



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



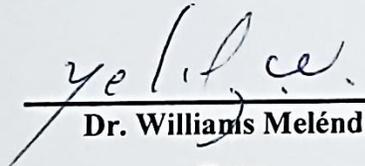
**INFLUENCIA DEL pH, CONDUCTIVIDAD, CONTENIDO DE C
INORGÁNICO, MATERIA ORGÁNICA, S Y DE LOS METALES Fe, Mn,
Y AI EXTRAÍBLES SOBRE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN LA
FRACCIÓN LIMO-ARCILLA DE LOS SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE
LA RESTINGA, EDO. NUEVA ESPARTA**

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
POR LA BR. ANGIELEN ANAÍS CORREA
RODRÍGUEZ COMO REQUISITO PARA
APROBAR LA ASIGNATURA PROYECTO
GEOQUÍMICO II Y OPTAR AL TÍTULO DE
LICENCIADO EN GEOQUÍMICA**

Caracas, Mayo del 2019

Acta

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado “**INFLUENCIA DEL pH, CONDUCTIVIDAD, CONTENIDO DE C INORGÁNICO, MATERIA ORGÁNICA, S Y DE LOS METALES Fe, Mn, Y Al EXTRAÍBLES SOBRE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA DE LOS SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE LA RESTINGA, EDO. NUEVA ESPARTA**” presentado por la Br. Angielen Anaís Correa Rodríguez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna casa de estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



Dr. Williams Meléndez
Tutor



Dr. Danilo López-Hernández
Tutor



Profesora Nora Malaver
Jurado



Profesor Santiago Marrero
Jurado

AGRADECIMIENTOS

A todos mis seres queridos, quienes han sido un pilar para seguir adelante, a la Universidad Central de Venezuela por enseñarme a vencer las sombras, a mis profesores del ICT este logro es en gran parte gracias a ustedes, a mis tutores quienes me acompañaron y guiaron en este recorrido, a Dios y a mi ángel de la guarda, quienes nunca me abandonan.

¡Gracias∞!

RESUMEN

El estudio realizado consistió en la determinación de la influencia del pH, conductividad, contenido de carbono inorgánico (C inorg), materia orgánica (MO), azufre (S) y de los metales Fe, Mn, y Al extraíbles, sobre la adsorción de fósforo, en 23 muestras de la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de La Restinga (edo. Nueva Esparta), a través de correlaciones con el Índice de Adsorción de Fósforo ó Índice de Bache y Williams (IBW). El pH y conductividad fueron medidos en una proporción 1:10 de sedimento: agua, utilizando un medidor multiparamétrico electrónico. Los metales extraíbles Fe, Mn y Al fueron obtenidos con el método del oxalato de amonio ácido adoptado por McKeague y Day (1966), y con el método ditionito-citrato empleado por el Servicio de Conservación de Suelos, del Departamento de Agricultura de Estado Unidos (1972), empleando en ambos caso Espectroscopia de Absorción Atómica; por su parte el IBW fue obtenido utilizando la metodología de Bache y Williams (1971).

La fracción limo-arcilla presentó valores de pH en un rango de 6,96-8,17 con un promedio de 7,57, mientras que la conductividad varió entre 3,48-2090,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con un promedio de 158,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sin embargo, se encontraron valores atípicos en tres localidades de la laguna, siendo preferible el uso de la mediana como estadístico de tendencia central, la cual fue de 6,82 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El IBW se encuentra en un rango entre 3,46 y 28,77, con un promedio de 14,63, siendo la sorción promedio baja. Se obtuvo una correlación significativa al 5% entre el IBW, el contenido de materia orgánica y C inorgánico, cuyos valores son 0,43 y 0,45 respectivamente, siendo estos parámetros los que controlan la adsorción del P en los sedimentos finos de la Laguna de La Restinga.

El C inorgánico, presente principalmente como CaCO_3 aportado por bioclastos, juega un papel fundamental en el proceso de adsorción de P. Por su parte, el material orgánico está asociado a restos calcáreos carbonatados, donde los manglares juegan un papel muy importante, ya que sirven de hábitat para organismos que aportan Ca al sistema para la formación del CaCO_3 y sirven de sitios de entrapamiento del material orgánico. Aunque el número de datos es insuficiente para establecer una correlación significativa, los resultados apuntan a que en los sedimentos finos también existe una relación entre la capacidad de sorción de P y la presencia de los metales Fe, Mn y Al extraíbles.

. **Palabras clave:** adsorción, fósforo, laguna, arcilla, limo, La Restinga, Nueva Esparta, metales extraíbles, índice de sorción.

ÍNDICE

1) INTRODUCCIÓN.....	1
2) OBJETIVOS	3
2.1) General.....	3
2.2) Específicos	3
3) MARCO TEÓRICO	4
3.1.- Ecosistemas y productividad primaria	4
3.2.- Lagunas costeras como ecosistemas acuáticos	5
3.3.- Zonas y clasificación de las lagunas costeras	5
3.4.- El fósforo como nutriente	9
3.5.- Los sedimentos.....	10
3.5.1.- Composición de los sedimentos	10
3.5.2.- Clasificación de los sedimentos acuáticos de acuerdo a su movilidad.....	11
3.5.3.- Clasificación de los sedimentos acuáticos de acuerdo a su origen.....	12
3.5.4.- Clasificación de los sedimentos acuáticos de acuerdo a su textura.....	13
3.6.- Sedimentación en sistemas acuáticos.....	14
3.7.- Fenómenos de sorción en sedimentos	16
3.7.1.- Adsorción física o no específica	18
3.7.2.- Adsorción química o específica	18
3.8.- Adsorción de fósforo en sedimentos acuáticos	19
3.8.1.- Metales Fe, Al, Mn, Ca y el proceso de adsorción de P.....	20
4) ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	23
4.1.- Antecedentes internacionales	23
4.2.- Antecedentes nacionales	25
5) ZONA DE ESTUDIO	27
6) MARCO METODOLÓGICO	29
6.1.- Etapa de oficina.....	29
6.1.1.- Revisión bibliográfica	29
6.1.2.- Planificación de la salida de campo	29

Adsorción de fósforo en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga

6.2.- Etapa de campo	29
6.2.1.- Descripción de la zona de estudio.....	30
6.2.2.- Toma y almacenamiento de muestras	30
6.3.- Etapa de laboratorio	31
6.3.1.- Determinación del % de arcillas y de materia orgánica	31
6.3.2.- Determinación del pH y conductividad.....	31
6.3.3.-Determinación de Fe, Al y Mn extraíble.....	32
6.3.5.- Experimentos de adsorción de P	32
6.4.-Análisis estadístico.....	34
7) RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
7.1.- Parámetros evaluados.....	36
7.1.1.- Arcillas.....	36
7.1.2.- pH.....	38
7.1.3.- Conductividad	39
7.3.- Correlación del IBW con diferentes parámetros	42
7.3.1.- Conductividad	43
7.3.2.- Materia orgánica	43
7.3.3.- C inorgánico.....	45
7.4.- IBW y metales extraíbles	46
8) CONCLUSIONES.....	48
9) RECOMENDACIONES	48
10) REFERENCIAS	49
11) APENDICE	58

