un modelo preliminar de índice de calidad en sedimentos marinos en Colombia.

5.2 Objetivos específicos

- Determinar la distribución espacial de las concentraciones de metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en los sedimentos superficiales de fondo marino (51 a 1005 m de profundidad) a partir de estudios de línea base, previos a las actividades de perforación exploratoria de hidrocarburos en la plataforma y talud continental del departamento de La Guajira, Caribe Colombiano.
- Identificar el grado de asociación entre las características del sedimento (materia orgánica y granulometría) con los patrones de distribución espacial de las concentraciones de los metales pesados mercurio (Hg) y bario (Ba).
- Comparar los valores de los metales pesados mercurio (Hg) y bario (Ba) encontrados en los sedimentos superficiales de fondo marino de los estudios realizados en La Guajira

frente a los valores de referencia internacionales que apliquen para la conservación de la biodiversidad en los sedimentos del medio marino.

- Sugerir, a partir de otros estudios y experiencias previas, las variables necesarias para crear un índice de calidad ambiental en términos de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba), que puedan aplicar a los sedimentos marinos en el departamento de La Guajira, Caribe colombiano

6. Hipótesis

Existen cambios significativos a nivel espacial en las concentraciones de los metales pesados mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino en el talud y plataforma continental del departamento de La Guajira, asociados a diferencias en las características del sedimento marino y a la profundidad en el área de estudio.

7. Marco teórico

7.1 Sedimentos marinos

Los sedimentos marinos son cualquier depósito de material insoluble, formados principalmente por partículas de rocas y minerales ("Marine Sediment Oceanography", 2016) que desde fuentes terrestres, incluso los volcanes, microorganismos, plantas y animales, procesos químicos, y el espacio exterior, son transportados hacia el mar por acción de los vientos, ríos, corrientes oceánicas, flujos de hielo, glaciares, y una serie de otros procesos geológicos que permiten la acumulación de material particulado en el fondo del mar, de manera que, la distribución de los sedimentos está determinada por procesos geológicos, físicos, biológicos y químicos (Chamberlin y Dickey, 2008).

Los sedimentos marinos constituyen un reservorio fundamental de materiales provenientes de la columna de agua (Chester y Jickells, 2012) que revelan una historia del océano a través de una amplia gama de escalas temporales y espaciales (Chamberlin y Dickey, 2008), puesto que todos los componentes de los sedimentos marinos absorben y liberan simultáneamente elementos al agua marina (Vázquez-Figueroa, Canet, Prol-Ledesma, y Villanueva-Estrada, 2014), y su composición química resulta fundamental para comprender el funcionamiento de los ciclos globales de muchos elementos (Sánchez, 2007).

Los depósitos sedimentarios varían considerablemente de acuerdo a su composición química, mineralogía, tamaño de partícula, el origen, la velocidad de sedimentación, y la distribución geográfica (Libes, 2009). La composición química de los sedimentos marinos puede evaluarse de acuerdo a los elementos mayoritarios y oligoelementos. Los mayoritarios son controlados en gran parte por las proporciones relativas de minerales formadores de sedimentos, los cuales están

constituidos principalmente por las arcillas, carbonatos biogénicos y el ópalo donde se concentra el aluminio, el calcio y el silicio respectivamente (Chester y Jickells, 2012).

Los principales materiales de alimentación terrestre en cuanto a la composición elemental de los sedimentos marinos costeros y profundos están mayormente representados con los siguientes metales: Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, Si. El Fe y el Mn además de estar entre los elementos principales también se pueden incluir dentro de los oligoelementos debido a que actúan como agentes eliminadores de metales disueltos. Por su parte, los oligoelementos presentan metales como por ejemplo Cr, V, o Ga que tienen similares concentraciones entre sedimentos costeros y profundos, y Mn, Cu, Ni, Co o Pb con menores concentraciones en sedimentos costeros que profundos, lo que determina un fraccionamiento oceánico fundamental entre sedimentos costeros y profundos (Chester y Jickells, 2012).

Con relación a la mineralogía, su clasificación se basa en la estructura cristalina, cuyos minerales constituyentes de los sedimentos marinos se describen en la Tabla 7.1 de acuerdo al tipo de sedimento u origen, (Libes, 2009):

Tabla 7.1. Minerales constituyentes de los sedimentos marinos clasificados de acuerdo al tipo de sedimento
(Libes, 2009 p 332)

Tipo de sedimento	Composición
Terrígeno	Cuarzo, feldespatos, plagioclasa, ortoclasa. <i>Minerales de arcilla:</i> lite, Clorito, caolinita, Montmorillonita. <i>Vidrio volcánico:</i> anfíboles, Piroxeno, olivino, Zeolitas,
Biogénico	Phillipsite, clinoptilolita, geotérmico, palygorskite, sepiolita Calcita, aragonito, ópalo, francolita, <u>baritina</u> , celestita
Hidrogénico (antigénico)	Óxidos de FeMn / oxihidróxidos. francolita, <u>baritina</u> , celestita, montmorillonita, nontronite, glauconita
Cosmogénico	Esférulas, hierro, olivino, piroxeno

Otro punto de la variación de los depósitos sedimentarios es la velocidad de sedimentación o tasa de acumulación de sedimentos, en la cual sucede un decrecimiento desde las áreas costeras hacia las zonas profundas del océano en la medida que se distancian (Sánchez, 2007). Generalmente, en sedimentos típicos de taludes continentales (sedimentos hemipelágicos) la acumulación se forma a velocidades superiores a 1 cm/1000 años, y los sedimentos que cubren el piso oceánico en cuencas marinas profundas (sedimentos pelágicos) se depositan a velocidades del orden de milímetros por 1000 años (>1cm/1000 años) (Jenkyns, 1986, Libes, 2009).

En general, una de las principales clasificaciones de los sedimentos marinos frecuentemente empleados se basan en el tamaño de partícula (grava, arena, limo y arcilla) y en el origen (terrágenos, biogénicos, hidrogénicos (autigénicos), cosmogénicos) (Garrison, 2010) no obstante, las clasificaciones más aceptadas se basa en la distribución geográfica de los depósitos sedimentarios (localidad) y el origen (fuente) como se muestra en la Tabla 7.2 (Weihaupt, 1964, Garrison, 2010).

Tabla 7.2. Clasificación de los sedimentos marinos según origen y localidad (Weihaupt, 1964, Garrison, 2010, Lalli y Parsons, 1997 y Díaz y Zea 2008)

Fuente	Tipo de sedimento	Composición	Ejemplo
Continental	Terrígeno	Erosión de la tierra, erupción volcánica	Arena de sílice, arcillas, barro de estuario
Oceánicas	Biogénico	Material orgánico, partes de organismos marinos	Cienos calcáreos y silíceos
Oceánicas	Hidrogénico (antigénico)	Compuestos disueltos en agua	Nódulos de manganeso, depósitos de fosforita
Extraterrestres	Cosmogénico	Material del espacio exterior, restos de meteoritos	Esferas de tectitas
Localidad	Profundidad	Tipo de sedimento	
Litoral	Marea alta – Marea baja	Arena de playa	
Sublitoral	Nivel más bajo de la marea – 200m	Arena, arena-lodo y lodo	
Batial	200 m – 3000 m	Limo y lodo, fangos calcáreos	
Abisal	3000 m – 6000 m	Fangos silíceos, arcilla marrón	
Hadal	6000 m – 10000 m	Limo y arcilla marrón	

7.2 Metales en sedimentos marinos

El estudio de la composición y condiciones de los sedimentos de fondo marino es de importancia para evaluar las posibles afectaciones por acumulación de sustancias de origen geogénico (origen natural) o antropogénico (procesos industriales y energéticos, contaminantes agrarios, domésticos y desechos) que puede llegar a perturbar las condiciones naturales del ambiente marino (Valdés y Sifeddine, 2009). Sin embargo, es importante conocer las concentraciones y la variabilidad natural de los metales de fondo antes de evaluar los impactos humanos (Veinott *et al.*, 2001).

De acuerdo a las sustancias de origen antropogénico que pueden contener elementos con potencial impacto al ambiente marino se encuentran los metales pesados y otros metales que sobre la biota pueden ser tóxicos y tienden a acumularse en los tejidos vivos y persistir por largos períodos (INVEMAR, 2004) causando graves daños a la fauna marina, provocando alteraciones genéticas en plantas y animales incluyendo microorganismo y el ser humano, (Medina, Correa y Barata, 2007).

El término metal pesado hace referencia a los elementos de transición y pos-transición de la tabla periódica (Bohn *et al.*, 1985, Jiménez, 2001), de los cuales ciertos elementos en concentraciones elevadas como el cadmio (Cd), mercurio (Hg) o el plomo (Pb) pueden ser tóxicos para los seres vivos y afectar el ambiente (Ortiz *et al.*, 2007). Suele definirse a un elemento como metal pesado si su peso específico es mayor de 5 g/cm^3 o si posee un número atómico superior a 20 (Barceló y Poschenrieder, 1990, Breckle, 1991,) omitiendo generalmente a los metales alcalinos y elementos alcalinotérreos (Breckle, 1991; Tiller, 1989), no obstante, este término ha tenido diferentes significados, que en general son bastante imprecisos cuando se consideran sus propiedades fisicoquímicas y las funciones biológicas (Ramos Miras, 2002).

En ocasiones dentro del grupo de metales pesados se suele incluir otros elementos como el arsénico (As), boro (B), bario (Ba) y selenio (Se) por presentar orígenes y comportamientos asociados (Navarro-Aviño *et al.*, 2007). Además son clasificados de acuerdo a sus funciones biológicas en esenciales como hierro (Fe), manganeso (Mn), zinc (Zn), cobre (Cu), cobalto (Co), molibdeno (Mo), níquel (Ni) y cromo (Cr) y no esenciales como cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb) y arsénico (As) que son altamente tóxicos incluyendo bario (Ba) estaño (Sb) y bismuto (Bi). De acuerdo a esto, y debido a la ambigüedad sobre el término, para el presente trabajo, los metales en estudio serán mencionados en general como metales (Hg y Ba).

A continuación se presentan las características generales de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en estudio para el presente trabajo:

7.2.1 Mercurio (Hg)

El mercurio es un elemento químico natural que se encuentra en la roca de la corteza terrestre y en sedimentos a concentraciones naturales muy bajas, posiblemente dentro de un intervalo de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (EPA, 2016, Leipe *et al.*, 2013). Se da en una gran variedad de formas químicas (orgánica e inorgánica), y una vez liberado al ambiente a partir de fuentes naturales como la actividad volcánica o la erosión en las rocas, o fuentes asociadas con la actividad humana como la quema de combustibles fósiles y la extracción de minerales, el mercurio puede tener una gran movilidad entre la superficie terrestre y la atmósfera durante su ciclo biogeoquímico (Figura 7.1, PNUMA, 2002 y EPA, 2016, Calle *et al.*, 2015), esta movilización implica el transporte atmosférico, la deposición a la tierra, el océano, y revolatilización, y el último sumidero del mercurio es el enterramiento de los sedimentos de los océanos profundos, que ocurre muy lentamente (Selin N. E., 2009).

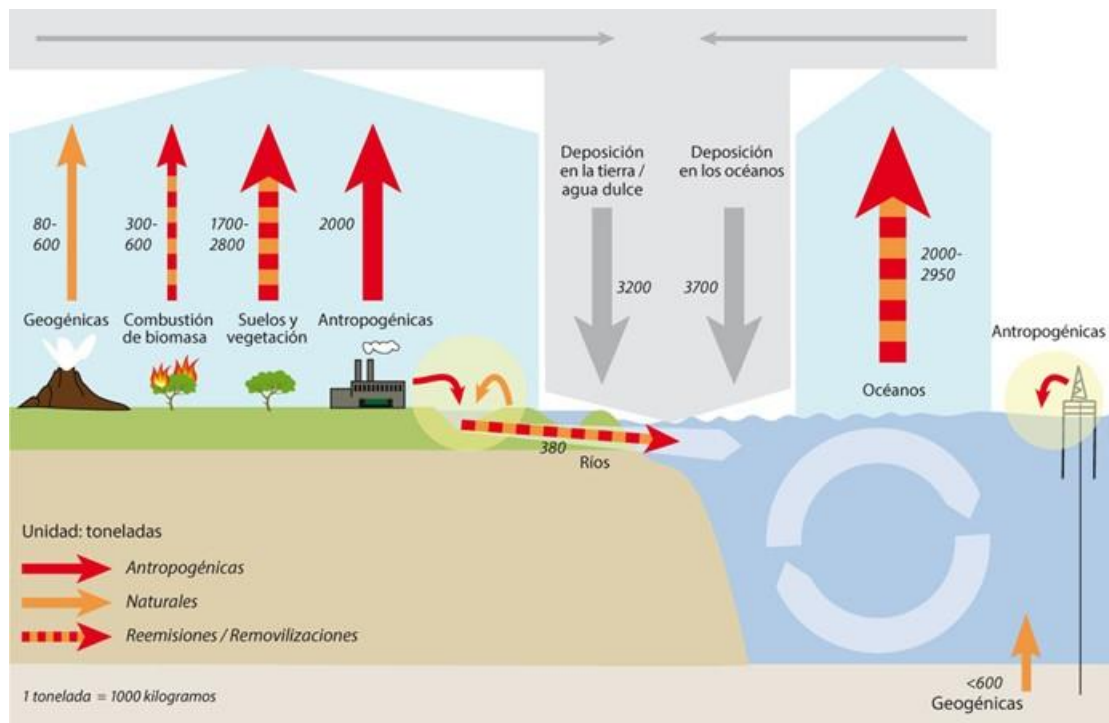


Figura 7.1 Ciclo mundial del mercurio: principales fuentes de emisión y modos de transporte. (Figura de la AMAP / PNUMA 2013). (Traducción: Beatriz Padín)

En la tabla periódica el mercurio se representa con el símbolo “Hg” y su número atómico es 80. Este elemento se caracteriza por ser el único metal líquido a temperatura ambiente y bastante volátil con una presión de vapor a 20°C de $14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, por tanto, es el único que aparece en forma gaseosa en la naturaleza (Figueruelo y Marino, 2004).

En el medio marino, la mayor parte del mercurio entra en las aguas marinas por deposición húmeda o seca o por descargas de los ríos, con una fracción significativa en forma oxidada (Mason *et al.*, 1994; Fitzgerald *et al.*, 2007), pues una vez ingresa el Hg al medio acuático, comienza a reaccionar con diferentes compuestos en el agua y una parte se precipita a los sedimentos, donde ocurren reacciones orgánicas e inorgánicas (Green-Ruiz *et al.*, 2005 citado por Whitacre, 2013) cuyas especies químicas que se pueden encontrar son: mercurio metálico o elemental Hg^0 o Hg^0 , mercurio monovalente (Hg-Hg^{2+} o mercurio (I), mercurio divalente (Hg^{2+}) o mercurio (II), y

compuestos orgánicos como metilmercurio, dimetilmercurio, mercurio particulado y coloidal (Morel *et al.* 1998, Olivero y Johnson 2002; Cogua 2011). Dentro de estas especies, la metilación del Hg es un proceso biogeoquímico importante debido a la formación del metilmercurio (MeHg) llevado a cabo por acción de microorganismos incluyendo bacterias reductoras de sulfato, bacterias reductoras de hierro, metanógenos y *Firmicutes* (Gilmour *et al.*, 1992, Benoit *et al.*, 1999, Kerin *et al.*, 2006, Han *et al.*, 2010 y Gilmour *et al.*, 2013), pues el metilmercurio es un tóxico potente siendo la forma más peligrosa del mercurio que puede ser soluble en los tejidos grasos de animales y se bioacumula y biomagnifica (Baird, 2011).

Teniendo en cuenta que el mercurio es un elemento tóxico letal-subletal para muchos organismos vivos (Di Leonardo *et al.*, 2006), y que su aumento en los sedimentos superficiales suele estar relacionado con las actividades humanas en un área determinada más que afectado por factores geológicos (Gworek, *et al.*, 2016), reviste de gran importancia la evaluación del riesgo del mercurio en los sedimentos, pues la toxicidad y biodisponibilidad de este metal depende de su especiación en lugar de sus concentraciones totales en los sedimentos.

7.2.2 Bario (Ba)

El bario es un elemento común en la naturaleza y es el décimo cuarto elemento más abundante en la corteza continental de la tierra con una concentración promedio en suelos y sedimentos de aproximadamente $400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso seco y un rango de menos de $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a al menos $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Jiménez Cisneros, 2006, Trefry, 1982 citado por Neff, 2002) y $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ como composición elemental de los sedimentos marinos en aguas profundas (Chester y Jickells, 2012).

En la tabla periódica se presenta con el símbolo “Ba” como metal alcalinotérreo que tiene una masa atómica relativa de 137,34 y un número atómico de 56 (UNE-ILO-WHO, 1990). El bario

es un metal blanco plateado y se combina con otras sustancias químicas tales como azufre o carbono y oxígeno para formar compuestos de bario tal como el sulfato de bario o barita (BaSO_4), principal forma en la que está presente el bario (Lira *et al.*, 2011).

Generalmente el sulfato de bario (BaSO_4) o barita es empleado por las empresas petroleras en los lodos y cortes de perforación para, entre otras cosas, enfriar y lubricar la broca y la sarta de perforación (Berge, 1996), luego del uso final de los lodos, estos son depositados sobre el lecho marino y los efectos ambientales que pueda generar van a depender de las características del fluido y las características del medio receptor (Ng y Patterson, 1982).

Existen muy pocos estudios sobre toxicidad del bario de barita proveniente de las descargas de fluidos de perforación sobre el lecho marino, sin embargo, la revisión literaria de Neff, 1987 concluye que el bario de barita tiene una biodisponibilidad muy baja para los organismos marinos, y los metales asociados a la barita no pasan a través de cadenas alimentarias marinas, contrario a esto y de acuerdo a estudios recientes demuestran que las actividades de perforación de petróleo y gas pueden tener efectos significativos en la meiofauna bentónica a través de la toxicidad del bario y metales asociados como el cadmio (Lira *et al.*, 2011). De ahí la importancia de evaluar las concentraciones de bario como indicador en las actividades relacionadas con la actividad petrolera.

7.3 Relación entre algunas características fisicoquímicas del sedimento marino y los metales mercurio (Hg) y bario (Ba)

La distribución del tamaño de grano y la concentración de la materia orgánica son factores importantes que influyen en gran medida el comportamiento geoquímico de los metales pesados en los sedimentos. (Gao y Li, 2012, Sadiq, 1992).

Las concentraciones de metales generalmente están en función del tamaño de partícula (granulometría), y son máximas en las fracciones de tamaño de partículas pequeñas ($<63 \mu\text{m}$), por el contrario, las concentraciones de los metales decrecen en arenas cuando prevalecen los componentes de cuarzo en la matriz. En conclusión, a medida que aumenta el tamaño de partícula, la concentración de los metales disminuye proporcionalmente (Capeáns, 2007).

Por su parte, la materia orgánica controla la distribución e incorporación de muchos elementos traza en los sedimentos (Vázquez-Figueroa, Canet, Prol-Ledesma, y Villanueva-Estrada, 2014), como por ejemplo los metales, pues esta tiende a absorber metales en su tránsito por la columna de agua, los cuales se depositan en los sedimentos de fondo (Cobelo-García y Prego, 2004),

Por lo tanto, es importante conocer el comportamiento de la materia orgánica y otros factores como el tamaño de partícula, ya que pueden controlar la especiación, distribución, acumulación de metales y biodisponibilidad en los sedimentos marinos.

7.3.1 **Granulometría**

Los sedimentos están formados por pequeñas partículas clasificadas bajo la escala de tamaño de grano de Udden-Wentworth (1922) en cuatro divisiones básicas, arcilla ($<4\mu\text{m}$), limo ($4 \mu\text{m}$ a $63 \mu\text{m}$), arena ($63 \mu\text{m}$ o $0,063 \text{ mm}$ a $2,00 \text{ mm}$) y gravas ($> 2,00 \text{ mm}$). Esta clasificación o estudio del tamaño de grano en los ambientes marinos y costeros proveen información importante para comprender las interacciones entre este y los depósitos sedimentarios (Rodilla *et al.*, 2006), además, el tamaño de grano es una característica fundamental de las partículas del sedimento, ya que este afecta su arrastre, transporte y depósito (Blott, S. J *et al.*, 2001).

Los sedimentos se caracterizan por tener la capacidad de absorber contaminantes orgánicos e inorgánicos (Szava-Kovats, 2008) en especial los sedimentos de grano fino que absorben los contaminantes más fácilmente que los sedimentos de grano grueso (Horowitz, 1991) es por esto que, este tipo de sedimentos en ambientes con posible contaminación de metales pesados tienden a poseer contenidos relativamente altos (Dou *et al.*, 2013 y Hu *et al.*, 2013^a citado por Liu, 2016). De acuerdo a esto, la distribución del tamaño de grano de los sedimentos puede emplearse como un indicador sensible de las concentraciones de metales pesados en ambientes marinos y costeros (Rodilla *et al.*, 2006).

7.3.2 **Materia orgánica**

En el océano, la materia orgánica particulada viva (biomasa) está constituida principalmente por fitoplancton y bacterioplancton, y la materia orgánica no viva (detritus) la conforman partículas coloides y material disuelto. Esta es degradada y mineralizada por acción de las bacterias y la actividad química donde se presenta un proceso de descomposición y liberación de nutrientes para nuevamente ser utilizados en el medio (Rosa. y Farias, 1990). La materia orgánica juega un papel muy importante en la química de los océanos a través de los procesos de diagénesis y en la significativa reserva que suponen en el ciclo global del carbono (Sánchez, 2007).

