

Universidad Autónoma de Baja California.

Facultad de Ciencias Marinas.

**GEOQUIMICA DE ELEMENTOS TRAZA EN CORALES DE TOBAGO
COMO TRAZADORES DE PALEODESCARGAS FLUVIALES
DEL RIO ORINOCO.**

**Tesis que para obtener el título de Oceanólogo presenta:
Victor Alejandro Arias Esquivel.**

Ensenada, Baja California

Octubre de 1996.

Universidad Autónoma de Baja California.

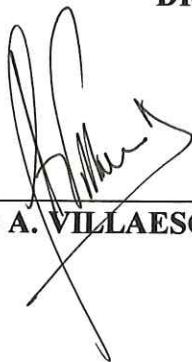
Facultad de Ciencias Marinas.

**GEOQUIMICA DE ELEMENTOS TRAZA EN CORALES DE TOBAGO
COMO TRAZADORES DE PALEODESCARGAS FLUVIALES
DEL RIO ORINOCO.**

**Tesis que para obtener el título de Oceanólogo presenta:
Victor Alejandro Arias Esquivel.**



DR. JOSE D. CARRIQUIRY BELTRAN



M.C. JULIO A. VILLAESCUSA CELAYA



M.C. FRANCISCO J. ARANDA MANTECA

Ensenada, Baja California

Octubre de 1996.

Resumen

Se llevó a cabo un estudio en Charlotteville, Tobago para evaluar las razones molares de Cd/Ca y Ba/Ca en una muestra del coral *Montastrea annularis* y su capacidad de funcionar como indicadores de las variaciones interanuales e interestacionales de las descargas fluviales del río Orinoco, Venezuela. Para ello se empleó la técnica de ultralimpieza para muestras de corales establecida por Shen y Boyle (1988) y la cuantificación de elementos traza por medio de espectrometría de absorción atómica y la espectrometría de emisión de plasma inducido. Los valores encontrados (1.44-11.77 $\mu\text{molBa/molCa}$) para la razón Ba/Ca fueron acordes con lo reportado para otras localidades del Mar Caribe (Shen y Sanford, 1989; Deslarzes et al., 1993), en el caso de la razón Cd/Ca los valores encontrados (0.33-22.85 nmolCd/molCa) son acordes con los reportados para el Océano Pacífico (Shen y Sanford, 1989; Shen, 1993). Se establecieron correlaciones entre las razones Cd/Ca, Ba/Ca, crecimiento esquelético y los volúmenes de descarga del río Orinoco para las variaciones interanuales. Se encontró una relación directa para la razón Ba/Ca vs. volúmenes de descarga y para la razón Cd/Ca vs. crecimiento esquelético; y una relación inversa para los volúmenes de descarga y la razón Cd/Ca. Para las variaciones interestacionales no se obtuvieron buenas correlaciones entre las variables ($r < 0.5$), definiéndose únicamente relaciones entre las tendencias en base a los promedios estacionales. En conclusión se encontró que las razones Cd/Ca y Ba/Ca determinadas en el coral localizado en Tobago tienen la capacidad de funcionar como indicadores de las variaciones interanuales de las descargas fluviales del río Orinoco, Venezuela. Por otra parte, en el caso de las variaciones interestacionales no tienen la misma capacidad, tal vez por la influencia de factores oceanográficos o climáticos que determinan la distribución de las aguas del río Orinoco a través del Mar Caribe.

Agradecimientos

Al Dr. José Domingo Carriquiry por su constante apoyo, interés y confianza que muchas veces sobrepasa la mía.

Al M.C. Julio A. Villaescusa por su constante asesoramiento en cuestiones técnicas y por su paciencia.

Al Dr. Miguel Angel Huerta por su apoyo y paciencia.

A todos los que integran el Departamento de Geoquímica Ambiental que en un momento dado fueron parte medular en la realización de este trabajo.

Al Departamento de Investigación y Posgrado por el apoyo económico brindado durante la realización de esta tesis.

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas por el apoyo en infraestructura para la realización de los análisis.

A Malek por su paciencia y su apoyo durante todos estos años.

Dedicatoria

A mi Madre, por todo su apoyo y amor durante todos estos años

A Malek, por mostrarme una forma distinta de amar y por su paciencia

A MariaSabina, por darme la oportunidad de aprender y recordar

Indice General

	Página
I Introducción.....	1
II Antecedentes.....	3
III Objetivo.....	4
IV Descripción del área de estudio.....	5
a) Variaciones de la estacionalidad en Tobago.....	5
b) Precipitación pluvial.....	8
c) Volúmenes de descargas fluviales.....	8
d) Dispersión de las aguas del río Orinoco en el Mar Caribe.....	8
e) Corrientes oceánicas en el Mar Caribe.....	9
V Materiales y métodos.....	11
a) Preparación y limpieza previa de la muestra.....	11
b) Limpieza primaria.....	12
c) Limpieza final.....	13
d) Preparación de estándares.....	15
e) Coprecipitación y análisis.....	15
VI Resultados.....	17
a) Crecimiento esquelético.....	17
b) Razón molar Cd/Ca.....	18
c) Razón molar Ba/Ca.....	18
VII Discusiones.....	21
a) Variaciones anuales.....	21
b) Variaciones estacionales.....	29
VIII Conclusiones.....	36
IX Recomendaciones.....	39
X Referencias bibliográficas.....	40

Apéndices

Apéndice I Tablas de resultados.....	44
Apéndice II Metodología para la medición en el espectro de absorción atómica.....	53
Apéndice III Metodología para el análisis en el espectrómetro de emisión de plasma inducido (IRIS-AP).....	56

Índice de Figuras.

	Página
Figura 1.- Ubicación de la localidad de estudio Charlotteville, Tobago, Mar Caribe.....	6
Figura 2.- Variaciones mensuales de Nubosidad y velocidad del viento (a), Temperatura superficial del agua de mar (b) y Volúmenes de descarga del río Orinoco (c).....	7
Figura 3.- Patrón de corrientes en el Atlántico Tropical.....	9
Figura 4.- Diagrama general de la metodología para el análisis de elementos traza en corales.....	14
Figura 5.- Variaciones anuales de crecimiento esquelético, volúmenes de descarga del Río Orinoco, precipitación pluvial, razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca y Temperatura oceánica superficial (TOS).....	19
Figura 6.- Variaciones estacionales de volúmenes de descarga del Río Orinoco, razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca y Temperatura oceánica superficial.....	20
Figura 7.-Correlaciones de las variaciones anuales de las razones molares metal/Ca, volúmenes de descarga, precipitación pluvial para el periodo 1976-1987.....	24
Figura 8.- Correlaciones de las variaciones anuales de las razones metal/Ca, crecimiento esquelético, volúmenes de descarga, precipitación pluvial para el periodo 1976-1987 (eliminando 1979).....	25
Figura 9.- Correlaciones de las variaciones anuales de las razones metal/Ca, crecimiento esquelético, volúmenes de descarga, precipitación pluvial y Temperatura oceánica superficial para el periodo 1981-1987.....	28
Figura 10.- Correlaciones de las variaciones estacionales de las razones metal/Ca, volúmenes de descarga, y Temperatura oceánica superficial para los periodos 1975-1986 y 1981-1986.....	31
Figura 11.- Tendencias estacionales promedio de la razón molar Cd/Ca , razón molar Ba/Ca y volúmenes de descarga para el periodo 1975-1986.....	33
Figura 12.- Tendencias estacionales promedio de la razón molar Cd/Ca , razón molar Ba/Ca, volúmenes de descarga y temperatura oceánica superficial para el periodo 1981-1986.....	34
Figura 13.- Tendencias estacionales promedio de la razón molar Cd/Ca , razón molar Ba/Ca y volúmenes de descarga para el periodo 1975-1980.....	35

Indice de Tablas.

	Página
Tabla I.- Crecimiento esquelético, razones molares de Cd/Ca y Ba/Ca para <i>Montastrea annularis</i> (c5), Charlotteville en Trinidad y Tobago.....	44
Tabla II.- Precipitación pluvial, volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco y Temperatura superficial del océano Atlántico para periodos anuales.....	45
Tabla III.- Volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca y Temperatura superficial del océano para <i>Montastrea annularis</i> (c5), Charlotteville, Tobago.....	46
Tabla IV.- Anomalías de crecimiento esquelético, razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca para <i>Montastrea annularis</i> (c5), Charlotteville, Trinidad y Tobago.....	48
Tabla V.- Anomalías de Precipitación pluvial, volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco y Temperatura superficial del océano Atlántico para periodos anuales.....	49
Tabla I.6.- Anomalías de volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca y Temperatura superficial del océano Atlántico para <i>Montastrea annularis</i> (c5), Charlotteville, Trinidad y Tobago.....	50
Tabla I.7.- Resumen de los factores y las características de los tres patrones de dispersión de los pigmentos en el Atlántico y en el Mar Caribe modificada de Muller-Karger <i>et al.</i> , 1990.....	52

I.-INTRODUCCION

Los corales son organismos que pertenecen al Phylum Cnidaria, el cual contiene taxas coloniales con esqueletos calcáreos. Los corales hermatípicos, o constructores de arrecifes, se asocian simbióticamente a una alga dinoflagelada, del género *Zooxanthellae*, que habita en el tejido vivo del coral. Esta asociación limita las condiciones de vida del coral a la zona fótica. Además, los corales arrecifales se limitan a latitudes tropicales y subtropicales debido a su gran sensibilidad a cambios extremos en la temperatura del océano.

Los corales hermatípicos secretan un esqueleto bandeado, lo cual ofrece una resolución de tiempo (año con año o estación con estación) excelente para realizar reconstrucciones detalladas de efectos climáticos sobre la superficie del océano (Shen y Sanford, 1990). Estas bandas se componen de una banda de alta densidad y otra de baja densidad, representando ambas (en conjunto) un año de crecimiento.

Un factor que afecta las condiciones de vida de los corales es la turbidez. Si la cantidad de material particulado en suspensión aumenta, se reduce la luz disponible en la columna de agua. Por esta razón, las descargas continentales que eutrofican a la zona costera favorecen el aumento de la biomasa fitoplanctónica, disminuyendo la penetración solar en la columna de agua, influyendo finalmente en los corales (Wellington y Glynn, 1983).

La comprensión de la historia evolutiva y ambiental de los arrecifes coralinos ha avanzado ampliamente en las últimas dos décadas. Se ha considerado que variables fisicoquímicas como la temperatura del océano, turbidez, pH, luz, etc; son capaces de afectar la fisiología de un coral de tal manera que quedan registradas en su matriz carbonatada (Amiel *et al.*, 1973).

En particular, actualmente se reconoce que las bandas de crecimiento anual de los corales funcionan como registros naturales de variabilidad climática. Mediante estudios de eventos ambientales registrados en corales hermatípicos, se ha logrado comprender la relación existente entre la fisiología del coral y los cambios ambientales del presente y del pasado (e.g., Carriquiry *et al.*, 1988; Shen, 1993; Carriquiry *et al.*, 1994). Al correlacionar el conocimiento actual de la fisiología del coral con los factores ambientales, es posible aplicar el crecimiento esquelético como un indicador en la explicación de problemas de reconstrucción ambiental (Hudson *et al.*, 1976).

Los estudios químicos de fósiles marinos carbonatados, orientados a reconstruir paleoambientes, se iniciaron con el uso de los metales alcalino térreos Mg, Sr, Ba (Odum, 1951; Chave, 1954; Turekian, 1955; Thompson y Chow, 1955). La razón para investigar estos elementos fue su similitud química (en valencia) con el Ca y su diagénesis en la mineralización de CaCO_3 . Posteriormente, se utilizaron otros elementos, tales como los metales de transición, uranio y elementos de tierras raras, en la aragonita del coral (Shen y Sanford, 1990). Para considerar a los componentes esqueléticos como indicadores potenciales de paleoambientales es indispensable que estos reflejen las condiciones del medio ambiente en el momento en que se integran al esqueleto del coral.

Varios constituyentes traza, como el Cd, Mn, Sr y Ba entre otros han sido cuantificados en el agua de mar y los procesos ambientales que controlan su concentración han sido delineados, dando como resultado la implementación de una herramienta que nos permite reconstruir la historia de eventos oceánicos superficiales en latitudes tropicales con detallada precisión (Shen, 1993).

Lo anterior implica el demostrar la verdadera sustitución del Calcio (en la matriz de CaCO_3) por elementos traza, a niveles de ppb. Para tal efecto, es necesario considerar un proceso de equilibrio fisicoquímico de las estructuras de los minerales relacionados y las mediciones empíricas de elementos traza abundantes.

Algunos elementos traza divalentes (Cd, Ba, Ra, Sr, Co) parecen estar incorporados en la aragonita del coral con un coeficiente de distribución (KD) igual a 1.0 (Shen y Boyle, 1987; Linn *et al.*, 1989):

$$K_D = \frac{([\text{Me}]/[\text{Ca}]_{\text{coral}})}{([\text{Me}]/[\text{Ca}]_{\text{agua de mar}})} = 1.0 \quad \begin{array}{l} \text{donde } [\text{Me}] = \text{Concentración del metal} \\ [\text{Ca}] = \text{Concentración de calcio} \end{array}$$

De esta forma, la precipitación del CaCO_3 puede ser evidenciada como un proceso de equilibrio, el cual puede ser expresado por la sustitución del metal por el calcio con la ecuación:



En este proceso se sugiere una coprecipitación de Ca y Me^{2+} en equilibrio termodinámico.

La relación Metal/Calcio en esqueletos de coral incluye elementos de particular interés como el cadmio (Cd), manganeso (Mn), bario (Ba), estroncio (Sr). Cada uno de ellos refleja, dependiendo de la localidad, patrones de circulación oceánica, su concentración en el agua de mar superficial y perturbaciones antropogénicas; condiciones que permiten reconstruir historicamente cambios en la dirección de los vientos, aporte de nutrientes por surgencias, ciclos de lluvias y descargas de ríos, o variaciones de la temperatura superficial del océano (Shen *et al.* 1987; Shen y Boyle 1987, 1988; Shen y Sanford 1990; Shen *et al.* 1991; Shen *et al.* 1992). Lo anterior es posible solamente por métodos analíticos capaces de alcanzar niveles de detección con alta sensibilidad, tanto la absorción atómica con horno de grafito como la espectrometría de emisión por plasma inducido (ICP) son técnicas analíticas ideales para estos objetivos (Shen y Boyle, 1988).

II.-ANTECEDENTES

La capacidad que tienen los corales de almacenar información climática en sus esqueletos ya ha sido plenamente comprobada; tanto mediante perspectivas isotópicas (Dunbar y Wellington, 1981; Druffel, 1985; Carriquiry *et al.*, 1988; Delaney *et al.*, 1989; Cole *et al.*, 1990; Dunbar *et al.*, 1991 y Carriquiry *et al.*, 1994) como mediante perspectivas de elementos traza incorporados en la redícula cristalina del carbonato de calcio esquelético (Shen *et al.*, 1988; Linn *et al.*, 1989; Shen y Sanford, 1990; Shen *et al.*, 1992; Shen, 1993) o por una combinación de ambas perspectivas (Shen *et al.*, 1992; Cole *et al.*, 1992).

La geoquímica del cadmio ha sido ampliamente estudiada en el océano (Boyle *et al.*, 1976; Bruland, 1983; Shen y Boyle, 1987; Shen *et al.*, 1988). Mediante estos estudios se ha encontrado que el cadmio presenta un comportamiento tipo nutriente y que guarda una fuerte correlación con los niveles de fosfato en el océano (Boyle *et al.*, 1976). Al estudiar las variaciones de la concentración de Cd en el esqueleto de coral se ha determinado que estos esqueletos registran eventos de surgencias mediante señales altas en la razón Cd/Ca (Shen y Sanford, 1990; Shen, 1993).

Asimismo, otros estudios han encontrado que la razón Mn/Ca registrada en corales está fuertemente correlacionada con eventos de flujo de sedimentos, resuspensión y aporte de nutrientes (Shen y Sanford, 1990; Shen *et al.*, 1991; Shen, 1993). Los perfiles de Mn disuelto en la columna de agua muestran un enriquecimiento superficial debido al efecto de descargas de ríos, la difusión de sedimentos costeros y la depositación de partículas atmosféricas. Por otra parte, la razón Sr/Ca indica variaciones de la temperatura superficial del agua de mar (Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992). La razón Ba/Ca es un buen trazador de paleodescargas y esta en función de la variación en los niveles de nutrientes en el océano (Shen y Sanford, 1990) debido a su distribución tipo nutriente similar a la de los silicatos, y por lo tanto, presenta un ciclo de consumo aguas superficiales y una subsecuente regeneración primaria a profundidades análogas a la del ópalo biogénico y al carbonato de calcio.

Risk *et al.* (1992) analizaron la posibilidad de obtener un registro de las descargas fluviales del río Orinoco, mediante el procesamiento de muestras de coral de dos localidades en Tobago (Speyside y Charlotteville) determinando la razón de crecimiento por año, el porcentaje de sedimento atrapado en la matriz de aragonita y la estratigrafía de isótopos (^{18}O y ^{13}C). En este estudio los autores demuestran que los corales de Tobago son capaces de registrar las variaciones en las descargas fluviales del río Orinoco.

La hipótesis de trabajo es que las razones molares de Cd/Ca y Ba/Ca en el esqueleto de coral *Montastrea annularis* en Tobago funcionan como trazadores de las descargas fluviales del río Orinoco.

III.-OBJETIVO

Determinar, mediante el cálculo de las razones Cd/Ca y Ba/Ca en esqueletos de coral *Montastrea annularis*, colectados en la isla de Tobago, si estos corales registran las variaciones en las descargas fluviales del río Orinoco, Venezuela, para el periodo comprendido entre 1976 a 1988.

IV.-DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

Trinidad y Tobago son dos islas que se localizan al sur del Mar Caribe, Trinidad con un área de 4,828 km² y Tobago con un area de 300 km²; ambas se ubican al Noreste de Venezuela. Tobago tiene una gran diversidad de arrecifes coralinos (Risk *et al.*, 1992; Hudson, 1984) y se caracteriza por un relieve montañoso con pendientes abruptas en el norte y algunas llanuras en el sur, además de numerosas pequeñas bahías a lo largo de su línea de costa (Fig.1).

La época de lluvias en esta latitud ocurre durante Junio-Diciembre, con dos periodos secos: uno corto a finales de Septiembre-Octubre y un periodo largo de Enero-Mayo (Risk *et al.*, 1992). La temperatura del agua de mar permanece relativamente constante durante todo el año, con una valor aproximado de 27°C (Yanes y Ramírez, 1988). Las variaciones estacionales de la salinidad oscilan entre 36‰ durante Marzo y Abril y 33.4 a 34.5‰ en Octubre y Noviembre (Monente, 1986). El Servicio Canadiense de Datos Ambientales y Atmosféricos, a partir de una base de datos de cien años reporta una variación estacional en la temperatura superficial del agua de mar de 26.3°C en Febrero a 28.6°C en Septiembre.