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Fig. 1: Reacción química de la fotosíntesis.</i>	4
<i>Fig. 2: Zonas y clasificación de lagunas costeras.</i>	6
<i>Fig. 3: Tipos de lagunas costeras.</i>	8
<i>Fig. 4: Influencia de factores internos y externos en sedimentos suspendidos.</i>	12
<i>Fig. 5: Sedimentación en sistemas acuáticos.</i>	14
<i>Fig. 6: Zona de estudio, Laguna de La Restinga.</i>	27
<i>Fig. 7: Mapa geológico de la Isla de Margarita.</i>	28
<i>Fig. 8: Draga tipo Van Veen.</i>	30
<i>Fig. 9: Distribución de las arcillas en sedimentos de Laguna de La Restinga.</i>	37
<i>Fig. 10: Distribución del pH en la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.</i>	39
<i>Fig. 11: Distribución de la conductividad en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.</i>	40
<i>Fig. 12: Distribución del IBW en la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.</i>	42

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Ambientes y biofacies marinas de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto.</i>	7
<i>Tabla 2: Indicadores tróficos y su respuesta al incremento de la eutrofización.</i>	7
<i>Tabla 3: Clasificación de las lagunas de acuerdo al P total disuelto en el agua.</i>	8
<i>Tabla 4: Clasificación textural de Wentworth.</i>	13
<i>Tabla 5: Características de las isotermas de Langmuir y Freundlich.</i>	17
<i>Tabla 6: Clasificación del IBW de acuerdo a la sorción promedio de P según Burnham y López-Hernández (1982).</i>	17
<i>Tabla 7: Porcentaje de carbono inorgánico, azufre y materia orgánica (calculada) presentes en la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga, obtenidos por Velásquez (2013).</i>	35
<i>Tabla 8: Porcentaje de arcillas en sedimentos de la Laguna de La Restinga, obtenidos por Velásquez (2013).</i>	36
<i>Tabla 9: pH en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.</i>	38
<i>Tabla 10: Conductividad de la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.</i>	39
<i>Tabla 11: IBW de la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga, y su clasificación de acuerdo a su sorción promedio según Burnham y López-Hernández (1982)</i>	41
<i>Tabla 12: Correlación del IBW con diferentes parámetros.</i>	43
<i>Tabla 13: Correlación del IBW con metales extraídos con ditionito-citrato (DC) y oxalato de amonio (OX).</i>	46

APÉNDICES

Apéndice 1: Rango, promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de los parámetros medidos.58

Apéndice 2: Masa en gramos de las muestras empleadas en cada análisis.59

Apéndice 3: Masa en gramos de las muestras empleadas en el análisis de metales extraíbles con ditionito-citrato (DC) y oxalato de amonio (OX)60

Apéndice 4: Análisis de precisión en la determinación del IBW.60

Apéndice 5: Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con ditionito-citrato en la fracción limo-arcilla.....60

Apéndice 6: Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con oxalato en la fracción limo-arcilla. ..61

Apéndice 7: Distribución espacial del IBW y su relación con el contenido de materia orgánica, carbono inorgánico y conductividad.....61

Apéndice 8: Distribución espacial del IBW y su relación con el contenido de arcillas, azufre y pH.62

Apéndice 9: Gráfica de caja de la Conductividad.63

Apéndice 10: Gráfica de caja del pH.....63

Apéndice 11: Gráfica de caja del %MO.64

Apéndice 12: Gráfica de caja del % C inorgánico.64

Apéndice 13: Gráfica de caja del % S.65

Apéndice 14: Elementos del gráfico de caja para cada parámetro (Conductividad, pH, % MO y S).65

1) INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras son ecosistemas que proporcionan una serie de beneficios: su alta productividad primaria permite el sostén de animales, reducen los peligros de inundaciones, poseen un valor estético y recreativo, contribuyen a estabilizar los niveles globales de nitrógeno, azufre atmosférico, dióxido de carbono y metano (Mitsch y Gosselink, 1993). En Venezuela se encuentran las lagunas: La Restinga (Nueva Esparta), Chacopata y Los Patos (Sucre), Unare y Píritu (Anzoátegui), Tacarigua (Miranda), entre otras (Suárez, 2016).

La Laguna de La Restinga fue declarada Parque Nacional el 6 de febrero de 1.975 con la finalidad de proteger la laguna costera más importante de la Isla de Margarita, un área con una alta diversidad biológica e importancia turística (INPARQUES, 2017). Unas 1058 ha. de manglar rodean y cubren la Laguna de La Restinga. Muchas lagunas interiores interrumpen la extensión del manglar con diversidad de canales y crean condiciones ideales para el desarrollo de diversas especies marinas. Durante la época de lluvias, los torrentes que recorren este paisaje meteorizan y erosionan el suelo y rocas adyacentes, erosionando gran cantidad de sedimentos los cuales son depositados en la laguna (Hoyos, 1985).

Los sedimentos pueden constituir una fuente potencial de elementos nutritivos para la biota, ya que los procesos microbianos degradan la materia orgánica que se ha depositado en ellos, enriqueciendo de ese modo, las aguas intersticiales con formas solubles de nitrógeno (N) y fósforo (P), que luego se transportan a las aguas sobrenadantes por procesos físicos, químicos y biológicos, reintegrando a la columna de agua estos nutrientes necesarios para la productividad primaria (Velásquez, 2013).

El P en sedimentos de lagunas costeras se encuentra en formas orgánicas e inorgánicas (Ruttenberg, 2014). El intercambio de P inorgánico entre los sedimentos y el agua es controlado por el equilibrio químico (Golterman, 1989). Sin embargo, este equilibrio puede verse interrumpido mediante un fenómeno denominado eutrofización de las aguas, que consiste en su enriquecimiento por nutrientes, especialmente por compuestos de N y P, que causa un crecimiento acelerado de algas y formas superiores de vida vegetal produciendo una indeseable perturbación del ecosistema y la calidad del agua (Dokulil y Teubner, 2011). Si los aportes de P al sistema lagunar costero no

superan a las salidas, no ocurre una mayor acumulación de este nutriente en el ecosistema, (López-Hernández, 1985), sin embargo, según Velásquez (2013) y Velásquez et al. (2016), en la laguna La Restinga la velocidad de recambio o circulación del agua es muy baja, y no llega a las zonas más internas, esto junto con el gran contenido de manglares que sirven como barreras, dificulta la salida de los nutrientes, volviendo a este ecosistema vulnerable a la eutrofización.