La gran mayoría de la materia orgánica sedimentaria oceánica se localiza en los sedimentos deltaicos y en las de plataforma y taludes continentales, que contienen el 44% y 42% respectivamente de la MO total de los depósitos marinos. En tal sentido, el estudio de la distribución de la materia orgánica en sedimentos adquiere gran importancia, pues la información adquirida de esta variable permitirá comprender el flujo de materiales en la biósfera (Sánchez f-García *et al.*, 2007, Rosa. y Farias, 1990)

7.4 Características del área de estudio

La plataforma y el talud continental del departamento de La Guajira como área de estudio se encuentra frente a la costa central y noroccidental del Caribe colombiano entre Palomino ($11^{\circ} 33' N$ y $73^{\circ} 34' W$) y Puerto Estrella ($12^{\circ} 15' N$ y $71^{\circ} 11' W$) (Figura 7.2), a profundidades que van desde los 51 m hasta los 1.005 m, a una distancia de la costa de 15 km en su punto más cercano (Sánchez, *et al.*, 2012).

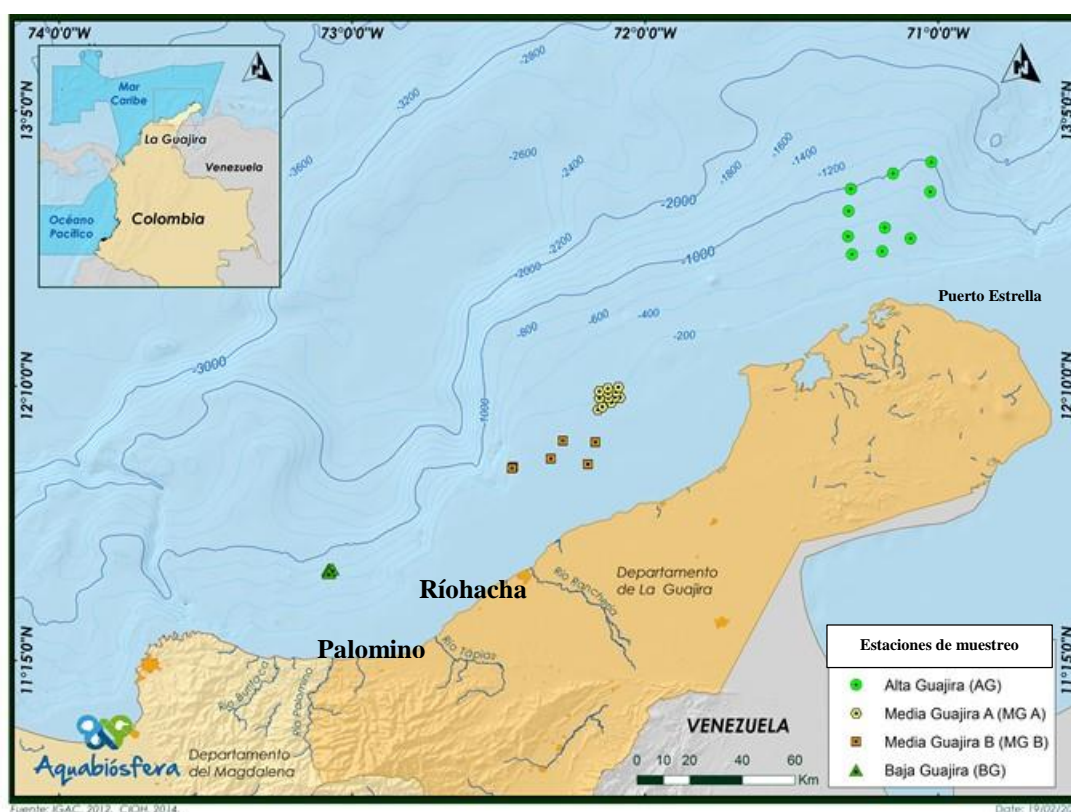


Figura 7.2. Localización del área de estudio y estaciones de muestreo en la plataforma y el talud continental del departamento de La Guajira

La Guajira se subdivide por configuración territorial en tres grandes zonas de noreste a suroeste en Alta Guajira, Media Guajira y Baja Guajira (IGAC 1996):

- Alta Guajira, ubicada en el extremo de la península de La Guajira al noreste, el territorio hace parte del Municipio de Uribia y se extiende a partir de la línea imaginaria de El Cardón Matajuna hasta los límites con el mar Caribe, al Norte y al este, y con Venezuela al Sur (Merlano, 2010). Es un área llana y desértica, localizada al norte del río Ranchería y al noroccidente del río Carraipa, afluente del golfo de Maracaibo. (Ramírez, 2010)

- Media Guajira, se ubica en el flanco del piedemonte norte de la Sierra Nevada de Santa Marta, entre los ríos Palomino al occidente, en la frontera con el departamento del Magdalena y el Jerez al oriente, los dos nacen en la sierra y desembocan en el Caribe. (Ramírez, 2010)

- Baja Guajira, por su parte se localiza en el flanco y piedemonte oriental de la Sierra Nevada de Santa Marta y los valles alto y medio del río Ranchería, también conocido como Provincia Padilla en donde se aloja la mayoría de la población del departamento. (Ramírez, 2010)

7.4.1.1 Clima

El clima de La Guajira y del Caribe colombiano en general se encuentra influenciado principalmente por la dinámica de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), donde se encuentran los vientos alisios del noreste que hacen que las corrientes superficiales del mar tengan direcciones oeste y sur-oeste casi paralelas a la costa (Paramo *et al.*, 2012). La principal época seca en el Caribe colombiano se presenta en los meses de diciembre a abril, con presencia de máximos vientos alisios del noreste (8 a 10 m.s^{-1}) (Petùs *et al.*, 2007) cuando la ZCIT está localizada sobre

Sur América, además, se reconoce una época de transición llamada “veranillo de San Juan” entre los meses mayo a julio causado por el tránsito de la ZCIT y una época lluviosa en agosto a noviembre donde la presencia de la ZCIT sobre el Caribe colombiano hace que la fuerza de los vientos alisios se debilite, originando el periodo de lluvias. (Mesa, *et al.*, 1997, INVEMAR, 2010).

Para la región del Caribe colombiano, la temperatura media anual del aire oscila entre 26°C y 28 °C, sin embargo, sectores como la Alta y Media Guajira presentan mayores temperaturas con un comportamiento entre 27°C y 34 °C (Arango, *et al.*, 2000, IDEAM, 2010, CIOH, 2010). La humedad relativa del sector es alrededor de 86 % con un gradiente hacia tierra cada vez más húmedo. La presión atmosférica media es 1.011 mb, aumentando hacia la costa y disminuye hacia el centro de relativa baja presión en el centro del Caribe (Sánchez *et al.*, 2012).

En cuanto a la precipitación total anual, en el departamento de La Guajira es menor a 500 mm, valor que tiende a aumentar hacia la parte media y baja de este departamento, donde alcanza hasta los 1.000 mm (Pabón *et al.*, 1998 citado por Duque *et al.*, 2010). Las descargas continentales más cercanas y que influyen en las aguas costeras de la Guajira están ubicados en la alta montaña, es decir los ríos de la Sierra Nevada de Santa Marta, cuyos caudales dependen de las precipitaciones en sus cuencas (Lozano-Duque *et al.*, 2010, Cortés, *et al.*, 2011).

7.4.1.2 Oceanografía

Las corrientes del mar Caribe colombiano se destacan por tener tres condiciones generales, la primera es la corriente Caribe que va desde la superficie hasta aproximadamente 160 m de profundidad hacia el occidente, la segunda es el centro de surgencias de la Guajira y el giro ciclónico de Panamá Colombia, localizado en el Golfo del Darién (Fajardo, 1979; Dillon *et al.*, 1988; Andrade y Barton, 2000 2005; Andrade *et al.*, 2003) con intensidades que varían con la

profundidad, y por último la corriente profunda del Caribe que presenta un lento movimiento hacia el oriente sobre el talud y el fondo abisal (Andrade *et al.*, 2003 , INVEMAR, 2010).

En la Guajira, especialmente en las zonas Alta y Media, se presenta los vientos alisios que condicionan el comportamiento estacional en las corrientes, ya que son los responsables de la instauración de la surgencia de aguas subsuperficiales en este sector, favorecidas por la dirección nororiente – suroccidente de la línea de la costa (Lozano-Duque *et al.*, 2010, Petùs *et al.*, 2007, (Díaz Merlano *et al.*, 2003). Durante la época en la que los alisios del noreste son máximos la surgencia de la Guajira es máxima y la contracorriente (contracorriente Panamá-Colombia) es subsuperficial, mientras que en la época lluviosa sucede lo contrario, cuando disminuye el efecto de los vientos alisios la contracorriente puede manifestarse en superficie a lo largo de toda la costa Caribe colombiana (Andrade y Barton, 2000, 2005)

La marea del Caribe colombiano es de tipo diurna mixta, es decir que se caracteriza por una evidente desigualdad diurna en la elevación de las pleamares (mayor altura de la marea) y bajamares (menor altura de la marea) entre ciclos de marea sucesivos (IDEAM, 2017).

Por su parte, el oleaje, su dirección, altura y periodo están directamente relacionados con el patrón de vientos, así, a mayor energía del viento, mayor es la altura de la ola (Posada y Henao 2006). En época seca de vientos fuertes, la altura de la ola promedio es de 2,1 m, mientras que en el periodo de transición los valores van disminuyendo entre 1,8 m y 2,0 m de altura de la ola, hasta llegar a valores promedio de 1,7 m durante la época de lluvias al norte de la Guajira (Invemar – ANH 2008 citado por Lozano-Duque, 2010).

7.4.1.3 Geología

El departamento de La Guajira es el resultado de la interacción de las placas Caribe y Suramérica, que generaron las fallas más representativas de la península de la Guajira conocidas

con el nombre de Falla de Oca al norte de la Sierra Nevada de Santa Marta, y la Falla Cuiza al sur de la serranía de la Macuira. Desde la falla de Oca hasta la falla Cuiza al área se le identifica como Media Guajira y desde la falla Cuiza hasta el norte de la península como Alta Guajira (CORPOGUAJIRA, 2011).

El área de estudio, específicamente la zona emergida, se encuentra en la provincia morfoestructural Terreno Guajira-Falcón, la cual se localiza al norte de la falla de Oca y está compuesta por una mezcla de fragmentos de corteza continental proterozoica (entre 2500 y 542 Ma) y paleozoica (entre 542 y 251 Ma), corteza oceánica cretácica (entre 145 y 65 Ma) y secuencias sedimentarias jurásicas (entre 201 y 145 Ma) acumuladas durante el emplazamiento de la placa Caribe (Cediel *et al.*, 2003; Rangel-Buitrago e Idárraga-García, 2010).

En la zona sumergida, como la plataforma y el talud continental del Caribe colombiano están constituidos por sedimentos acumulados durante el Pleistoceno-Holoceno (< 2,6 Ma) que cubren capas sedimentarias altamente deformadas del Mioceno-Plioceno (entre 26 y 2,6 Ma) (Vernette *et al.*, 1992). Muestras sedimentológicas tomadas en el talud continental de La Guajira, entre las isóbatas de 280 m y 900 m de profundidad (Rangel-Buitrago e Idárraga-García, 2010), mostraron que los sedimentos son de tamaño de grano fino, variando entre arcilla y lodo arenoso. Las muestras recolectadas frente a Bahía Hondita, correspondieron a sedimentos de arcilla y lodo litoclástico, con contenido de carbonatos entre 10 % y 14 %, muy cerca al valor límite (15 %) con los sedimentos litobioclásticos. En general, el contenido de materia orgánica de las muestras de sedimentos del talud continental de La Guajira varió entre 7,9 % y 18,8 % (Rangel-Buitrago e Idárraga-García, 2010).

8. Metodología

8.1 Distribución espacial de las concentraciones de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en los sedimentos superficiales de fondo marino en la plataforma y talud continental del departamento de la Guajira

La descripción de la distribución espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino se realizó a partir de la recolección de información secundaria de la plataforma y talud continental de La Guajira, Caribe colombiano, con el fin de conocer las concentraciones de estos metales, sus patrones de asociación a las características del sedimento, y otros factores influyentes en una etapa previa a un proceso de exploración petrolera, para lo cual fue necesario realizar una revisión de estudios recientes en estos temas.

La revisión de los estudios se basó en cuatro proyectos (Tabla 8.1) adelantados por el INVEMAR a solicitud de la firma de tres empresas petroleras (Petrobras, Ecopetrol y Geocol), para la caracterización y monitoreo antes de un proceso de exploración (E&P) de metales pesados en sedimentos superficiales de fondo marino, investigados en las distintas localidades de la plataforma y del talud continental del departamento de La Guajira durante los años 2010 a 2012 en época de lluvias (tres estudios) y en época seca (1 estudio), publicados entre los años 2011 a 2013.

Para la recolección y tratamiento de esta información se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Se solicitaron los permisos y las bases de datos a las empresas petroleras (Petrobras, Ecopetrol y Geocol) para el desarrollo de este trabajo de grado. Se complementó la información autorizada por las empresas con la solicitud y recolección de bases de datos e informes técnicos finales de los estudios en mención a través de la Autoridad Nacional de

Licencias Ambiental (ANLA), los cuales se encuentran a disposición como información pública nacional en los siguientes expedientes (Tabla 8.2)

Tabla 8.1. Informes técnicos de cada proyecto publicado en la ANLA en los años 2011 a 2013

Localidad	Informe Técnico Final	Referencia
AMI JARARA Latitud N 12°36'19,609" Longitud W 71°47'39,377	Aguas, sedimentos y comunidades marinas en el área de mayor interés de perforación exploratoria (AMI) Jarara, Caribe colombiano	Sánchez, C <i>et al</i> , 2012
BLOQUE RC11 Longitud W72°39'39,381" Latitud N 12° 5' 17,952"	Caracterización de aguas, sedimentos y comunidades marinas en el área de perforación exploratoria marina RC11 y sus áreas de mayor interés Siluro Este y Oeste del Caribe colombiano	Márquez <i>et al</i> . 2013
BLOQUE RC9 Latitud N 11° 53' 51.3'' Longitud W 72° 57' 01.1''	Calidad de aguas, sedimentos y comunidades marinas en el área de mayor interés (AMI) para la perforación exploratoria de hidrocarburos del bloque RC9, la Guajira, Caribe colombiano	Cortés, F <i>et al</i> , 2012
Pozo UCHUVA I Latitud N 11°33,207' Longitud W 73°34,771	Calidad de aguas, sedimentos y comunidades marinas antes de la perforación exploratoria del pozo UCHUVA I	Cortés, F <i>et al</i> , 2011

Tabla 8.2 Expedientes públicos de ANLA empleados como información secundaria para el presente estudio

No. Expedientes	Proyectos y anexos
LAM5901	"Área de interés de Perforación Exploratoria Costa Afuera Jarara, Bloque Tayrona" - PETROBRAS INTERNACIONAL BRASPETRO BV - SUCURSAL COLOMBIA.
LAV0069-13	"Estudio de impacto ambiental para el área de perforación exploratorio marina RC11 SILURO" REPSOL. Empresa: Consorcio Megaoil.
LAV0007-12	" Estudio de impacto ambiental para el área de perforación exploratorio marina RC9" GEOCOL Empresa: GEOCOL

2. Se tomaron de manera conjunta los datos de las variables a evaluar de las cuatro bases de datos de cada una de las localidades estudiadas, los cuales se clasificaron de acuerdo al método de muestreo y método de análisis empleado.

Para identificar si los estudios se podían analizar en conjunto y comparar, se indagó en el tipo de metodologías de muestreo y análisis fisicoquímicos, en los cuales se encontró que eran similares y se describen a continuación:

Muestreo: para la recolección de las muestras de los cuatro proyectos (Tabla 8.1) se empleó un corazonador de tipo Box Corer que cubrió un área de 0,0625 m², del equipo se obtuvo una porción de sedimento sometida a muy poca alteración, lo que garantizó la integridad de la muestra. El submuestreo en cada lance, se realizó tomando porciones de sedimentos en el centro del corazonador alejados de las paredes del box corer para evitar cualquier contaminación sobre la muestra recolectada. Cada muestra fue debidamente preservada en refrigeración y almacenada adecuadamente, para su posterior traslado al laboratorio en tierra donde se realizaron las determinaciones de cada metal.

Análisis Fisicoquímicos: en el proceso de análisis en los cuatro proyectos se emplearon técnicas analíticas similares (espectrometría de absorción atómica) y métodos analíticos internacionales estandarizados (APHA *et al.*, 2005) que fueron confiables y comparables.

3. Se elaboró una matriz general donde los datos de los cuatro proyectos (35 muestras en total) se tabularon y se ordenaron de acuerdo a empresa, operador, proyecto, nomenclatura zonificación, coordenada X, coordenada Y, latitud, longitud, año, mes días, hora, época climática, método de muestreo, muestreador, método de recolección, profundidad, concentraciones de los metales Hg y Ba, materia orgánica y valores de granulometría.

4. Para la descripción de las variables a partir de los resultados obtenidos en los cuatro proyectos desarrollados en diferentes épocas climáticas (lluvias y secas), no se tomaron en cuenta estas como factores de variación determinantes, ya que sobre el lecho marino la tasa de acumulación de las partículas sedimentarias en la zona costera es típicamente alrededor de tres milímetros por año (Ruiz Fernández, 2012) y en la mayor parte de los fondos oceánicos, un centímetro significará, como índice medio de acumulación de los sedimentos entre 1 000 y 10 000 años teniendo en cuenta influencia o no de descargas continentales (Cifuentes *et al.*, 1997).
5. Conforme a la ubicación y coordenadas de las estaciones de cada proyecto en el talud continental del departamento de La Guajira se adoptaron los nombres de las divisiones establecidas en razón a la hidrología, accidentes geográficos y configuración territorial de la península de La Guajira, estas divisiones fueron llamadas Alta Guajira, Media Guajira y baja Guajira (IGAC, 1996. INVEMAR, 2012), especificadas en la Tabla 8.3:

Tabla 8.3. Identificación de las localidades de estudio en el talud continental de la Guajira, Caribe colombiano

Nombre Proyectos	AMI JARARA	Bloque RC11	Bloque RC9	Pozo UCHUVA I
Nombre general (IGAC, 1996. INVEMAR, 2012)	Alta Guajira	Media Guajira A	Media Guajira B	Baja Guajira
Nomenclatura	AG	MG A	MB B	BG

AMI JARARA: Área de Mayor Interés de Perforación Exploratoria con nombre JARARA, Bloque con código RC11, Bloque con código RC9, Área de Influencia Pozo con nombre UCHUVA I.

De acuerdo a la configuración territorial de Alta, Media y Baja Guajira, la toma de muestras de cada proyecto fue llevada a cabo con base en la distribución de diez estaciones (10) ubicadas en la Alta Guajira, 18 estaciones ubicadas en la Media Guajira, doce (12) de estas catalogadas como Media Guajira A, y seis (6) restantes catalogadas como Media Guajira B, finalmente, siete (7) estaciones ubicadas en la Baja Guajira. En total, en el presente estudio se describieron treinta y cinco (35) estaciones que cubrieron toda el área de La Guajira desde la isobata de 51 m hasta la de 1.005 (Figura 8.1 y Tabla 8.4).