Variaciones de la estacionalidad en Tobago

El factor determinante de la variación climática en la zona es la migración estacional Norte-Sur de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) produciendo cambios en la descarga de los ríos, los patrones meteorológicos (lluvias y vientos) y oceanográficos (salinidad y temperatura) que afectan la circulación de las aguas del Mar Caribe (Dawdy *et al.*, 1983; Muller-Karger y Varela, 1989; Monente, 1992; y Muller-Karger, 1993). A continuación se presentan las variaciones anuales de la precipitación pluvial y las variaciones anuales y estacionales de los volúmenes de descarga del Orinoco. Además se hace una descripción de la dispersión de la pluma del Orinoco en el Caribe; así como de las corrientes oceánicas que controlan su distribución.

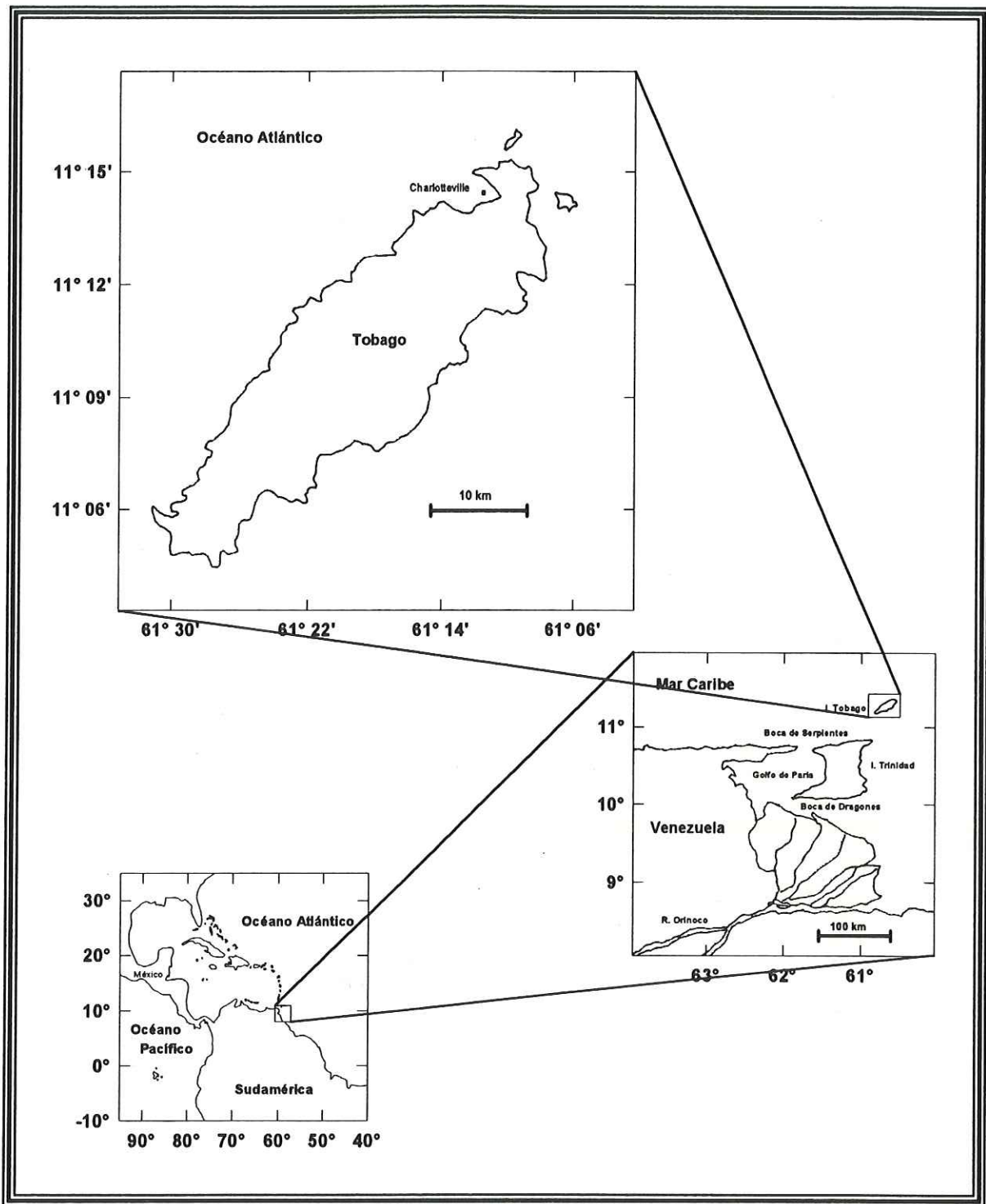


Fig. 1.- Ubicación de la localidad de estudio, Charlotteville, Tobago, Mar Caribe

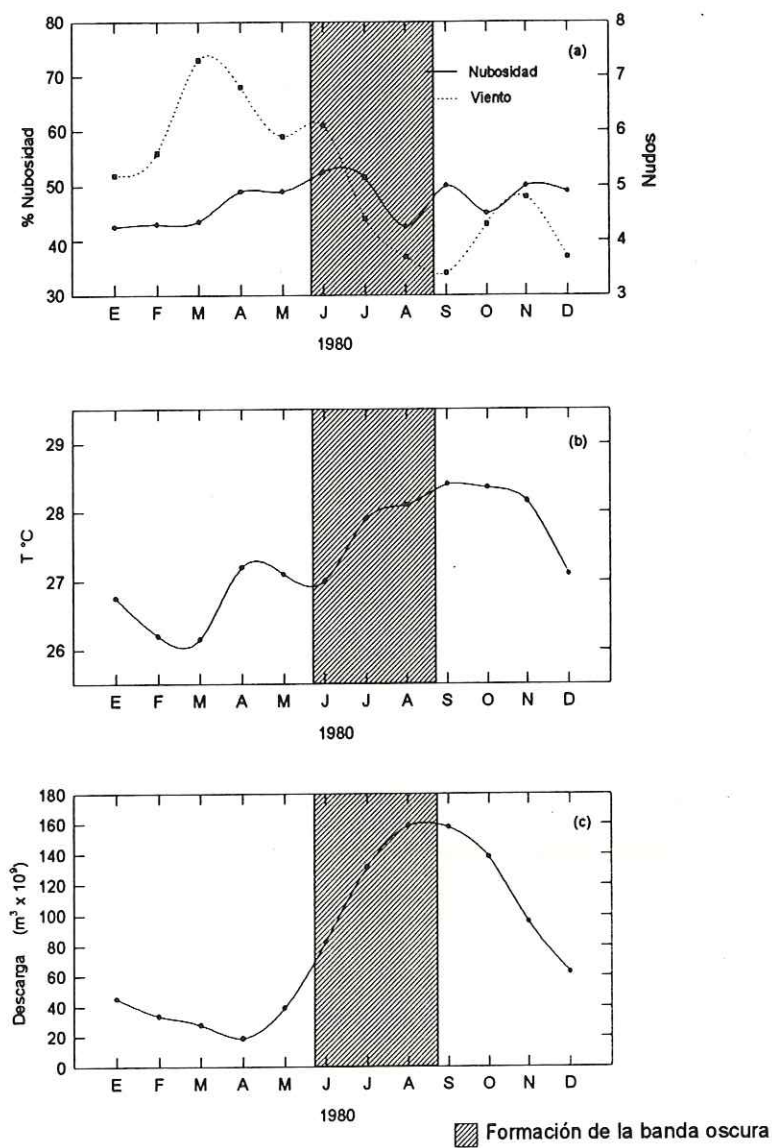


Fig.2.- Variaciones mensuales de Nubosidad y Velocidad del viento (a), Temperatura superficial del agua de mar (b) y Volúmenes de descarga del río Orinoco (c). (Tomados de Heileman y Ramsaroop, 1990).

Precipitación pluvial

El valor promedio anual es de 1.23 ± 0.06 m/año, con un mínimo de 0.9 y un máximo de 1.69 m/año (Muller-Karger, 1993). Los valores correspondientes a la precipitación pluvial en el periodo 1975-1987 se muestran en la Fig. 4 (ver tabla II en el apéndice I para los valores anuales exactos).

Volúmenes de descargas fluviales

Variaciones anuales

El valor promedio anual es de $1.044 \pm 0.030285 \times 10^{12}$ m³, con un mínimo de 0.900632×10^{12} m³ y un máximo de 1.197×10^{12} m³. Los valores de volúmenes de descarga anual del Río Orinoco para el periodo 1975-1987 se se pueden apreciar en la Fig 4 (ver tabla II en el apéndice I para los valores anuales exactos).

Variaciones estacionales

El valor promedio estacional es de $82.77674 \pm 7.46821 \times 10^9$ m³, con un mínimo de 17.897×10^9 m³ y un máximo de 181.013×10^9 m³. Los valores de los volúmenes de descargas estacionales del Río Orinoco correspondientes al periodo 1975-1987 se pueden apreciar en la Fig.5 (ver tabla III en el apéndice I para los valores estacionales exactos).

De acuerdo con Muller-Karger (1990); la precipitación pluvial y las descargas fluviales del Orinoco presentan un corrimiento a lo largo del año, dado que existe una gran superficie de captación, mantos freáticos y cuencas o lagos donde el agua reposa por meses, antes de descender por los afluentes del río.

Dispersión de las aguas del río Orinoco en el Mar Caribe

La dispersión de las aguas del río Orinoco en el Mar Caribe sigue un patrón dividido en tres estadios durante el año (Monente, 1986, 1989; Muller-Karger y Varela, 1989). Una etapa de dominio de surgencias (Marzo-Mayo), seguida por el dominio de la descarga del río Orinoco (Julio-Noviembre), para finalizar con condiciones de transición entre las influencias señaladas (Diciembre-Febrero). Muller-Karger y Varela (1989) reportan un patrón de corrientes para el Mar Caribe, definiendo la influencia del río Amazonas y el río Orinoco.

El río Orinoco tiene una fuerte influencia estacional sobre el Mar Caribe. Durante los meses de mínima descarga (Febrero-Abril), la mayor parte del flujo del Orinoco entra en el Golfo de Paria, entre Trinidad y Venezuela. Una fracción fluye rodeando la región Este de Trinidad, pero comunmente permanece entre Trinidad y Tobago. La descarga entra al Mar Caribe a través de la Boca de Dragón y el Pasaje de Granada, y continua su deriva en dirección Oeste -Noroeste, permaneciendo en sur del Mar Caribe. Este es el periodo de mínima influencia del Río Orinoco en el mar Caribe.

Durante el periodo de máxima descarga (Julio-Noviembre), el flujo del río Orinoco envuelve completamente Trinidad, Tobago, Granada y San Vicente (siendo la influencia máxima). En ocasiones Santa Lucía es el límite de influencia de la pluma de dispersión en el Caribe (Muller-Karger y Varela, 1989; Monente, 1992; y Muller-Karger, 1993).

Corrientes oceánicas en el Mar Caribe

Durante los meses de enero a abril, en que la ZCIT está situada en su posición más meridional (0° - 5° S), se produce una estación seca en la parte norte del continente sudamericano. En esta época los vientos alisos se intensifican entre el Ecuador y los 20° N ocasionando surgencias a lo largo de las costas de Venezuela y Colombia. Además se da un desplazamiento de masas de agua del Atlántico Nor-Ecuatorial hacia el Oeste, intensificandose la Corriente de Guyana (CG) y la Corriente Ecuatorial del Norte (CEN).

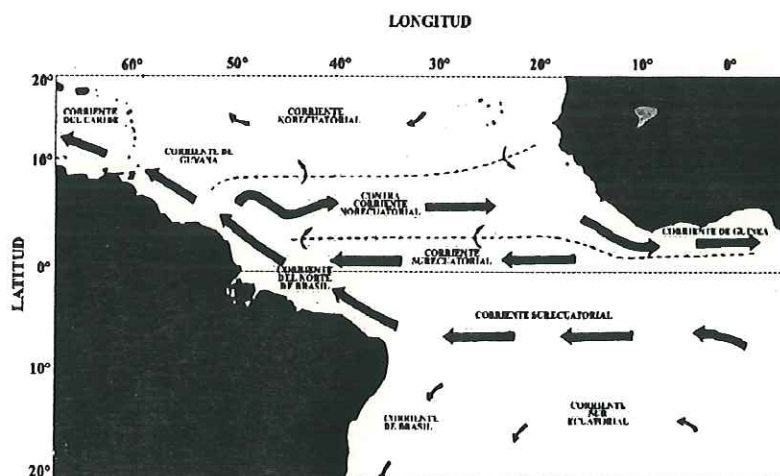


Fig.3.- Patrón de corrientes en el Atlántico Tropical (Modificado de Richardson y Walsh, 1986).

En mayo la ZCIT se mueve hacia latitudes más septentrionales, alcanzando los 8° - 10° N en agosto, posición que mantiene hasta octubre cuando inicia el regreso hacia el sur. Esto tiene como consecuencia una disminución de los vientos alisios, así como un incremento en la precipitación pluvial en la zona norte de Sudamérica, lo cual a su vez provoca un aumento en el caudal del río Orinoco (aunque su efecto puede ser no inmediato). Durante este periodo también se intensifica la Contra-Corriente Nor-ecuatorial (CCNE), la cual fluye al Este en la banda latitudinal de 6° - 8° N alimentándose de las aguas de la Corriente de Brasil del Norte (CBN); ocasionando la disipación estacional de la Corriente de Guyana y la dispersión de las aguas descargadas por el Amazonas hacia el centro del Atlántico. Asimismo el flujo de la Corriente Ecuatorial del Norte hacia el Caribe disminuye por la práctica ausencia de los vientos alisios.

V.-MATERIALES Y METODO

Durante el mes de mayo de 1988 una colonia del coral *Montastrea annularis*, de 25 cm de altura, fue colectada viva e intacta a una profundidad de 2 m de un arrecife de Tobago. El espécimen fue seccionado, generandose una rebanada con un espesor de 5 - 8 mm. Las bandas anuales de crecimiento esquelético fueron contadas a partir de impresiones "positivas" de imágenes de rayos X. Se estableció una razón de crecimiento promedio de 10.43 mm por año, obtenida del eje de mayor longitud de dos transectos de la misma rebanada. Se establecieron los periodos de estacionalidad de tres meses utilizando un acetato y se trazaron dos transectos sobre la rebanada de coral: uno para obtener muestras para análisis de elementos traza en periodos anuales y el otro transecto para muestras estacionales. El procedimiento de pretratamiento y análisis de las muestras de coral para el análisis de elementos traza se realizó de acuerdo a la técnica establecida por Shen y Boyle (1988). Esta técnica esta diseñada para eliminar mediante pasos sucesivos de oxidación y reducción, los metales adsorbidos en la superficie porosa del esqueleto del coral, permitiendo así que los metales analizados se relacionen directamente con los presentes en la red cristalina de carbonato de calcio, la cual refleja durante su formación las concentraciones de los metales en el océano. Las generalidades del método se presentan en el diagrama de flujo general de la técnica (Fig. 2) y se describen a continuación :

PREPARACION Y LIMPIEZA PREVIA DE LA MUESTRA

Posterior a la colecta la colonia coralina viva se sometió a un proceso de blanqueado en una mezcla de hipoclorito de sodio y agua en una proporción aproximada de 1:1, durante 1 ó 2 semanas de acuerdo a lo establecido por Shen y Boyle, (1988).

Con una cortadora de roca se seccionó la muestra de coral a un espesor aproximado de 5-8 mm. Se recomienda utilizar agua destilada como lubricante para facilitar el proceso. Habiendose obtenido las rebanadas de coral, se obtuvieron sus imágenes de rayos X.

Después de obtenidas las radiografías e identificadas las bandas de crecimiento correspondientes a cada año, se cortaron de manera individual; posteriormente cada banda se seccionó en 4 intervalos esqueléticos correspondientes a una variación estacional trimestral; los cortes se guardaron en viales limpios. El procedimiento se realizó con una pequeña sierra manual marca Dremel (Motor Tool) con un disco de 0.5 mm de espesor y 2.5 cm de diámetro que se utilizó para obtener las muestras.

LIMPIEZA PRIMARIA.

Considerando las pérdidas por trituración, limpieza y tamizado se recomienda utilizar muestras de 1.5 gramos por cada banda. Los cortes de cada banda se sometieron a lavados con agua desionizada en un baño ultrasónico (3 veces, con una duración de cinco minutos cada uno).

Posteriormente se realizaron 3 lavados con HNO_3 0.2 N, con una duración de dos minutos cada uno, para ayudar a remover la contaminación (por manipulación de la muestra) de metales sobre la superficie de las muestras.

Las muestras se trituraron en un mortero de ágata hasta obtener fragmentos de aproximadamente 5mm de tamaño con la finalidad de tener un mayor acceso al detritus y material orgánico atrapados en los intersticios del esqueleto poroso del coral.

Las muestras fragmentadas se sometieron a un lavado con agua desionizada en baño ultrasónico por 10 minutos, tres minutos en HNO_3 0.15 N, 20 minutos en una mezcla oxidante de H_2O_2 al 30 % y NaOH 0.2 N en una proporción de 1:1, con calentamiento alternado en un baño de agua a temperatura de ebullición, y finalmente tres minutos en HNO_3 0.15 N. Esta secuencia se repitió para las muestras que aún no estaban visiblemente decoloradas. El propósito de esta limpieza previa es eliminar, hasta donde sea posible, la mayor parte de la contaminación superficial antes de realizar una segunda trituración de las muestras para llevar las partículas a tamaños más finos. Las muestras se deben secar completamente antes de continuar con el siguiente paso.

Las muestras se trituraron en el mortero de ágata, reduciéndolas a un tamaño de 250-600 μm mediante un tamizado con una malla de polipropileno previamente descontaminada. La cantidad de muestra varía dependiendo de la concentración esperada del elemento traza, así como de las pérdidas durante la limpieza primaria. Se utilizaron cantidades de 240 mg aproximadamente para cada muestra.

LIMPIEZA FINAL.

El polvo de coral fue transferido a tubos de centrifuga de 50 mL con tapa. Las muestras se lavaron con agua desionizada en baño ultrasónico por 10 minutos, posteriormente se lavaron 2 veces en HNO_3 0.15 N por dos minutos con agitación ultrasónica y luego se repitió el lavado con agua desionizada con agitación ultrasónica por 10 minutos (para enjuagar).

Las muestras se sometieron a una mezcla oxidante (1:1 v/v) de H_2O_2 al 30% y NaOH 0.2 N para hidrolizar y oxidar los residuos orgánicos. Las muestras fueron inmersas en un baño maría (a punto de ebullición) y sujetas a agitación ultrasónica a intervalos de 5 minutos durante 50 minutos. Se lavaron las muestras dos veces con agua desionizada y se sometieron a limpieza reductiva para remover cualquier recubrimiento de óxidos. El medio consistió de una mezcla de 1 parte de Hidrazina (H_2NH_2 anhidro), 6 partes de NH_4OH concentrado y 3 partes de una solución 0.3 M de ácido cítrico en NH_4OH 7 N. Las muestras son aseguradas en una gradilla diseñada para mantener cerrados los tubos mientras se someten a un baño de agua a 80°C durante cinco minutos y otros cinco minutos a agitación ultrasónica alternandose durante 50 minutos.