Se debe resaltar que se han determinado altas concentraciones de P total en sedimentos de la Laguna La Restinga, y que además el aporte de éste no solo ocurre por vía natural (descomposición de restos vegetales, excreciones de aves y peces, disolución de minerales como el apatito y fosforita) sino también por vías antrópicas como el desbordamiento de pozos sépticos de los balnearios de la playa La Restinga y de las pequeñas comunidades aledañas que no cuentan con una red de cloacas, las aguas residuales industriales, escorrentías agrícolas y domésticas, entre otras (Velásquez, 2013; Velásquez et al. 2016).

A diferencia del N, el P es un nutriente que tiende a ser adsorbido por los sedimentos de las lagunas costeras, la mayor o menor retención del mismo depende de la abundancia de superficies activas metálicas en el sustrato, que pueden aceptar las especies iónicas del P como ligando, es el caso de los metales Fe, Al, Mn y Ca (López-Hernández et al. 1985) que pueden encontrarse en especies amorfas o cristalinas las cuales retienen el P de diferente manera. Este fenómeno de adsorción se ve influenciado por otros parámetros fisicoquímicos, como el pH, contenido de materia orgánica, granulometría, Eh, volumen de poro y área superficial específica de la matriz mineral de los sedimentos, temperatura, entre otros (Xiao et al. 2013; López-Hernández, 2016; López-Hernández y Burnham, 1974; Syers y Curtin, 1988; López-Hernández et al. 1985).

Los sedimentos de la Laguna La Restinga pueden jugar un papel fundamental en el control de los niveles de P en las aguas mediante el fenómeno de adsorción, siendo la fracción limo-arcilla más vulnerable al mismo debido a la gran área superficial específica que presenta. El estudio del Fe, Al y Mn extraíble presentes en los sedimentos, así como el % de C inorgánico (principalmente carbonatos de Ca), materia orgánica y S, además de pH, conductividad y su correlación con la capacidad de sorción de P descrita por el IBW, permite una mayor comprensión del fenómeno de adsorción, y puede determinar la influencia de esta fracción para remover el P de las aguas de la laguna de este importante Parque Nacional. De acuerdo a esto se plantean los siguientes objetivos.

2) **OBJETIVOS**

2.1) **General**

Determinar la influencia del pH, conductividad, contenido de C inorgánico, materia orgánica, S y de los metales Fe, Mn y Al extraíbles sobre la adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de la Restinga, Edo. Nueva Esparta.

2.2) **Específicos**

- ◆ Determinar la concentración de los metales Fe, Al y Mn extraíbles, en los sedimentos de la Laguna de La Restinga, a través de las técnicas con ditionito-citrato y oxalato de amonio.
- ◆ Determinar las condiciones fisicoquímicas de los sedimentos, a través de la medida de los parámetros pH y conductividad.
- ◆ Evaluar la capacidad de adsorción de fósforo de la fracción limo-arcilla de los sedimentos, mediante el índice de sorción de fósforo de Bache y Williams (IBW).
- ◆ Correlacionar la abundancia del C (inorgánico), materia orgánica, S y los metales Fe, Al y Mn extraíbles, así como el pH y conductividad con el índice de adsorción de fósforo obtenido.
- ◆ Establecer la distribución espacial del IBW, pH, conductividad y % de arcillas en los sedimentos de la Laguna de La Restinga.

3) MARCO TEÓRICO

3.1.- Ecosistemas y productividad primaria

Un ecosistema es un sistema de interacción entre los organismos y su entorno inorgánico que está abierto, pero en cierta medida tiene la capacidad de autorregulación (Ellenberg, 1973). En los ecosistemas los organismos dependen unos de otros para su alimentación, encontrándose organismos que son capaces de sintetizar su propio alimento, conocidos como autótrofos (productores), y aquellos organismos cuya alimentación dependen directa o indirectamente de los organismos productores, denominados heterótrofos. Las plantas son un ejemplo de organismos autótrofos, obteniendo su energía a partir de la fotosíntesis, siendo un proceso en donde estas transforman sustancias inorgánicas, en sustancias orgánicas, como se observa en la Figura 1 (Gagneten et al. 2015).

La productividad primaria se define como la velocidad a la cual el carbono inorgánico se transforma en una forma orgánica mediante la actividad metabólica de los organismos portadores de clorofila (Wehr et al. 2003). En otras palabras, la productividad primaria es la habilidad que tiene un organismo para producir biomasa en un tiempo determinado, es decir, es el carbono orgánico que generan los organismos autótrofos a partir del carbono inorgánico de la atmósfera a través del proceso de fotosíntesis (Orozco y Calderón, 1995).

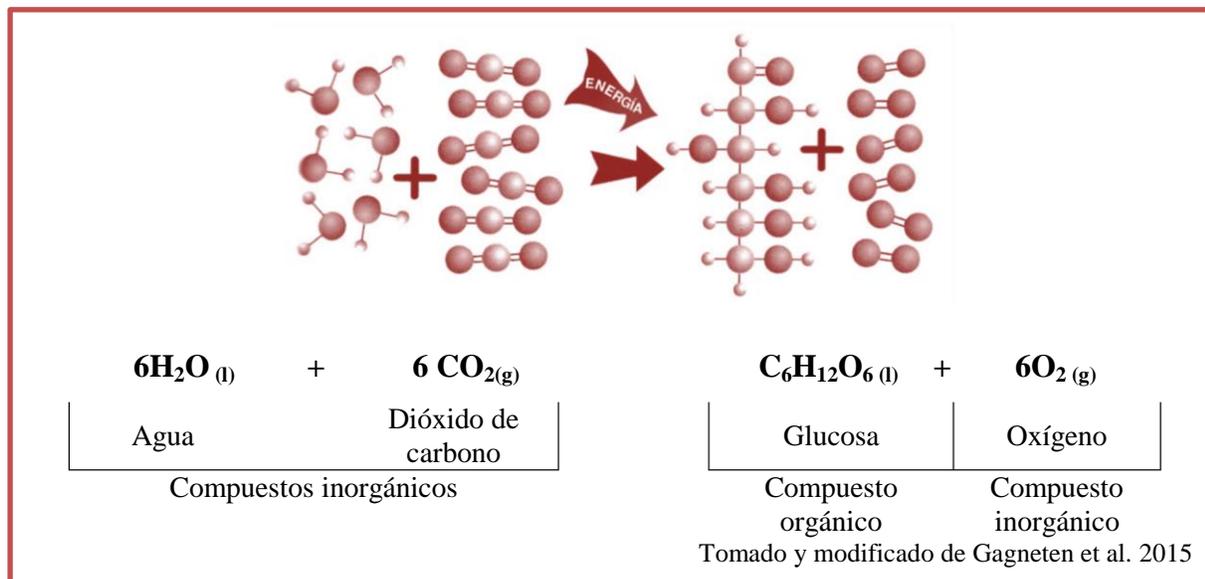


Fig. 1: Reacción química de la fotosíntesis.