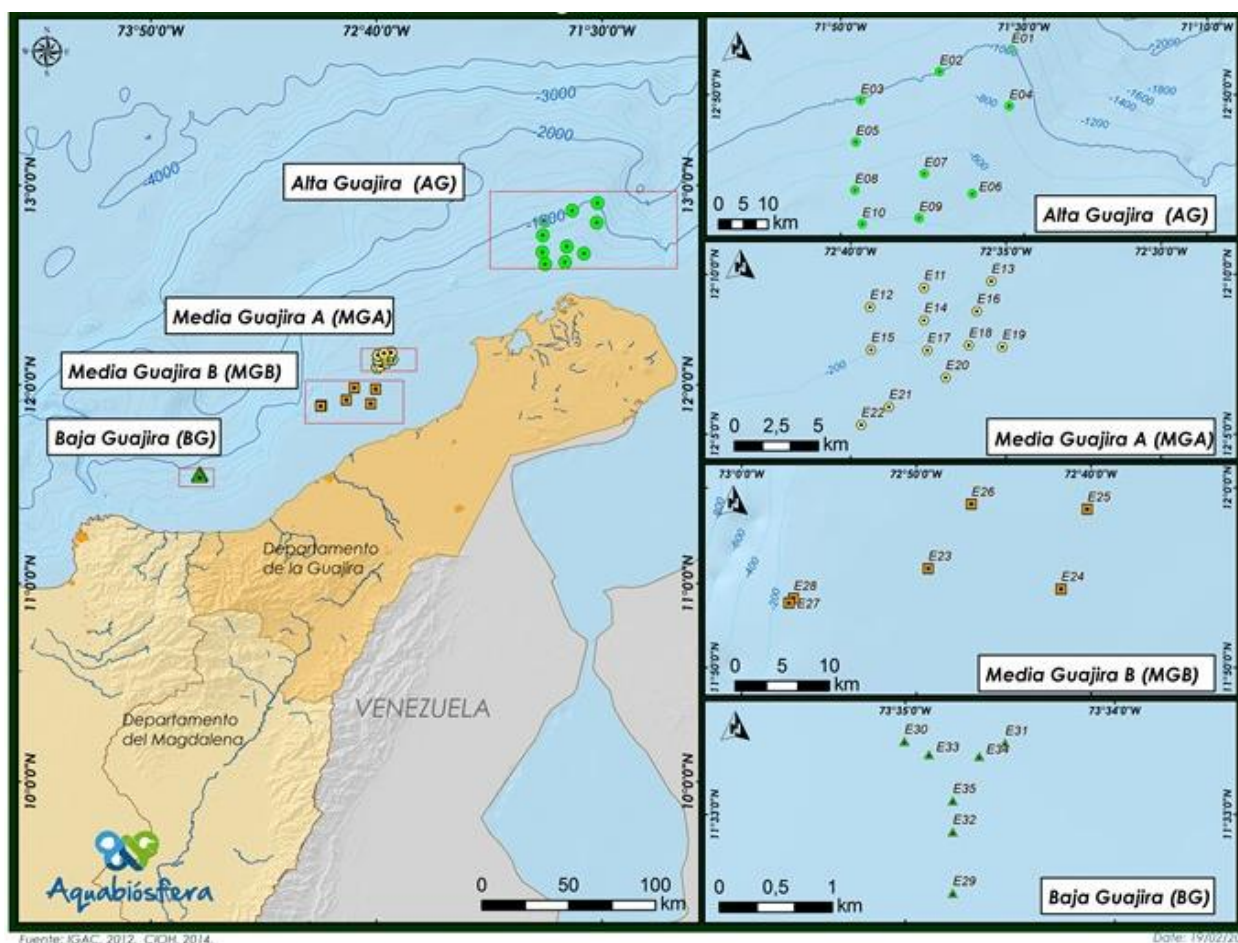


Figura 8.1. Distribución de las estaciones de muestreo en el área de estudio, plataforma y talud continental del departamento de La Guajira

Tabla 8.4 Coordenadas geográficas y profundidades de las localidades de estudio

Estaciones No.	Localidad	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
E1	Alta Guajira (AG)	12° 54' 45,774"	71° 31' 22,582"	1005
E2	Alta Guajira (AG)	12° 52' 27,728"	71° 39' 12,464"	945
E3	Alta Guajira (AG)	12° 49' 24,557"	71° 47'50,653"	997
E4	Alta Guajira (AG)	12° 48'48,866"	71° 31'35,731"	825
E5	Alta Guajira (AG)	12° 44'59,805"	71° 48'21,643"	785
E6	Alta Guajira (AG)	12° 39' 30,963"	71° 35' 38,052"	496
E7	Alta Guajira (AG)	12° 41' 38,699"	71° 40' 53,634"	486
E8	Alta Guajira (AG)	12° 39' 55,383"	71° 48' 28,222"	502
E9	Alta Guajira (AG)	12° 36' 56,998"	71° 41' 27,112"	380
E10	Alta Guajira (AG)	12° 36' 19,609"	71° 47' 39,377"	385
E11	Media Guajira A (MG A)	12° 9' 35,208"	72° 37' 37,561"	225
E12	Media Guajira A (MG A)	12° 8' 58,991"	72° 39' 22,600"	225
E13	Media Guajira A (MG A)	12° 9' 47,685"	72° 35' 27,551"	192
E14	Media Guajira A (MG A)	12° 8' 34,305"	72° 37' 37,891"	200
E15	Media Guajira A (MG A)	12° 7' 38,869"	72° 39' 20,236"	200
E16	Media Guajira A (MG A)	12° 8' 51,322"	72° 35' 55,747"	130
E17	Media Guajira A (MG A)	12° 7' 37,756"	72° 37' 31,505"	120
E18	Media Guajira A (MG A)	12° 7' 47,208"	72° 36' 11,156"	81
E19	Media Guajira A (MG A)	12° 7' 44,119"	72° 35' 6,490"	78
E20	Media Guajira A (MG A)	12° 6' 46,542"	72° 36' 56,097"	78
E21	Media Guajira A (MG A)	12° 5' 51,696"	72° 38' 45,677"	78
E22	Media Guajira A (MG A)	12° 5' 17,952"	72° 39' 39,381"	78
E23	Media Guajira B (MG B)	11° 55' 30,9"	72° 49' 18,4"	51
E24	Media Guajira B (MG B)	11° 54' 22,1"	72° 41' 41,6"	52
E25	Media Guajira B (MG B)	11° 58' 48,5"	72° 40' 11,2"	63
E26	Media Guajira B (MG B)	11° 59' 05,8"	72° 46' 49,7"	62
E27	Media Guajira B (MG B)	11° 53' 35,6"	72° 57' 16,8"	200
E28	Media Guajira B (MG B)	11° 53' 51,3"	72° 57' 01,1"	210
E29	Baja Guajira (BG)	11° 32' 38,10"	73° 34' 46,32"	813
E30	Baja Guajira (BG)	11° 33' 20,40"	73° 35' 00,24"	863
E31	Baja Guajira (BG)	11° 33' 19,98"	73° 34' 31,38"	888
E32	Baja Guajira (BG)	11° 32' 55,20"	73° 34' 46,32"	825
E33	Baja Guajira (BG)	11° 33' 16,74"	73° 34' 53,16"	863
E34	Baja Guajira (BG)	11° 33' 16,20"	73° 34' 38,82"	888
E35	Baja Guajira (BG)	11° 33' 03,84"	73° 34' 46,32"	838

8.2 Asociación entre las características del sedimento (materia orgánica y granulometría) con los patrones de distribución espacial de las concentraciones de los metales pesados mercurio (Hg) y bario (Ba).

Para describir la variación espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) y sus correlaciones con granulometría y materia orgánica se llevó a cabo lo siguiente:

1. Las variables que presentaron valores por debajo del límite de detección como mercurio ($<0,10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) y bario ($<10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) fueron sustituidos por el valor calculado de LD/2 (Chen *et al.*, 1998. Batelle, *et al.*, 2003) equivalente a la mitad del valor correspondiente al límite de detección de la técnica con el propósito de incluirlos dentro del análisis estadístico.
2. A partir de la base de datos general, donde se unificaron los resultados del área de estudio, se realizaron análisis univariados con diagramas de barras, y los análisis estadísticos multivariados a través del software INFOSTAT[®] (2015) de la siguiente manera:

Pruebas univariadas: Se realizaron diagramas de barras entre estaciones y concentración de cada variable (Hg, Ba, materia orgánica y granulometría), y localidades y concentración de cada variable (materia orgánica, Hg y Ba).

Pruebas multivariadas: Se realizó un análisis de componentes principales (APC) y un análisis de clasificación (Clúster) para las variables Hg, Ba, materia orgánica y granulometría.

De acuerdo a las pruebas multivariadas, para encontrar una distribución normal de cada una de las variables se aplicó la prueba de Shapiro Wilks ($p>0,05$), con la siguientes transformaciones: raíz cuadrada para mercurio y materia orgánica, logaritmo en base 10 para arenas y lodos, raíz cuarta para gravas y sin transformación para bario.

Con el objetivo de visualizar la distribución de los metales en sedimentos superficiales del fondo marino se empleó la plataforma libre ArcGIS Desktop versión 10.3. (ESRI, 2015) con el fin de espacializar y representar los datos en un mapa para visualizar la información.

8.3 Comparación de las concentraciones de metales mercurio (Hg) y bario (Ba) con valores de referencia internacionales y otros estudios en sedimentos marinos.

Las concentraciones de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) se compararon con valores de referencia internacionales con fines de preservación de flora y fauna marina, como también, con otros estudios de sedimentos marinos en diferentes zonas costeras y oceánicas de Colombia y el Caribe.

Para comparar los resultados encontrados en el presente estudio se indagó en valores de referencia internacionales de la NOAA (*Administración Nacional Oceanográfica y Atmosférica de EE.UU*) con aplicabilidad en la conservación de la biodiversidad en los sedimentos del medio marino. Cabe aclarar que estos valores no representan una política oficial y no constituyen criterios o niveles de limpieza (Buchman, 2008).

La guía de la NOAA se basó principalmente en las siguientes referencias para los valores a comparar con los resultados encontrados en mercurio (Hg) y bario (Ba):

- Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario de 1993. Enval Monitor y Assessment de 2005.
- Ecotox de 1996.
- Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Summary Tables Update de 2002.
- Ecotox. y Env Rest de 1999.

Los criterios de la NOAA (TEL, PEL y AET) empleados en este estudio tiene los siguientes valores:

Tabla 8.5. Valores de referencia de la Norma Canadiense NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)

Criterios /Elementos	Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencia
TEL	0,13	130	Buchman, 2008
T ₂₀	0,14		Buchman, 2008
ERL	0,15		Buchman, 2008
T ₅₀	0,48		Buchman, 2008
PEL	0,70		Buchman, 2008
ERM	0,71		Buchman, 2008
AET		480	Buchman, 2008
Composición elemental en sedimentos marinos	0,1*	1500**	*Chester, 1990 **Chester, 2012

T₂₀: Concentración química que corresponde al 20% de probabilidad de observar toxicidad TEL: Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial). ERL: Intervalo efecto bajo. T₅₀: Concentración química que corresponde al 50% de probabilidad de observar toxicidad. PEL: Nivel probable de efecto. ERM: Intervalo efecto medio (concentración media) Para mercurio y bario en sedimentos marinos. AET (umbrales de efectos aparentes)

Con el fin de comparar las concentraciones de estos metales con las diferentes zonas costeras y oceánicas de Colombia y el Caribe, se realizó una revisión bibliográfica de otros estudios empleando los Informes técnicos finales encontrados en la información pública nacional para el usuario en la ANLA (Autoridad Nacional de Licencias Ambientales), Colombia, Bogotá.

8.4 Sugerencias de variables necesarias para crear un índice de calidad ambiental en términos de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba)

Con el objetivo de sugerir las variables necesarias para crear un índice de calidad ambiental en sedimentos marinos, se indagó en otros estudios y experiencias previas que aplican a las características y/o condiciones de la plataforma y talud continental del departamento de La Guajira

con fuentes bibliográficas como *google académico*, *Science direct*, *ResearchGate* sobre descriptores de índices de calidad en sedimentos marinos.

Finalmente, se sugirió una serie de variables fisicoquímicas y biológicas que pueden ser necesarias para crear un índice de calidad ambiental en sedimentos marinos bajo términos de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) con un enfoque sobre la protección de la flora y fauna marina, y en el contexto de la influencia ambiental de las actividades de exploración petrolera, teniendo en cuenta otros estudios y experiencias previas bajo fuentes bibliográficas como *google académico*, *Science direct*, *ResearchGate*, *UNEP*, y *WHO*.

9. Resultados y discusión

9.1 Características fisicoquímicas del sedimento marino

9.1.1 Granulometría

La fracción granulométrica en las localidades de baja Guajira (BG) y alta Guajira (AG) presentaron un predominio de limos-arcillas (Figura 9.1) por encima de 94 % y otros grupos texturales en pequeñas fracciones que representaron el 3% y 6% respectivamente, por el contrario, las localidades de media Guajira A (MG A) y media Guajira B (MG B) presentaron fracciones más bajas de limos-arcillas (22%), y otras fracciones de tipo arena fina (13 y 23% respectivamente), arena muy fina (18% y 21%), y arena media (11% y 23%), con predominios variables entre arena muy fina y arena media.

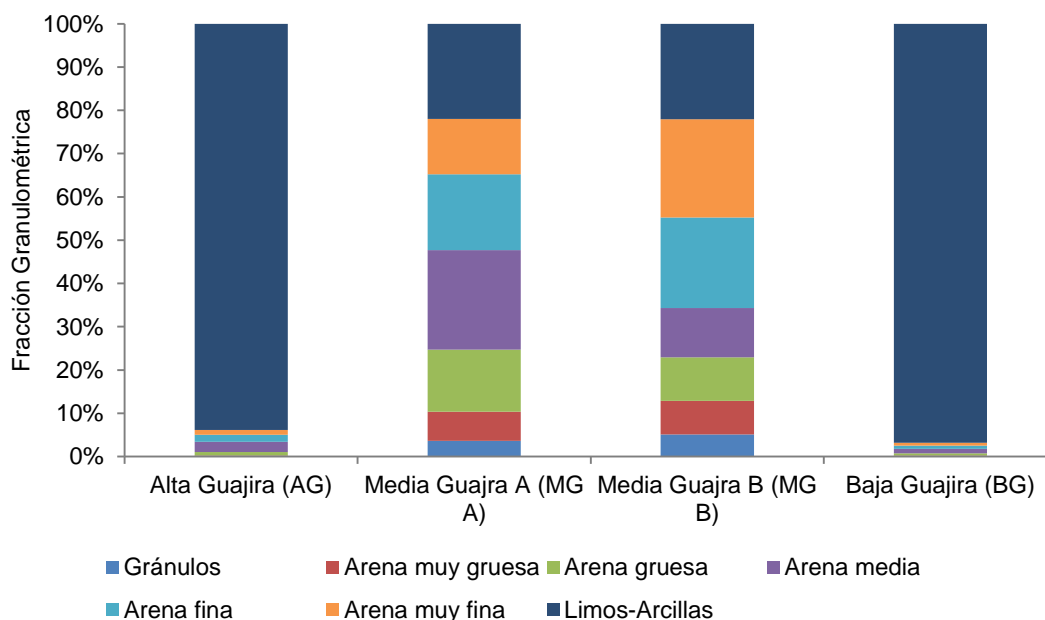


Figura 9.1. Distribución de tamaño de grano en cada localidad (4) realizados en el talud y plataforma continental del departamento de La Guajira. Promedio basado en el grupo de estaciones por localidad

Los grandes predominios de limos-arcillas en la baja (BG) y alta Guajira (AG) con estaciones de muestreo ubicadas en su mayoría a profundidades superiores a 500 m (Figura 9.2), coinciden con las características más distintivas de los sedimentos de aguas profundas dominados por arcillas con tamaños de partículas menores a 2 μm de diámetro (Chester y Jickells, 2012). La formación de estos sedimentos es afectada generalmente por las condiciones hidrodinámicas que a mayor profundidad permiten la deposición de sedimentos más finos (Páramo, J. 2012), es decir, que ocurre una acumulación lenta de material biogénico y terrígeno que desde la costa son transportados hacia áreas oceánicas lejanas y profundas debido a la acción de las corrientes, y los sedimentos más finos que permanecen en la columna de agua finalmente se depositan en el fondo del lecho marino (Chester y Jickells, 2012 y Páramo, J. 2012).

En las localidades de media Guajira A (MG A) y media Guajira B (MG B) ubicadas a profundidades entre 51 m y 225 m (Figura 9.2) presentaron dominios variables en las fracciones granulométricas, representadas en tres tipos de sedimentos dominantes. En la media Guajira A (MG A), las fracciones fueron limos-arcillas, arena muy fina y arena fina, y en media Guajira B (MG B) se presentaron limos-arcillas, arena fina y arena media, estas características son comunes en esta zona de la plataforma continental de La Guajira, ya que en general, los sedimentos que predominan hacia el este de La Guajira (Cabo de la Vela) son lodosos y bioclásticos, y hacia el oeste (Riohacha) los sedimentos son de carácter carbonatado que disminuye gradualmente (Álvarez- León *et al.*,1995). En su mayoría, las arenas y lodos son producto de la descomposición, precipitación y transporte del material bioclástico y en mucha menor proporción de los sedimentos terrígenos (Chester & Jickells, 2012).

De acuerdo al diagrama ternario (Figura 9.3) la clasificación textural de los sedimentos basados en la metodología propuesta por Folk y Ward (1957) en una escala de distribución

logarítmica (en unidades ϕ), mostró que en las localidades de media Guajira A (MG A) y media Guajira B (MG B) presentaron dominancia en el grupo textural arenoso, y los valores medios del tamaño de partícula ($Mz Media$) oscilaron entre 0,125 y 5,903 con un promedio de $2,53 \pm 1,41$ (Anexo 12.1) estas variaciones se deben a la composición y/o mezcla de limos-arcillas, arena muy fina y arena fina. Por el contrario, las localidades baja (BG) y alta (AG) Guajira presentaron dominancia en el grupo textural lodoso con valores medios de tamaño de partícula entre 5,04 y 5,96, con un promedio de $5,9 \pm 0,22$, estos tamaños son característicos de limos-arcillas.

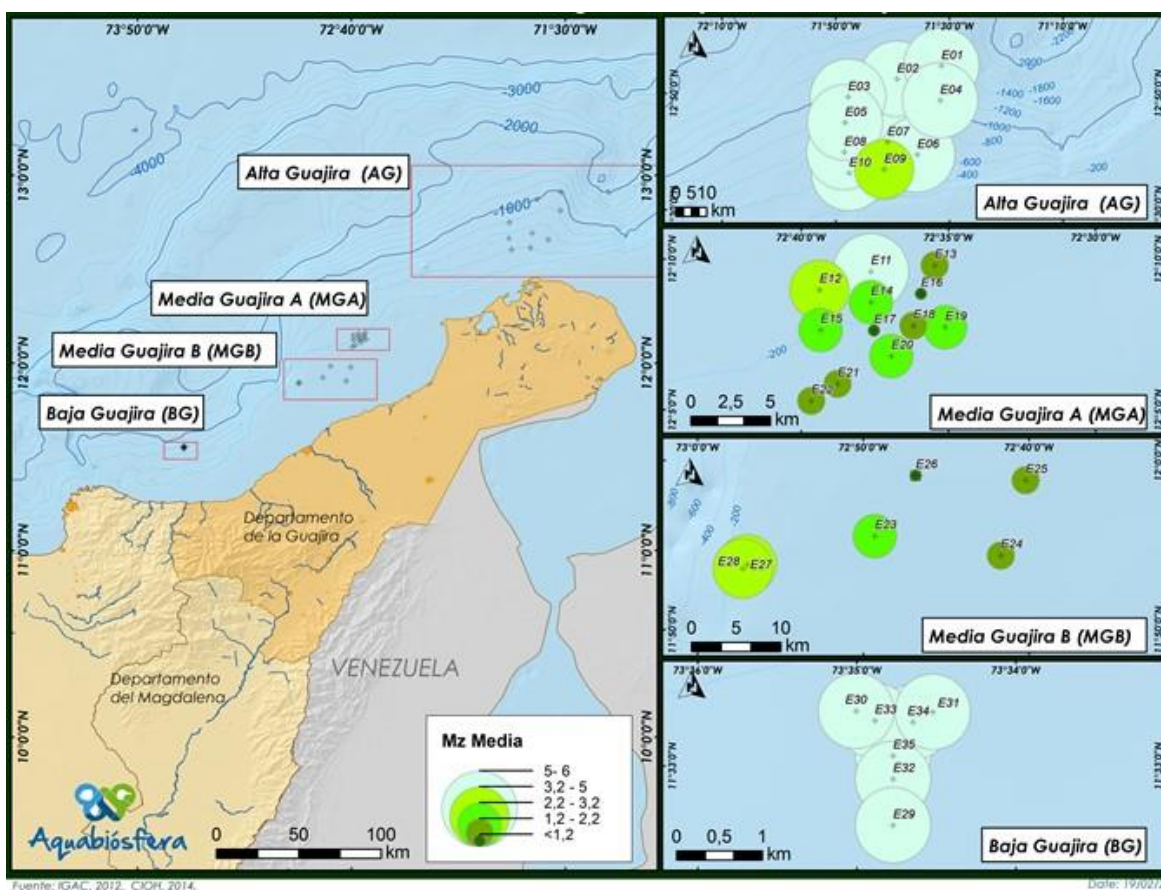


Figura 9.2 Distribución espacial del tamaño de grano en sedimentos superficiales de fondo marino en Alta, Media A, Media B y Baja Guajira.

En general, los distintos tamaños de partículas encontrados en las cuatro (4) localidades que oscilaron desde 0,125 hasta 5,96 (en unidades phi ϕ) a profundidades desde 51 m a 1.005 m, puede deberse a la variada energía de los ambientes existentes en la plataforma y talud continental de La Guajira, asimismo, los diferentes grados de transporte de sedimentos desde el área fuente y la presencia de distintos tipos de materiales (Chester y Jickells, 2012).