Se lavaron 2 veces en HNO_3 0.15 N por dos minutos con agitación ultrasónica y luego se repitió el lavado con agua desionizada con agitación ultrasónica por 10 minutos y se sometieron a la mezcla oxidante (1:1 v/v) de H_2O_2 al 30% y NaOH 0.2 N en un baño maría (a punto de ebullición) y a agitación ultrasónica a intervalos de cinco minutos durante 50 minutos; para posteriormente realizar dos lavados con agua desionizada. A partir de este momento las muestras se manejan bajo condiciones de ultralimpieza. Las muestras se someten a agitación ultrasónica por dos minutos exactamente durante tres veces consecutivas con HNO_3 0.001 N, con mucho cuidado de no exponerlos más tiempo para prevenir la readsorción de los metales conforme se aumenta el pH de la solución de lavado.

**DIAGRAMA GENERAL DE LA METODOLOGIA
PARA EL ANALISIS DE ELEMENTOS
TRAZA EN CORALES**

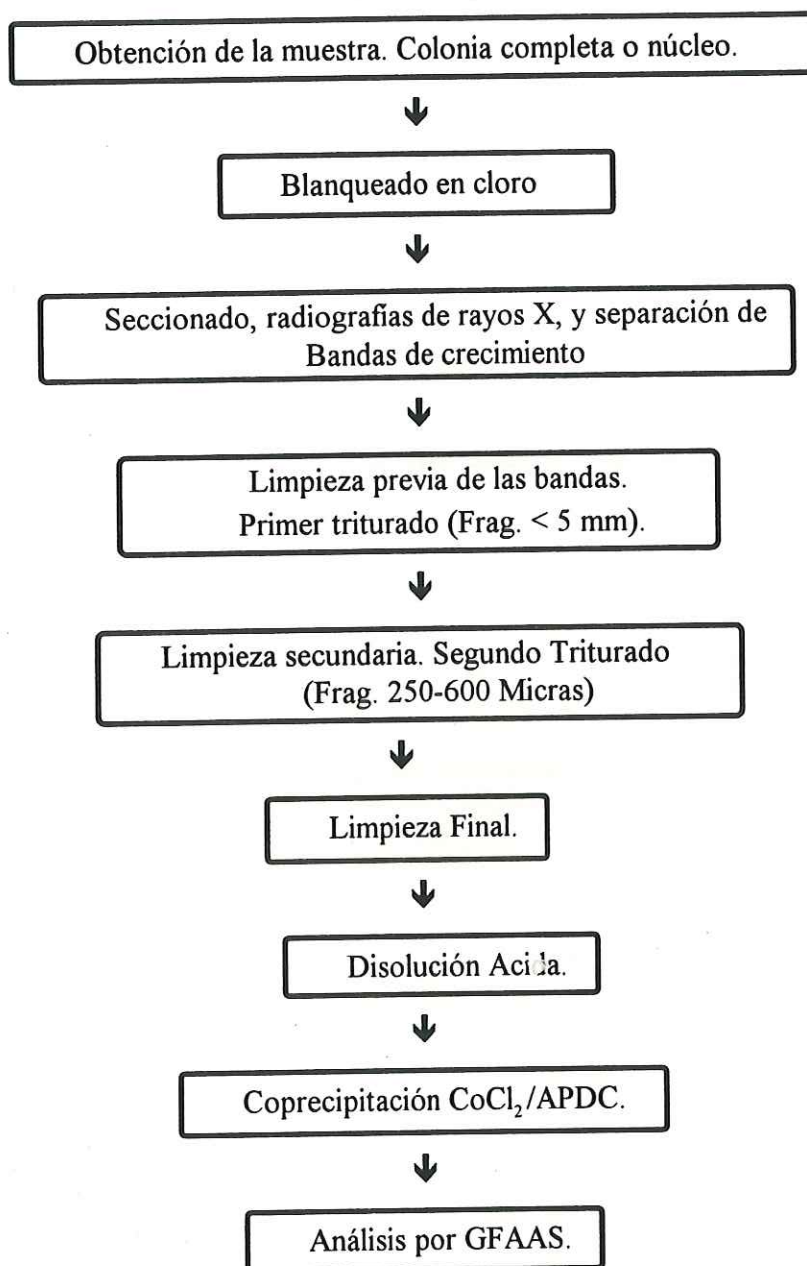


Fig. 4.- Diagrama general de la metodología para el analisis de elementos traza en corales

PREPARACION DE ESTANDARES

Se prepararon estandares de referencia para distintas fases de la metodología:

1.- Estandar de referencia para el coral: Se utilizó una muestra de coral que ha sido sometida al proceso de limpieza previa, con la finalidad de tener una referencia de la concentración de elementos traza hasta el proceso de limpieza final.

2.- Estandar de la coprecipitación: Se utilizó CaCO_3 purificado el cual se prepara a una concentración similar a la concentración que tiene la muestra de coral, este estandar dado que se conoce su concentración de Ca y Cd, funciona para evaluar la eficiencia del proceso de coprecipitación y dilución de la muestra.

3.- Estandar de calibración: Una vez que se conoce la concentración esperada de Ca, Cd y Ba en la muestra, se utilizaron soluciones "stock" preparadas a partir de estandares primarios (para cada elemento) para realizar una curva de calibración que permita detectar los niveles de concentración de estos elementos en la muestra (ver apéndice II y III).

COPRECIPITACIÓN Y ANÁLISIS

La muestra obtenida en la sección III se disolvió en 3 mL de HNO_3 2 N. Una vez que la muestra estuvo totalmente disuelta, se procedió a realizar las diluciones para Ca y Ba. Para tal efecto se preparó un volumen de 50 mL de HNO_3 puro al 1%, al cual se le agregó una alícuota de 40 μL de la solución obtenida en el paso anterior y se agitó. Posteriormente se extrajo una alícuota de 10 mL de esta solución y se agregó de nuevo a otro volumen de 50 mL de HNO_3 puro al 1% para obtener una concentración de calcio de 1 a 3 $\mu\text{g/mL}$; a esta solución diluida (60 mL) se le agregó una solución de óxido de lantano 1.8 % para obtener una concentración de La_2O_3 de 0.03 % en la solución para la medición de calcio.

De la muestra disuelta originalmente (3 mL) en esta sección se tomó una alícuota de 40 μL y se agregó a un volumen de 20 mL de HNO_3 puro al 1% para la medición de bario.

Al residual se le adicionaron 400 μL de un amortiguador de Acetato de Amonio 3 N, 600 μL de CoCl_2 acuoso 2.5 mM y 600 μL de APDC (Ditiocarbamato de pirroludina de amonio) acuoso al 4 %. Las muestras se agitaron brevemente y se dejaron reposo por una hora para que precipitaran.

Al término de una hora, las muestras se agitaron para homogenizar el precipitado y después se centrifugaron a 11,500 RPM durante cinco minutos, el sobrenadante se desechó y el precipitado se dispersó con 1 mL de agua desionizada para eliminar el Ca residual. Se realizó una segunda centrifugación y se eliminó el agua del lavado. El precipitado se digirió en 40 μ L de HNO_3 16 N. Después de 20 minutos, las muestras se diluyen con HNO_3 puro 1%.

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica *Thermo Jarrel Ash*, modelo *Smith Hieltje 12*, equipado con horno de grafito *Thermo Jarrel Ash CTF-188*.

El calcio se analizó en emisión atómica de flama usando una mezcla de óxido nitroso-acetileno. El cadmio y el manganeso se analizaron con horno de grafito utilizando un gas inerte en este caso argón (ver apéndice II).

El bario se midió en espectrómetro de emisión de plasma inducido *Thermo Jarrel Ash* antorcha axial, modelo *Iris-AP*. Se realizaron pruebas de adición de estándares así como la adición de concentraciones conocidas de Bario y Calcio con la finalidad de determinar las longitudes de onda más precisas para su análisis (ver apéndice III para mayores detalles). Las longitudes de onda utilizadas son:

Bario	Calcio	Cadmio
233.527[111]	184.006[140]	214.438[120]
233.527[112]	184.006[141]	214.438[121]
445.403[57]	317.933[82]	226.502[114]
493.409[53]	393.336[66]	226.502[115]
614.172[42]	396.847[65]	228.802[113]
649.690[40]	422.673[61]	228.802[114]
	396.847[66]	326.106[79]
	422.673[62]	326.106[80]
	317.933[81]	361.051[72]

VI.-RESULTADOS

Crecimiento esquelético

Una banda de crecimiento anual de un coral está formada conjuntamente por una banda de alta densidad (banda oscura) y otra banda de baja densidad (banda clara). Utilizando imágenes positivas de rayos X, se midieron las razones de crecimiento esquelético del coral *Montastrea annularis* sobre acetatos transparentes (los valores se muestran en la tabla I). Con ello se estableció una razón de crecimiento esquelético de 10.43 ± 1.23 mm/año; para el periodo de 1976 a 1987.

Para el año de colecta (1988) se obtuvo un valor de crecimiento esquelético de 9.95 ± 0.05 mm/año; correspondiendo a 11.43 meses ± 1.72 días respectivamente. Utilizando estos datos podemos inferir que al coral le faltaban aproximadamente 17 días (0.57 meses) para que iniciara la formación de la banda oscura; es decir para que cumpliera un año. La fecha de inicio de la formación de la banda oscura se obtuvo sumando los 17 días a la fecha de colecta 3 de mayo de 1988; obteniendo que la formación de la banda oscura es alrededor del 20 de mayo ± 1.72 días. Lo anterior significa que el año de crecimiento esquelético es de Mayo a Mayo, con lo cual la estacionalidad obtenida en la razones metal/Ca no coinciden con las estaciones del año. La estacionalidad del coral se determinó tomando como base la fecha de formación de la banda oscura, de manera que las bandas sub-anales corresponden a los siguientes periodos:

- 1^{er} cuarto de banda ----- 20 de Mayo al 20 de Agosto (JJA)
- 2^{do} cuarto de banda ----- 20 de Agosto al 20 de Noviembre (SON)
- 3^{er} cuarto de banda ----- 20 de Noviembre al 20 de Febrero (DEF)
- 4^{to} cuarto de banda ----- 20 de Febrero al 20 de Mayo (MAM)

Se determinó que la banda de alta densidad (banda oscura) se forma durante los meses de Junio, Julio, y Agosto; correspondientes a los meses de verano. Los factores que posiblemente determinan la formación de la banda oscura se muestran en la Fig.2; donde la nubosidad alcanza su máximo, la intensidad de los vientos disminuye y la temperatura superficial del agua de mar se incrementa (Hastenrath y Lamb, 1989; Heileman y Ramsaroop, 1990). Este periodo también coincide con los mayores volúmenes de descarga del río Orinoco (Muller-Karger, 1993), que pueden provocar una alta turbidez en la columna de agua.

RAZON MOLAR Cd/Ca:**Variaciones anuales**

Los valores de la razón molar Cd/Ca obtenidos para las muestras anuales en el periodo 1976-1988 (13 años) del coral *Montastrea annularis* se muestran en la Fig.4 (ver tabla I en el apéndice I para los valores anuales exactos). El valor promedio anual de ésta razón es de 5.52 ± 5.63 nmol Cd/mol de Ca, con un mínimo de 0.33 y un máximo de 20.93 nmol Cd/mol de Ca.

Variaciones estacionales

Los valores de la razón molar Cd/Ca obtenidos para las muestras estacionales en el periodo 1973-1987 (15 años) del coral *Montastrea annularis* se muestran en la Fig.5 (ver tabla III en el apéndice I para los valores estacionales exactos). El valor promedio estacional de esta razón es de 5.81 ± 5.82 nmol Cd/mol de Ca, con un mínimo de 0.33 y un máximo de 22.85 nmol Cd/mol de Ca.

RAZON MOLAR Ba/Ca:**Variaciones anuales**

Los valores de la razón molar Ba/Ca obtenidos para las muestras anuales en el periodo 1976-1988 (13 años) del coral *Montastrea annularis* se muestran en la Fig.4 (ver tabla I en el apéndice I para los valores anuales exactos). El valor promedio anual correspondiente a esta razón molar es de 7.11 ± 0.36 μ mol Ba/mol de Ca, con un mínimo de 4.56 y un máximo de 8.81 μ mol Ba/mol de Ca.

Variaciones estacionales

Los valores de la razón molar Ba/Ca obtenidos para las muestras estacionales en el periodo 1973-1987 (15 años) del coral *Montastrea annularis* se muestran en la Fig.5 (ver tabla III en el apéndice I para los valores estacionales exactos). El valor promedio estacional de esta razón es de 4.44 ± 0.26 μ mol Ba/mol de Ca, con un mínimo de 1.44 y un máximo de 11.77 μ mol Ba/mol de Ca.

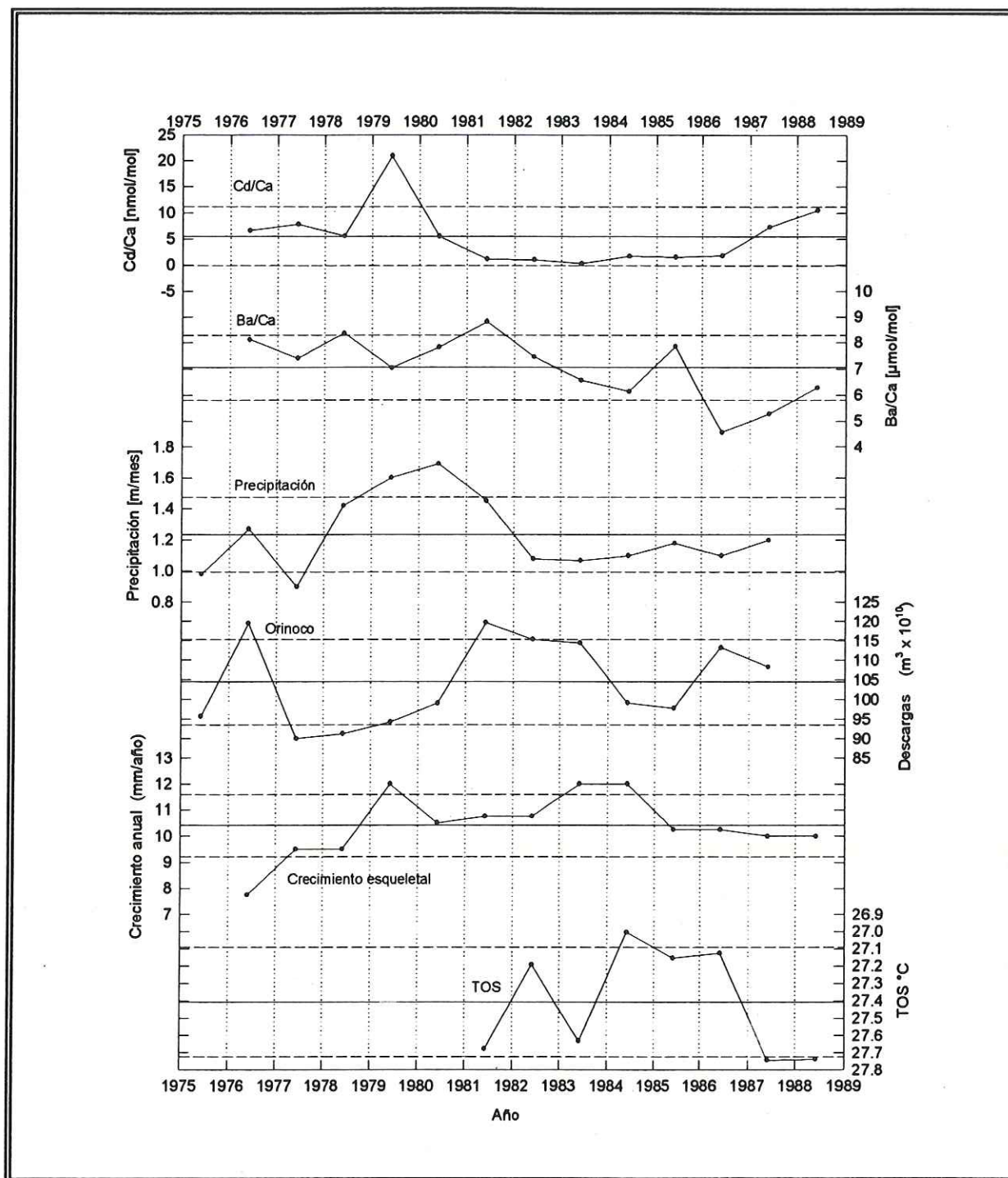


Fig.5.-Variaciones anuales de crecimiento esquelético, volúmenes de descarga del Río Orinoco, precipitación pluvial, razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca y Temperatura oceánica superficial.