En los ecosistemas acuáticos los nutrientes disueltos en el agua tienen gran importancia, porque condicionan y limitan la tasa de productividad primaria, ya que incrementos en la concentración de P y N, aumentan la biomasa de algas lo que produce mayor tasa fotosintética (Wehr et al. 2003).

3.2.- Lagunas costeras como ecosistemas acuáticos

Existen ecosistemas acuáticos que presentan aguas estancadas, los cuales son conocidos como lénticos, y aquellos donde el agua es corriente, es decir, presentan flujos de agua, se denominan lóticos. Un ejemplo de éste último serían los ríos, por su parte, los lagos y lagunas costeras constituyen ecosistemas lénticos (Montoya et al. 2015). Entiéndase por **laguna costera**, aquel ecosistema de masas de agua continentales, generalmente orientadas paralelas a la costa, separadas del océano por una barrera, y conectadas al mismo por una o más entradas restringidas que permanecen abiertas al menos de forma intermitente, generalmente con aguas poco profundas donde la salinidad puede variar dependiendo del equilibrio hidrológico (Kjerfve, 1994; EUR 28, 2013).

A menudo son sistemas altamente productivos, pero al mismo tiempo, altamente estresados por insumos y actividades antropogénicas. La profundidad del agua es típicamente de 1 a 3 m, y casi siempre menos de 5 m con la excepción de canales de entrada y salida o canales relictos aislados (Kjerfve, 1994).

3.3.- Zonas y clasificación de las lagunas costeras

En las lagunas costeras, la región de aguas abiertas se denomina zona pelágica, mientras que cerca de la costa está la zona litoral. En estos sistemas, a medida que la temperatura aumenta, las aguas superiores mezcladas se aíslan térmicamente de aguas más frías y profundas, un proceso que se denomina estratificación, donde se divide la columna de agua en capas (figura 2) como el epilimnio (que recibe la mayor irradiación, se encuentra mezclada y oxigenada), metalimnio (donde la temperatura disminuye y ocurre una reducida penetración de calor y mezcla) y por último el hipolimnio (de menor temperatura, que generalmente presenta un mayor suministro de nutrientes, pero con bajos niveles de O₂ disuelto, por ser este consumido por la actividad de organismos fotosintéticos a lo largo de la columna de agua) (Wehr et al. 2003).

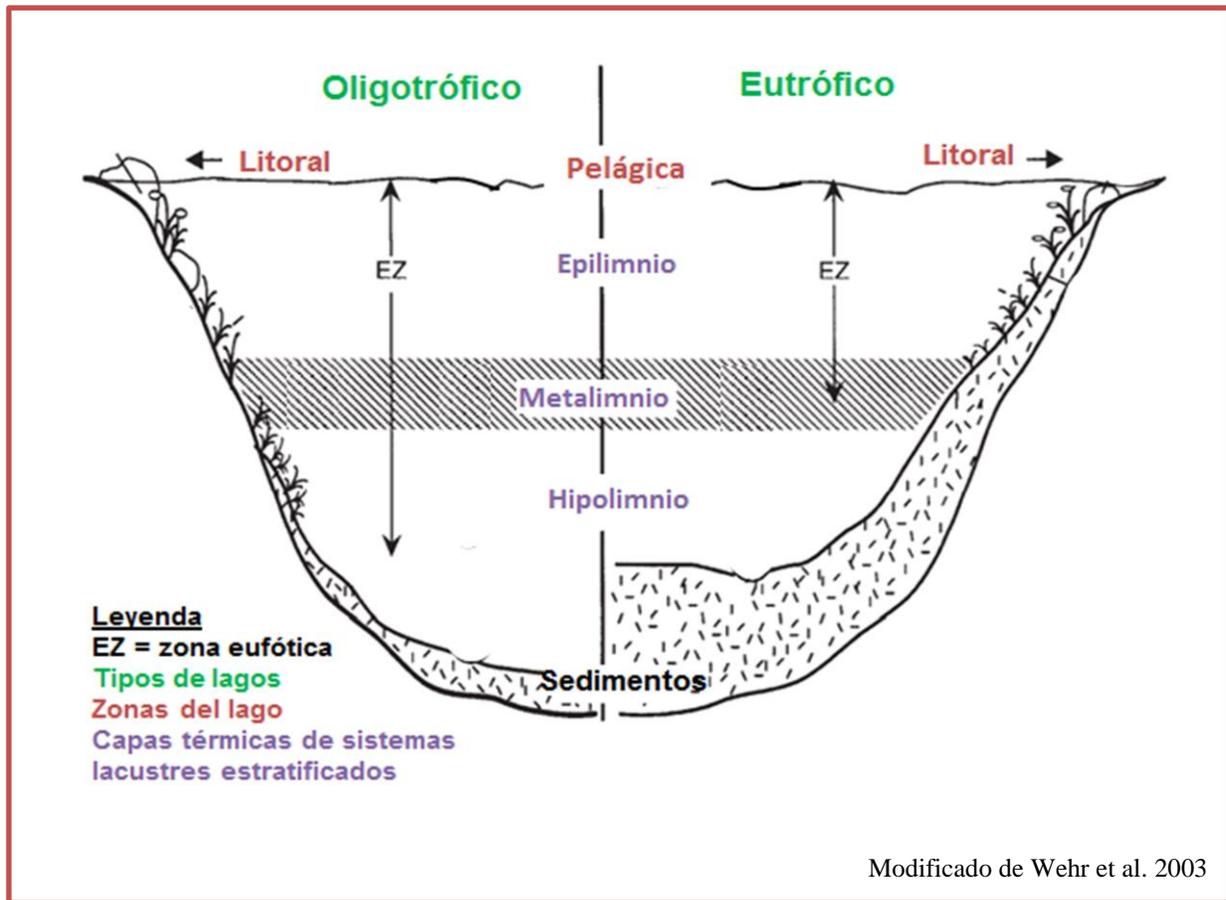


Fig. 2: Zonas y clasificación de lagunas costeras.

En estos sistemas estratificados, los diferentes niveles de oxígeno: óxico, disódico, subódico y anódico, generan diferentes biofacies, mostradas en la tabla 1, las cuales son: aeródica, disaeródica, cuasianaeródica y anaeródica respectivamente (Tyson y Pearson, 1991). Además de los diferentes niveles de oxígeno, también se encuentran diferentes niveles de penetración de la luz, siendo el más superficial la zona eufódica, que se extiende hasta donde la intensidad de la luz es del 1% con respecto a la superficie (100%), estando entonces disponible para los organismos fotosintéticos, seguido se encuentra la zona disfódica, que es intermedia en intensidad luminosa, donde la luz es insuficiente para la fotosíntesis, y por último la zona afódica, donde la intensidad de la luz es nula (Lanza et al. 1999).