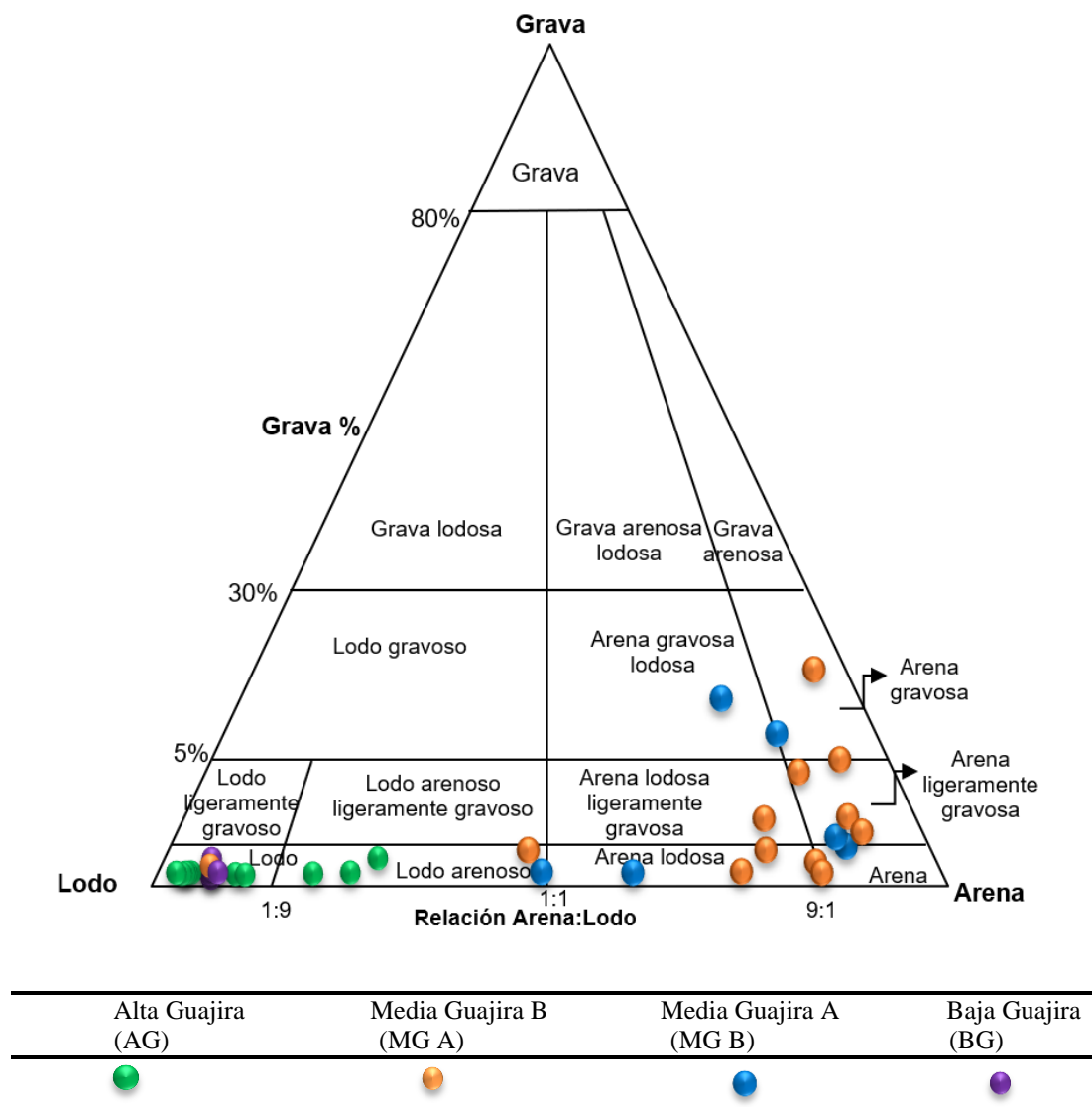


Figura 9.3. Diagrama ternario para la clasificación textural de los sedimentos superficiales de fondo marino de La Guajira, con base en la proporción de gravas, lodos y arenas

9.1.2 Materia orgánica oxidable

La concentración de materia orgánica en los sedimentos superficiales del fondo marino en el talud y plataforma continental del departamento de La Guajira osciló entre $1,7 \text{ mg.g}^{-1}$ y 38 mg.g^{-1} con un promedio de $20,7 \pm 13,2 \text{ mg.g}^{-1}$. Las mayores concentraciones y en similares proporciones se registraron en las localidades Alta Guajira (AG) y Baja Guajira (BG) con valores que oscilaron entre $23,4 \text{ mg.g}^{-1}$ y $38,0 \text{ mg.g}^{-1}$ con un promedio de $34,0 \pm 3,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para AG y $30,2 \pm 3,2$ para BG. En cambio, en las localidades Media Guajira A (MG A) y Media Guajira B (MG B) las concentraciones de materia orgánica fueron menores con valores que oscilaron entre $1,7 \text{ mg.g}^{-1}$ y $37,7 \text{ mg.g}^{-1}$ con un promedio de $11,9 \pm 9,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para MG A y $5,43 \pm 4,1$ para MG B. Sin embargo, la estación E11 de la localidad de Media Guajira A (MG A) presentó la mayor concentración de materia orgánica ($37,7 \text{ mg.g}^{-1}$), valor que puede estar asociado al tamaño de las partículas del sedimento (Figura 9.4).

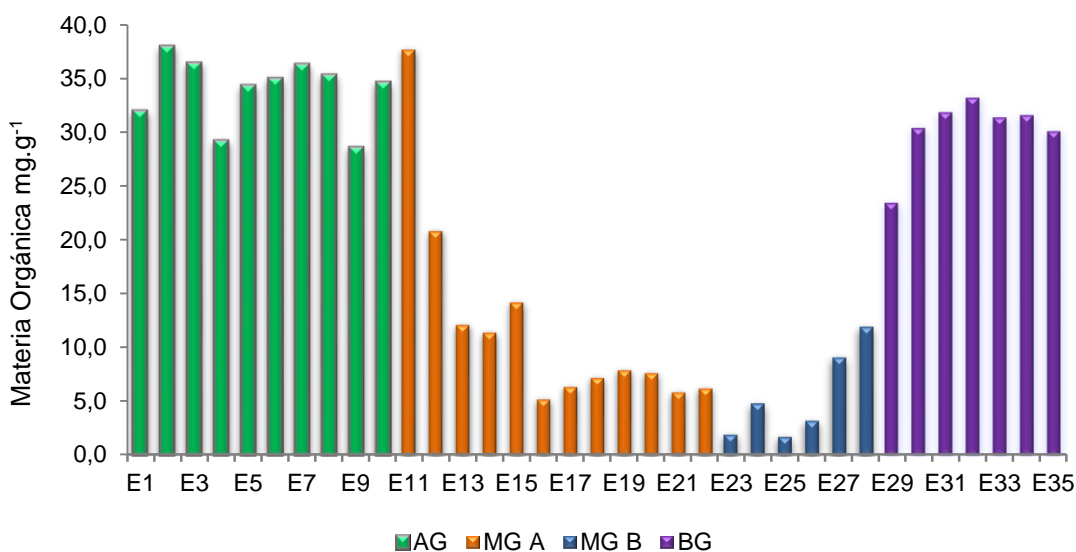


Figura 9.4. Concentración de Materia Orgánica (M.O) en los sedimentos superficiales de fondo marino en cada una de las estaciones de las localidades de AG: Alta Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y. BG: Baja Guajira.

Teniendo en cuenta que la materia orgánica está estrechamente relacionada con la textura del sedimento (Pineda, V. 2004) y que el área de superficie mineral (contenido mineral de arcilla) y la mineralogía puede desempeñar un papel importante en la conservación de la materia orgánica en los sedimentos marinos (Arndt *et al.*, 2016), las mayores concentraciones registradas en las localidades AG (E01 a E10) y BG (E29 a E35) fueron posiblemente dependientes de la textura del sedimento clasificado como lodoso (% limo-arcilla) conforme a el análisis granulométrico, ya que, este tipo de sedimento retienen mayor cantidad de materia orgánica que sedimentos arenosos, aun si estos están sometidos al mismo aporte de materia orgánica (Matus y Maire G., 2000).

En las localidades MG A (E13 a E22) y MG B (E23 a E27) el 83,3% del total de las estaciones evaluadas exhibieron sedimentos clasificados dentro del grupo textural arenoso y el 16,7% (E11, E12 y E28) dentro del grupo textural lodoso, los cuales coincidieron con presentar menor concentración y/o retención de materia orgánica como sedimentos arenosos con respecto a las estaciones dominadas por lodos (% limo-arcilla) que presentaron mayores concentraciones de materia orgánica.

Por su parte, la profundidad en cada una de las estaciones evaluadas también puede ser un factor determinante en la distribución espacial de la concentración de la materia orgánica, ya que las localidades más profundas (380 m a 1005 m) en Alta Guajira (AG) y Baja Guajira (BG) presentaron mayores concentraciones de materia orgánica, con respecto a las localidades más someras (51 m y 225 m) de Media Guajira A (MG A) y Media Guajira B (MG B) (Figura 9.5 y Figura 9.6). Este comportamiento en general puede deberse al proceso de sedimentación gravitacional de las partículas orgánicas mezclados con minerales inorgánicos en la columna de agua, los cuales se hunden en las capas profundas del océano donde gran parte se fragmenta en partículas más pequeñas o son consumidas por microbios, zooplancton y necton, quedando en el

fondo las estructuras químicas refractarias, esencialmente arcilla (Pineda, 2004, y Jahnke *et al.*, 1990; citado por Arndt *et al.*, 2016) sobre la cual la materia orgánica actúa como un pegamento, y en condiciones anóxicas podría mejorar el enterramiento de la materia orgánica.

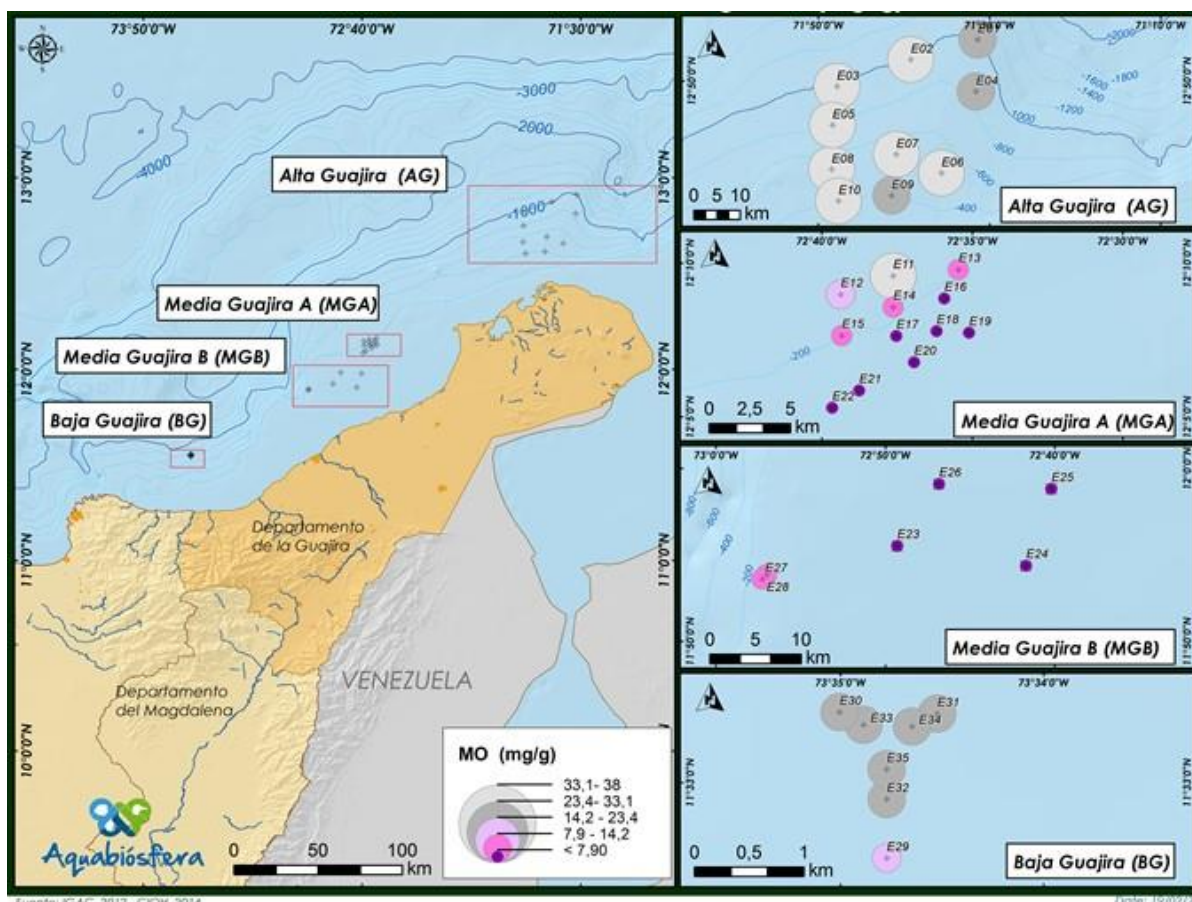


Figura 9.5 Distribución espacial de la Materia Orgánica en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira

En general las localidades Alta Guajira (AG) y Baja Guajira (BG) se caracterizaron por tener mayores concentraciones de materia orgánica (Figura 9.6) influenciadas por el tamaño de partícula (lodos y arcillas) y su ubicación a mayores profundidades, que las localidades Media Guajira A (MG A) y Media Guajira B (MG B), ubicadas a menores profundidades, con predominios de arenas y mayor cercanía a las áreas costeras.

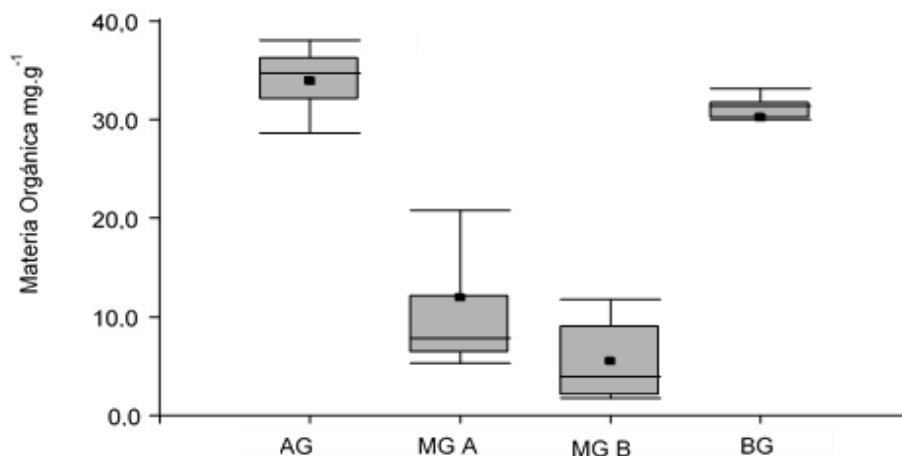


Figura 9.6. Concentración de Materia Orgánica (M.O) en sedimentos superficiales en cuatro (4) localidades del talud y plataforma continental del departamento de La Guajira. En la figura cada caja presenta: Media, - --- Mediana Caja: cuartil 0.25 a 0.75, Bigote inferior: cuartil 0.05, Bigote superior: cuartil 0.95.

Cabe mencionar que, entre otros factores que determinan la variación en la concentración de materia orgánica en los sedimentos marinos, se encuentra el flujo de material en la columna de agua, las condiciones de oxigenación de fondo, adsorción a partículas minerales, tasa de sedimentación, relacionado a la profundidad de la columna de agua, entre otros. (Igarza, M. 2012).

9.2 Variación espacial de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba)

9.2.1 Mercurio total

Las concentraciones de mercurio en el área en general oscilaron entre $0,002 \mu\text{g.g}^{-1}$ y $0,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ con un promedio de $0,31 \pm 0,25 \mu\text{g.g}^{-1}$. Las mayores concentraciones se registraron en las localidades de AG (E1 a E10) y MG B (E23 a E28) con valores que oscilaron entre $0,40 \mu\text{g.g}^{-1}$ y $0,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ con un promedio de $0,55 \pm 0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ para AG y $0,99 \pm 0,09$ para MG B. Mientras que en las localidades MG A (E11 a E22) y BG (E29 a E35) las concentraciones fueron menores

con valores entre $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $0,32 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con promedio de $0,60 \pm 0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $0,11 \pm 0,07$ para BG (Figura 9.7).

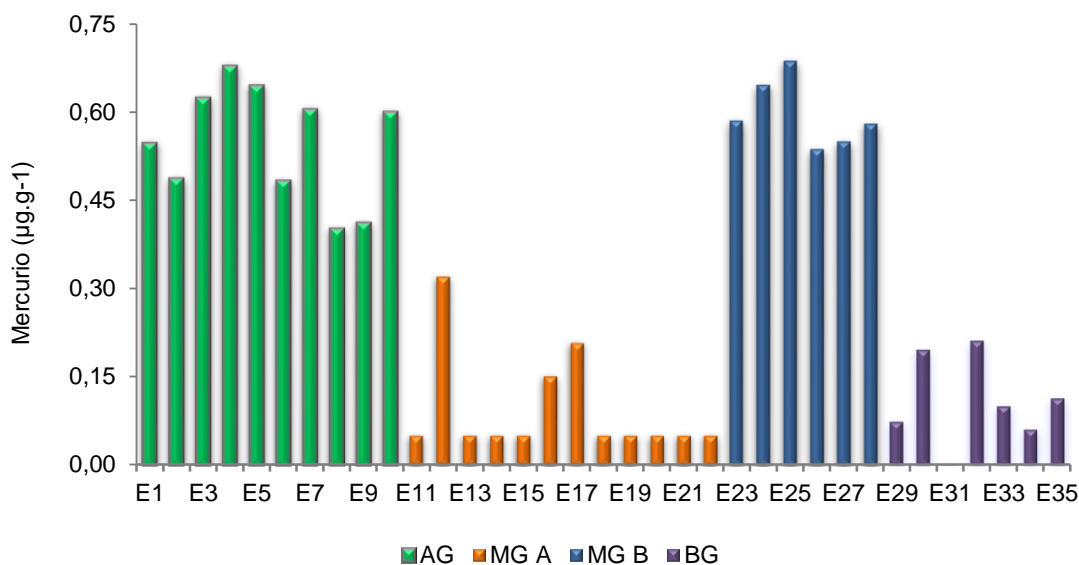


Figura 9.7. Concentración de Mercurio (Hg) en los sedimentos superficiales de fondo marino en cada una de las estaciones de las localidades de AG: Alta Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y BG: Baja Guajira

Estos valores, específicamente los de mayor concentración, pueden estar relacionados con la cercanía al margen continental, tal como la localidad de MG B con el río Ranchería alimentado por una serie de arroyos, caños y afluentes menores (Sánchez G, y Posada G., 2011), que desemboca en el mar Caribe, luego en el cual intervienen las corrientes oceánicas y la circulación permitiendo el transporte y deposición de los sedimentos (Chamberlin y Dickey, 2008), los cuales traen consigo posibles traza de metales pesados producto de las descargas de aguas residuales domésticas e industriales (minería, usos de fertilizantes, entre otros) sobre el río sin ningún tipo de tratamiento, que durante el tiempo se acumulan en las capas superficiales del suelo marino (Doria *et al* 2015).

Asimismo, en la localidad de AG, las concentraciones de mercurio pueden estar relacionadas con la influencia de las aguas provenientes del lago Maracaibo el cual se conecta con el Golfo de Venezuela (entre las penínsulas de La Guajira y Paraguaná) a través de estrecho de Maracaibo y la bahía del Tablazo que a su vez se relaciona con el mar Caribe, (Minamb, 2013; IGAC 1996 en INGEOMINAS 2002),

el lago se caracteriza por recibir constantemente grandes descargas de sustancias químicas y orgánicas provenientes de fuentes agrícolas, pecuarias y urbanísticas, especialmente de la industria petroquímica cuyos vertidos generalmente presentan metales pesados (mercurio, cadmio, cromo y plomo), fenoles, compuestos fosfatados y nitrogenados (Corona Lisboa, 2013. Sánchez Pardo, 2008), que posiblemente por el efecto de la circulación de las masas de aguas y/o corrientes marinas que se desplazan hacia el norte en la península de la Guajira (Monente y Astor, 1987), pueden traer consigo trazas de metales pesados que podrían representar un aporte al suelo marino de la península.

Cabe mencionar que la presencia y acumulación de metales pesados en el suelo marino no solo se dan por fuentes antropogénicas, sino también por fuentes naturales, como los procesos geoquímicos donde ocurre erosión, lluvias y otros aspectos ambientales que causan el arrastre de los minerales hacia las corrientes de agua (Delgadillo-López *et al.*, 2016), estos minerales que se sedimenta a través de la columna de agua también son afectados por diversos procesos, para finalmente depositarse en el fondo del océano (Díaz-Navaes y Frutos, 2010).

Los metales pesados como el mercurio tienden a adherirse fuertemente a las partículas sedimentarias y su acumulación está controlado principalmente por la materia orgánica (Guentzel *et al.* Al., 1996; Ravichandran, 2004), sin embargo, otros factores que tienen un papel importante en el proceso de absorción de los metales en sedimentos marinos son los óxidos de hierro y

manganeso, carbonatos de calcio y los aluminosilicatos, y su capacidad de adsorción y liberación dependen, fundamentalmente del pH y de las condiciones redox (Filius *et al.* 1998).

En general, son diversos factores que desde fuentes naturales y antropogénicas influyen en la acumulación y distribución de los metales en los sedimentos marinos, por tanto, se requiere el análisis de otras variables que permitan complementar y entender la distribución espacial de estos metales en el talud continental de departamento de La Guajira.

De acuerdo a la profundidad de cada localidad, no se observó ninguna tendencia en la distribución espacial de las concentraciones de Hg determinada por este factor (Figura 9.8), ya que, las mayores concentraciones se presentaron desde 51 m hasta 1.005 m de profundidad (AG y MGB) y las menores desde los 78 m hasta 888 m de profundidad (BG y MGA), no obstante, las corrientes oceánicas y las características del sedimento como la materia orgánica y el tamaño de partícula podrían desempeñar un papel importante en el transporte y la distribución espacial del Hg en los sedimentos.

Debido a que en Colombia no existen normatividad o criterios de calidad establecidos para regular las concentraciones de mercurio (Hg) en sedimentos marinos, los resultados se compararon con los valores de referencia TEL y PEL (Figura 9.9) establecidos por la Norma Canadiense NOAA (Buchman, 2008) para los sedimentos con fines de preservación de flora y fauna marina. Con base en eso se encontró que en algunas estaciones de las localidades AG y MG B superaron el nivel de umbral TEL ($0,13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) el cual determina un nivel de amenaza no potencial, no obstante, ninguna de las estaciones de las localidades en mención superaron el nivel probable de efecto PEL, concentración por encima de la cual se prevé que los efectos adversos sobre la biota ocurran frecuentemente (Lu, M. *et al.*, 2013).