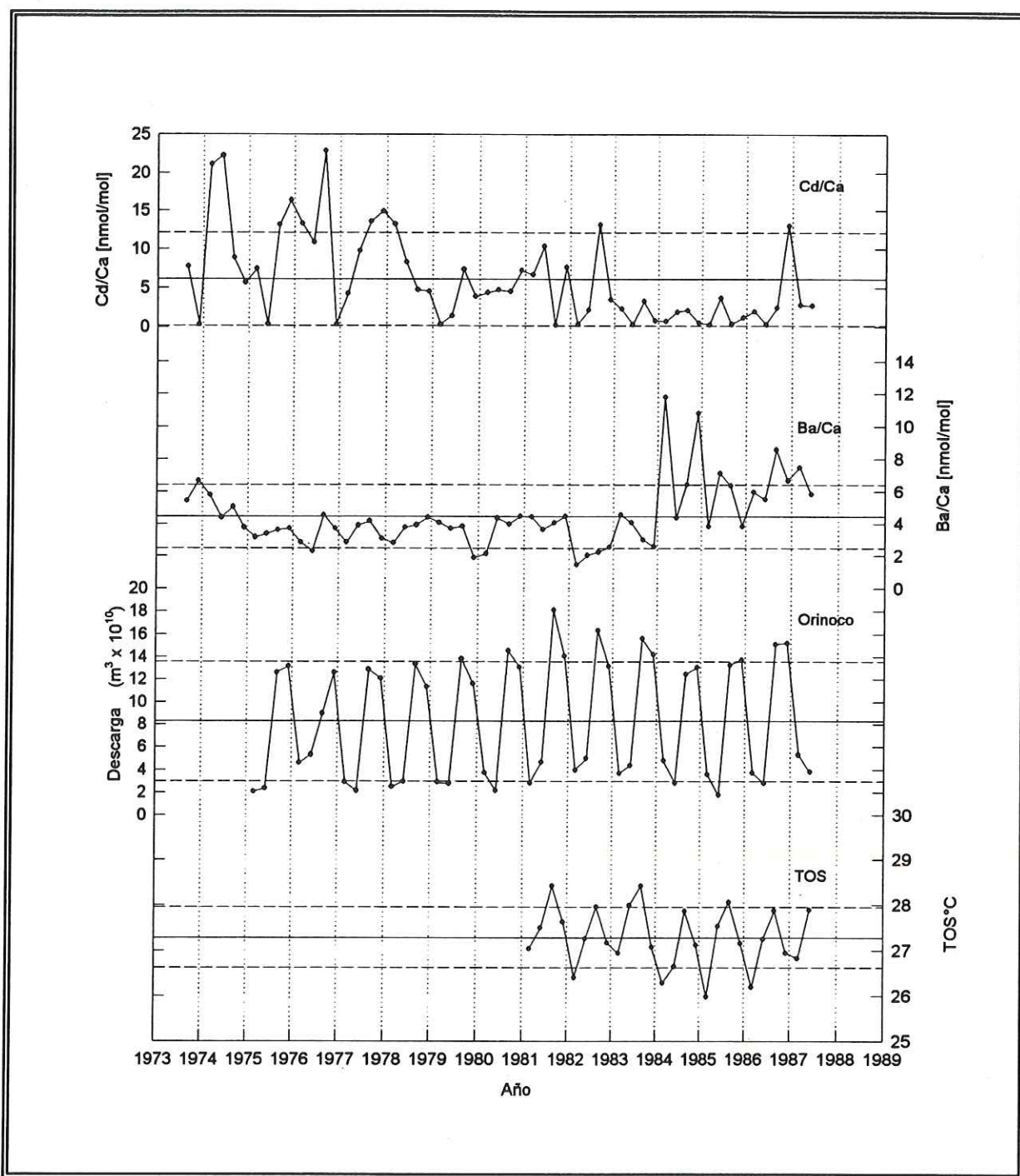


Fig.6.-Variaciones estacionales de volúmenes de descarga del Río Orinoco, razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca y Temperatura oceánica superficial (TOS).

VII.-DISCUSIONES

Variaciones anuales

El crecimiento esquelético promedio encontrado para *Montastrea annularis* en Charlotteville, Tobago fue de 11.43 mm/año (1976 -1987), superior a los 3-6 mm/año reportado para corales de la especie *Diploria strigosa* en Bucco Reef, Tobago (Shen y Sanford, 1990). Estas diferencias son inherentes a cada especie, pero el intervalo de crecimiento esquelético de *Montastrea annularis* para Tobago (7.75-12 mm/año) es comparable al que ha sido determinado en esta especie para otras localidades del Caribe (Hubbard y Scaturro, 1985; Hudson, 1981; y Risk *et al.*, 1992).

Se obtuvieron los valores correspondientes a las anomalías anuales del crecimiento esquelético (Tabla IV) y observamos que los valores correspondientes a los años 1976, 1979, 1983 y 1984 no están dentro del intervalo de $\pm 1s$, resaltando que el crecimiento esquelético en 1976 fue mínimo y en los otros años máximo (Fig.5).

Las variaciones anuales de la razón molar Cd/Ca en general presenta una tendencia estable para el periodo 1976-1988, donde los valores van de un mínimo de 0.33 nmol Cd/mol de Ca a un máximo de 20.93 nmol Cd/mol de Ca; este intervalo coincide con los reportados por Shen y Sanford (1990) y Shen (1993). de 0.4-7 nmol Cd/mol de Ca. Los valores de Cd/Ca para los años 1979 y 1988 son la excepción, dado que estos valores se elevan por un factor de tres, cayendo dentro del intervalo de valores reportado para corales de la Isla Contadora, Golfo de Panama por Shen y Sanford (1990). Al obtener los valores de las anomalías de la razón molar Cd/Ca (Fig.5), se observó que el correspondiente al año 1979 sobresale del intervalo de $\pm 1s$, mientras que el resto de los valores caen dentro de este intervalo (Tabla IV), presentandose los valores mínimos durante los años 1981, 1982, 1983 y 1984.

Por otro lado, el intervalo de variación encontrado para la razón molar Ba/Ca en corales de la especie *Montastrea annularis* para muestras anuales (4.46- 8.81 $\mu\text{molBa/mol de Ca}$) es muy similar a los reportados en Flower Garden Banks por Deslarzes *et al.* (1995) y por Shen y Sanford (1989) para Barbados. Por otra parte, al examinar las anomalías de la razón molar (Fig.5) observamos que los valores mínimos corresponden a los años 1986 y 1987, y los valores máximos corresponden a los años 1976, 1978, 1981 y 1985. Asimismo los valores correspondientes a todos estos años sobresalen o están muy cerca del límite de variación de $\pm 1s$ (Tabla IV).

La precipitación pluvial se caracterizó por presentar una alta variabilidad a lo largo del periodo 1976-1987. Los valores anuales presentan un mínimo de 0.9 m/mes y un máximo de 1.69 m/mes. Al obtener los valores de las anomalías (Fig.5) se observó que los valores correspondientes a los años 1975, 1977, 1979 y 1980 caen fuera del intervalo de variación de $\pm 1s$ (Tabla V). Además se observa que los valores máximos corresponden a los años 1978, 1979, 1980 y 1981, y los valores mínimos a los años 1975, 1977, 1982, 1983 y 1984.

Los volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco correspondientes al mismo periodo presentan una variabilidad muy consistente y con ligeras variaciones interanuales marcada, donde los valores anuales presentan un mínimo de $0.900 \times 10^{12} \text{ m}^3$ y un máximo de $1.197 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Al analizar los valores de las anomalías (Fig.5) se observó que los valores correspondientes a los años 1976, 1977, 1978, 1981 y 1982 caen fuera del intervalo de variación de $\pm 1s$ (Tabla V). Se observa que los valores correspondientes a los años 1976, 1981, 1982, 1983 y 1987 son máximos, y los correspondientes a los años 1975, 1977, 1978 y 1979 son mínimos.

Una vez verificados los años anómalos de cada variable, se realizaron análisis de correlación entre el crecimiento esquelético, la razón molar Cd/Ca, la razón molar Ba/Ca, la precipitación pluvial y los volúmenes de descarga; los coeficientes de correlación correspondientes a cada caso se presentan en las gráficas de la Fig.7.

Se propusieron cuatro periodos sujetos al análisis de correlación basandonos en las anomalías observadas anteriormente:

- I) Periodo 1976-1987 (serie completa).
- II) Periodo 1976-1987, excluyendo el año 1979.
- III) Periodo 1981-1987.
- IV) Periodo 1979-1987.

De manera general es posible observar que para el periodo I las correlaciones obtenidas son relativamente bajas: la razón Cd/Ca-Volúmenes de descarga presenta un coeficiente de correlación de -0.4583 y la razón Cd/Ca-Precipitación pluvial presentan un coeficiente de correlación de 0.4563; lo cual implica que existe una relación con los volúmenes de descarga y la precipitación pluvial con una relación inversa y directa respectivamente. Además, la razón Ba/Ca-Precipitación pluvial presenta un coeficiente de correlación de 0.4104 lo cual implica una cierta relación con la precipitación pluvial con una respuesta directa. Mientras que el resto de las variables presentan coeficientes de correlación muy pobres (Fig. 7).

Por otra parte, se observó que para el periodo II en el que se eliminaron los datos del año 1979, por ser anómalo, las correlaciones de la razón Cd/Ca vs. Crecimiento esquelético presenta un aumento en el coeficiente hasta -0.7102. Además, la razón Cd/Ca vs. volúmenes de descarga presenta un coeficiente de correlación muy similar al encontrado en el periodo anterior (-0.4084). El resto de las variables presentan coeficientes de correlación relativamente pobres (Fig. 8).

Contrastando los resultados al incluir y omitir el año 1979, estos indican que el valor de Cd/Ca correspondiente puede ser producto de contaminación dado su concentración tan elevada en comparación con el resto de los años. Además, observamos una relación inversa entre el crecimiento esquelético y las razones molares Cd/Ca y Ba/Ca. Lo anterior implica una relación de inhibición del crecimiento respecto a la turbidez provocada por el arribo de las aguas del Orinoco modificando la concentración de estos elementos en la columna de agua, esta relación se confirma al comparar las relaciones de las razones Ba/Ca y Cd/Ca. Resultando la primera con relación directa con respecto al aumento del volumen de la descarga, mientras que la restante se relaciona inversamente con esta variable.

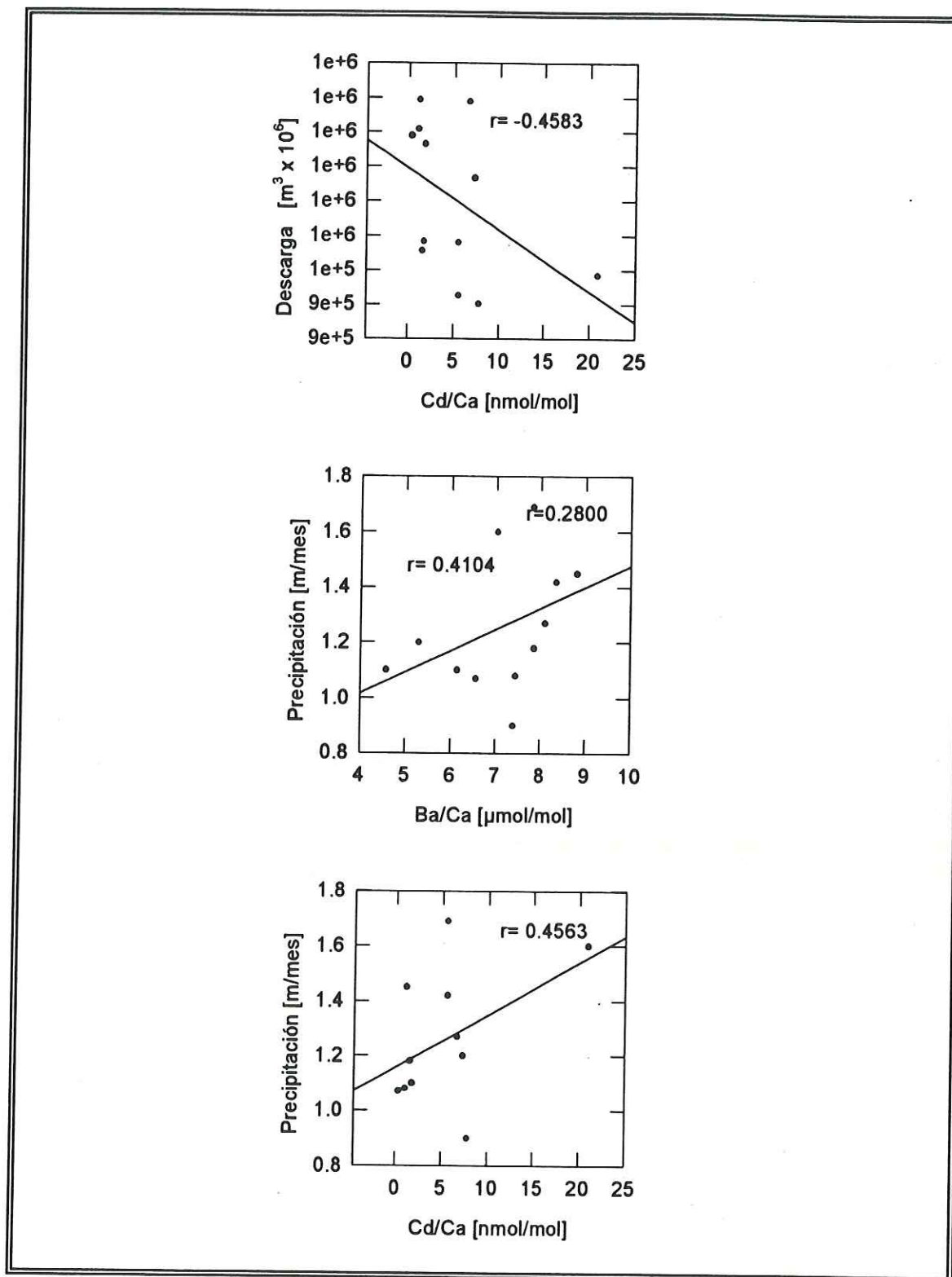


Fig.7.-Correlaciones de las variaciones anuales de las razones metal/Ca, volúmenes de descarga y precipitación pluvial para el periodo 1976-1987.

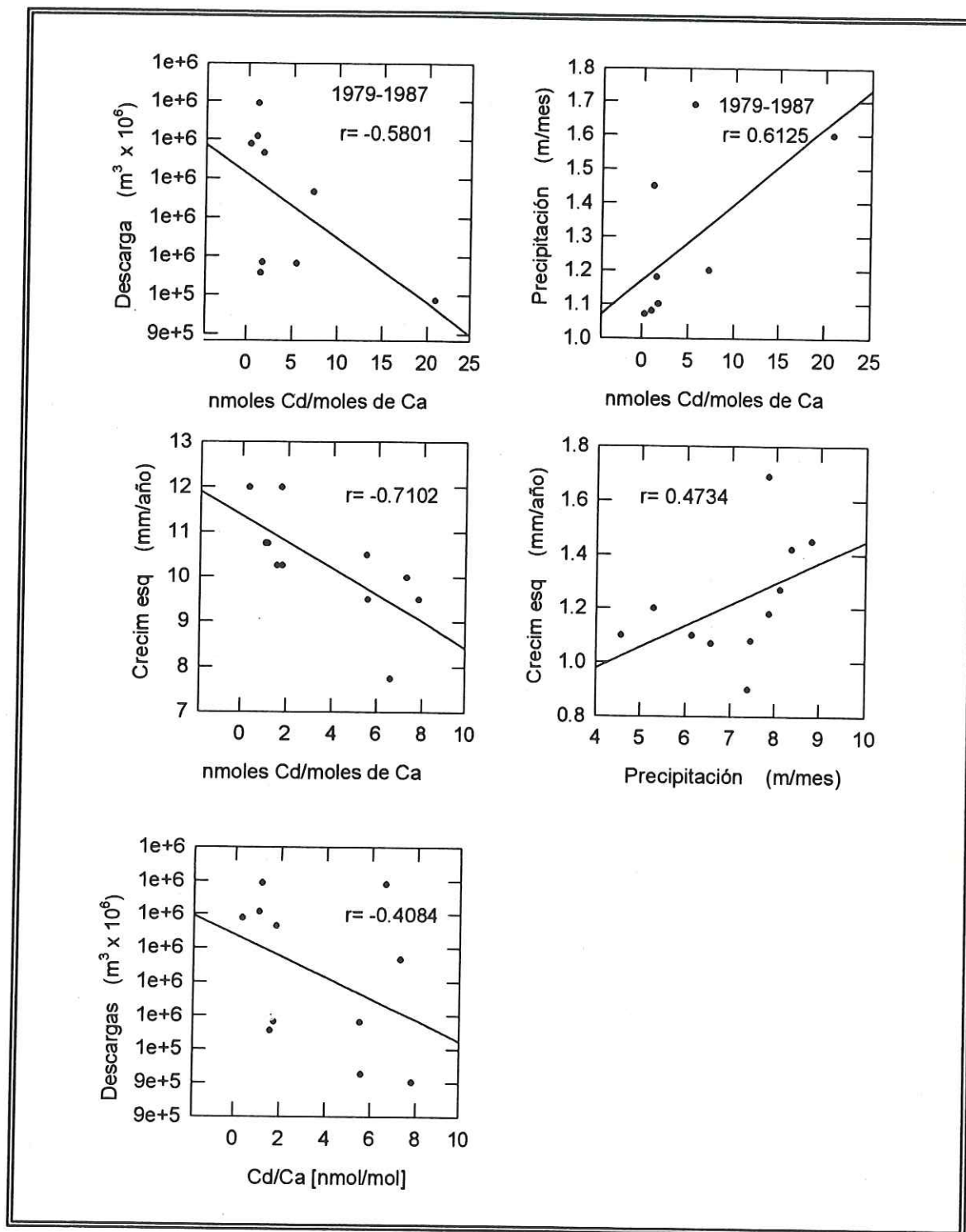


Fig.8.-Correlaciones de las variaciones anuales de las razones metal/Ca, crecimiento esquelético, volúmenes de descarga y precipitación pluvial para el periodo 1976-1987, eliminando 1979.

Dado que solo existe disponible un registro de temperatura superficial del océano correspondiente al periodo 1981-1987, se establece el periodo III obteniéndose los coeficientes de correlación correspondientes (Fig.9). Es posible observar que para este periodo, el coeficiente de correlación obtenido entre la razón Cd/Ca y la razón Ba/Ca es muy bajo (-0.4642) presentándose una relación inversa. Además la razón Cd/Ca vs. Crecimiento esquelético se mantienen con un coeficiente de correlación de -0.5332 y con una relación inversa.

Respecto a los volúmenes de descarga encontramos que para el periodo descrito los coeficientes de correlación de las razones molares de Cd/Ca y Ba/Ca son tan bajos que se piensa no existe relación alguna entre estas variables. Sin embargo, al eliminar de este periodo los valores correspondientes a los años 1984 y 1985 encontramos excelentes coeficientes de correlación de $r = -0.8013$ para la razón Cd/Ca y de $r = 0.8234$ para la razón Ba/Ca, lo cual nos hace pensar que en estos años debió presentarse algún factor oceanográfico o meteorológico anómalo, que cambió drásticamente el flujo de las corrientes oceánicas en el área de estudio.

Respecto a la Temperatura superficial del océano ésta se encuentra ligeramente conectada con los volúmenes de descarga fluvial (0.5356) y con la Precipitación pluvial (0.5141); mientras que el resto de las variables presentan valores inferiores a 0.5. Además para la precipitación pluvial con respecto a la razón molar Ba/Ca encontramos un coeficiente de correlación de 0.5841; lo que implica una relación directa entre estas variables.

Por otra parte al analizar el periodo IV se observó que la razón Cd/Ca y los Volúmenes de descarga presentan un coeficiente de correlación de -0.5801; asimismo para la razón Cd/Ca y la precipitación pluvial se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.6125. Es decir, que existe una relación inversa entre la razón Cd/Ca y los volúmenes de descarga y una relación directa entre la razón Cd/Ca y la precipitación pluvial. Siendo estas variables las que presentan los coeficientes de correlación más altos (Fig.8).

Con respecto al crecimiento esquelético y la razón Cd/Ca, se observa una relación inversa entre estas variables, presentando la relación más elevada durante el periodo II; además estas variables presentan una relación inversa acorde con lo observado en el caso de la razón Cd/Ca al compararla con el mismo periodo con excepción de los años 1976-1978. Lo anterior implica que la razón Cd/Ca puede estar correlacionada inversamente con el incremento en los volúmenes de descarga fluvial a partir de los años ochenta, según lo observado por Risk *et al.*, (1992).