Tabla 1: Ambientes y biofacies marinas de acuerdo a la concentración de oxígeno disuelto.

Concentración (mL O ₂ / L H ₂ O)*	Ambiente	Biofacie
8.0-2.0	Óxico	Aeróbico
2.0-0.2	Disóxico	Disaeróbico
0.2-0.0	Subóxico	Cuasianaeróbico
0.0	Anóxico	Anaeróbico

*Datos tomados de Tyson y Person, 1991.

Por otra parte, las lagunas pueden ser clasificadas de acuerdo al estado trófico en oligotróficos, mesotróficos y eutróficos, considerando diversos parámetros como la profundidad del Disco de Secchi, el gradiente de productividad primaria y biomasa el cual se ve reflejado en el contenido de clorofila-a, así como el contenido de nutrientes y otros aspectos observados en la tabla 2 (Fraile et al. 1995).

Tabla 2: Indicadores tróficos y su respuesta al incremento de la eutrofización.

Físicos	Químicos	Biológicos
✓ Transparencia (d) (profundidad del disco de Secchi)	✓ Concentración de nutrientes (i) ✓ Clorofila-a (i) ✓ Conductividad (i) ✓ Sólidos disueltos (i)	✓ Diversidad de especies de algas (d) ✓ Vegetación en la zona litoral (i) ✓ Zooplancton (i)
✓ Sólidos suspendidos (i)	✓ Déficit de oxígeno en el hipolimnio (i) ✓ Sobresaturación de oxígeno en el epilimnio (i)	✓ Productividad primaria (i) ✓ Biomasa de fitoplancton (i)

* Un (i) después de un indicador significa que el valor aumenta con la eutrofización; (d) significa que el valor disminuye con la eutrofización. Modificado de Taylor et al. 1980.

Los lagos oligotróficos son pobres en nutrientes, generalmente profundos y empinados, y tienen una gran transparencia, una zona litoral estrecha, abundante oxígeno disuelto con profundidad y un volumen de hipolimnio relativo mayor. Los lagos eutróficos son ricos en nutrientes, a menudo menos profundos, con una amplia zona litoral, han reducido el oxígeno (en el hipolimnio) y presenta poca transparencia (Wehr et al. 2003; Taylor et al. 1980). Por su parte, los lagos mesotróficos presentan características intermedias entre los dos tipos de lagos mencionados, por ser una fase intermedia en la evolución, como se puede observar en la figura 3.



Fig. 3: Tipos de lagunas costeras.

Básicamente esta clasificación de los ecosistemas lacustres está relacionada con la calidad del agua en cuestión, que depende críticamente de la circulación del agua, las sales y la dispersión del material, el intercambio de agua a través de los canales oceánicos, su tiempo de residencia y de descarga. Por su parte, el agua puede transportar diferentes nutrientes hasta el sistema lagunar, como por ejemplo el fósforo, el cual puede encontrarse ya sea en forma soluble o en forma particulada adherida al sedimento (Kjerfve, 1994; Xiao et al. 2016), sirviendo este último tanto de sumidero como de fuente de este nutriente.

Debido a que el P es nutriente limitante de la productividad primaria, su concentración en las aguas ha sido empleada como índice de la calidad del agua y del estado trófico de los ecosistemas acuáticos, encontrándose que estos sistemas pueden ser clasificados por diversos autores en ultraoligotróficos, oligotróficos, mesotróficos, eutróficos e hipereutróficos según la concentración de P en las aguas, como se muestra en la tabla 3 (Vicente y Cruz-Pizarro, 2003; Wehr et al. 2003).

Tabla 3: Clasificación de las lagunas de acuerdo al P total disuelto en el agua.

Clasificación de acuerdo al contenido de P total ($\mu\text{g P/L}$)	U.S. EPA (1974)	National Academy of Science (1972)	OECD (1982)	Rast y Holland (1988)	Janus y Vollenweider (1981)
Ultraoligotrófico	--	--	<4	<4	<2,5
Oligotrófico	<10	<14	<10	4 a 10	2,5 a 8
Mesotrófico	10 a 20	14 a 30	10 a 35	10 a 35	8 a 25
Eutrófico	>20	>30	35 a 100	35 a 100	25 a 80
Hipereutrófico	--	--	>100	>100	>80

*Datos tomados de U.S. Environmental Protection Agency, 1974; National Academy of Science, 1972; Organisation de Coopération et de Développement Économiques, 1982; Rast y Holland, 1988; Janus y Vollenweider, 1981.

3.4.- El fósforo como nutriente

El fósforo es el elemento biogénico que desempeña el papel más importante para el metabolismo biológico. En comparación con los otros nutrientes, es el menos abundante, y al mismo tiempo, es el factor que tiende a ser más limitante en la productividad primaria. Este elemento forma parte de las moléculas esenciales como el ATP (adenosín trifosfato) portador de energía, el ADN y el ARN (ácidos nucleicos) portadores de la herencia y codificadores en la síntesis de proteínas (Roldán y Ramírez, 2008).

El fósforo se encuentra en las aguas principalmente como ión fosfato (PO_4^{3-}) el cual se asocia comúnmente con otros iones, por ejemplo, con H^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en complejos acuosos, con Ca^{2+} y F^- en minerales de fosfato cálcico como carbonatofluorapatita (CFA), hidroxiapatita y fluorapatita, y con Fe^{2+} y Fe^{3+} en minerales de fosfato. Mientras el CFA se forma autigénicamente (es decir, in situ en el sedimento), la hidroxiapatita en sedimentos marinos se deriva principalmente de huesos y escamas de pescado. El fosfato también puede adsorberse en oxi-hidróxidos de Fe y Al, y en las superficies de carbonatos (Slomp, 2011).

Otra de las fuentes de P son las excretas de aves denominadas “guano”, las cuales pueden ingresar al sistema acuático al igual que las sustancias que contienen P producidas por el hombre (antropogénicas) como es el caso de fertilizantes y detergentes. En sistemas lacustres, el P soluble también es conocido como P asimilable, y es la especie más importante ya que es utilizada en el metabolismo de plantas acuáticas y fitoplancton (Roldán y Ramírez, 2008; Slomp, 2011).