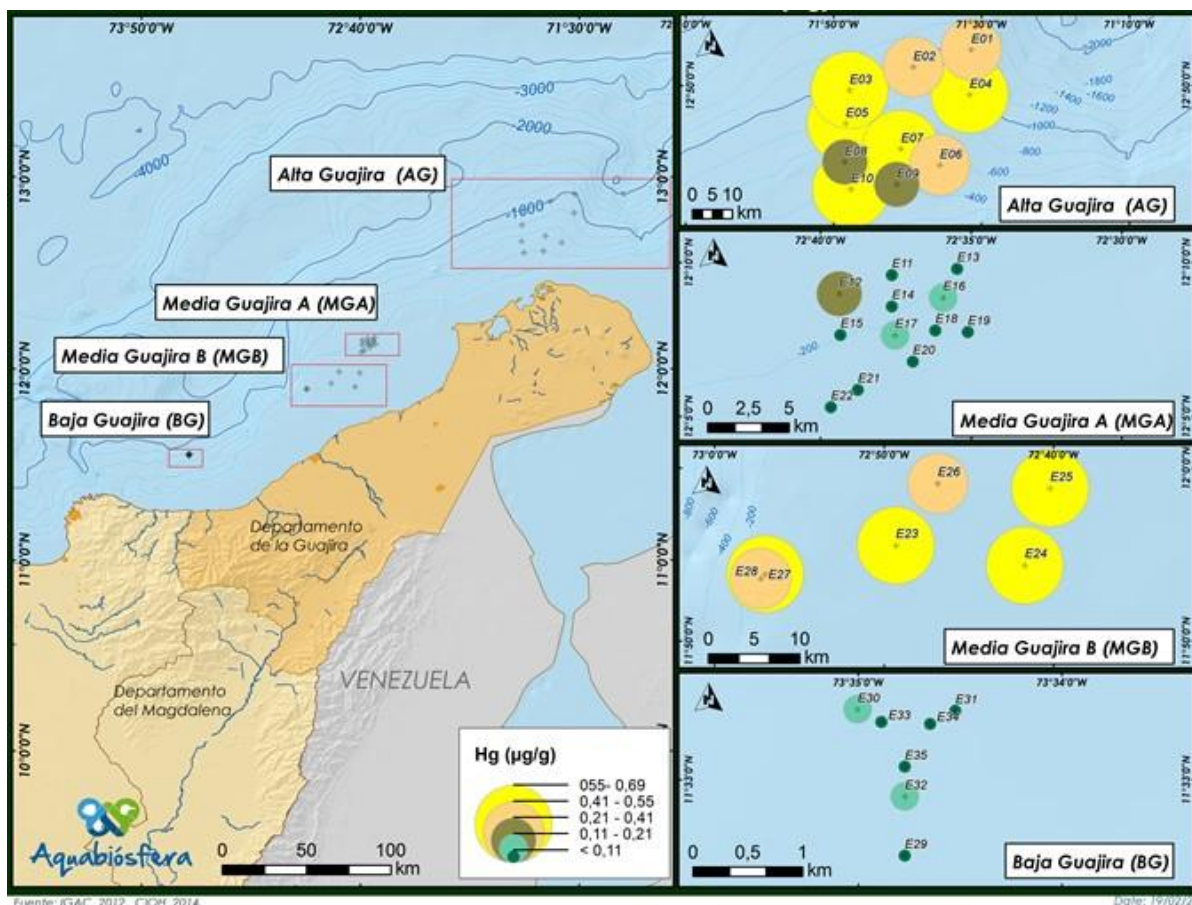


Figura 9.8 Distribución espacial de mercurio ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira

En comparación con otros estudios marinos y costeros de Colombia y otras áreas del Caribe, las concentraciones de mercurio (Hg) fueron similares a los obtenidos en la Bahía de Cartagena en el año 2000 y 2011, Golfo de Morrosquillo, Golfo Paria y Costa norte en Venezuela. Sin embargo, en algunos casos fueron mayores a los registrados en el Pozo Arazá I, cuenca de Campos en Brasil y en el Golfo de México (Tabla 9.1), posiblemente por diferencias en influencias naturales o antropogénicas sobre la costa, a las características del sedimento como la granulometría y mineralogía, y diferencias en el transporte de sedimentos por acción de las corrientes, entre otros factores (Tam y Yao, 1998).

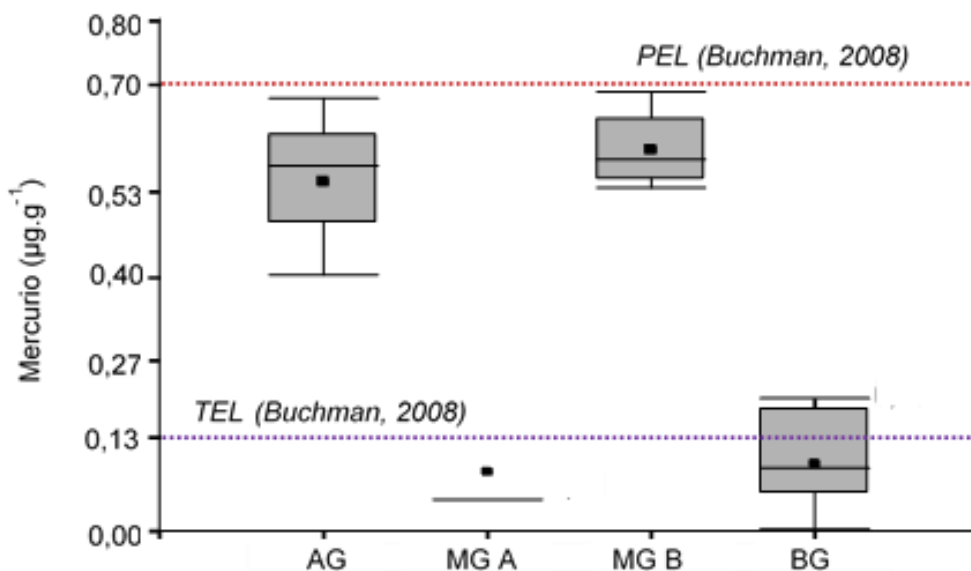


Figura 9.9. Concentración de mercurio (Hg) en sedimentos superficiales del fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira. En la figura cada caja presenta: Media, ----- Mediana Caja: cuartil 0.25 a 0.75, Bigote inferior: cuartil 0.05, Bigote superior: cuartil 0.95. Valores de referencia TEL: Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial). PEL: Nivel probable de efecto

Tabla 9.1 Concentración de mercurio (Hg) en diferentes zonas costeras y costa fuera de Colombia y el Caribe

Lugar	Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Referencia
Alta, Media y Baja Guajira	0,002 - 0,69	Presente estudio
Pozo Arazá I, Magdalena*	<0,5	Solano <i>et al.</i> , 2008
Bahía de Cartagena *	0,05 - 1,30	Sánchez <i>et al.</i> (2011b)
Bahía de Cartagena*	0,1 - 1,02	Alonso <i>et al.</i> (2000)
Golfo de Morrosquillo*	0,23 - 1,34	Sánchez <i>et al.</i> (2011b)
Golfo de Paria – Venezuela	0,13 - 1,19	Jiménez-Ramos, Rojas, Martínez y Ramírez, 2008
Costa Norte - Venezuela	0,34 - 1,03	Jiménez-Ramos, Rojas, Martínez y Ramírez, 2008
Cuenca de Campos, Rio de Janeiro*	<0,07	Pozebon <i>et al.</i> , 2009
Golfo de México (promedio)*	0,028	Wade <i>et al.</i> , 2008

*Datos tomados de Cortés, F *et al.*, 2012. pp 115

9.2.2 Bario total

Las concentraciones de bario en el área en general oscilaron entre <LD y $1052 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con un promedio de $355 \pm 338 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Las mayores concentraciones se registraron en las localidades de AG con valores que oscilaron entre $412 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $1052 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con un promedio de $691 \pm 216 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. MG B con valores que oscilaron entre $122 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $698 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con un promedio de $342 \pm 228 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, y BG con concentraciones de bario (Ba) entre 44,9 y $849 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con promedio de $483 \pm 290 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, mientras que la localidad MG A presentó las concentraciones más bajas con valores que oscilaron entre <LD y $15,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con promedio de $6,3 \pm 3,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 9.10).

Estas concentraciones, específicamente las que estuvieron por encima del límite de detección del método analítico, pueden estar asociados a los depósitos de barita (BaSO_4) de origen hidrotermal (Mendoza, 2002) mineral que contiene aproximadamente 58.8% de bario (Ba) (Coelho, J. 2009), encontrado en la localidad de Alta Guajira en La serranía de Cocinas, y otros sectores de La Guajira como la serranía de Perijá y la Sierra Nevada de Santa Marta (Rodríguez *et al.*, 2002), que posiblemente por procesos geológicos desde estas fuentes sufrieron erosión, transporte y sedimentación y que a través de la columna de agua fueron depositados en el fondo marino (Borrego Aguayo, 1994). No obstante, las actividades antropogénicas (minería terrestre) también podría ser un factor influyente en su concentración.

Lo anterior puede ser una razón por la cual la localidad de AG (E01 a E11) tendió a presentar mayores concentraciones de bario con respecto a MG B y BG. Para el caso de los sedimentos en MG A, que registró menores valores comparados con el área en general, pues es posible que estas concentraciones estén relacionadas con diferencias en las características del sedimento como la baja concentración de materia orgánica y las menores proporciones en lodos registradas en esta área. Por otra parte, en la distribución espacial del bario, se observó una tendencia en aumentar las

concentraciones conforme más profundas eran las estaciones de cada localidad, mayores concentraciones de materia orgánica y mayores proporciones de lodos (limo-arcilla) se presentaron (Figura 9.11), en el caso particular de MG A, que está ubicada en el área más somera de este estudio, y que presentó menor concentración de materia orgánica y menor proporción de lodos (limo-arcilla), fueron factores determinantes en la concentración y distribución del bario.

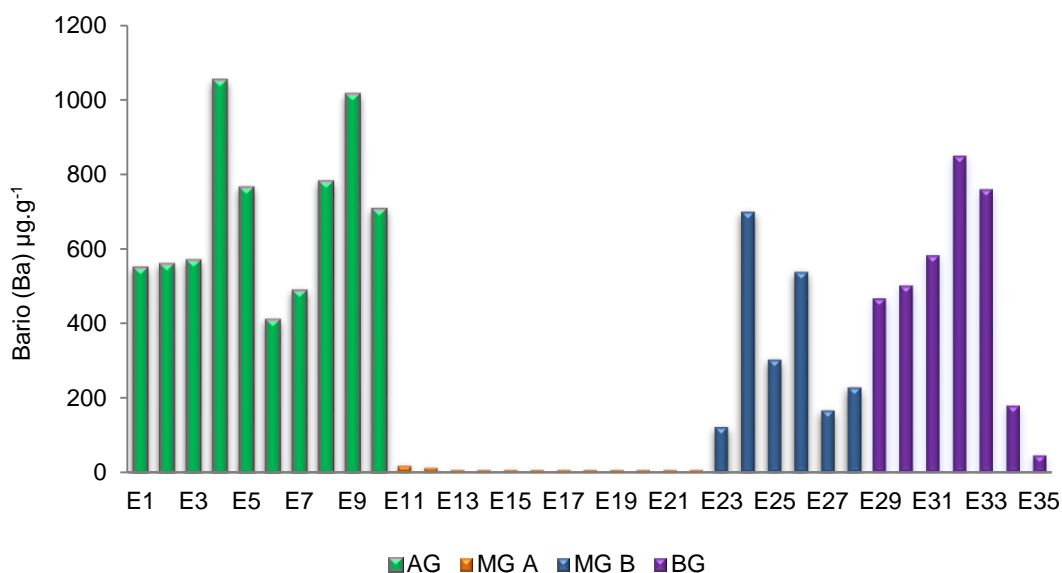


Figura 9.10 Concentración de Bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino en cada una de las estaciones de las localidades de AG: Alta Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B: Media Guajira B, y BG: Baja Guajira

Cabe recordar que existen otros factores que pueden afectar la distribución y acumulación de este metal teniendo en cuenta la tasa de sedimentación de los márgenes continentales, los procesos redox de Fe y Mn, la presencia de carbono orgánico, carbonato de calcio, entre otros (Finlay *et al.*, 1983; Dehairs *et al.*, 1980).

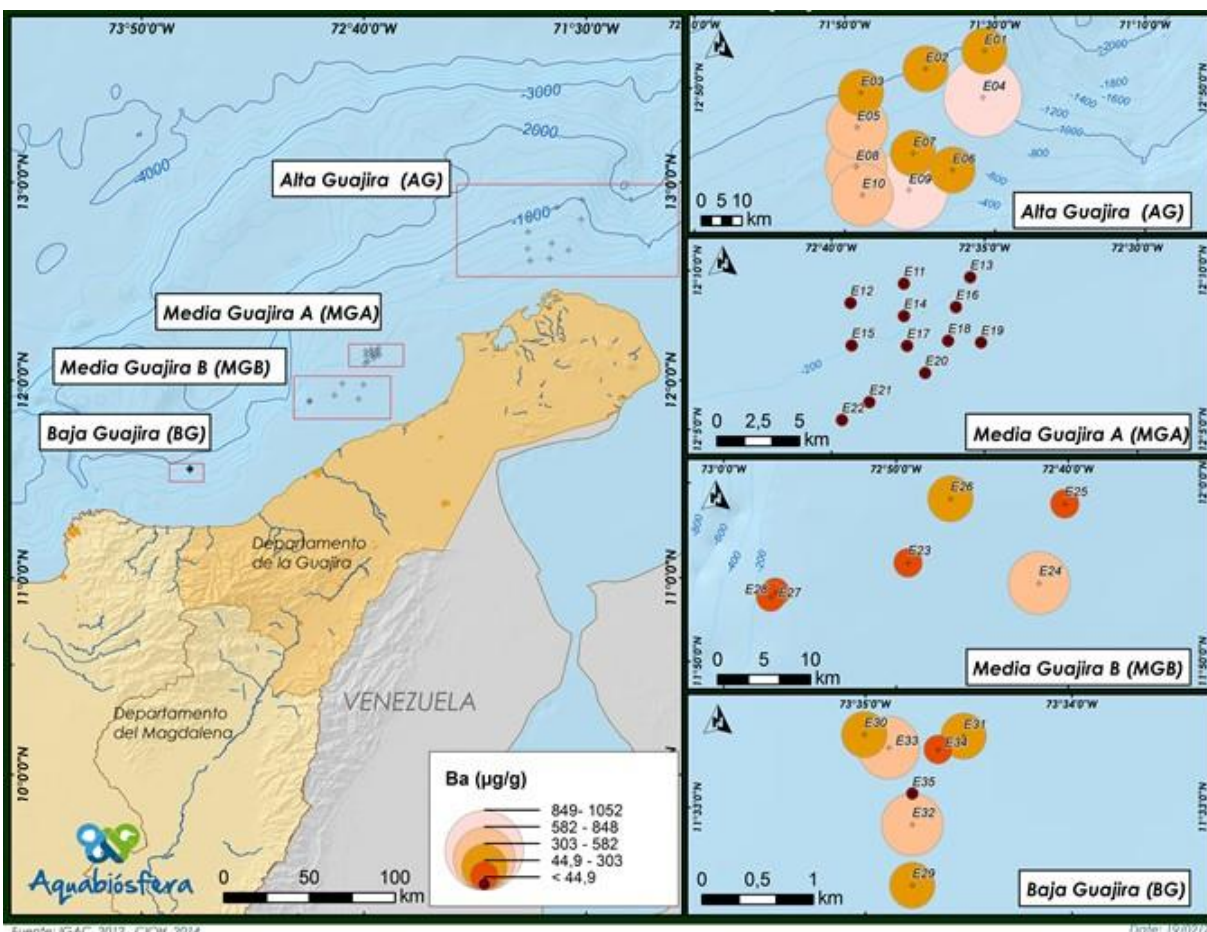


Figura 9.11 Distribución espacial de bario ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira

En el marco de la legislación nacional no se conocen hasta el momento criterios de calidad establecidos para regular las concentraciones de bario (Ba) en sedimentos marinos. Por tal razón, los resultados se compararon con los valores de referencia de la NOAA (Buchman, 2008) para la preservación de flora y fauna marina. De acuerdo con esto se encontró que las localidades AG, MGB y BG que representa el 65.7% del área en general superó los valores de referencia PEL y AET, a excepción de las concentraciones de bario de la localidad de MG A. No obstante, el bario es uno de los elementos más abundantes de la corteza continental que presenta una concentración

de menos de $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a al menos $2000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Trefry, 1982) y $1500\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ como composición elemental de los sedimentos marinos en aguas profundas (Chester y Jickells, 2012).

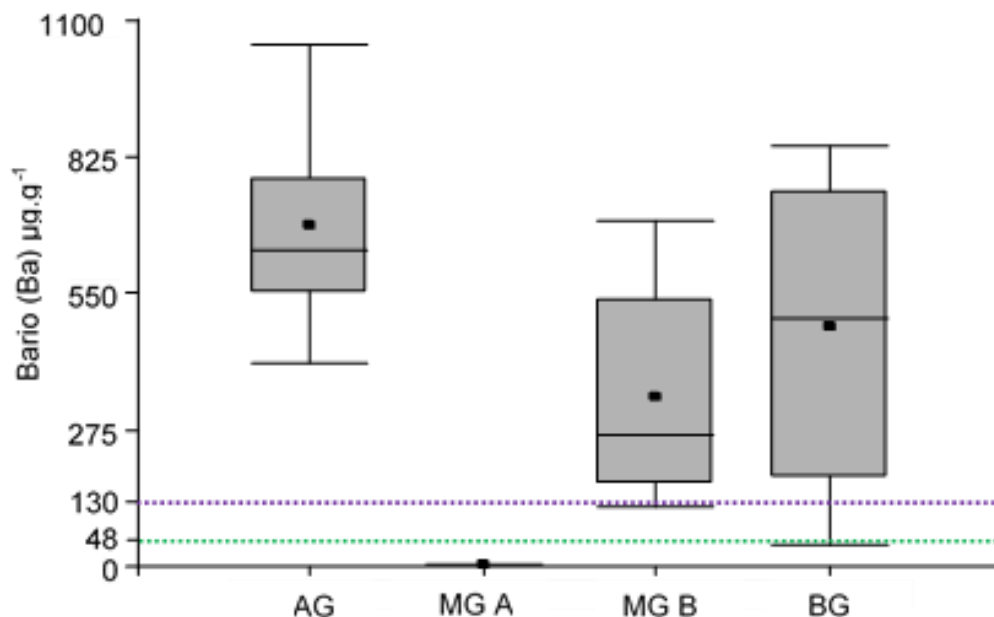


Figura 9.12 . Concentración de bario (Ba) en sedimentos superficiales de fondo marino en cuatro (4) localidades del departamento de La Guajira. En la figura cada caja presenta: Media, ----- Mediana Caja: cuartil 0.25 a 0.75, Bigote inferior: cuartil 0.05, Bigote superior: cuartil 0.95. Valores de referencia Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial)..... AET (Umbrales de Efectos Aparentes)

De acuerdo con otros estudios marinos y costeros de Colombia y otras áreas del Caribe, las concentraciones de bario (Ba) fueron similares a los obtenidos en la cuenca de Campos, Mar del Norte, y en algunos casos mayores a los registros de la Bahía de Cartagena, Lago Maracaibo y Golfo de México (Tabla 9.2). Posiblemente por diferencias en influencias naturales o antropogénicas sobre la costa, a las características del sedimento como la granulometría y mineralogía, y diferencias en el transporte de sedimentos por acción de las corrientes, entre otros factores (Tam y Yao, 1998).

Tabla 9.2 Concentración de mercurio (Hg) en diferentes zonas costeras y costa fuera de Colombia y el Caribe

Lugar	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencia
Alta, Media y Baja Guajira	<LD - 1052	Presente estudio
Bahía de Cartagena*	121,3 - 215,4	Betancourt <i>et al.</i> , 2010
Lago de Maracaibo – Golfo de Venezuela	0,58 - 466	Giovany, 2016
Cuenca de Campos, Rio de Janeiro*	135 - 4610	Pozebon <i>et al.</i> , 2009
Golfo de México (promedio)*	660	Wade <i>et al.</i> , 2008
Mar del Norte *	92 - 5005	Hartley, 1996

*Datos tomados de Cortés, F *et al.*, 2012. LD ($<10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) LD/2 ($5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

9.3 Análisis de distribución espacial multivariado

Para la realización del análisis multivariado se consideraron todos los resultados de los metales mercurio (Hg) y bario (Ba) incluyendo los valores encontrados por debajo del límite de detección, que fueron tratados como LD/2 (mitad del valor correspondiente al límite de detección de la técnica), materia orgánica y granulometría (lodos, arenas y gravas). Los datos, con previa transformación, cumplieron con el supuesto de normalidad.

En el análisis de componentes principales, los dos primeros componentes explicaron el 86% de la variación total de los datos (Tabla 9.3). El componente principal 1, con una varianza explicada del 65% resumió principalmente la variabilidad generada por la diferencia en la proporción de lodos, arenas y gravas y por las concentraciones de materia orgánica y bario (Tabla 9.4 y Figura 9.13), siguiendo un patrón de diferenciación por la profundidad, ya que, las localidades Alta Guajira y Baja Guajira (380 a 1.005 m) se caracterizaron por tener mayores concentraciones de materia orgánica y bario, así como mayores porcentajes de lodos, mientras que Media Guajira A y Media Guajira B (51 a 225 m) presentaron menores contenidos de Materia Orgánica y mayor presencia de arenas y gravas, excepto la estación E11 de la localidad de Media

Guajira A, que se encuentran a 225 m de profundidad y fue similar a las características de los sedimentos de Baja Guajira. Por otra parte, el componente principal 2 resumió el 21% de la variabilidad generada por el mercurio (Figura 9.13), que parece responder a variaciones locales de este metal (ver numeral 9.2.1)

El ACP, también corrobora la tendencia de los metales como el bario a adherirse fuertemente a los sedimentos de grano fino (lodos) y a la materia orgánica (Guentzel *et al.* Al., 1996; Ravichandran, 2004). A su vez cada grupo de estaciones tanto profundas como someras, presentaron variación espacial horizontal relacionada con cambios en las concentraciones de mercurio como posible consecuencia de la influencia de flujos de aguas continentales en las someras y/o provenientes de corrientes oceánicas de zonas vecinas.