Al analizar la razón Cd/Ca y su relación con los volúmenes de descarga fluvial se encontró una relación inversa, este comportamiento se confirma para los periodos I, II, III y IV. Sin embargo, a pesar de que los coeficientes de correlación que corresponden al último periodo son bajos, para el periodo III se observan coeficientes de correlación superiores. Respecto a la temperatura superficial del océano y a la precipitación pluvial, la relación es prácticamente nula.

En el caso de la razón Ba/Ca, observamos una relación casi nula con respecto a la razón molar Cd/Ca para todos los periodos I, II y III; con respecto a la temperatura superficial del océano la relación también es nula. Refiriendonos a la precipitación pluvial la relación es baja para el periodo III, mientras que para los otros periodos la relación es mínima. En relación a los volúmenes de descarga encontramos que para el periodo III, la relación es directa y con un coeficiente de correlación superior al eliminar los años 1984 y 1985, coincidiendo en esto con respecto a las razón molar de Cd/Ca, la cual se relaciona inversamente con los volúmenes de descarga.

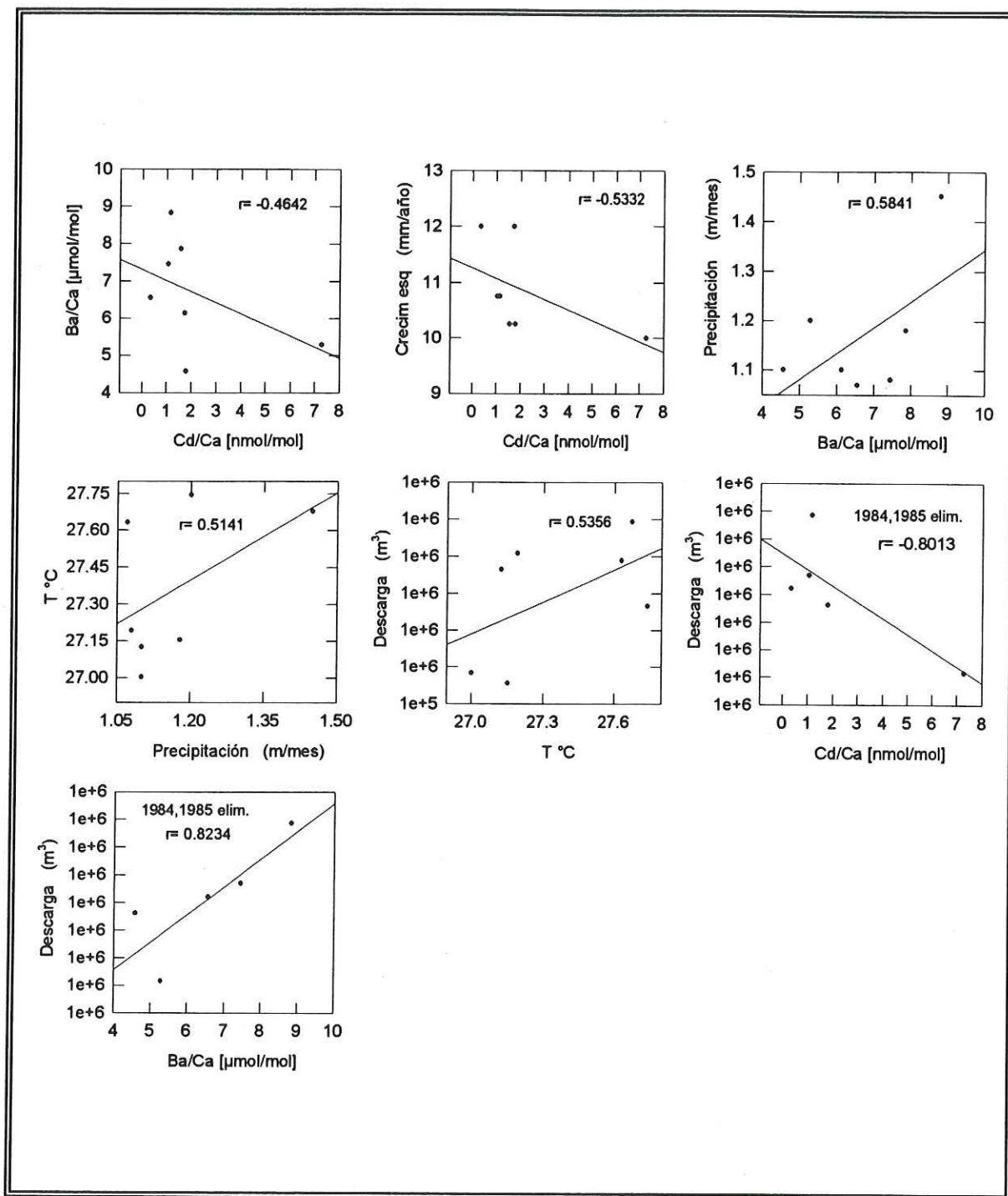


Fig.9.-Correlaciones de las variaciones anuales de las razones metal/Ca, crecimiento esquelético, volúmenes de descarga, precipitación pluvial y Temperatura oceánica superficial para el periodo 1981-1987.

Variaciones estacionales

La razón molar Cd/Ca para el periodo 1973-1987 cuyos valores oscilaron entre 0.33-22.85 nmol Cd/mol de Ca, presentan similitud con los valores de 0.5-20 nmol Cd/mol de Ca reportados (Shen y Sanford, 1990) para las islas Galapagos. Se obtuvieron las anomalías estacionales (Fig.6) y se observó que los años 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1982 y 1986 presentan valores que se salen del intervalo de $\pm 1s$ (Tabla VI). Además es posible observar que los valores máximos corresponden a los años 1974, 1975, 1976 y 1977 y los valores mínimos corresponden a los años 1983, 1984, 1985 y 1986.

Refiriendonos a la razón molar Ba/Ca, el intervalo de variación encontrado para las muestras estacionales (1.44-11.77 $\mu\text{molBa/mol de Ca}$) se caracteriza por ser ligeramente más amplio que el reportado por Deslarzes *et al.* (1995) de 6.1-9.2 $\mu\text{molBa/mol de Ca}$ para *Montastrea annularis* en Flower Garden Banks; asimismo con respecto al de 3.5-6.2 $\mu\text{molBa/mol de Ca}$ (Shen y Sanford, 1989) y de 4-6 $\mu\text{molBa/mol de Ca}$ (Shen y Boyle, 1987) para la misma especie de coral en Barbados. Al examinar las anomalías de la razón molar mencionada (Fig.6) observamos que los valores mínimos corresponden a los años 1976, 1979, 1980 y 1982 y encontramos que los valores máximos corresponden a los años 1973, 1984, 1985, 1986 y 1987; los valores de los años arriba mencionados sobresalen o están muy cerca del intervalo de variación de $\pm 1s$ (Tabla VI).

Respecto a los volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco observamos que para el periodo 1975-1987 se obtuvo el intervalo $17.897 \times 10^9 \text{ m}^3 - 181.013 \times 10^9 \text{ m}^3$ el cual corresponde con valores reportados por Muller-Karger (1993) y por Risk *et al.* (1992).

Se obtuvieron los valores correspondientes a las anomalías estacionales y se observó que los años 1975, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1985 y 1986 no caen dentro del intervalo de $\pm 1s$, mientras que el resto de los años si caen en el intervalo anterior (Tabla VI). Por otra parte, se observa que los valores máximos corresponden a los años 1981, 1982, 1983 y 1986, y los valores mínimos a los años 1975, 1977, 1978, 1984 y 1985.

Se realizaron pruebas de correlación entre las variables antes descritas y, en general para el periodo 1975-1986, se encontraron coeficientes de correlación relativamente bajos (Fig. 10). Además se realizaron pruebas de correlación anexando la temperatura superficial del agua de mar, durante el periodo 1981-1986, obteniéndose que las variaciones estacionales de la temperatura superficial del océano y los volúmenes de descarga fluvial presentan el coeficiente de correlación más alto (0.5808). Por otra parte, las razones Cd/Ca y Ba/Ca entre sí, tienen un coeficiente de correlación relativamente bajo, al igual que los volúmenes de descarga del río Orinoco con respecto a las razones molares Ba/Ca y Cd/Ca (Fig. 10).

Como es posible observar para con todos los casos anteriormente mencionados, los coeficientes de correlación son muy bajos (<0.5) al compararlos con los reportados para las variaciones anuales; además de que los valores correspondientes a las anomalías estacionales no nos muestran ninguna posible relación entre las variables antes descritas. Por lo anterior, se procedió a establecer el promedio de los cuartos de banda del coral para los siguientes periodos de tiempo con la idea de establecer las tendencias estacionales:

I) 1975-1986

II) 1981-1986

III) 1975-1980

El periodo I corresponde unicamente a los valores estacionales de los años completos para las razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca, así como de los valores de los volúmenes de descarga correspondientes (Fig. 11). El periodo II esta definido para los valores estacionales de la temperatura superficial del agua de mar disponibles, además de las razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca y los valores de los volúmenes de descarga correspondientes (Fig. 12).

El periodo III se analizó para identificar alguna posible diferencia entre las tendencias estacionales antes de los años ochenta para las mismas variables (Fig. 13).

Una vez que se obtuvieron las tendencias estacionales promedio para cada variable y para cada periodo, se procedió a establecer relaciones entre las mismas, obteniéndose:

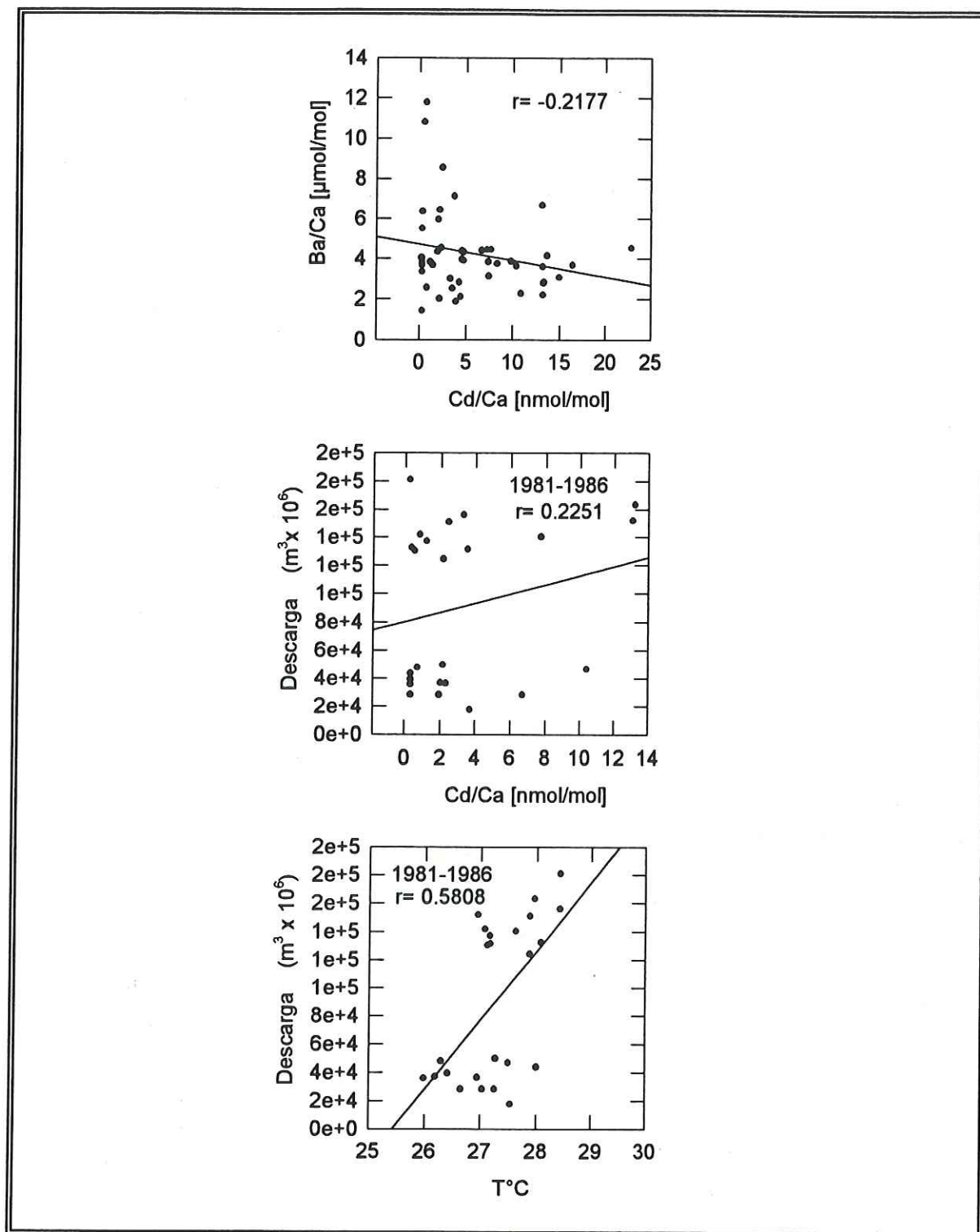


Fig.10.-Correlaciones de las variaciones estacionales de las razones metal/Ca, volúmenes de descarga y Temperatura oceánica superficial para los periodos 1975-1986 y 1981-1986 .

Con respecto a los valores de los volúmenes de descarga para el periodo I, en relación a la razón molar Cd/Ca se observa una relación directa entre las variables mencionadas. De igual manera la razón Ba/Ca presenta una relación directa con respecto a los volúmenes de descarga, es decir que a un incremento en los volúmenes de descarga va relacionado un incremento en la razón Cd/Ca y en la razón Ba/Ca. Refiriendonos a la razón Cd/Ca con respecto a la razón molar Ba/Ca se observa una relación directa entre estas variables.

Por otra parte, al analizar el periodo II en lo que se refiere a los volúmenes de descarga con respecto a la razón molar Cd/Ca esta conservó la relación directa que se observa para el periodo I. La razón molar Ba/Ca para este periodo también mantiene una relación directa con los volúmenes de descarga aunque parece ser menos obvia que en el periodo anterior.

En el caso de la temperatura superficial del océano se encontró que con respecto a la razón molar Cd/Ca, esta presenta una relación poco clara o inexistente. La razón molar Ba/Ca se relaciona de manera inversa con respecto a la temperatura superficial del océano. En cuanto a los volúmenes de descarga y la temperatura superficial del agua de mar se encontró una relación directa entre estas variables. Al comparar la razón molar Cd/Ca-Ba/Ca encontramos una relación nula.

En lo correspondiente al periodo III es posible observar similitudes con respecto a los otros periodos. Primero refiriendonos a los volúmenes de descarga fluvial encontramos que la razón molar Cd/Ca mantiene su relación directa en los tres periodos, siendo más evidente la relación en el periodo I. Respecto de la razón molar Ba/Ca también se observó una relación directa para los tres periodos pero siendo más evidente esta relación para los periodos I y III, siendo el periodo I el que presenta mayor relación. Refiriendonos a la relación entre las razones molares encontramos que las razones Ba/Ca-Cd/Ca fueron positivas para los periodos I y III, mientras que en el periodo II la relación fue inexistente.

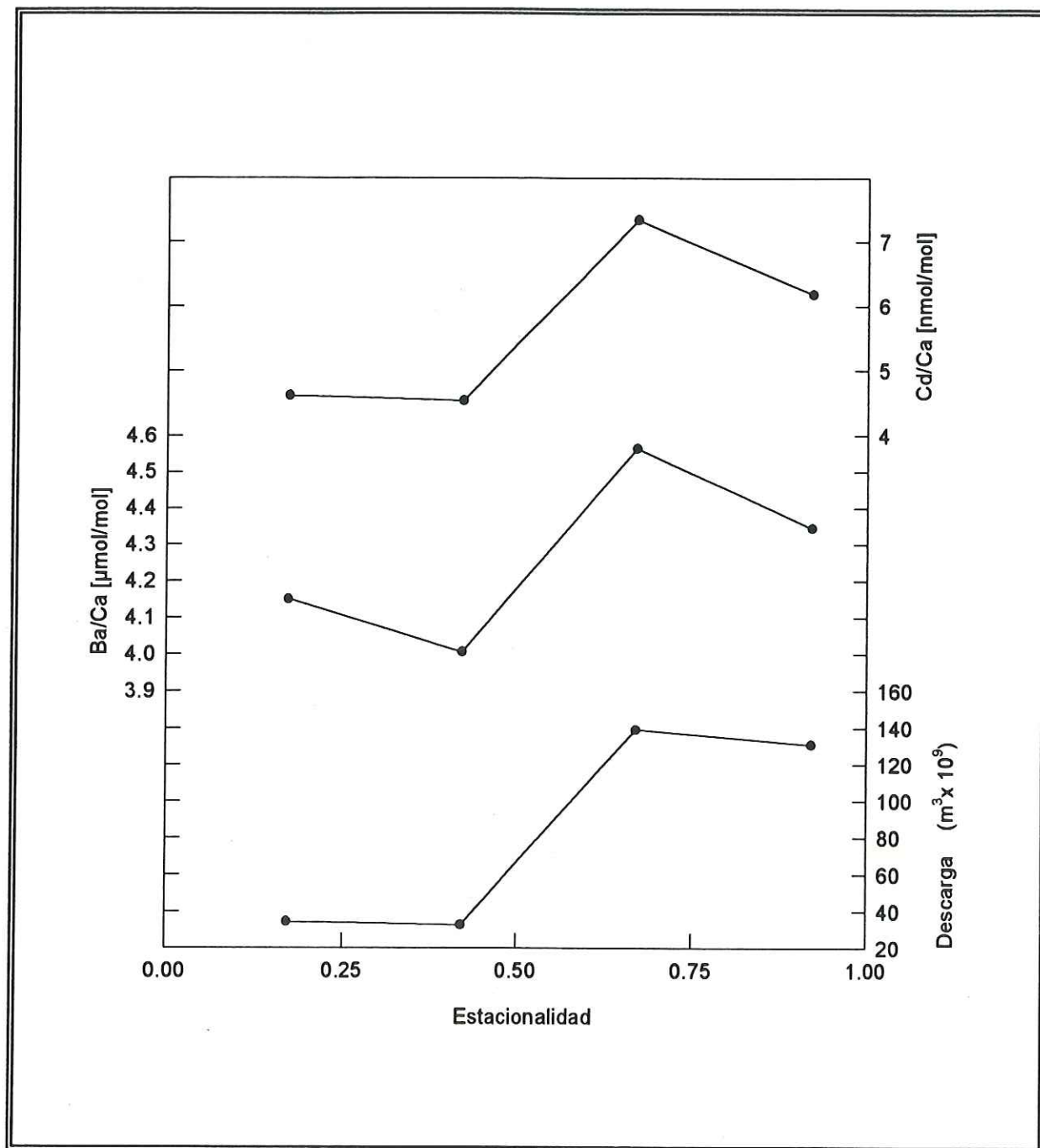


Fig. 11.- Tendencias estacionales promedio de la razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca y los volúmenes de descarga del Río Orinoco para el periodo 1975-1986.