En sedimentos y en suelos, existe una tendencia a disminuir la capacidad de retención o sorción de P en los sedimentos, a medida que aumenta el pH, lo que genera que exista una mayor disponibilidad de P en las aguas a pH básicos. (López-Hernández, 1977). Además, en los trópicos, las altas temperaturas aumentan el metabolismo de las plantas y el del fitoplancton, por lo que el P asimilable se consume rápidamente, sin embargo, si se encuentran intervenidos por el hombre o eutrofizados, pueden encontrarse sistemas con altas concentraciones de este nutriente (Roldán y Ramírez, 2008; Rivas et al. 2009). Por lo tanto, aunque el P naturalmente tiende a ser agotado por el metabolismo de los organismos, también puede ser limitado en los ecosistemas acuáticos por la adsorción en los sedimentos.

3.5.- Los sedimentos

Entiéndase por sedimento, aquel material no consolidado, producto de la meteorización de rocas y suelos preexistentes, que luego es erosionado, es decir, transportado por el agua, el viento o los glaciares para finalmente depositarse en una cuenca sedimentaria (Tarbuck y Lutgens, 2005).

3.5.1.- Composición de los sedimentos

Según Tarbuck y Lutgens (2005) y Boggs (2009), de forma general los sedimentos tienen su origen y/o se encuentran constituidos por:

- **Siliciclastos o detritos:** producto de los procesos de vulcanismo explosivo terrestre y la descomposición de las rocas debido a la intemperie que generan granos minerales individuales o agregados de minerales (fragmentos de rocas o clastos). Los minerales son principalmente silicatos como el cuarzo, los feldespatos y las micas. Los fragmentos de roca son clastos de rocas sedimentarias, ígneas o metamórficas que están compuestos predominantemente de minerales de silicato, óxi-hidróxidos y los minerales de arcilla que se generan en los sitios de meteorización por recombinación y cristalización de los elementos químicos liberados de las rocas madre durante la meteorización.
- **Origen químico y bioquímicos:** los primeros se producen en cuerpos de agua mediante la precipitación de minerales como la calcita, yeso, cuarzo, apatita, estos pueden agregarse en granos que se mueven por las corrientes y las olas dentro de la cuenca deposicional, constituyendo estructuras sedimentarias como los ooides o gránulos de carbonato. Los constituyentes bioquímicos, son producto de la segregación de sustancias por parte de organismos para formar sus caparazones o conchas de composición calcárea o silícea.
- **Origen orgánico:** constituidos por los residuos orgánicos conservados de plantas y animales terrestres y/o marinos.

En los ecosistemas acuáticos, los sedimentos se encuentran clasificados de diferente manera, de acuerdo con su movilidad divididos en sedimentos suspendidos y de fondo, de acuerdo a su origen divididos en alóctonos y autóctonos y de acuerdo a su textura o tamaño, en gravas, arenas, limos y arcillas (Flemming, 2011; Bloesch, 2009; Tarbuck y Lutgens, 2005).

3.5.2.- Clasificación de los sedimentos acuáticos de acuerdo a su movilidad

Según Flemming (2011) esta clasificación comprende los sedimentos suspendidos y de fondo, los cuales son definidos de la siguiente manera:

- **Sedimentos suspendidos:** también denominados “sólidos suspendidos totales” (TSS) o “materia particulada suspendida” (SPM), típicamente están formados por pequeñas partículas (limo y arcilla) que incluyen minerales, partículas orgánicas finas en varias etapas de descomposición y componentes inorgánicos de origen biogénico, como las frústulas de las diatomeas.
- **Sedimentos de fondo:** también denominados “carga de fondo” que consisten en partículas que no están suspendidas, sino que se acumulan en el fondo del sistema acuático, ocupando posiciones fijas durante períodos prolongados, aunque pueden ser perturbados en pequeñas distancias por organismos que se mueven o cavan, pero generalmente se mueven muy poco, y son esencialmente permanentes después de ser enterrados por sedimentos recién acumulados.

En la zona litoral de los lagos y en los sistemas poco profundos, los sedimentos del fondo se pueden movilizar temporalmente mediante la dispersión de la energía generada por las olas, uniéndose así a los sólidos en suspensión hasta que se vuelvan a hundir en el fondo, la deposición preferencial de estos en las zona medias de los sistemas lacustres son el resultado de una floculación mejorada, coagulación y agregación de materia suspendida debido a la mezcla de agua salada y agua dulce, siendo el proceso promovido por altos contenidos de materia orgánica y actividad microbiana (Flemming, 2011). Los dos compartimentos de sedimentos (sólidos suspendidos totales y carga de fondo) están interconectados y esto se puede observar en la figura 4.