En cuanto al análisis de clasificación, en el dendograma (Figura 9.14) se observó la asociación de las estaciones en cuatro grupos. El primer grupo conformado por las estaciones de la localidad de Alta Guajira caracterizada por tener las mayores concentraciones de limos-arcillas, materia orgánica, mercurio y bario, al igual que el segundo grupo representado por las estaciones de la localidad de Baja Guajira con similares condiciones que el anterior grupo, pero con la diferencia de presentar menores concentraciones de mercurio, en su mayoría indetectables. El tercer grupo conformado por Media Guajira A, localidad caracterizada por presentar mayores predominios en arenas y gravas y menores concentraciones de materia orgánica a excepción de la estación E11, además concentraciones de mercurio y bario por debajo de los valores de referencia de la NOAA definidos para la prevención y preservación de flora y fauna marina. El último grupo corresponde a Media Guajira B, área más cercana al margen costero con similares características al grupo anterior (MG A) respecto a materia orgánica y granulometría, y mayores concentraciones de mercurio y bario.

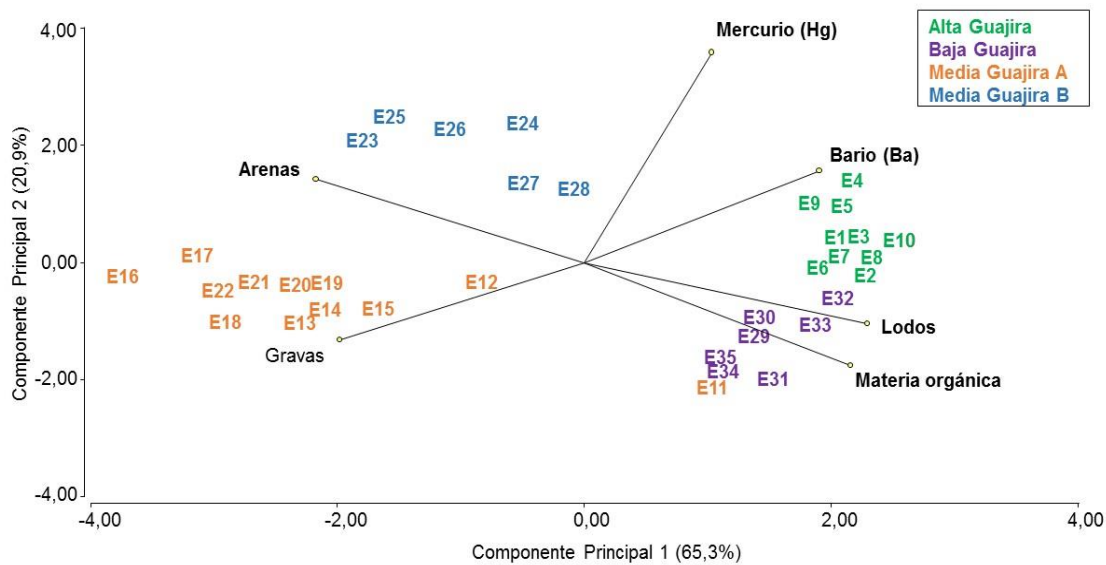


Figura 9.13 Análisis de componentes principales entre estaciones de cuatro localidades de la plataforma y talud continental de La Guajira en sedimentos superficiales de fondo marino. Representación de los componentes principales 1 y 2.

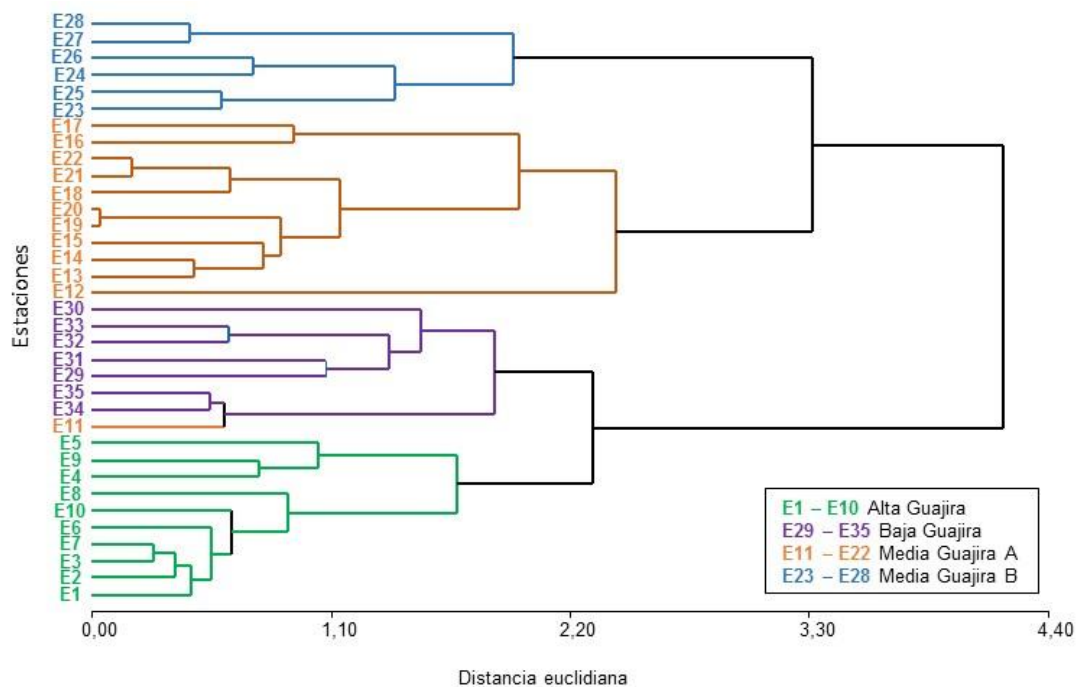


Figura 9.14 Dendrograma de clasificación entre estaciones de cuatro localidades de la plataforma y talud continental de La Guajira para sedimentos superficiales de fondo marino.

En términos generales se observa la misma distribución espacial de las estaciones de muestreo y localidades encontradas en el PCA de acuerdo a las características fisicoquímicas del sedimento (granulometría y materia orgánica) con la diferenciación principal asociada a la profundidad y una variación menos fuerte y local relacionada con la posible influencia del margen continental sobre la distribución del mercurio.

Tabla 9.3 Autovalores del análisis de componentes principales (ACP) realizados entre las variables consideradas en calidad de sedimentos

Componente principal	Valor	Proporción	Proporción Acumulada
1	3,92	0,65	0,65
2	1,26	0,21	0,86
3	0,38	0,06	0,92
4	0,31	0,05	0,98
5	0,12	0,02	1,00
6	0,02	0,0034	1,00

Tabla 9.4 Correlación de los componentes principales con las variables originales de calidad de sedimentos.

Correlación cofenética: 0,991

Variables	Componente principal 1	Componente principal 2
Bario	0,78	0,36
Mercurio	0,42	0,83
Materia orgánica	0,88	-0,41
Arenas	-0,89	0,33
Lodos	0,94	-0,24
Gravas	-0,81	-0,31

9.4 Sugerencias para elaborar un modelo de índice de calidad en sedimentos

Los sedimentos marinos tienen un papel fundamental en el ambiente marino, pues son el reservorio principal de los materiales provenientes de la columna de agua (Chester y Jickells, 2012),

su estado ambiental influye directamente en la calidad del agua superficial, pues representan una fuente de contaminantes biodisponibles para la biota bentónica y, por lo tanto, potencialmente para la cadena alimentaria acuática (Simpson, *et al.*, 2013). Debido a las actividades humanas, el medio marino en general es objeto de presiones ambientales que causan el deterioro de la calidad y modificación de las características naturales de la columna de agua y la trama trófica marina (Valdés, 2014, Vivas-Aguas, 2011)

La determinación y evaluación de las propiedades y composición de los sedimentos del fondo marino permite conocer el estado de los ambientes marinos y detectar eventuales perturbaciones procedentes de la acumulación de sustancias antrópicas y naturales que puedan alterar y poner en riesgo la salud del ecosistema (Valdés, 2014).

La calidad del sedimento marino se puede evaluar a través de estudios fisicoquímicos y biológicos, la evaluación fisicoquímica implica la medición de las concentraciones totales de los contaminantes, junto con información de apoyo sobre factores modificadores como por ejemplo el carbono orgánico total (COT), sulfuros ácidos volátiles (SAV), tamaño de grano entre otros. Por su parte, la evaluación biológica implica pruebas de toxicidad y de bioacumulación etc. (Simpson, *et al.*, 2013). Estas determinaciones permiten conocer y verificar si las características del sedimento son adecuadas para la vida acuática y los efectos de cualquier perturbación natural o antropogénica.

La evaluación de la calidad y el estado de los sedimentos marinos, adoptan muchas formas y se utiliza para la planificación, la concesión de licencias, la aprobación, la supervisión, la evaluación, y la presentación de informes de caracterización sobre el ambiente (Simpson, *et al.*, 2013), de ahí que los índices de calidad ambiental toma gran importancia como una herramienta útil para el establecimiento de tendencias, determinación de condiciones ambientales comparables,

e indicadores cuantitativos para la toma de decisiones gubernamentales y la consecuente creación de marcos conceptuales (Valdés, 2014).

En Colombia no existen normatividad o criterios de calidad establecidos para regular las concentraciones de variables indicadoras en sedimentos marinos y, por lo tanto, la calidad de los sedimentos es evaluada con normatividad o valores de referencia internacionales que no se ajustan a las condiciones locales o características propias del medio marino en diferentes zonas del país, debido a esto la interpretación de la evaluación y estado de los sedimentos en cuanto a calidad y el enfoque aplicado podría ser equivocada o se presentaría una extrapolación de los criterios de calidad del sedimento, ignorando los procesos sedimentarios de muchos compuestos químicos dados en condiciones particulares de cada área. (Mudroch *et al*, 1999, Valdés, 2014)

De acuerdo a lo anterior, y con el fin de proponer algunos insumos para un índice de calidad ambiental para sedimentos marinos en Colombia, se sugieren a continuación ciertas variables fisicoquímicas y biológicas en sedimentos marinos que guardan una relación con los metales mercurio y bario y metales en general, bajo un enfoque de protección de la flora y fauna marina, en el contexto de la influencia ambiental de las actividades de exploración petrolera en la localidad de plataforma y talud continental de La Guajira, de tal manera que estas variables sugeridas puedan ser tenidas en cuenta y evaluadas por expertos; y a futuro poder encaminar un proceso de desarrollo de dicho índice.

A continuación, se presentan las variables a sugerir, que además de las ya evaluadas (metales Hg y Ba, granulometría y materia orgánica), se consideran importantes en el análisis y elaboración del índice de calidad para sedimentos marinos, según literatura y conocimiento internacional (Amezcuá-Allieri y González-Macías, 2007, Vivas-Aguas, 2011, Mudroch *et al*, 1999, Valdés, 2014).

Cada variable fue seleccionada teniendo en cuenta la directa relación con los metales y sus posibles variaciones bajo cualquier cambio natural o antropogénico y su biodisponibilidad en el medio marino. Cabe aclarar que la determinación de los metales totales son indicadores base para cualquier variación en el medio, sin embargo, se debe tener en cuenta que la mayor biodisponibilidad de ciertos metales se puede encontrar en metales disueltos y otras formas u especies de los mismo, (ejemplo: metilmercurio) por tanto, pueden ser mejores indicadores de posibles efectos sobre la biota oceánica.

9.4.1 **Potencial redox (Eh)**

El potencial de óxido-reducción es una medida de la actividad de los electrones y generalmente es afectado por el pH y el contenido de oxígeno disuelto en el medio. Es el resultante de los procesos de degradación de la materia orgánica por las bacterias en el medio natural, su medición es crucial para la investigación de las condiciones intersticiales del microclima del sedimento afectado por los organismos de madriguera (ya sea plantas, algas u organismos vivos) o factores antropogénicos (Danovaro, 2010, Fenchel y Riedl, 1970; Gauthier, 1973). En zonas del Caribe colombiano el pH y el potencial redox determinan el proceso de metilación del mercurio en sedimentos (Cogua *et al.*, 2012).

9.4.2 **Potencial de hidrógeno (pH)**

El pH en el medio marino es afectado principalmente por el contenido de dióxido de carbono en la columna de agua, pues el 48% del CO₂ antropogénico liberado a la atmósfera es absorbido por los océanos, lo que ha llevado a una disminución del pH del agua de mar, condición adecuada que permite la liberación o movilidad de los metales traza y otros elementos o compuestos (descomposición de la materia orgánica, nitrificación, flujo del fósforo en la columna de agua) en

los sedimentos marinos (Basallote *et al.*, 2012, Shao *et al.*, 2016 , Baile *et al.*, 2006). Por tal razón, el pH es utilizado como indicador de diagnóstico de procesos importantes que rigen las condiciones geoquímicas en sedimentos marinos (Jourabchi, *et al.*, 2008).

9.4.3 **Carbono orgánico total**

Los sedimentos marinos representan el mayor reservorio de carbono orgánico en la tierra y el enterramiento de materia orgánica (MO) en los sedimentos marinos juega un papel muy importante en la química de los océanos a través de los procesos de diagénesis y en la significativa reserva que suponen en el ciclo global del carbono (Sánchez, 2007).

El carbono orgánico se deposita en pequeñas cantidades en el sedimento superficial y está disponible para el bentos donde la mayor parte es oxidado (Villalobos y Escobar, 2007). Por estas razones, la determinación del carbono orgánico es de vital importancia en los sedimentos marinos.

9.4.4 **Sulfatos**

La reducción del sulfato es la principal fuente de remineralización de carbono en los sedimentos marinos (Jorgensen y Revsbech 1983, Canfield et al. 1993). El sulfato es el principal aceptor de electrones para la respiración en sedimentos marinos anóxicos, por tanto, su determinación es de importante.

9.4.5 **Sulfuro ácido volátil**

La concentración de sulfuro reactivo en los sedimentos puede estimarse como sulfuro volátil ácido, lo que parece controla la concentración de metales biodisponibles en el sedimento (Ankley *et al.*, 1991), esta variable es un factor clave para determinar la biodisponibilidad de algunos metales.

9.4.6 **Nitrógeno total**

El nitrógeno biológicamente es útil para las aguas superficiales del océano, lo que estimula la productividad del fitoplancton y, por lo tanto, el ciclo global del carbono (Sanudo-Wilhelmy *et al.*, 2001). Además, su determinación en sedimentos marinos es útil para comparar la productividad y descomposición de la materia orgánica, además determinar fuentes de nutrientes (Fuentes, 1998).

9.4.7 **Fósforo total**

El fósforo es un elemento clave en los ciclos biogeoquímicos globales (Sanudo-Wilhelmy *et al.*, 2001). En sedimentos marinos, el estudio de la especiación del fósforo es esencial para evaluar la respuesta a los cambios ambientales, asimismo la biodisponibilidad de este elemento en el ambiente marino, (Andrieux y Aminot, 1997. Jensen *et al.*, 1998, Schenau y De Lange, 2001).

Al igual que el nitrógeno, la determinación en sedimentos marinos del fósforo es útil para comparar la productividad y descomposición de la materia orgánica, además determinar fuentes de nutrientes. (Fuentes, 1998).

9.4.8 **Evaluación toxicológica**

Los bioensayos de toxicidad son de gran importancia para identificar áreas de mayor o menor contaminación, generalmente se emplea en programas de monitoreo ambiental para la evaluación de la calidad del agua y los sedimentos. Las evaluaciones toxicológicas permiten determinar la relación entre efectos tóxicos y biodisponibilidad (Caballo *et al.*, 2003). Para la evaluación toxicológica de los metales se debe tener en cuenta las diferentes formas de estos en el sedimento marino y las diferentes formas de unión: ligable al carbonato, ligado al óxido de Fe-Mn, materia orgánica / y sulfuro residual (Du Laing *et al.*, 2009).

9.4.9 **Metilmercurio**

Un componente muy importante formado en el ciclo del mercurio por los microorganismos acuáticos es el metilmercurio, caracterizado por acumularse en la cadena alimentaria, particularmente en peces. Es altamente tóxico, pues en los ecosistemas acuáticos y su bioacumulación en la biota es considerado un problema de salud pública. Es por esto que su determinación puede ser clave para el objetivo de desarrollar un índice de calidad en sedimentos marinos (Selin, 2009).

10. Conclusiones

La distribución espacial del mercurio (Hg) parece responder más a variaciones locales, siendo AG y MG B las áreas con mayores concentraciones, valores que pueden estar relacionadas con la influencia de actividades humana a través de flujos de aguas continentales (áreas someras) y/o provenientes de corrientes oceánicas de zonas vecinas, que por procesos biogeoquímicos se haya dado la deposición en el suelo marino.

Las concentraciones de bario (Ba) mostraron una distribución espacial asociada a cambios en profundidad, reduciendo sus valores desde áreas más profundas (AG y BG) hacia las más someras (MG a y MG B), patrón de distribución relacionado también con cambios en la materia orgánica y granulometría, presentándose a mayor profundidad, mayores concentraciones de materia orgánica y porcentajes de limos-arcillas, siendo esta una relación directa que corrobora la tendencia de los metales a adherirse fuertemente a este tipo de sedimentos.

Al comparar con otros estudios del Caribe colombiano, el bario presentó, en la plataforma y talud continental de la Guajira, los mayores valores, aspecto que parece estar asociado a los depósitos de barita de origen hidrotermal presentes naturalmente en zonas terrestres aledañas al área de estudio y que por procesos geoquímicos se ha dado la deposición de este metal sobre el lecho marino.

En Colombia no hay criterios de referencia para evaluar la calidad de los sedimentos marinos, por tanto, se emplearon los valores de referencia internacionales TEL, PEL y AET de la NOAA, en comparación con estos valores las concentraciones de mercurio (Hg) no superaron el nivel

probable de efecto PEL, concentración por encima de la cual se prevé que los efectos adversos sobre la biota ocurran frecuentemente.

Por el contrario, las concentraciones basales del bario, en esta región del Caribe colombiano, superaron en su mayoría los criterios de calidad PEL y AET, referencia internacionales que posiblemente no se ajustan a las condiciones locales o características propias del medio marino en estas zonas del país, y cuya interpretación de evaluación y estado de los sedimentos en cuanto a calidad podrían ser equivocadas, ignorando posibles procesos sedimentarios naturales dados en condiciones particulares de esta área.

Lo anterior justifica la necesidad de desarrollar un índice de calidad que se ajusten a las condiciones locales o características propias del medio marino en zonas del país (Caribe colombiano), del cual se propone incluir las siguientes variables que tienen directa relación con los metales y su posible acumulación y bioacumulación en sedimentos y biota marina: potencial redox, potencial de hidrógeno, carbono orgánico total, sulfatos, sulfuro ácido volátil, nitrógeno total, fósforo total, evaluación toxicológica y metilmercurio como variables indicadoras a evaluar para elaborar un índice de calidad.

11. Recomendaciones

Se recomienda evitar comparar las concentraciones de bario con los valores de referencia internacionales, pues es probable que básicamente las concentraciones de este metal encontradas en el área de estudio sean muy altas, y comparados con los valores de referencia posiblemente no se ajusten a las características propias del medio marino en zonas del país o el enfoque aplicado podría ser equivocado o es posible que se presente una extrapolación de los criterios de calidad del sedimento.

Se recomienda evaluar otras variables fisicoquímicas teniendo en cuenta la información secundaria que reposa en la ANLA, de tal manera que se pueda extender el análisis de los metales determinados en La Guajira Caribe colombiano.

Para la elaboración de índice de calidad en sedimentos se recomienda iniciar estudios en otras áreas (Biología, química y ambientales) que permitan a futuro complementar y elaborar un índice de calidad ambiental, particularmente con información determinada en el Caribe colombiano.