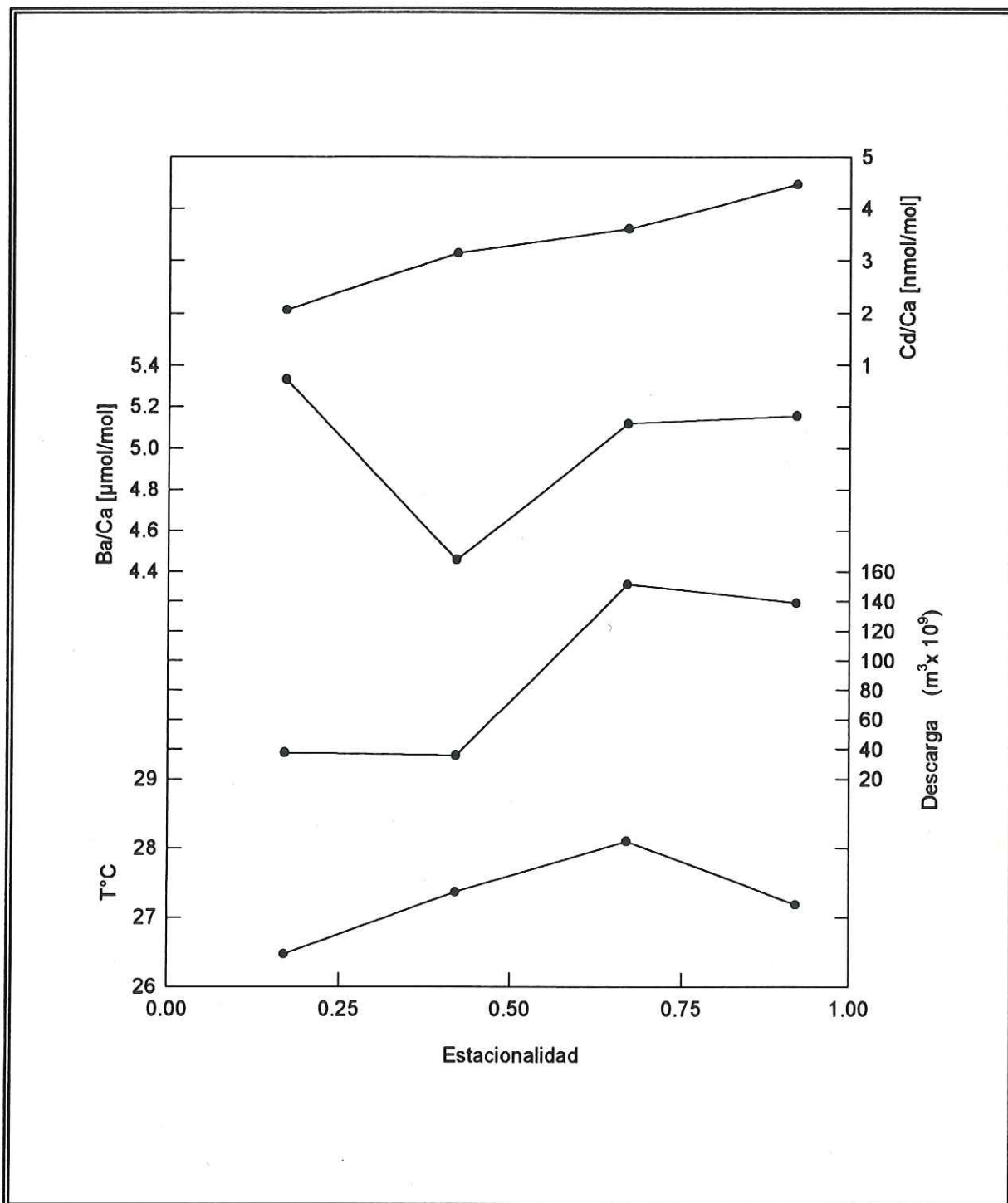


Fig. 12.- Tendencias estacionales promedio de la razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca, volúmenes de descarga del Río Orinoco y temperatura oceánica superficial para el periodo 1981-1986.

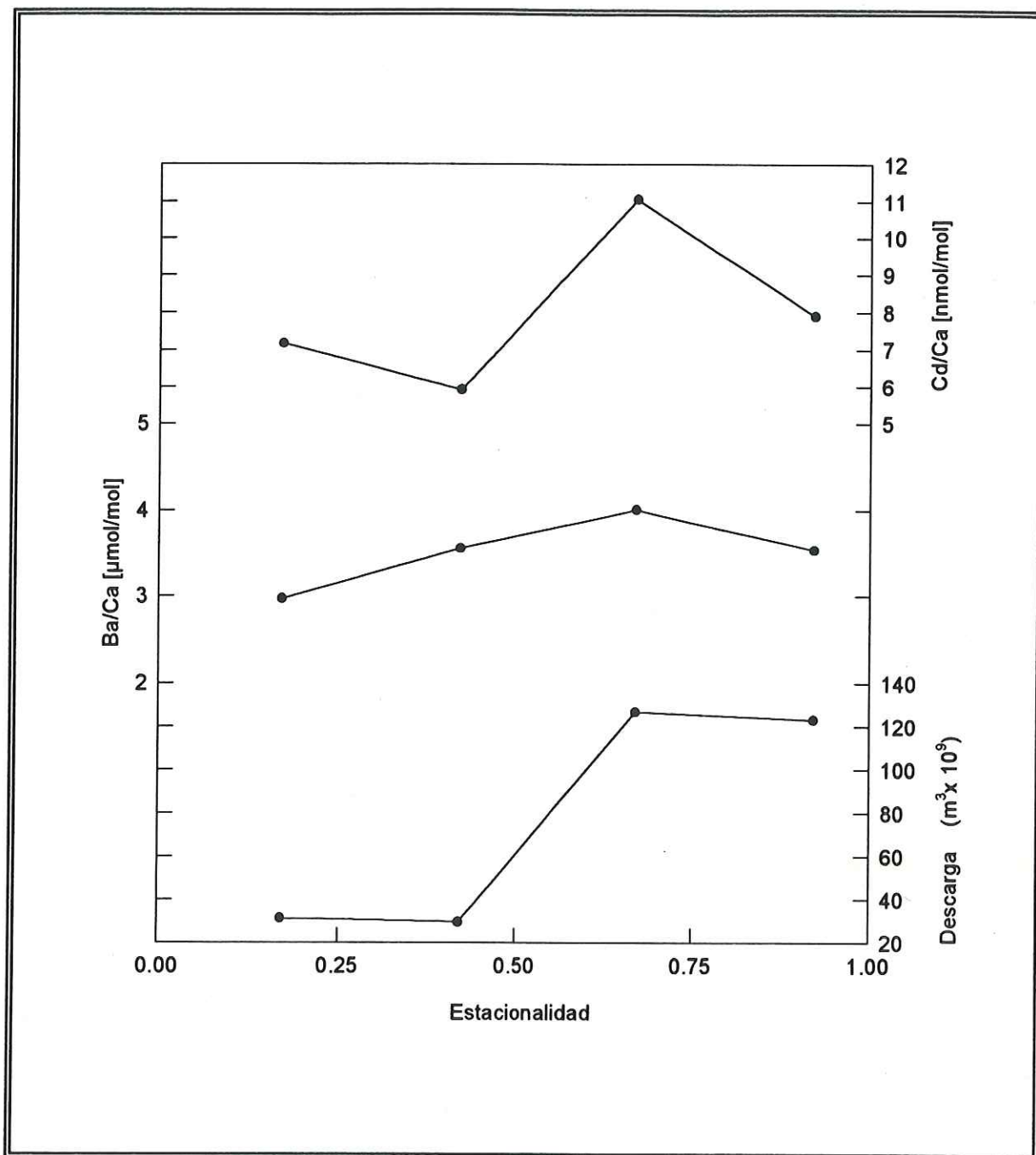


Fig.13.- Tendencias estacionales promedio de la razón molar Cd/Ca, razón molar Ba/Ca y los volúmenes de descarga del Río Orinoco para el periodo 1975-1980.

VIII.-CONCLUSIONES

Por medio de este trabajo se determinó, mediante el cálculo de las razones Cd/Ca y Ba/Ca en el esqueleto del coral *Montastrea annularis*, colectado en la isla de Tobago, la capacidad del coral de funcionar como registro de las variaciones en los volúmenes de las descargas fluviales del río Orinoco.

Se determinaron las razones Ba/Ca y Cd/Ca en el coral *Montastrea annularis* ubicado en Charlotteville, Tobago; resultando que estas tienen la capacidad de funcionar como trazadores de las variaciones en los volúmenes de descargas fluviales del río Orinoco para periodos anuales relacionandose de manera directa o inversa con las descargas del río.

Sin embargo, en lo que se refiere a periodos estacionales, las razones Ba/Ca y Cd/Ca determinadas, no muestran correlación alguna con las variaciones de los volúmenes de descarga para el periodo de tiempo analizado, solo se determinaron las tendencias para cada razón, lo cual no nos permite ser concluyentes con respecto a la existencia de una relación entre las razones molares de Cd/Ca y Ba/Ca con respecto a las variaciones en los volúmenes de descarga del río Orinoco.

A continuación se presentan las conclusiones correspondientes a cada razón molar, de acuerdo a su capacidad e importancia.

Variaciones anuales

Razón molar Cd/Ca

Para el periodo correspondiente a los años 1981-1987, la razón molar Cd/Ca presenta una excelente relación inversa con respecto a las variaciones de los volúmenes de descarga del río Orinoco; lo cual implica que cuando hay un aumento en el volumen de descarga, se presenta un descenso en la concentración de Cd en el océano. Por otra parte, observamos que esta razón también se correlaciona fuertemente con el crecimiento esquelético del coral, pero de manera inversa, para el periodo conformado por los años 1976-1987; con excepción del valor correspondiente al año 1979, el cual se considera como un valor sobrestimado como consecuencia de contaminación.

Esto implica que el periodo de mayor crecimiento del coral ocurre en periodos de altas descargas del río Orinoco, ocasionando que se incorporen niveles bajos de Cd en su esqueleto. Con respecto a la temperatura superficial del océano y a la precipitación pluvial no se encontró relación alguna. Por otra parte, para la razón molar Ba/Ca, encontramos que existe una relación inversa, pero muy pobre.

Razón molar Ba/Ca

En lo correspondiente a la razón molar Ba/Ca para los años 1981-1987, encontramos que esta presenta una excelente correlación directa con respecto a las variaciones de los volúmenes de descarga del río Orinoco; lo cual implica que cuando hay un aumento en el volumen de descarga, corresponde un aumento en la concentración de Ba en la zona oceánica costera. Por otra parte, observamos que para el periodo de 1976-1987, la relación es prácticamente nula entre la razón Ba/Ca y el crecimiento esquelético. Con respecto a la temperatura superficial del océano sucede lo mismo; sin embargo, en el caso de la precipitación pluvial la razón molar Ba/Ca presenta una relación directa, por lo cual un incremento en la precipitación coincide en un incremento en la razón Ba/Ca determinada en el coral, coincidiendo a la vez con un incremento en el volumen de descarga del río Orinoco.

Variaciones estacionales

Razón molar Cd/Ca

La razón molar Cd/Ca presenta una tendencia que se relaciona directamente con la tendencia de las variaciones de los volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, lo cual es evidente para el periodo 1975-1986, es decir que en el momento de presentarse un aumento en la descarga del río, este se ve reflejado en un aumento en la concentración de Cd en el ambiente marino, por lo cual el coral registra este aumento al incorporar el Cd en su esqueleto de carbonato de calcio. Lo anterior es opuesto a lo encontrado en el caso de las variaciones anuales, más sin embargo, esta tendencia puede ser reflejo del enriquecimiento en nutrientes en la zona costera provocado por las aguas del Orinoco que llegan estacionalmente a la zona costera y que a una escala anual se pierde este efecto.

La tendencia de la razón molar Cd/Ca se relaciona con la tendencia de la razón molar Ba/Ca, de manera directa para el periodo de 1975-1986. Esta relación se comprueba por que ambas razones se relacionan directamente con la tendencia de las variaciones de los volúmenes de descarga del río Orinoco durante el periodo de estudio. Aunque es importante notar que esta relación esta siendo propuesta por las tendencias promedio.

Razón molar Ba/Ca

La tendencia determinada para la razón Ba/Ca esta relacionada de manera directa con la tendencia de las variaciones de los volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, lo cual es evidente para el periodo comprendido por los años 1975-1986. Es decir, que en el momento de presentarse un aumento en la descarga del río, este se ve reflejado en un aumento en la concentración de Ba en el ambiente marino, dado que las aguas del río son ricas en este elemento por lo cual el coral lo registra al incorporar el Ba en su esqueleto de carbonato de calcio.

La tendencia de la razón molar Ba/Ca se relaciona directamente con la tendencia de la razón molar Cd/Ca como ya se mencionó anteriormente. En cuanto a la temperatura superficial del océano durante el periodo que comprende los años 1981-1986, la razón Ba/Ca no presentó relación alguna.

Finalmente, estos resultados confirman la importancia y utilidad de las razones metal/calcio en corales, como herramientas de reconstrucción paleoambiental, las cuales nos proporcionan un registro de la variabilidad climática y oceanográfica en los mares tropicales y subtropicales, y nos permitirán en un momento dado, comprender y explicar el origen y comportamiento de estas variaciones.

IX.-RECOMENDACIONES

Antes que nada es importante recordar que el estudio de elementos traza en corales como herramientas paleoambientales para identificar variaciones climáticas es un tema relativamente reciente. Por lo tanto aún existen ciertas incógnitas respecto a la forma en que los corales que son tan sensibles pueden registrar estas variaciones, además cada colonia de coral, de cada arrecife, en cada localidad, refleja condiciones muy específicas de cada área de estudio. De manera que lo que al parecer es una herramienta confiable para identificar la variación de un factor, ya sea climático u oceanográfico, en una cierta localidad, puede ser totalmente ambigua al tratar de ser adaptado a otra área de estudio, con otro coral y con otra especie.

En nuestro caso, como es posible observar no se consiguió una respuesta de las razones de los elementos traza respecto a los volúmenes de descarga que correspondiera al total del periodo analizado, sin embargo los resultados obtenidos nos demuestran que es necesario utilizar varias colonias de coral dentro de un arrecife y aún dentro de una localidad, con el fin de obtener registros más amplios y completos que nos permitan reconstruir la historia paleoambiental del área de estudio de manera más precisa; asimismo se hace evidente la importancia de preservar los corales no solo como recursos sino también por que son indicadores de la estabilidad dinámica de nuestro planeta cambiante.

X.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amiel, A.J., Friedman, G.M. y Miller, D.S. (1973), Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. *Sedimentology*, 20: 47-64.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., y Henin, C. (1992), Seasurface temperature from coral skeletal Sr/Ca ratios. *Science*, 257, 644-647.
- Boyle, E.A., Sclater, F. y Edmond, J.M. (1976), On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263:42-44.
- Bruland, K.W. (1983), Trace elements in seawater in: *Chemical Oceanography*. 8(45):160-220.
- Carriquiry, J.D., Risk, M.J. y Shwarcz, H.P. (1988), Timing and temperature record from stable isotopes of the 1982-1983 El Niño warming event in eastern Pacific corals. *Palaaios*, 3: 359-364.
- Carriquiry, J.D., Risk, M.J. y Shwarcz, H.P. (1994), Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of El Niño/Southern Oscillation (ENSO). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 335-351.
- Cole, J.E., Fairbanks, R.G. y Moore, M. (1992), Coral monitors of El Niño/Southern Oscillation across the Equatorial Pacific. pp. 349-375. En: Markgraf V. y Díaz, H. (Eds.) *El Niño: Historical and Paleoclimatic Aspects of the Southern Oscillation*. Cambridge University Press.
- Cole J.E. y Fairbanks, R.G. (1990), The Southern Oscillation recorded in the ^{18}O of corals from Tarawa Atoll. *Paleoceanography*. 5: 669-683.
- Chave, K.E. (1954), Aspects of the biochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. *J. Geol.* 62: 266-283.
- Dawdy, D.R., Perez-Godoy, J.M. and Alberti, M. (1983), Stage-discharge relation for Orinoco River at Musinacio. *Eos. Transm. Am. Geophys. Union*, 64(45): 701.
- Delaney, M.L., Williams, R. W. y Low, C. (1989), Radiochemical analysis of ^{210}Pb in a massive coral (*Pavona clavus*) from the Galapagos. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1633-1636.

- Deslarzes, K.J.P., Boothe, P.N., Presley, B.J., y Steinmetz, G.L. (1995), Historical incorporation of barium in reef building coral *Montastrea annularis* at the Flower Garden Banks, North-west Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 30(11):718-722.
- Dunbar, R.B. y Wellington, G.M. (1981), Stable isotopes in a branching coral monitor seasonal temperature variation. *Nature*, 293: 453-455.
- Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, M.W. y Glynn, P.W. (1991), Eastern Tropical Pacific corals monitor low latitude of the past 400 years. En: Betancourt J.L. y Tharp V.L. (Eds.). *Proceedings of the seventh anual Pacific Climate (PACCLIM) workshop April 1990*, California Department of Water Resources, IESP technical report 26.
- Druffel, E.R.M. (1985), Detection of El Niño decade time scale variations of sea surface temperature from banded corals records: implications of the carbon dioxide cycle. pp.111-122. En: Sundquist E.T. y Broecker W.S. (Eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural variations Archean to Present*. Washington, D.C. Monograph 44. American Geophysical Union.
- Heileman, L.I. y Ramsaroop, D. (1990), Seasonal variations in some oceanographic parameters in the Gulf of Paria, Trinidad and Tobago, West Indies. *Caribb. Mar. Stud.*, 1(2):101-113.
- Hudson, J.H. (1976), Sclerochronology: A tool for interpreting past environments. *Geology*, 4: 361-364.
- Hudson, J.H. (1981), Growth rates in *Montastrea annularis* : a record of environmental change in Key Largo coral reef marine sanctuary, Florida. *Bulletin of Marine Science*, 34(2): 444-459.
- Hudson, D. (1984), Patch reef zonation on Bucoo Reef, Tobago. *Proc. Assoc. Isl. Mar. Lab. Caribb.*, 18, 7.
- Linn, L.J., Druffel, E.R.M. y Delaney, M.L. (1989), Trace metal in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Record of seasonal and annual variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 387-394.
- Monente, J.A. (1986), Influencia del río Orinoco en el Caribe. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle*, 46(125-126): 95-105.
- Monente, J.A. (1989), Influencia del río Orinoco en el Caribe: Materia en suspensión. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle*, 49-50(131-134): 347-360.