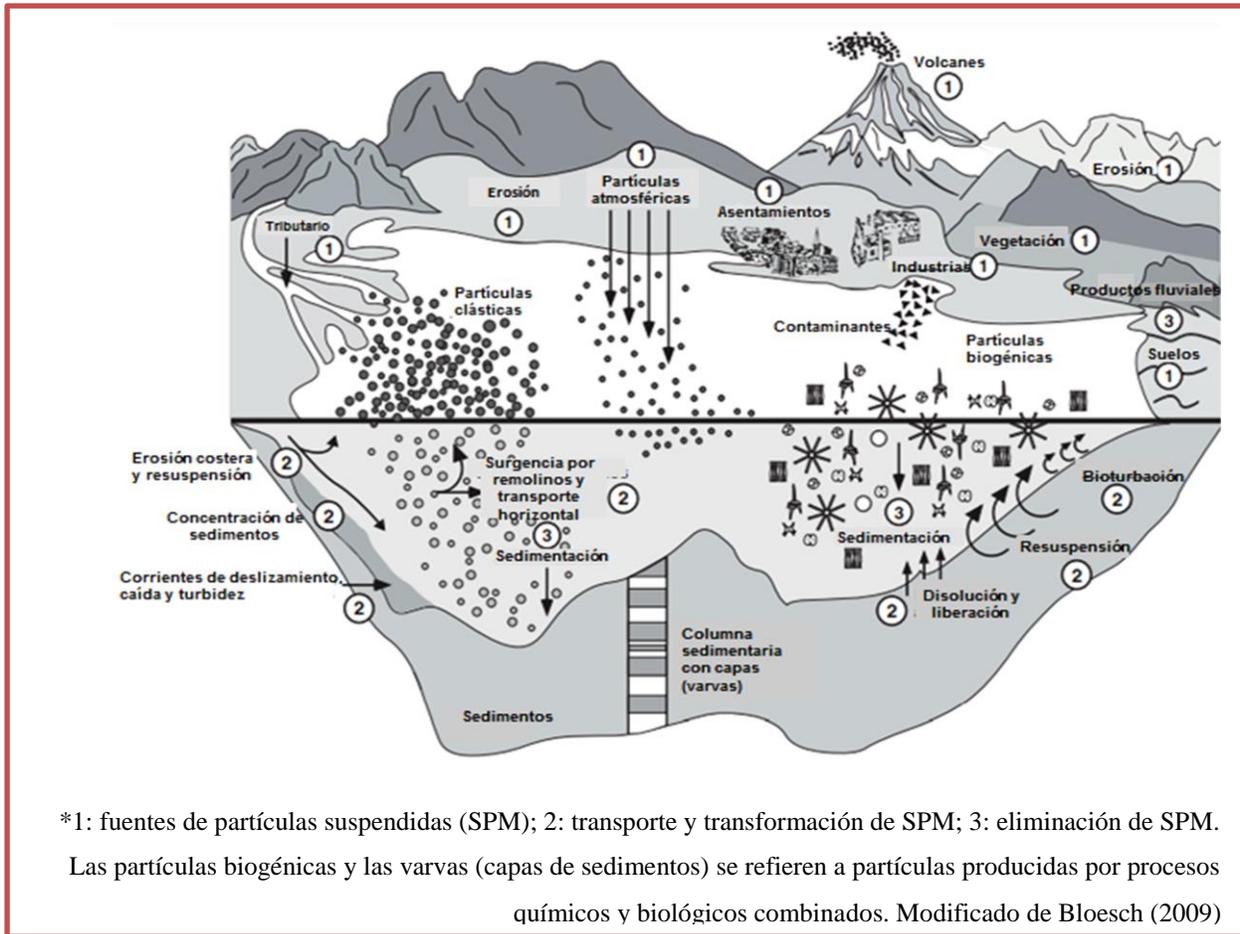


Fig. 4: Influencia de factores internos y externos en sedimentos suspendidos.

3.5.3.- Clasificación de los sedimentos acuáticos de acuerdo a su origen

Según Bloesch (2009) esta clasificación está constituida por sedimentos autóctonos y alóctonos, los cuales son definidos de la siguiente manera:

- **Sedimentos alóctonos:** son aquellas partículas que se derivan de fuentes externas al ecosistema acuático
- **Sedimentos autóctonos:** son aquellas partículas que se originan dentro de los ecosistemas acuáticos.

Los sedimentos pueden ser generados de manera alóctona a partir de la fragmentación física de la roca, o por la descomposición de la roca por alteraciones químicas de los minerales, generando nuevos minerales y especies solubles en agua que son transportados de un lugar a otro para finalmente depositarse, también se generan de manera autóctona por transformaciones de elementos

disueltos a partículas por procesos químicos (precipitación) y biológicos depositándose in situ (Tarbuck y Lutgens, 2005; Kamp-Nielsen, 2008).

3.5.4.- Clasificación de los sedimentos acuáticos de acuerdo a su textura

Esta clasificación hace referencia al tamaño de las partículas, siendo clasificadas según Tarbuck y Lutgens (2005) en:

- Gravass (> 2mm)
- Arenas (2 – 0,0625 mm),
- Limos (0,0625-0,0039 mm)
- Arcilla (<0,0039 mm)

Esta clasificación proporciona información útil relativa a los ambientes deposicionales, cuanto más fuerte es la corriente, mayor será el tamaño del clasto transportado. La grava, por ejemplo, es desplazada por ríos de corriente rápida, avalanchas y los glaciares, por otra parte, se necesita muy poca energía para transportar la arcilla. La acumulación de esas diminutas partículas suele estar asociada con lagos, una laguna, un pantano o ciertos ambientes marinos (Tarbuck y Lutgens, 2005). Además, existen subdivisiones dentro de cada rango mencionado de acuerdo con la escala de Wentworth, tabla 4.

Tabla 4: Clasificación textural de Wentworth.

CLASIFICACION DE SEDIMENTOS			
Límites de Clases (milímetros)	Clases de tamaño		Término para roca
256 16 4 2	G r a v a s	Peñascos	Conglomerado Brecha Rudita Rocas rudáceas
		Mataténas	
		Guijarros	
		Gránulos	
1 0.05 0.25 0.125 0.0625	A r e n a s	Arenas muy gruesas	Arenisca Arenita Rocas arenáceas
		Arenas gruesas	
		Arenas medianas	
		Arenas finas	
		Arenas muy finas	
0.0312 0.0156 0.0078 0.0039	L i m o s	Limo grueso	L i m o l i t a Argilita Rocas argiláceas Lodolita Rocas Lodosas Lutita
		Limo medio	
		Limo fino	
		Limo muy fino	
		Arcilla	

*Modificado por Adams et al. 1984.

3.6.- Sedimentación en sistemas acuáticos

La deposición de los sedimentos o sedimentación en sistemas acuáticos ocurre cuando la gravedad específica de las partículas es mayor que la del agua circundante. La velocidad de sedimentación de la materia particulada se rige por el tamaño de partícula, la forma y la gravedad específica, aunque la viscosidad y la densidad del agua, que varían con la temperatura, también influyen (Bloesch, 2009).

Los sedimentos superficiales en ambientes acuáticos pueden sufrir un proceso de mezcla, donde los procesos de transporte distribuyen las fases disueltas y sólidas por la columna de sedimentos y, al mismo tiempo, los procesos biogeoquímicos alteran las partículas y aguas de poro mediante reacciones químicas. Esta combinación de transporte y reacciones impulsa intercambios de solutos entre los sedimentos y las aguas superpuestas, siendo esto importante para los ciclos costeros de los principales nutrientes. Estos intercambios, transforman el componente “reactivo” de las partículas sedimentarias de modo que los sedimentos acumulados, difieren de las partículas que caen a través de la columna de agua hasta el fondo marino, este proceso se describe de manera general en la figura 5 (Martin, 2009).