12. Anexos

Anexo 12.1. Consolidado de estadísticos de granulometría en sedimentos marinos de las localidades BG: Baja Guajira, MG A: Media Guajira A, MG B:

Media Guajira B, y AG: Alta Guajira

Localidad	Grupo textural	Mz-Media	Selección	Asimetría	Curtosis	Moda	Gravas	Arenas	Lodos
AG E1	Lodo-Arenoso	5,924	1,267	0,005	0,731	1,5	0,10%	3,50%	96,40%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycúrticas	(Unimodal)			
AG E2	Lodo	5,954	1,244	0,009	0,725	2,5	0,10%	2,10%	97,80%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycúrticas	(Bimodal)			
AG E3	Lodo	5,948	1,249	0,008	0,727	2,5	0,10%	2,30%	97,60%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycúrticas	(Unimodal)			
AG E4	Lodo	5,648	1,76	-0,166	1,104	1,5	0,10%	14,80%	85,10%
		Limo grueso	Pobre	Asimetría gruesos	Mesocúrticas	(Unimodal)			
AG E5	Lodo	5,785	1,602	-0,144	1,036	1,5	0,10%	9,50%	90,40%
		Limo grueso	Pobre	Asimetría gruesos	Mesocúrticas	(Unimodal)			
AG E6	Lodo	5,962	1,238	0,01	0,724	1,5	0,10%	1,70%	98,20%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycúrticas	(Bimodal)			
AG E7	Lodo	5,954	1,244	0,009	0,725	1,5	0,10%	2,10%	97,80%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycúrticas	(Bimodal)			
AG E8	Lodo	5,932	1,261	0,006	0,73	1,5	0,10%	3,10%	96,80%

Localidad	Grupo textural	Mz-Media	Selección	Asimetría	Curtosis	Moda	Gravas	Arenas	Lodos
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
AG E9	Lodo-Arenoso	5,042	2,184	-0,287	1,072	1,5	0,20%	21,20%	78,50%
		Limo grueso	Muy Pobre	Asimetría gruesos	Mesocúrticas	(Unimodal)			
AG E10	Lodo	5,959	1,24	0,009	0,724	3,494	0,10%	1,80%	98,10%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
MG A E11	Lodo	5,903	1,283	0,002	0,735	3,494	0,10%	4,40%	95,50%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
MG A E12	Lodo arenoso ligeramente gravoso	4,168	2,475	-0,083	0,736	1,5	0,70%	45,40%	54,00%
		Limo muy grueso	Muy Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
MG A E13	Arena lodosa ligeramente gravosa	2,183	2,091	0,337	1,458	1,5	2,70%	80,00%	17,30%
		Arena fina	Muy Pobre	Asimetría a muy finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E14	Arena lodosa ligeramente gravosa	2,476	1,982	0,368	1,248	1,5	1,00%	80,40%	18,60%
		Arena fina	Pobre	Asimetría a muy finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E15	Arena lodosa ligeramente gravosa	3,167	1,999	0,325	1,216	2,5	0,20%	75,30%	24,40%
		Arena muy fina	Pobre	Asimetría a muy finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E16	Arena gravosa	0,125	1,418	0,156	1,03	0,5	21,00%	75,80%	3,20%
		Arena gruesa	Pobre	Asimetría a finos	Mesocúrticas	(Unimodal)			
MG A E17	Arena gravosa	1,056	1,387	0,106	1,397	0,5	7,50%	87,70%	4,80%
		Arena media	Pobre	Asimetría a finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E18	Arena gravosa	1,555	1,948	0,15	1,18	1,5	5,60%	85,10%	9,30%
		Arena media	Pobre	Asimetría a finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			

Localidad	Grupo textural	Mz-Media	Selección	Asimetría	Curtosis	Moda	Gravas	Arenas	Lodos
MG A E19	Arena ligeramente gravosa	2,568	1,5	0,108	1,31	2,5	0,20%	88,70%	11,10%
		Arena fina	Pobre	Asimetría a finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E20	Arena ligeramente gravosa	2,56	1,533	0,081	1,264	3,494	0,40%	88,50%	11,20%
		Arena fina	Pobre	Simétrico	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E21	Arena ligeramente gravosa	1,861	1,579	0,091	1,156	1,5	1,70%	91,60%	6,70%
		Arena media	Pobre	Simétrico	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG A E22	Arena ligeramente gravosa	1,898	1,618	0,078	1,192	1,5	2,50%	90,70%	6,80%
		Arena media	Pobre	Simétrico	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG B E23	Arena	2,492	1,447	-0,063	1,443	2,5	1,50%	90,90%	7,60%
		Arena fina	Pobre	Simétrico	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG B E24	Arena limosa	1,646	2,579	0,025	0,893	3,494	16,60%	66,80%	16,60%
		Arena media	Muy Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Bimodal)			
MG B E25	Arena	1,99	1,707	-0,02	0,979	3,494	1,10%	91,90%	7,00%
		Arena media	Pobre	Simétrico	Mesocúrticas	(Unimodal)			
MG B E26	Arena limosa	1,162	2,132	0,218	1,162	0,5	11,30%	78,60%	10,10%
		Arena media	Muy Pobre	Asimetría a finos	Leptocúrticas	(Unimodal)			
MG B E27	Arena limosa	4,145	1,836	0,361	0,929	3,494	0,10%	61,50%	38,40%
		Limo muy grueso	Pobre	Asimetría a muy finos	Mesocúrticas	(Unimodal)			
MG B E28	Limo arenoso	4,563	1,86	0,255	0,786	3,494	0,30%	47,30%	52,40%
		Limo muy grueso	Pobre	Asimetría a finos	Platycurticas	(Unimodal)			
BG E29	Lodo	5,927	1,264	0,005	0,73	1,5	0,10%	3,30%	96,60%

Localidad	Grupo textural	<i>Mz-Media</i>	Selección	Asimetría	Curtosis	Moda	Gravas	Arenas	Lodos
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Bimodal)			
BG E30	Lodo	5,937	1,257	0,006	0,729	1,5	0,20%	2,80%	97,00%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Bimodal)			
BG E31	Lodo	5,927	1,264	0,005	0,73	1,5	0,10%	3,30%	96,60%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
BG E32	Lodo	5,925	1,266	0,005	0,731	1,5	0,10%	3,40%	96,50%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
BG E33	Lodo	5,929	1,263	0,005	0,73	1,5	0,10%	3,20%	96,70%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
BG E34	Lodo	5,921	1,269	0,004	0,732	1,5	0,10%	3,60%	96,30%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Unimodal)			
BG E35	Lodo	5,926	1,266	0,005	0,731	1,5	0,00%	3,50%	96,50%
		Limo grueso	Pobre	Simétrico	Platycurticas	(Bimodal)			

13. Bibliografía

- Aguilar Alonso, I; López-Moya, J; Navarro Aviñó, J; (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*, 16() 1-17. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=54016203>
- AMAP/UNEP. (2013). Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. vi + 263 pp
- Amezcuca-Allieri, M., & González-Macías, C. (2007). Propuesta de un índice numérico para evaluar la calidad del sedimento influenciado por la industria petrolera. *Interciencia*, 32 (7), 453-459.
- Andrade, C.A. y Barton, E.D. (2000). Eddy development and motion in the Caribbean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 105 (C11):26.191-26.201.
- Andrade, C.A. y Barton, E.D. (2005). The Guajira Upwelling System, *Continental Shelf Research*, 25, (9), 1003-1022.
- Andrade, C.A., E.D. Barton y C.N.K. Mooers. (2003). Evidence for an eastward flow along the Central and South American Caribbean Coast. *Journal of Geophysical Research*, 108(C6), 16.1-16.11 p.
- APHA (American Public Health Association), Awwa (American Water Works Association) y Wef (Water Environment Federation). (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. United States of America. 981 p
- Aragón-Briceño C., Ponce-Caballero C., Coronado Peraza V., 2 Giacomán-Vallejos G. (2011). Evaluación de un método analítico para la determinación de níquel y plomo en sedimento de mar por espectroscopia de absorción atómica. *Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán*, Vol. 15, No. 1, 2011, ISSN 1665-529X. Recuperado de <http://www.revista.ingenieria.uady.mx/volumen15/evaluacion.pdf>
- Arango, C., Dorado, J., Guzmán, D. and Ruiz, J. (2000). Climatología Trimestral de Colombia. [online] Ideam.gov.co. Available at: [http://www.ideam.gov.co/documents/21021/21789/Climatolog%C3%ADa+Trimestral+para+Colombia+\(Ruiz,+Guzman,+Arango+y+Dorado\).pdf/c2825963-c373-449a-a7cb-8480874478d9](http://www.ideam.gov.co/documents/21021/21789/Climatolog%C3%ADa+Trimestral+para+Colombia+(Ruiz,+Guzman,+Arango+y+Dorado).pdf/c2825963-c373-449a-a7cb-8480874478d9) [Accessed 21 Feb. 2017].
- Arndt, S., Jørgensen, B., LaRowe, D., Middelburg, J., Pancost, R., y Regnier, P. (2016). Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Science Reviews* Volume 123, August 2013, Pages 53–86. Recuperado de

http://ac.els-cdn.com/S0012825213000512/1-s2.0-S0012825213000512-main.pdf?_tid=5f6f69c2-5770-11e6-b363-00000aab0f01&acdnat=1470005263_c980e2826f78cc7e3415ecde6ee5ff69

- Baile, M., M. Owens, W. Boynton, J. Cornwell, E. Kiss Y P. Smail. (2006). Sediment phosphorus flux: pH interactions in the freshwater Potomac River Estuary. Reporte Final. Universidad de Maryland. 91 p.
- Baird, C. (2011). Química ambiental. Barcelona: Reverté. 402p.
- Barcelo, J. And Poschenrieder, Ch., (1990). Plant water relations as affected by metal stress: a review. *J. Plant Nutr.*, 13: 1-37
- Basallote. M. D., A. Rodríguez-Romero, J. Blasco, A. Delvalls Y I. Riba. (2012). Lethal effects on different marine organisms, associated with sediment–seawater acidification deriving from CO₂ leakage. En: *Environ Sci Pollut Res*, 19, p. 2551.
- Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP, Heyes A (1999) Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environ Sci Technol* 33: 951–957.
- Benoit, P., Gratton, Y., Mucci, A., (2006). Modeling of dissolved oxygen levels in the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary: coupling of benthic and pelagic processes. *Mar. Chem.* 102, 13–32.
- Berge, J. A., (1996). The effect of treated drill cuttings on the benthic recruitment and community structure: main results of an experimental study on a natural seabed. In: *The physical and biological effects of processed oil drill cuttings*. pp. 41e63. E&P Forum Report no 2.61/202. Effects of barium and cadmium on the population development of the marine nematode *Rhabditis (Pellioiditis) marina* (PDF Download Available). Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/51584942_Effects_of_barium_and_cadmium_on_the_population_development_of_the_marine_nematode_Rhabditis_Pellioiditis_marina#pf8 [accessed Sep 24, 2017].
- Bernal, G. Hurtado, K. (2013). "El reto ambiental de la explotación offshore en Colombia" *La Timonera*. ISSN: 2145-4655 p.60 - 64 v.19 Recuperado de: <http://www.limcol.org/TimoneraMagazinePdf/19/timonera%2019El%20Reto%20Ambient al.pdf>
- Berry, W.J., Hansen, D.J., Mahony, J.D., Robson, D.L., Di Toro, D.M., Shipley, B.P., Rogers, B., Corbin, J.M., Boothman, W.S (1996). "Predicting the toxicity of metal- piked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2067-2079,
- Blott, S. J., y Pye, K. (2001). Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. *Earth Surface Processes and Landforms, Earth Surf*, 1237–1248. Recuperado de <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/esp.261/epdf>

- Borrego Aguayo, J. (1994). *Ciencias de la naturaleza*. 1st ed. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Breckle, S., (1991). "Growth under stress: heavy metals" En: Waisel, Y., Eshel, A, Kafkaffi, V., (eds), "Plant roots: the hidden half", pp, 351.373, Marcel Dekker, Inc, New York.
- Buchman, M. (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.
- Calle, P. Alvarado, O. Monserrate, L. Cevallos, J. Calle, N. y Alava, J (2015). Mercury accumulation in sediments and seabird feathers from the Antarctic Peninsula, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 91, Issue 2, 2015, Pages 410-417, ISSN 0025-326X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.009>.
- Capeáns, P, (2007). Biodisponibilidad de cromo en sedimentos marinos de la ría de Arousa. Universidad de Santiago de Compostela. 17 pp. Recuperado de <https://books.google.com.co/books?id=9L7r-7dA8F0C>
- Carballo O, Carballo, G, Concepción, J, Isla, M (2003). *Los Bioensayos de Toxicidad en Sedimentos Marinos*. Centro de Investigaciones Pesqueras. 5ta Ave. Y 248, Barlovento, C.Habana. Cuba.
- Cediel, F., R. Shaw Y C. Cáceres. (2003). Tectonic assembly of the northern Andean Block, 815-848. En: Bartolini, C., R. Buffler y J. Blickwede (eds.), *The circum-gulf of Mexico and Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation and plate tectonics*, AAPG Memoir 79.
- Chamberlin, W. y Dickey, T. (2008). *Exploring the world ocean*. Boston: McGraw Hill/Higher Education.
- Chester, R., Y T. Jickells. (2012). *Marine Geochemical*. 3ra edición. Editorial Wiley – Blackwell. Londres. 411 pp.
- Chow, T., Earl, J., Reed, J., Hansen, N y Orphan, V. (1978). Barium content of marine sediments near drilling sites: A potential pollutant indicator, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 9, Issue 4, Pages 97–99. Recuperado de: <http://www.sciencedirect.com.bd.univalle.edu.co/science/article/pii/0025326X78904794>
- Cifuentes Lemus, J., Torres-García, M., y Frías Mondragón, M. (1997). *El océano y sus recursos* (1st ed.). México: Fondod de Cultura Económica.
- CIOH, (2010). *Climatología de los principals puertos del Caribe colombiano*. Puerto Bolívar-Alta Guajira. Disponible en https://www.cioh.org.co/meteorologia/Climatologia/climatologia_pto_bolivar.pdf

- Cobelo-García, A. & R. Prego. (2004). Influence of point source on trace metal contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: the Ferrol Ria (NW Sapin). *Est. Coast. Shelf Sci.*, 60: 695-703.
- Coelho, J. M. (2009). Produto 28 outras rochas e minerais industriais - Contrato N° 48000.003155/2007-17: desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Belo Horizonte: J. Mendo Consultoria, 2009. 54 p. (Relatório Técnico 42 Perfil da Barita). Recuperado de: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT42_Perfil_da_Barita.pdf/aa2f6a25-a3e2-4b6c-aa3b-30592b036191
- Cogua P. (2011). Estudio comparativo del flujo del mercurio a través de redes detritívoras y planctívoras en un estuario tropical. Tesis de grado de Doctorado en Ciencias-Biología. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 159 p
- Cogua, P., Campos-Campos, N. H. & Duque, G. (2012). Total mercury and methylmercury concentration in sediment and seston of Cartagena bay, colombian caribbean. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-INVEMAR*, 41(2), 267-285.
- Comisión Europea, (1996) Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/96/EEC on Risk Assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances. Bruselas.
- Corona Lisboa, J. (2013). Contaminación Antropogénica en el Lago de Maracaibo, Venezuela. *Biocenosis Vol. 27* (85-93). Recuperado de <http://file:///C:/Users/HP/Downloads/614-932-1-SM.pdf>
- CORPOGUAJIRA, (2011). Atlas Ambiental del departamento de la Guajira | Corpoguajira. Corporación Autónoma Regional de La Guajira. Retrieved 22 February 2017, from <http://corpoguajira.gov.co/wp/atlas-ambiental-del-departamento-de-la-guajira/>
- Cortés, F., A. Baez, J. Diaz, P. Martínez, E. Escarria, M. Bolaño, J. Ruíz, C. Sanchez, D.Mármol, L. Rodríguez, (2012). Calidad de aguas, sedimentos y comunidades marinas en el área de mayor interés (AMI) para la perforación exploratoria de hidrocarburos del Bloque RC9, La Guajira, Caribe colombiano. INVEMAR, Coordinación de Servicios Científicos. Informe técnico final realizado para la firma GEOCOL CONSULTORES S.A. Santa Marta. 295 p + anexos.
- Cortés, F., J. Betancourt, L. Ramos, M. Murcia, E. Escarria, L. Mejía, H. Sáenz, D. Marmol, L. Gómez. (2011). Calidad de aguas, sedimentos y comunidades marinas antes de la perforación exploratoria del Pozo Uchuva I. INVEMAR, Coordinación de Servicios Científicos. Informe técnico final realizado para la firma PETROBRAS S.A. Santa Marta. 235 p + anexos.
- Danovaro, R. (2010). *Methods for the study of deep-sea sediments, their functioning and biodiversity*. Boca Raton: CRC Press.

- Delgadillo-López, A. E. Hernández-Contreras, H. González-Escamilla, E. Castillo-Jiménez, V. Peña-Calva, A. Escamilla-Esquivel, A. Aguilar-Hernández, J. R. (2016). Contaminación de lagunas por metales pesados. Propuesta de remediación sustentable. *Ingeniería, Tecnología y Ciencias Aplicadas*, 01 (2016): 55-59. Disponible en <http://200.79.182.131/revista/>
- Di Leonardo, R. G. Tranchidaa, A. Bellancaa, R. Neria, M. Angeloneb, S. Mazzolac. (2006). Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Environmental Chemistry*. Volume 65, Issue 11, Pages 2366–2376. Recuperado de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506005674>
- Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M., Robledo C.W. *InfoStat* versión (2015). Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. Recuperado de: <http://www.infostat.com.ar>
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Carlson, A.R., Ankley, G. T (2000). “Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 1971-1982.
- Díaz Merlano, J., Forero Bonell, F., González González, N., y Guerra Curvelo, W. (2003). *La Guajira* (1st ed.). Bogotá, DC: I/M Ed.
- Díaz, Michael, y Zea, Sven. (2008). DISTRIBUCIÓN DE ESPONJAS SOBRE LA PLATAFORMA CONTINENTAL DE LA GUAJIRA, CARIBE COLOMBIANO. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras - INVEMAR*, 37(2), 27-43. Retrieved October 05, 2016, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-97612008000200002&lng=en&tlng=e
- Díaz-Navaes, J., y Frutos, J. (2010). *Geología marina de Chile* (1st ed., pp. 48-59). Valparaíso, Chile: Comité Oceanográfico Nacional de Chile.
- Doria Argumedo, C., y Deluque Vilorio, H. (2015). Niveles y distribución de metales pesados en el agua de la zona de playa de Riohacha, La Guajira, Colombia. *Revista De Investigación Agraria Y Ambiental*, 6(1), 123 - 131. doi: <http://dx.doi.org/10.22490/21456453.1268>
- Dou, Y., Li, J., Zhao, J., Hu, B., y Yang, S. (2013). Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 67(1-2), 137-145. Recuperado de <http://bibliotecavirtual.unad.edu.co:2069/science/article/pii/S0025326X12005607>
- Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Meers E, Tack FMG (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci Total Environ*. 2009;407:3972–3985. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.025.
- Duque-Lozano, Y. Mora-Medellin, J. Navas S. GR. (2010). Contexto climatológico y oceanográfico del mar Caribe colombiano. Pp (52-84). En *INVEMAR* (Ed.).2010.

Biodiversidad del margen continental del Caribe colombiano. Serie de publicaciones Especiales, Invemar No. 20 p 458.

ESRI. (2014). Cartografía dinámica en línea ArcGIS Explorer Online. Recuperado de: <http://www.arcgis.com/explorer/>

F.M.M. Morel, Milligan, A.J. Saito, M.A. (2014). Marine Bioinorganic Chemistry: The Role of Trace Metals in the Oceanic Cycles of Major Nutrients. *The Oceans and Marine Geochemistry*, Volume 8, Pages 123–150 Recuperado de: <http://bibliotecavirtual.unad.edu.co:2069/science/article/pii/B9780080959757006057>

Fajardo, E.G.G. 1979. Surgencia costera en las proximidades de la Península colombiana de la Guajira. *Boletín Científico del CIOH*. p. 7-19

Fenchel T.M. & Riedl R.J. (1970). The sulphide system: a new biotic community undernea th the oxidized layer of marine sand bottom. *Mar. Biol.* 7:255-268.

Figueroa Alejano, J., y Marino Dávila, M. (2004). *Química física del medio ambiente y de los procesos medioambientales* (pp. 533-539). Barcelona: Reverté.

Filius, A., T. Streck y J. Richter. (1998). Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherma and simulated leaching. *J. Environ. Quality* 27: 12-18.

Fitzgerald and Clarkson, (1991). Mercury and monomethylmercury – present and future concerns *Environ. Health Perspect.*, 96 (1991), pp. 159–166

Fitzgerald WF, Lamborg CH, Hammerschmidt CR (2007). Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews*. 107:641–662.

Folk, R. L. y W. C. Ward. (1957). Brazos River bar: a study in the significance or grain size. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27 (1): 3-26.

Fox, A., E. Hughes, R. Trocine, J. Trefry, S. Schonberg Y N. Mctigue. (2013). Mercury in the northeastern Chukchi Sea: Distribution patterns in seawater and sediments and biomagnification in the benthic food web. *Deep-Sea Research II. Topical Studies in Oceanography*. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.07.012>.