- Muller-Karger, F. y Varela, R.J. (1989), Influencia del río Orinoco en el Mar Caribe: Observaciones con el Coastal Zone Color Scanner (CZCS). Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle, 49-50(131-134): 361-370.
- Muller-Karger, F. (1993), River Discharge Variability Including Satellite-Observed Plume-Dispersal Patterns. In: Climatic Change in the Intra-Americas Sea. George A. Maul (ed). Chapter 8:162-192.
- Odum, H.T. (1951), Note on the strontium content of seawater, celestite radiolaria and strontianite snails shells. Science, 114: 211-213.
- Risk, M.J., Van Wissen, F.M. y Carriquiry, J.D. (1992), Sclerochronology of Tobago corals: A record of Orinoco?, (en prensa). Proceedings of the VII Int. Coral Reef Symp.. Guam, USA.
- Shen, G.T. y Boyle, E.A. (1987) Lead in coral: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. Earth. Planet. Sci. Lett. 82: 289-304.
- Shen, G.T. y Boyle, E.A. (1987), Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. Nature, 328: 794-796.
- Shen, G.T., Boyle, E.A. y Lea, D.W. (1988), Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. Chem. Ecol, 67: 47-62.
- Shen, G.T. y Sanford, C.L. (1990), Trace element indicators of climate variability in reefbuilding coral. En: Glynn, P.W. (Ed.), Global Ecological Consequences of the 1982-83 El Niño. Elsevier .
- Shen, G.T., Campbell, T.M., Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, M.W., y Glynn, P.W. (1991), Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. Coral Reefs, 10: 91-100.
- Shen, G.T., Linn, L.J., Campbell, T.M., Cole, J.E. y Fairbanks, R.G. (1992a), A chemical indicator of trade wind reversal in corals from the Western Pacific. Journal of Geophysical Research, 97(12): 689-697.
- Shen, G.T., Cole, J.E., Lea, D.W., Linn, L.J., McConnaughey, T.A. y Fairbanks, R.G. (1992b), Surface ocean variability at Galapagos from 1936-1982: Calibration of geochemical tracers in corals. Paleoceanography, 7: 563-588.

- Shen, G.T., (1993), Reconstruction of El Niño history from reef corals. Bull. Inst. fr. études andines, 22(1): 125-158.
- Smith, S.V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C., y Houcke, J.E. (1979), Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. Science, 204, 404-407.
- Thompson, T.G., y Chow, T.J. (1955), The strontium-calcium ratio in carbonate secreting marine organisms. Deep-Sea Res., 3(suppl.): 20-39.
- Turekian, K.K. (1955), Paleoecological significance of the strontium-calcium ratio in fossils and sediments. Bull. Geol. Soc. Am., 66: 155-158.
- Wellington, G.M. and Glynn, P.W. (1983), Environmental influences on skeletal banding in Eastern Pacific (Panama) corals. Corals Reefs, 1: 215-222.
- Yanes, C.E. y Ramírez, A.J. (1988), Estudio Geoquímico de grandes ríos venezolanos. Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle, 18(130): 41-59.

APENDICE I

Tabla I.- Crecimiento esqueletal, razones molares de Cd/Ca y Ba/Ca para *Montastrea annularis* (C5), Charlotteville, Tobago, Trinidad y Tobago.

Año	Crecimiento anual			Cd/Ca			Ba/Ca		
	Media		s	Media		s	Media		s
	(n)	(mm)	(mm)	(n)	nmolesCd/Mol Ca		(n)	µmolesBa/Mol Ca	
1988	1	9.95	0.05	2	10.46	0.1	1	6.27	0.33
1987	2	10	0	2	7.28	0	1	5.28	0.16
1986	2	10.25	1.8	2	1.8	0.1	2	4.57	0.13
1985	2	10.25	0.4	1	1.57	0	2	7.86	0.38
1984	2	12	1.4	1	1.74	0	2	6.13	0.21
1983	2	12	1.4	2	0.33	0	3	6.56	0.33
1982	2	10.75	1.1	1	1.05	0	2	7.45	0.16
1981	2	10.75	2.5	1	1.16	0	1	8.82	0.18
1980	2	10.5	0.7	1	5.51	0	1	7.83	0
1979	2	12	2.8	1	20.93	0	1	7.02	0
1978	2	9.5	2.1	2	5.58	0	2	8.36	0.19
1977	2	9.5	2.1	2	7.81	0.1	2	7.4	0.04
1976	2	7.75	1.1	2	6.62	0.1	2	8.11	0.05

Tabla II.- Precipitación pluvial, volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco y Temperatura oceánica superficial para periodos anuales.

Año	Precipitación pluvial	Volumenes de descarga fluvial del río Orinoco	Temperatura oceánica superficial
	m/mes	m ³ x 10 ⁶	°C
1987	1.2	1,083,018	27.74
1986	1.1	1,132,357	27.12
1985	1.18	977,978	27.15
1984	1.1	991,562	27
1983	1.07	1,144,299	27.63
1982	1.08	1,153,606	27.19
1981	1.45	1,197,041	27.68
1980	1.69	990,357.1	
1979	1.6	942,776.3	
1978	1.42	912,705.1	
1977	0.9	900,632	
1976	1.27	1,194,849	
1975	0.98	957,499.9	

Tabla III.- Volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca y Temperatura oceánica superficial para *Montastrea annularis* (C5), Charlotteville, Tobago, Trinidad y Tobago.

Año	Volumenes de descarga fluvial Orinoco	Cd/Ca	Ba/Ca	TOS
	m ³ x 10 ⁶	nmolesCd/mol Ca	µmolesBa/mol Ca	°C
1987.42	38,187.16	2.73	5.85	27.88
1987.17	53,028.49	2.79	7.51	26.83
1986.92	152,098	13.07	6.69	26.95
1986.67	151,025.3	2.45	8.57	27.87
1986.42	28,476.95	0.33	5.52	27.25
1986.17	37,108.92	2.01	5.97	26.19
1985.92	137,345.9	1.19	3.85	27.16
1985.67	132,688.4	0.34	6.37	28.07
1985.42	17,897.16	3.71	7.14	27.54
1985.17	35,967.46	0.33	3.82	25.98
1984.92	130,518	0.52	10.81	27.12
1984.67	124,401.1	2.15	6.45	27.87
1984.42	28,489.02	1.94	4.35	26.65
1984.17	48,048.85	0.71	11.77	26.28
1983.92	141,940.9	0.81	2.58	27.07
1983.67	156,082.6	3.3	3.01	28.41
1983.42	43,916.52	0.33	4.06	28
1983.17	36,690.45	2.33	4.56	26.94
1982.92	131,598.1	3.54	2.54	27.17
1982.67	163,396.7	13.2	2.23	27.96
1982.42	49,855.77	2.15	2.03	27.27
1982.17	39,618.14	0.33	1.45	26.41
1981.92	140,458.9	7.7	4.45	27.63
1981.67	181,013.9	0.24	4.07	28.42
1981.42	46,858.72	10.4	3.65	27.5
1981.17	28,486.74	6.7	4.42	27.04

Año	Volumenes de descarga fluvial Orinoco	Cd/Ca	Ba/Ca	TOS
	m ³ x 10 ⁶	nmolesCd/mol Ca	µmolesBa/mol Ca	°C
1980.92	130,849.1	7.26	4.46	
1980.67	145,217.1	4.54	3.98	
1980.42	21,500.35	4.75	4.35	
1980.17	37,273.39	4.41	2.13	
1979.92	116,053.1	3.9	1.89	
1979.67	138,394.6	7.41	3.85	
1979.42	27,784.28	1.44	3.69	
1979.17	29,059.06	0.33	4.07	
1978.92	113,276.1	4.56	4.39	
1978.67	133,332.1	4.76	3.92	
1978.42	29,771.25	8.34	3.76	
1978.17	24,975.5	13.24	2.8	
1977.92	120,995.4	14.93	3.08	
1977.67	128,508.1	13.63	4.16	
1977.42	21,466.83	9.8	3.88	
1977.17	29,281.82	4.25	2.83	
1976.92	125,752.2	0.33	3.7	
1976.67	89,335.04	22.86	4.54	
1976.42	53,027.63	10.88	2.28	
1976.17	46,007.88	13.3	2.83	
1975.92	131,502	16.4	3.7	
1975.67	126,036.6	13.17	3.62	
1975.42	23,396.77	0.33	3.37	
1975.17	20,842.62	7.46	3.15	
1974.92		5.66	3.75	
1974.67		8.84	5.04	
1974.42		22.25	4.38	
1974.17		21.11	5.77	
1973.92		0.33	6.68	
1973.67		7.77	5.42	

Tabla IV.- Anomalías anuales de crecimiento esquelético, razones molares de Cd/Ca, y Ba/Ca para *Montastrea annularis* (C5), Charlotteville, Tobago, Trinidad y Tobago.

Año	Crecimiento anual	Cd/Ca	Ba/Ca
	(mm)	nmoles Cd/mol Ca	nmoles Ba/mol Ca
1988	-0.4	4.94	-0.24
1987	-0.4	1.76	-1.23
1986	-0.15	-3.73	-1.94
1985	-0.15	-3.96	1.35
1984	1.6	-3.79	-0.38
1983	1.6	-5.19	0.05
1982	0.35	-4.47	0.94
1981	0.35	-4.37	2.31
1980	0.1	-0.02	1.32
1979	1.6	15.4	0.51
1978	-0.9	0.05	1.85
1977	-0.9	2.29	0.89
1976	-2.65	1.09	1.6

Tabla V.- Anomalias de precipitación pluvial, volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, y Temperatura oceánica superficial para periodos anuales.

Año	Precipitacion pluvial	Volumenes de descarga fluvial del río Orinoco	Temperatura oceánica superficial
	m/mes	m ³ x 10 ⁶	°C
1987	-0.03	38,504.12	0.34
1986	-0.13	87,843.12	-0.28
1985	-0.05	-66,535.9	-0.25
1984	-0.13	-52,951.9	-0.41
1983	-0.16	99,785.12	0.22
1982	-0.15	109,092.1	-0.22
1981	0.22	152,527.1	0.27
1980	0.46	-54,156.8	
1979	0.37	-101,738	
1978	0.19	-131,809	
1977	-0.33	-143,882	
1976	0.04	150,335.1	
1975	-0.25	-87,014	

Tabla VI.- Anomalías de volúmenes de descarga fluvial del río Orinoco, razones molares de Cd/Ca, Ba/Ca, y Temperatura oceánica superficial para *Montastrea annularis* (C5), Charlotteville, Tobago, Trinidad y Tobago.

Año	Volumenes de descarga fluvial Orinoco	Cd/Ca	Ba/Ca	TOS
	m ³ x 10 ⁶	nmolesCd/molCa	μmolesBa/mol Ca	°C
1987.42	-44,590	-3.08	1.4	0.6
1987.17	-29,748	-3.02	3.06	-0.46
1986.92	68,411.2	7.26	2.24	-0.34
1986.67	67,338.6	-3.37	4.12	0.59
1986.42	-55,210	-5.48	1.07	-0.03
1986.17	-46,578	-3.8	1.52	-1.1
1985.92	53,659.2	-4.62	-0.6	-0.13
1985.67	49,001.6	-5.47	1.92	0.78
1985.42	-65,790	-2.11	2.69	0.25
1985.17	-47,719	-5.48	-0.63	-1.31
1984.92	46,831.3	-5.3	6.36	-0.17
1984.67	40,714.4	-3.66	2	0.58
1984.42	-55,198	-3.87	-0.1	-0.64
1984.17	-35,638	-5.1	7.32	-1
1983.92	58,254.2	-5	-1.87	-0.21
1983.67	72,395.8	-2.51	-1.44	1.13
1983.42	-39,770	-5.48	-0.39	0.71
1983.17	-46,996	-3.49	0.11	-0.34
1982.92	47,911.4	-2.27	-1.91	-0.12
1982.67	79,710	7.39	-2.22	0.67
1982.42	-33,831	-3.66	-2.42	-0.02
1982.17	-44,069	-5.48	-3	-0.88
1981.92	56,772.1	1.89	0	0.34
1981.67	97,327.1	-5.58	-0.38	1.13
1981.42	-36,828	4.58	-0.8	0.21
1981.17	-55,200	0.88	0.03	-0.25

Año	Volumenes de descarga fluvial Orinoco	Cd/Ca	Ba/Ca	TOS
	m ³ x 10 ⁶	nmolesCd/molCa	μmoles Ba/molCa	°C
1980.92	47,162.3	1.45	0.01	
1980.67	61,530.4	-1.28	-0.47	
1980.42	-62,186	-1.07	-0.1	
1980.17	-46,413	-1.4	-2.32	
1979.92	32,366.4	-1.91	-2.56	
1979.67	54,707.9	1.6	-0.6	
1979.42	-55,902	-4.37	-0.76	
1979.17	-54,628	-5.48	-0.38	
1978.92	29,589.3	-1.25	-0.06	
1978.67	49,645.4	-1.05	-0.53	
1978.42	-53,915	2.53	-0.69	
1978.17	-58,711	7.43	-1.65	
1977.92	37,308.7	9.12	-1.37	
1977.67	44,821.4	7.81	-0.29	
1977.42	-62,220	3.99	-0.57	
1977.17	-54,405	-1.56	-1.62	
1976.92	42,065.5	-5.48	-0.75	
1976.67	5,648.31	17.05	0.09	
1976.42	-30,659	5.07	-2.17	
1976.17	-37,679	7.49	-1.62	
1975.92	47,815.3	10.59	-0.75	
1975.67	42,349.9	7.36	-0.83	
1975.42	-60,290	-5.48	-1.08	
1975.17	-62,844	1.65	-1.3	
1974.92		-0.15	-0.7	
1974.67		3.03	0.59	
1974.42		16.43	-0.07	
1974.17		15.3	1.32	
1973.92		-5.48	2.23	
1973.67		1.95	0.97	

Tabla VII.- Resumen de los factores y las características de los tres patrones de dispersión de los pigmentos en el Atlántico y en el Mar Caribe propuestos por Muller-Karger *et al.*, 1990 (modificada).

		PATRON 1 Dominio de surgencia	PATRON 2 Dominio río Orinoco	PATRON 3 Transición
T	Periodo Duración	marzo-mayo presente por días	julio-noviembre estable por meses	diciembre-febrero estable por semanas
FO	Alisos	máximo	mínimo	en aumento
	Corrientes Atlántico N-Ecuat.	CEN y CG intensas CCNE ausente	CEN hacia el N CG débil CCNE presente	transición de la situación 1 a 2
	Flujo hacia Mar Caribe	máximo	mínimo	en aumento
	Surgencia Oriente	presente, máximos	ausente o mínima	presente
DA	Magnitud Trayectoria Forma	mínima en aumento NW-W pluma definida costa dispersa océano	máxima en disminución hacia el E por CCNE pluma definida	mínima al E parte NW pluma definida a inicio dispersión
DO	Magnitud Trayectoria Forma	mínima NW-WNW pluma definida	máxima NW-N pluma extensa dispersa	en disminución NW pluma definida corta
PA	Delta Orinoco NE Trinidad	alta, franja < 40 km moderada, manchas por influencia amazónica	alta, franja > 150 km mínima 0.1 mg/m ³	alta, franja < 80 km baja < 0.5 mg/m ³ lengua al NE > 1 mg/m ³
PC	Mar Caribe	muy alta > 1.5 mg/m ³ sur-oriental	relativamente alta	elevada áreas costa 0.5 mg/m ³
	Mar Caribe nor-oriental	mínima	relativamente alta 0.5-1 mg/m ³ hasta los 18°N	relativamente baja < 0.5 mg/m ³
T Características temporales FO Factores Meteorológicos-oceanográficos DA Descarga del río Amazonas DO Descarga del río Orinoco PA Concentración de pigmentos en el Atlántico Nor-Ecuatorial PC Concentración de pigmentos en el Mar Caribe				

APENDICE II

Metodología para la medición en el espectro de absorción atómica

1.- Calcio

Preparación de los estándares de calcio para la curva de calibración del espectro de absorción atómica:

Estandares de Ca	mL agregados de solución	Volumen del estandar
en $\mu\text{g/mL}$	[Ca] 50 $\mu\text{g/mL}$	preparar
1.0 $\mu\text{g/mL}$	1.0 mL	50 mL
3.0 $\mu\text{g/mL}$	3.0 mL	50 mL
5.0 $\mu\text{g/mL}$	5.0 mL	50 mL

Técnica empleada para la cuantificación de Ca por emisión atómica en la modalidad de flama:

Flujo: 4.5 mL/minuto.

Longitud de onda: 422.7 nm.

Ancho de banda: 1.0 nm.

Gas utilizado: Oxido nitroso-acetileno.

2.- Cadmio

Preparación de los estándares de cadmio para la curva de calibración del espectrofotómetro de absorción atómica:

Estandares de Cd	mL agregados de solución	Volumen del estandar a
en ng/mL	[Cd] 50 ng/mL	preparar
1.0 ng/mL	0.5 mL	50 mL
3.0 ng/mL	1.0 mL	50 mL
5.0 ng/mL	3.0 mL	50 mL

Técnica empleada para la cuantificación de cadmio por absorción atómica en la modalidad de Horno de grafito:

Longitud de onda: 228.8.

Ancho de banda: 1.0 nm.

Gas utilizado: Argón de ultrapureza.

Corriente: 1.5 mili-amperes.

Tipo de lampara: Visimax II.

Corrector: Smith-Hieftje.

Fastac: Flujo: 2.1 mL/minuto.

10 segundos de depositación

6 segundos de retardo

Tipo de celda: Pirolítica.

Programa de temperaturas utilizado en las determinaciones de cadmio en el horno de grafito:

	Secado	Piro 1	Piro 2	Atomización	Limpieza
Temp.	150	350	400	1600	2100
Rampa	2	25	10	1	--
Espera	0	0	0	4	2
Flujo	1	2	1	0	3

4.- Manganeseo

Preparación de los estandares de manganeseo para la curva de calibración del espectrofotómetro de absorción atómica:

Estandares de Mn en ng/mL	mL agregados de solución [Mn] 50 ng/mL	Volumen del estandar a preparar
1.0 ng/mL	0.5 mL	50 mL
3.0 ng/mL	1.0 mL	50 mL
5.0 ng/mL	3.0 mL	50 mL

Técnica empleada para la cuantificación de manganeseo por absorción atómica en la modalidad de Horno de grafito:

Longitud de onda: 279.5.

Ancho de banda: 0.5 nm.

Gas utilizado: Argón de ultrapureza.

Corriente: 2.0 mili-amperes.

Tipo de lampara: Visimax II.

Corrector: Smith-Hieftje.

Fastac: Flujo: 2.1 mL/minuto.

10 segundos de depositación

6 segundos de retardo

Tipo de celda: Pirolítica.