Fuentes, M.V., (1998). Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de laLaguna de Chacopata. Edo. Sucre. Venezuela. Postgraduate Studies in MarineSciences. Magister Scientiarum Thesis. Universidad de Oriente. Cumaná.Venezuela, 113p.Fuentes, M.V., 2000. Nitrógeno, Fósforo y Cociente C/N en los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Edo. Sucre, Venezuela. *Revista deBiología Tropical*. 48 (suplemento 1), 261–268

- Gao, X., y Li, P. (2012). Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China. *Mar Pollut Bull*, 64(8), 1529-1536. Retrieved from <Go to ISI>://BIOSIS:PREV201200628379
- García, E.M., J.J.Cruz-Motta, O. Farina, Y C. Bastidas. (2008). Anthropogenic influences on heavy metals across marine habitats in the western coast of Venezuela. *Continental Shelf Research*, 28: 2757–2766.
- Garrison, T. (2010). *Oceanography*. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning.
- Gauthier M. S. (1973). Milieu d'estuaire et pollutions. *Rev. Inst. Oceanogr. Med.* 3: 89-109
- Gilmour CC, Podar M, Bullock AL, Graham AM, Brown SD, Somenahally AC, Johs A, Hurt RA Jr, Bailey KL, Elias DA. (Oct 15 de 2013) *Environ Sci Technol.*; 47(20):11810-20.
- Gilmour,C.C., Henry, E.A.,Mitchell, R., (1992).Sulfate stimulation of mercurymethylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2281–2287.
- Giovany, José-Bracho; Quintín Cuador-Gil, José; Rodríguez-Fernández, Rosa Margarita; (2016). Calidad del agua y sedimento en el lago de Maracaibo, estado Zulia. *Minería y Geología*, Enero-Marzo, 1-14.
- Gómez-Lemos, L., Cruz Castaño, N., y Duque Nivia, G. (2016). Composición y Estructura del Ensamblaje de Crustáceos Brachyura de La Plataforma Continental de La Guajira Colombiana y su Relación con la Profundidad y las Características del Sedimento. Recuperado el 8 Junio 2016, de <http://www.scielo.org.co/pdf/mar/v39n2/v39n2a06.pdf>
- Guentzel, J.L., Powell, R.T., Landing, W.M., Mason, R.P., 1996. Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open- ocean environment. *Mar. Chem.* 55, 177–188
- Gworek, B., Bemowska-Kałabun, O., Kijeńska, M., y Wrzosek-Jakubowska, J. (2016). Mercury in Marine and Oceanic Waters—a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(10), 371. <http://doi.org/10.1007/s11270-016-3060-3>
- Han, S., Narasingarao, P., Obratsova, A., Gieskes, J., Hartmann, A.C., Tebo, B.M., Allen, E.E.,Deheyn, D.D., (2010). Mercury speciation in marine sediments under sulfate-limited conditions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3752–3757 Mercury and methylmercury flux estimation and sediment distribution in an industrialized urban bay (PDF Download Available). Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/259125696_Mercury_and_methylmercury_flux_estimation_and_sediment_distribution_in_an_industrialized_urban_bay [accessed Sep 23, 2017].
- Hartley, J.P., (1996). Environmental monitoring of offshore oil and gas drilling discharges – a caution on the use of barium as a tracer. *Mar. Poll. Bull.* 32 (10): 727–733. <http://www.redalyc.org/pdf/624/62412166003.pdf>

- IDEAM, (2017). Costa Caribe colombiana, Pronóstico De Pleamares y Bajamares 2017. Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/cartilla-pronostico-pleamares-bajamares-costa-atlantica-colombiana>
- IDEAM, (2010) Temperatura del aire, y Valores medios multianuales de temperatura media en °C - Periodo 1981 – 2010. disponible en: <http://atlas.ideam.gov.co/cclimatologicas/info/tmedmen.html> y <http://atlas.ideam.gov.co/cclimatologicas/info/tmedmen.html>
- IGAC. (1996). Diccionario Geográfico de Colombia, 3ª ed. (revisada y aumentada). 1:288-294. Bogotá.
- INVEMAR (Eds). (2010). Biodiversidad del margen continental del Caribe colombiano. Serie de publicaciones Especiales, Invemar No. 20 p 458.
- INVEMAR, (2004). Informe del estado de los ambientes marinos y costeros en Colombia: año 2003 (Eds). Medellín: Servigráficas, 2004. 329 p. (Serie de publicaciones periódicas; No. 8) Recuperado de <http://www.invemar.org.co/documents/10182/14479/03CAM.pdf/80fb79b3-a2b8-468a-a4dc4a713770b2e0>
- ISTAS. (2012). Instituto Sindical de trabajo, ambiente y salud. Informe sobre los principales impactos de las prospecciones petrolíferas en el mar. Recuperado de: <http://www.istas.ccoo.es/descargas/Informe%20prospecciones%20petroliferas-final.pdf>
- Jensen, H.S., McGlathery, K.J., Marino, R., Howarth, R.W., (1998). Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds. *Limnology and Oceanography* 43, 799e810
- Jiménez-Ramos, I., Rojas, L., Martínez, G., y Ramírez, A. (2008). FRACCIONAMIENTO DE Mercurio en Sedimentos Superficiales de la Costa Norte y Golfo de Paria del Estado Sucre, Venezuela. [Ojs.udo.edu.ve](http://ojs.udo.edu.ve). Retrieved 6 June 2017, from <http://ojs.udo.edu.ve/index.php/boletiniov/article/view/846/673>
- Jourabchi, P. Meile, C. Pasion, LR. Cappellen, PV (2008). Quantitative interpretation of pore water O₂ and pH distributions in deep-sea sediments, In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 72, Issue 5, 2008, Pages 1350-1364, ISSN 0016-7037, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.012>.
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D., Mason, R.P., (2006). Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 7919–7921 Mercury and methylmercury flux estimation and sediment distribution in an industrialized urban bay (PDF Download Available). Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/259125696_Mercury_and_methylmercury_flux_estimation_and_sediment_distribution_in_an_industrialized_urban_bay [accessed Sep 23, 2017].

- Lalli, C. y Parsons, T. (1997). *Biological oceanography*. Oxford [England]: Butterworth Heinemann.
- Leipe, T, Moros, M, Kotilainen, A, Vallius, H, Kabel, K, Endler, M, y Kowalski, N. (2013). Mercury in Baltic Sea sediments—Natural background and anthropogenic impact, In *Chemie der Erde - Geochemistry*, Volume 73, Issue 3, , Pages 249-259, ISSN 0009-2819, Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2013.06.005>.
- Libes, S. (2009). *Introduction to marine biogeochemistry* (pp. 327-349). Amsterdam: Elsevier/Academic.
- Lira VF, Santos GAP, Derycke S, Larrazabal MEL, Fonsêca-Genevois VG, Moens T, (2011). Effects of barium and cadmium on the population development of the marine nematode *Rhabditis (Pellioditis) marina*. *Marine Environmental Research*. 2011;72:151–159
- Liu, J., Yin, P., Chen, B., Gao, F., Song, H., y Li, M. (2016). Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea. *Mar Pollut Bull*. Recuperado de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27197763>
- López, A (9 agosto de 2017). “La meta es cumplir con 54 pozos exploratorios para el 2017”, *Campetrol. Portafolio*. Recuperado de <http://www.portafolio.co/economia/la-meta-es-cumplir-con-54-pozos-exploratorios-para-el-2017-508554>
- Marine sediment oceanography. (2016). *Encyclopedia Britannica*. Retrieved 3 August 2016, from <https://global.britannica.com/science/marine-sediment>
- Márquez et al. (2013). Caracterización de aguas, sedimentos y comunidades marinas en el área de perforación exploratoria marina RC11 y sus áreas de mayor interés Siluro este y oeste, Caribe colombiano. INVEMAR. Informe Técnico Final para la empresa Ecopetrol. Santa Marta, D.T.C.H. 563p.
- Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FMM (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury - anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Acta*. 58:3191–3198.
- Matus, F. & Maire G., C. (2000). Relación entre la Materia Orgánica del Suelo, Textura del Suelo y Tasas de Mineralización de Carbono y Nitrógeno. *Agric. Téc.*, 60(2). Recuperado de <http://dx.doi.org/10.4067/s0365-28072000000200003>
- Medina, M., Correa, J. and Barata, C. (2007). Micro-evolution due to pollution: Possible consequences for ecosystem responses to toxic stress. *Chemosphere*, 67(11), pp.2105-2114.
- Mendoza, H, (2002). Perspectivas de minerales industriales en la Guajira. Subdirección de recursos del Subsuelo. Exploración y evaluación de recursos minerales RS3_02. INGEOMINAS, Bogotá, 39p.

- Merlano, C. (2010). Desarrollo Guajiro, Factores y conceptos para el desarrollo Guajiro. La Guajira. Blog de WordPress.com. *Uncategorized*. Recuperado de <https://desarrolloguajiro.wordpress.com/2010/04/16/hello-world/>
- Mesa, O., G. Poveda J Y L. F. Carvajal S (1997). Introducción al Clima de Colombia. Universidad Nacional de Colombia, Posgrado en Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos. Medellín., 390p.
- Minamb. República Bolivariana de Venezuela-Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2013) Plan de Ordenación y Gestión Integrada de las Zonas Costeras de Venezuela, Resumen Ejecutivo. Despacho del Viceministro de Ordenación y Administración Ambiental -Dirección General de Planificación y Ordenación Ambiental -Dirección Técnica de las Zonas Costeras. Caracas, Venezuela. 53 pp
- Monente, J. y Astor, Y. (1987). Observaciones hidrográficas superficiales en la región nororiental del Mar Caribe venezolano. Memoria Sociedad Ciencias Naturales La Salle 47 (127-128): 125-148.
- Morel F, Kraepiel AML, Amyot M., (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecological Systems*. 1998;29:543–566. doi: 10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543
- Mudroch, A & M. Azcue, J & Mudroch, P. (2017). Manual of bioassessment of aquatic sediment quality.
- Naciones Unidas, (2005). Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA) (1st ed.). Nueva York: Naciones Unidas. p 231
- Nahle, Nasif. (2008). Ambientes Marinos. ©Biology Cabinet Organization. New Braunfels, TX. Obtenido el 05 de 8 de 2016, de http://www.biocab.org/Ambientes_Marinos.html
- Neff, J M (2005). Composition, Environmental Fates, and Biological Effect of Water Based Drilling Muds and Cuttings Discharged to the Marine Environmental. Documento presentado a: Petroleum Environmental Research Forum (PERF) y American Petroleum Institute. Duxbury: Battelle, p. 23.
- Neff, J. (2002). Bioaccumulation in Marine Organisms: Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water. Elsevier, Países Bajos, 437 p.
- Neff, J. M., Rabalais, N. N., Boesch, D. F. (1987). Offshore oil and gas development activities potentially causing longterm environmental effects. In: Boesch, D. F., Rabalais, N. N. (eds.) Long-term environmental effects of offshore oil and gas development. Elsevier Applied Science, New York, p. 149-174
- Ng, A., Patterson, C.C., (1982). Changes of lead and barium with time in California offshore basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2307e2321

- Olivero, J. y Johnson, B., (2002). El lado gris de la Minería de Oro: La contaminación con mercurio en el norte de Colombia. ISBN: 958 - 33 - 3885 - 0 ed. Universidad de Cartagena. 123 p
- Ortiz I., Sanz J., Dorado M., Villar S. (2007). Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Informe de vigilancia tecnológica. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía CITME. Universidad de Alcalá España. 109p.
- Pabón J.D., Rojas, J. Montealegre, K. Rbertson, J. Cevallos, N. Martinez y E. Ñañez. (1998). El Océano, En: Leyva P. (Ed.), El medio ambiente de Colombia, IDEAM, Santafé de Bogotá 495 p.
- Paramo, J., Espinosa, L., Posada, B., Núñez, S., y Benavides, S. (2012). Distribución Espacial De Sedimentos En La Zona Norte Del Caribe Colombiano. Boletín De Investigaciones Marinas Y Costeras - INVEMAR, 41(1), 9-28. Recuperado de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-97612012000100001
- Petùs, C, C. García-Valencia, Y.F. Thomas Y M. Cessaraccio. (2007). Caracterización preliminar del proceso de surgencia costera de La Guajira a partir de observación satelital. Programa GEZ. Informe Final. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras – Invemar y Corporación Autónoma Regional de la Guajira - Corpoguajira. Santa marta D.T.C.H., Colombia, 53 p. + anexos.
- Pineda, V. (2008). Granulometría y Geoquímica de los Sedimentos Marinos en el Área Comprendida entre el Seno Reloncaví y Golfo Corcovado, Chile. Crucero Cimar 10 Fiordos. Ciencia y Tecnología del Mar, vol. 32, núm. 1, 2009, pp. 27-47 Comité Oceanográfico Nacional Valparaíso, Chile. Recuperado el 23 June 2016, from http://www.shoa.cl/n_cendhoc/productos/cimar10/resumenes/pdf/21_pineda.pdf
- Posada B.O y W. Henao. (2006). Diagnóstico de la erosion ne la zona costera del Caribe Colombiano. Invemar, Serie de Publicaciones Especiales, 13:35-38p.
- Pozebon, D., J.H.Z. Santos, M.C.R. Peralba, S.M. Maia, S. Barrionuevo, Y T.M. Pizzolato, (2009). Metals, arsenic and hydrocarbons monitoring in marine sediment during drilling activities using NAFs. Deep-Sea Research II, 56: 22–31
- Ramírez, M. (2014). Situacion del agua en la media y alta Guajira – Reservorios. Jagüyes y represas. La Guajira. Recuperado de <https://www.slideshare.net/MauricioEnriqueRamirez/situacin-del-agua-en-la-media-y-alta-guajira-2014-v2>
- Rangel-Buitrago, N. y J. Idárraga-García. (2010). Geología general, morfología submarina y facies sedimentarias en el margen continental y los fondos oceánicos del mar Caribe colombiano. 29-51. En: INVEMAR (eds.), Biodiversidad del margen continental del Caribe colombiano. Serie Publicaciones Especiales, Invemar (20): 455 p.
- Ravichandran, M., (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. Chemosphere 55, 319–331.

- Rezende, C., Lacerda, L., Ovalle, A., Souza, C., Gobo, A., Santos, D. (2002). The effect of and oil drilling operation on the trace metal concentrations in offshore bottom sediments of the campos basin oil field, SE Brazil. Recuperado de: <http://www.sciencedirect.com.bd.univalle.edu.co/science/article/pii/S0025326X02000474>
- Rodilla, M; Sánchez-Arcilla, A; Sierra, J P; González del Río, J; Cupul-Magaña, L A; Martí, E; Mösso-Aranda, C; Ferman-Almada, J L; (2006). Caracterización y patrones de distribución de los sedimentos superficiales en Bahía Cullera, España. *Ciencias Marinas*, 32() 617-629. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48032402>
- Rodríguez, F (2002). Estudio del comportamiento de las estructuras de gel y punto cedente, en presencia de contaminantes inertes y no inertes en fluidos de perforación base aceite. (Tesis de grado, Universidad Central de Venezuela). Recuperado de <http://saber.ucv.ve/xmlui/bitstream/123456789/222/1/Tesis%20Final.pdf>
- Rodríguez, G y Londoño, A C. (2002). *Maoa geológico del departamento de la Guajira*. INGEOMINAS, Bogotá, 206p.
- Rosa. y Farias, F. (1990). *Temas de oceanografía biológica en México*. México: Universidad Autónoma de Baja California. 90p.
- Ruiz Fernández, A. (2012). Analizan en el mar Caribe contaminantes acumulados desde 150 años. *Boletín UNAM-DGCS-046 Ciudad Universitaria*. http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2012_046.html
- S.E. Secretaría de Economía (2014) *Coordinación General De Minería, Dirección General de Desarrollo Minero. Perfil de mercado de la barita*. Recuperado de: http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_barita_2014.pdf
- Sadiq, M. (1992). *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, New York, 390 pp. Recuperado de: https://books.google.com.co/books?id=AbHfICKg5YkC&pg=PR7&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false
- Salomons, W. y Forstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin. En Mudroch, A., Azcue, J. Mudroch, P. (1996). *Manual of Physico-Chemical analysis of Aquatic Sediments*. United States of America: CRC Press, Inc. Recuperado de https://books.google.com.co/books?id=SfZYFUuD8_wC&pg=PA20&lpg=PA20&dq=SALOMONS+%26+FORSTNER,+1984&source=bl&ots=JohVvv1_G&sig=TZAWWTPfFMka8UwhQhOsWG_vpZs&hl=es&sa=X&ved=0CDgQ6AEwA2oVChMIyc7M4LDCxwIVwZiCh0mnQgU#v=onepage&q=SALOMONS%20%26%20FORSTNER%2C%201984&f=false

- Sánchez G, J., y Posada G., L. (2011). Rasgos Morfológicos de Arroyos en La Guajira Colombiana. Quinto Simposio Regional Sobre Hidráulica de Ríos. Recuperado de http://irh-fce.unse.edu.ar/R11/RE/RE_A06_Sanchez_et-al__Arroyos_Guajira_Colomb.pdf
- Sánchez Pardo, F. (2008). El Lago Maracaibo y su Repercusión Medioambiental. Giecryal. Recuperado de <https://web.ua.es/es/giecryal/documentos/alumnos/lago-de-maracaibo.pdf>
- Sanchez-garcia, Laura & Ramón de Andrés Alonso, José & Antoniodir. Martín Rubí, Juan. (2007). Caracterización geoquímica de sedimentos marinos del Golfo de Cádiz e implicaciones ambientales distribución y composición molecular de lípidos y formas refractarias de la materia orgánica. .7p.
- Sánchez-Ramírez, C., L. García, P. Tigreros, P. Martínez, E. Escarria, E. Fontalvo, H. F. Sáenz, T. Posada. (2012). Aguas, sedimentos y comunidades marinas en el Área de Mayor Interés de Perforación Exploratoria (AMI) Jarara, Caribe colombiano. INVEMAR, Coordinación de Servicios Científicos. Informe Técnico Final, para Petrobras Colombia Limited. Abril. Santa Marta. 269 p. + Anexos.
- Sanudo-Wilhelmy, S.A., Kustka, A.B., Gobler, C.J., Hutchins, D.A., Yang, M., Lwiza, K., Burns, J., Capone, D.G., Raven, J.A., Carpenter, E.J., (2001). Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. *Nature* 411, 66e69.
- Sanzone, D. M., Neff, J. M., Lewis, D., y Blake, J. (2016, March 1). Environmental Fates and Effects of Ocean Discharge of Drill Cuttings and Associated Drilling Fluids From Offshore Oil and Gas Operations. Environmental Fates and Effects of Ocean Discharge of Drill Cuttings and Associated Drilling Fluids From Offshore Oil and Gas Operations (PDF Download Available). Retrieved August 26, 2017, from https://www.researchgate.net/publication/299285673_Environmental_Fates_and_Effects_of_Ocean_Discharge_of_Drill_Cuttings_a
- Schenau, S.J., De Lange, G.J., (2001). Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Marine Chemistry* 75, 201e217.
- Selin, N. E. (2009). Global Biogeochemical cycling of mercury: A review. *Environ. Resour*, 34:43–63pp
- Shao C, Sui Y, Tang D, Legendre L (2016) Spatial variability of surface-sediment porewater pH and related water-column characteristics in deep waters of the northern South China Sea. In *Progress in Oceanography*, Volume 149, 2016, Pages 134-144, ISSN 0079-6611, Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2016.10.006>.
- Simpson SL, Batley GB and Chariton AA (2013). Revision of the ANZECC/ARMCANZ Sediment Quality Guidelines. CSIRO Land and Water Science Report 08/07. CSIRO Land and Water

- Solano, O.D, C. Sanchez, L. Espinosa, M. Rueda, A. Baez, E. Escarria, M. Murcia, F. Cortés, H.F. Saenz, W. Gualteros Y D. Vega. (2008). Monitoreo ambiental de la calidad de aguas, sedimentos y comunidades marinas en la zona de influencia directa del Pozo Exploratorio Arazá I. INVEMAR, Coordinación de Servicios Científicos. Informe Técnico Final, para la empresa PETROBRAS Colombia Ltd., Santa Marta. 319 p + Anexos
- Szava-Kovats Robert C. (2008). Grain-size normalization as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the <math><63\ \mu\text{m}</math> fraction fine enough?. *Marine Pollution Bulletin*. Volume 56, Issue 4, April 2008, Pages 629–632. Recuperado de <http://bibliotecavirtual.unad.edu.co:2069/science/article/pii/S0025326X08000271>
- Tam, N., M. Yao. 1998. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Science of the Total Environment*. 216: 33-39.
- Tiller, K. G., (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. In: *Advances in Soil Science*, 9, B. A.Steward, (Ed.). 113-142, Springer Verlag, .New York.
- Trefry, J. H. 1(1982). An overview of the marine biogeochemistry of barium. Report to the American Petroleum Institute, Washington, DC. 25 pp.
- United Nations Environment Programme (UNEP), International Labour Organisation (ILO), World Health Organization (WHO). Bario. (1990). Geneve. Universidad Estatal de Pensilvania. 24pp
- Valdés, Jorge, & Castillo, Alexis. (2014). Evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos marinos en el sistema de bahías de Caldera (27°S), Chile. *Latin american journal of aquatic research*, 42(3), 497-513. Recuperado en 24 de septiembre de 2017, de http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-560X2014000300010&lng=es&tlng=es.
- Valdés, Jorge, y Sifeddine, Abdel. (2009). Composición elemental y contenido de metales en sedimentos marinos de la bahía Mejillones del Sur, Chile: evaluación ambiental de la zona costera. *Latin american journal of aquatic research*, 37(2), 131-141. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-560X2009000200002>
- Vázquez-Figueroa, V., Canet, C., Prol-Ledesma, R., y Villanueva-Estrada, R. (2014). La frontera final: el océano profundo (pp. 47-54). México, D.F.: Antonio Low Pfeng y Edward M. Peters Recagno.
- Veinott, G, Perron-Cashman, S, Robin Anderson, M (2001). Baseline Metal Concentrations in Coastal Labrador Sediments, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 42, Issue 3, 2001, Pages 187-192, ISSN 0025-326X, Recuperado de [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00141-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00141-7).

- Vernette, G., A. Mauffret, C. Bobier, L. Briceño Y J. Gayet. (1992). Mud diapirism, fan sedimentation and strike-slip faulting, Caribbean Colombia Margin. *Tectonophysics*. 202: 335-349.
- Villalobos, F. J., y E. Escobar. (2007), "Distribución espacial del carbono orgánico total en el sedimento superficial de la planicie abisal del Golfo de México." *Carbono en ecosistemas acuáticos de México*. Instituto Nacional de Ecología, Semarnat-Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, México p. 117.
- Vivas-Aguas, L. J. (2011). Formulación del índice de calidad de aguas costeras para los países del Proyecto Spincam: Documento Metodológico. Red de información y datos del Pacífico Sur para el apoyo a la gestión integrada del área costera (SPINCAM). Invemar-Programa Calidad Ambiental Marina, Santa Marta. 42 p.
- Wade, T. L., Y.Soliman, S.T. Sweet, G.A. Wolff Y B.J. Presley. (2008). Trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations in deep Gulf of Mexico sediments. *Deep-Sea Research*. 55(2): 2585-2593
- Weihaupt G. J. 1984. Exploración de los océanos. Editorial Continental, S.A. de C.V., México
- Wentworth, C. A. (1922). Scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30 (5): 377-392.
- Whitacre, D. (2013). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* volume 226. New York, NY: Springer New York.