Programa de temperaturas utilizado en las determinaciones de manganeso en el horno de grafito:

	Secado	Piro 1	Piro 2	Atomización	Limpieza
Temp.	150	350	400	1600	2100
Rampa	2	25	10	1	--
Espera	0	0	0	4	2
Flujo	1	2	1	0	3

APENDICE III

Metodología para el análisis en el espectrómetro de emisión de plasma inducido (IRIS-AP)

Condiciones del plasma

Gas auxiliar: bajo

Energía RF: 1150

Presión del nebulizador(PSI): 32.0

Bombeo del nebulizador

Razón de bombeo enjuague: 80 rpm

Razón de bombeo análisis: 80 rpm

Tiempo de relajación: 0.0

Preferencias del análisis

Número de repeticiones: 3

Tiempo de retardo: 0.0 Tiempo de enjuague de la muestra: 15.0 s

CID Tiempos máximos de integración:

Rango de alta longitud de onda: 10.0 s

Rango de baja longitud de onda: 5.0 s

Tipo de muestra	Autoalmac.	Autoimprim	Autoexpor	Autovirtual
Desconocido	Si	No	Si	No
Blanco	Si	No	Si	No
STD Q.C.	Si	No	Si	No
Estandares	Si	No	Si	No

Base de datos: A28JUN1 Incluir repeticiones: Si Incluir imagenes: Si

Archivo de exportación: A28JUN.txt (append)

Archivo virtual: results.dat (Sobreescribir)

Autoimpresión del reporte de estandarización:

Pendientes: No

Respaldos: No

Gráficas: No

Preferencias del reporte

	Desconocido	Blanco	QCEstandar
Modo de salida	Conc	Conc	Conc
Limites de impresión	No	No	No
Figuras significativas	Si	Si	Si
Sustracción del blanco	Si	Si	Si
IECs	Si	Si	Si
Factor de corrección	1	1	1
Control de calidad	Si	No	Si
Tabla de control	LCCORAL1	LCCORAL1	QCCORAL1

Reporte en la pantalla

Promedios	Si	Si	Si
Estadísticas	Si	Si	Si
Repeticiones	Si	Si	Si
Errores	Si	Si	Si
Chequeos	Si	No	Si
Longitud de onda	Si	Si	Si
Unidades	Si	Si	Si

Reporte en la impresora

Promedios	Si	Si	Si
Estadísticas	Si	Si	Si
Repeticiones	Si	Si	Si
Errores	Si	Si	Si
Chequeos	Si	No	Si
Longitud de onda	Si	Si	Si
Unidades	Si	Si	Si

Concentraciones del multiestandar elemental (Ba,Ca,Cd y Mn)

Se preparo un multiestandar elemental de Ba,Ca,Cd y Mn con una matriz de HNO₃ 1% purificado para realizar la estandarización:

Nombre	Bario [ng/mL]	Calcio [µg/mL]	Cadmio [ng/mL]	Manganeso [ng/mL]
Blanco	0	0	0	0
50%	5	25	5	5
100%	10	50	10	10

Longitudes de onda utilizadas

Bario	Calcio	Cadmio	Manganeso
233.527[111]	184.006[140]	214.438[120]	257.610[100]
233.527[112]	184.006[141]	214.438[121]	257.610[101]
445.403[57]	317.933[82]	226.502[114]	260.569[99]
493.409[53]	393.336[66]	226.502[115]	260.569[100]
614.172[42]	396.847[65]	228.802[113]	279.482[93]
649.690[40]	422.673[61]	228.802[114]	279.827[92]
	396.847[66]	326.106[79]	279.827[93]
	422.673[62]	326.106[80]	259.373[101]
	317.933[81]	361.051[72]	

Selección de las longitudes de onda más precisas

Las longitudes de onda que se presentan arriba se seleccionaron en función de la intensidad con que el elemento a analizar emite; en nuestro caso procedimos a realizar una adición de 'spikes' para determinar el porcentaje de recuperación en las señales de cada línea; además realizamos adición de estándares para conocer la concentración real de cada elemento en nuestra solución de estándar de referencia y así discriminar las líneas menos precisas.

Prueba de adición de 'spikes'

Como es posible observar en la tabla 1. una vez que se realizaron las pruebas de adición de 'spikes', se encontró que las líneas marcadas con el sombreado ligero presentaron valores completamente irreales o fuera del límite de detección. Las líneas que no se encuentran sombreados presentaron en general excelentes porcentajes de recuperación (85-115%) con excepción de las líneas sombreadas con una mayor densidad, las cuales presentaron porcentajes de recuperación que excedían el rango arriba mencionado.

Prueba de adición de estándares

Basandonos en los resultados anteriores se procedió a utilizar solo las líneas que resultaron ser más confiables en cuanto al porcentaje de recuperación. Se realizó una prueba de adición de estándares la cual se muestra en la tabla 2. Donde podemos observar que las líneas marcadas con un sombreado ligero resultan ser líneas con porcentajes bajos de recuperación en la prueba de la adición de 'spikes' presentando valores muy dispersos que no nos permitieron realizar

el graficado para determinar la concentración real del estandar de referencia de coral(dilución de bario).

Por otra parte observamos que las líneas marcadas con un sombreado intenso presentaron valores de la concentración para cada elemento muy lejanas o definitivamente anómalas lo que nos hizo descartarlas tomando como base los datos de la pendiente y la intersección con el eje y.

Tabla 1.- Prueba de adición de 'spikes'

		STD Ba	+200µL	+400µL	+600µL	+200µL	+400µL	+600µL	+200µL	+400µL	+600µL
Format=elem	inst	units	units	units	units	[]e	[]e	[]e	%Rec	%Rec	%Rec
Ba233.527 (111)	ng/mL	2.64	2.98	3.33	3.65	2.99	3.31	3.6	99.58	100.75	101.28
Ba233.527 (112)	ng/mL	1.38	1.56	1.81	2.04	1.79	2.16	2.5	86.9	83.56	81.62
Ba455.403 (57)	ng/mL	0.71	1.04	1.59	1.97	1.15	1.55	1.92	90.22	102.45	102.34
Ba493.409 (53)	ng/mL	0.49	1.17	1.32	1.6	0.94	1.35	1.73	123.65	97.37	92.23
Ba614.172 (42)	ng/mL	3.28	3.07	3.72	4	3.6	3.89	4.16	85.05	95.39	96.03
Ba649.690 (40)	ng/mL	4.21	3.9	2.1	4.82	4.48	4.73	4.96	86.94	44.38	97.15
Ca184.006 (140)	ppm	46.82	47.04	47.92	47.33	46.97	47.11	47.23	100.15	101.72	100.2
Ca184.006 (141)	ppm	47.03	47.23	47.74	47.55	47.17	47.3	47.42	100.12	100.93	100.28
Ca317.933 (82)	ppm	47.19	48.09	48.3	48.56	47.32	47.45	47.56	101.62	101.8	102.11
Ca393.366 (66)	ppm	^L *****	^L *****	^L *****	^L *****	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Ca396.847 (65)	ppm	43.23	42.55	42.52	43.31	43.55	43.85	44.11	97.7	96.98	98.18
Ca422.673 (61)	ppm	H 557.1	L -68.88	H 181.8	H 629.9	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Ca396.847 (66)	ppm	42.59	42.15	41.8	42.53	42.94	43.26	43.56	98.15	96.62	97.64
Ca422.673 (62)	ppm	D .0312	D .0312	D .0312	D .0312	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Ca317.933 (81)	ppm	46.33	46.29	46.26	47.03	46.5	46.66	46.81	99.54	99.14	100.47
Cd214.438 (120)	ng/mL	3.2	3.11	3.22	4.28	3.52	3.82	4.09	88.29	84.39	104.8
Cd214.438 (121)	ng/mL	0.78	0.66	1.8	1.24	1.22	1.61	1.98	54.46	111.23	62.6
Cd226.502 (114)	ng/mL	L -1.611	0.04	L -.0448	0.95	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Cd226.502 (115)	ng/mL	L -.6064	0.6	0.72	1.27	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Cd228.802 (113)	ng/mL	1.54	2.24	2.4	2.78	1.94	2.31	2.64	115.4	103.89	105.2
Cd228.802 (114)	ng/mL	1.16	0.7	0.92	2.1	1.58	1.96	2.31	44.4	46.63	90.88
Cd326.106 (79)	ng/mL	8.74	8.87	8.79	8.71	8.8	8.85	8.9	100.81	99.27	97.77
Cd326.106 (80)	ng/mL	13.09	10.25	15.21	15.88	12.94	12.81	12.69	79.19	118.74	125.17
Cd361.051 (72)	ng/mL	L -4.793	1.47	9.71	0.29	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Mn257.610 (100)	ng/mL	L -.1899	0.54	0.77	1.47	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Mn257.610 (101)	ng/mL	0.12	0.57	1.03	1.45	0.59	1.02	1.41	97.17	100.85	102.85
Mn260.569 (99)	ng/mL	L -1.707	L -.9207	L -.2586	L -.0108	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Mn260.569 (100)	ng/mL	L -.2851	0.38	0.89	1.29	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Mn279.482 (93)	ng/mL	H 80.49	H 80.37	H 79.71	H 79.57	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Mn279.827 (92)	ng/mL	L -6.069	L -3.160	2.3	0.56	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Mn279.827 (93)	ng/mL	9.51	8.2	10.88	9.3	9.53	9.55	9.57	86.01	113.93	97.19
Mn259.373 (101)	ng/mL	D .0062	D .0062	D .0062	D .0062	#####	#####	#####	#####	#####	#####

Tabla 2.- Prueba de adición de estándares

		STD Ba	+200 μ L	+400 μ L	+600 μ L				
Format=elem	inst	units	units	units	units	m	y0	[] calc	[] calstd
Ba233.527 (111)	ng/mL	2.64	2.98	3.33	3.65	0.78	2.63	3.39	3.4
Ba233.527 (112)	ng/mL	1.38	1.56	1.81	2.04	0.51	1.35	2.63	2.68
Ba455.403 (57)	ng/mL	0.71	1.04	1.59	1.97	0.99	0.66	0.67	0.72
Ba493.409 (53)	ng/mL	0.49	1.17	1.32	1.6	0.81	0.6	0.74	0.61
Ba614.172 (42)	ng/mL	3.28	3.07	3.72	4	0.63	3.09	4.92	5.23
Ba649.690 (40)	ng/mL	4.21	3.9	2.1	4.82	---	---	---	---
Ca184.006 (140)	ppm	46.82	47.04	47.92	47.33	0.57	46.89	82.24	82.11
Ca184.006 (141)	ppm	47.03	47.23	47.74	47.55	0.48	47.06	97.34	97.27
Ca317.933 (82)	ppm	47.19	48.09	48.3	48.56	1.01	47.36	47.08	46.91
Ca396.847 (65)	ppm	43.23	42.55	42.52	43.31	---	---	---	---
Ca396.847 (66)	ppm	42.59	42.15	41.8	42.53	---	---	---	---
Ca317.933 (81)	ppm	46.33	46.29	46.26	47.03	0.46	46.17	100.74	101.09
Cd214.438 (120)	ng/mL	3.2	3.11	3.22	4.28	0.75	2.95	3.95	4.28
Cd214.438 (121)	ng/mL	0.78	0.66	1.8	1.24	0.59	0.72	1.23	1.32
Cd228.802 (113)	ng/mL	1.54	2.24	2.4	2.78	0.9	1.64	1.82	1.71
Cd228.802 (114)	ng/mL	1.16	0.7	0.92	2.1	0.66	0.77	1.17	1.75
Cd326.106 (79)	ng/mL	8.74	8.87	8.79	8.71	---	---	---	---
Cd326.106 (80)	ng/mL	13.09	10.25	15.21	15.88	2.98	11.6	3.89	4.39
Mn257.610 (101)	ng/mL	0.12	0.57	1.03	1.45	1.03	0.1	0.1	0.12
Mn279.827 (93)	ng/mL	9.51	8.2	10.88	9.3	---	---	---	---

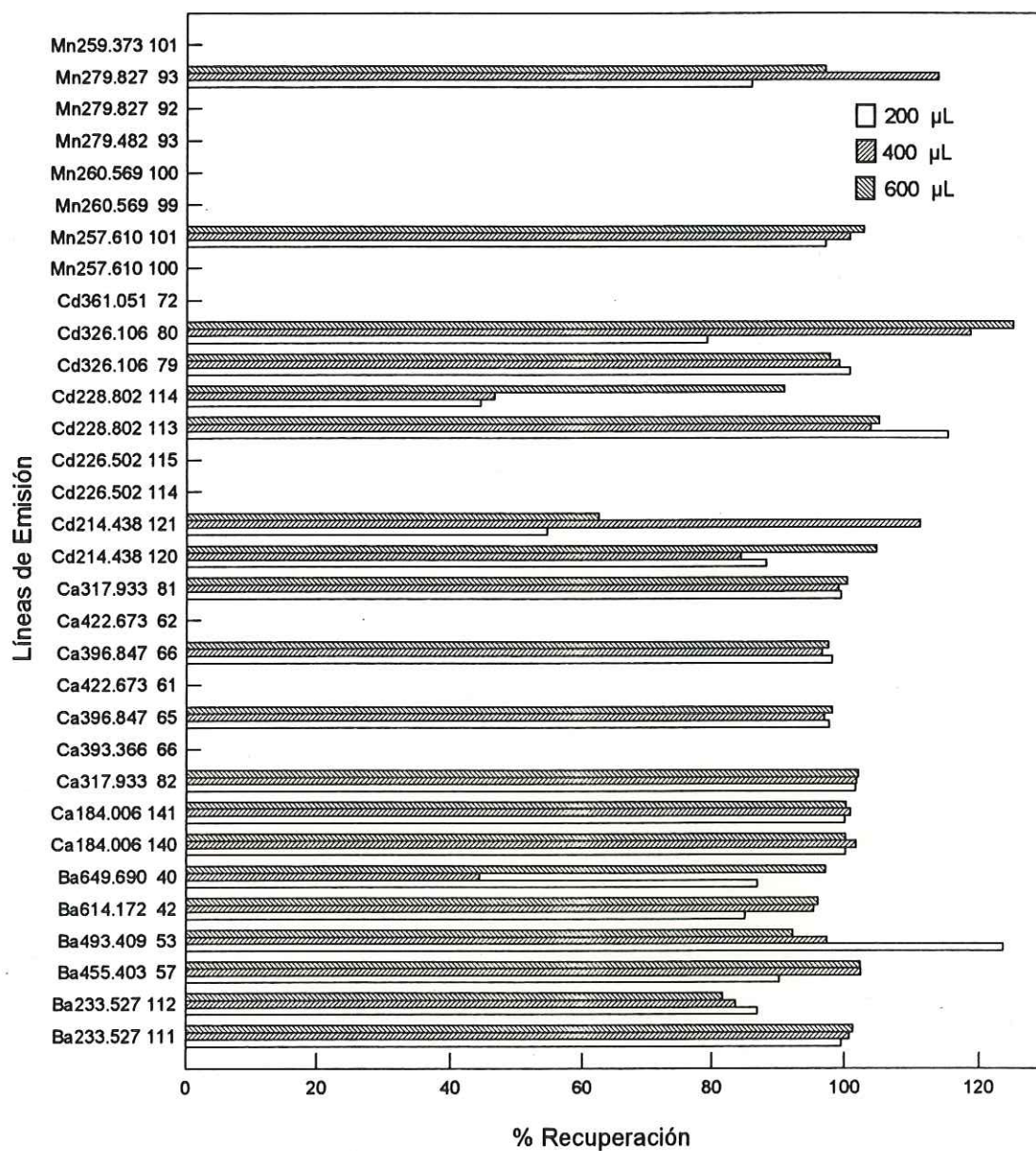


Fig. 1.- Resumen de la prueba de 'spikes'.

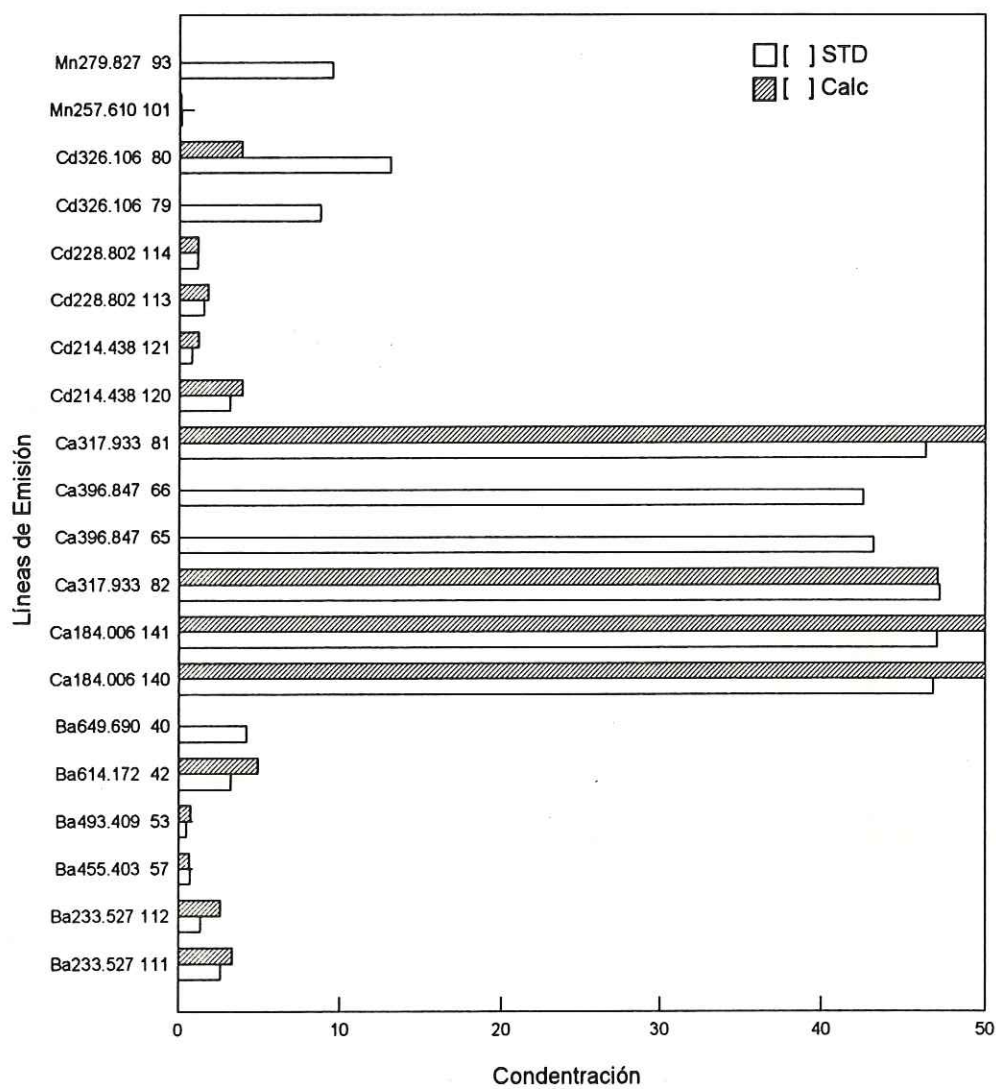


Fig.2.- Resumen de la prueba de adición de estándares.