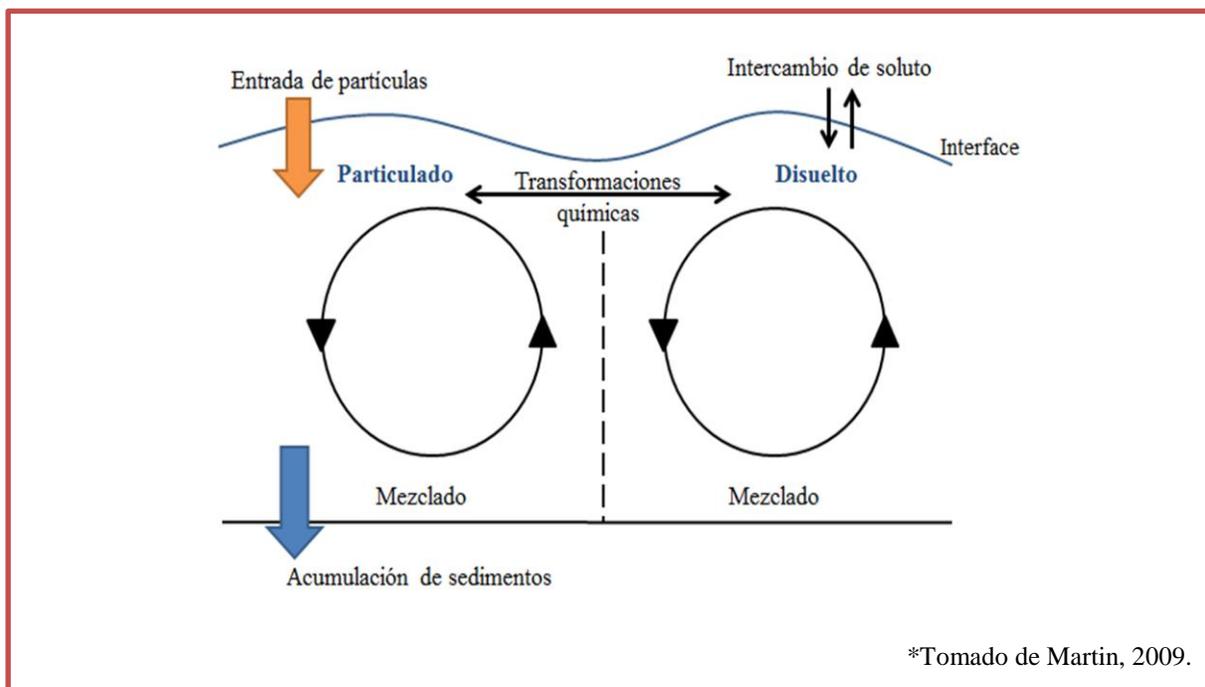


Fig. 5: Sedimentación en sistemas acuáticos.

Normalmente, en los ecosistemas lacustres, el agua superficial se encuentra saturada de oxígeno, y a medida que aumenta la profundidad su concentración va cambiando debido a los procesos de remineralización de la materia orgánica. En las aguas intersticiales de los sedimentos, el oxígeno es suministrado desde el agua suprayacente, y va disminuyendo con la profundidad debido a la descomposición bacteriana y a una limitada difusión (Brown et al. 1994). Esta situación genera tres zonas características en los sedimentos que son definidas como zona óxica que abarca el primer cm en profundidad, zona subóxica de 1 a 10 cm de profundidad y anóxica ubicada entre los 10 y 100 cm (Alongi et al. 1996).

Sin embargo, debido a que los sedimentos del fondo de los lagos tienden a encontrarse en un ambiente de baja energía, pueden acumular material orgánico fino que proporciona un sustrato excelente para la respiración generando una disminución del oxígeno disuelto, lo que puede traer como consecuencia que el límite óxico- anóxico se desplace a menor profundidad, por lo que puede encontrarse incluso a una considerable distancia del piso marino (Brown et al. 1994).

El desplazamiento del límite óxico-anóxico también puede ser consecuencia de que las tasas de reacciones químicas en estos ecosistemas son más rápidas que las velocidades de mezcla, de forma general a medida que las partículas pasan a través del sistema son alteradas por la respiración heterotrófica, donde la materia orgánica se oxida gradualmente y una serie de oxidantes: O_2 , N (V) en NO_3^- , Mn (IV) y Fe (III) en óxidos particulados, y S (VI) en SO_4^{2-} se consumen, convirtiendo al lecho en un sistema anóxico (Martin, 2009).

Por tal motivo, los sedimentos orgánicos son el principal factor que causa el agotamiento del oxígeno de las aguas profundas de los sistemas lacustres, siendo estos gobernados por procesos químicos de reacciones de oxidación-reducción o redox, donde los productos disueltos de estas reacciones pueden ser convertidos a fases sólidas constituyendo los minerales autigénicos, sin embargo, además de las condiciones redox, el pH en estos sistemas también puede condicionar la formación de minerales, ya que por ejemplo, la precipitación del mineral calcita que consiste en carbonato de calcio tiende a ocurrir a pH elevados (Bloesch, 2009; Martin, 2009).

3.7.- Fenómenos de sorción en sedimentos

Los sedimentos lacustres no solo son vulnerables de experimentar reacciones de óxido-reducción, también pueden experimentar fenómenos de sorción, dentro de los cuales se encuentra la adsorción y absorción. Se debe resaltar que experimentalmente la adsorción y la absorción no siempre logran distinguirse, por lo que tiende a utilizarse el término genérico “sorción” para describir ambos fenómenos, donde es necesario la presencia de un adsorbente y un adsorbato (Shaw, 1992).

La adsorción ocurre cuando una molécula, o ion, llamado adsorbato presente en una masa gaseosa o líquida se adhiere a la superficie de un sólido, raramente un líquido, llamado adsorbente. Es un proceso de superficie, es decir, solo está involucrada la superficie del adsorbente, y el adsorbato no se difunde en la estructura del adsorbente, si fuese ese el caso, el proceso se llama absorción (Artioli, 2008). Por otra parte, la desorción es el proceso por el cual son eliminados, o recuperados, los componentes previamente adsorbidos, siendo por tanto el proceso inverso a la adsorción (Acedos, 2003).

Por su parte, la adsorción puede ocurrir debido a fuerzas físicas (adsorción no específica o física) o por enlaces químicos (adsorción específica o química). Usualmente es reversible, entonces es responsable no solo de una sustracción de sustancias sino también de una liberación. En la mayoría de los casos, este proceso se describe en el equilibrio por medio de algunas ecuaciones que relacionan la cantidad de una sustancia absorbida en una interfaz con su concentración en el medio en contacto con la interfaz. Estas ecuaciones permiten generar unas curvas denominadas isotermas (las más famosas son las de Langmuir y Freundlich, tabla 5) nombre que reciben debido a que dependen de la temperatura (Artioli, 2008; Hernández y Meurer, 1997; López-Hernández, 1977; Shaw, 1992).

Tabla 5: Características de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Isoterma	Ecuación	Significado	Suposiciones
Langmuir	$q = \frac{bq_m C}{1 + bC}$	q=masa adsorbida por unidad de adsorbente q _m =máxima cantidad de adsorbato en el adsorbente (mg/g) b=constante de equilibrio relacionada la entalpía del proceso (l/mg) C=concentración del adsorbato en el ambiente	1. El adsorbato solo puede unirse en sitios particulares que pueden establecer un vínculo por medio de fuerzas de van der Waals o enlaces químicos con el adsorbente. 2. Solo se produce en una monocapa. 3. La energía involucrada es la misma en todos los sitios. 4. Las moléculas adsorbidas no pueden influir en la adsorción porque no interactúan con las otras moléculas de adsorbato.
Freundlich	$q = aC^{1/n}$	q=masa adsorbida por unidad de adsorbente a= masa adsorbida con una concentración unitaria(mg/g) n= constante empírica usualmente mayor a 1 C=concentración del adsorbato en el ambiente	1. La adsorción no es monocapa, pero se pueden unir varias capas de adsorbato en el adsorbente. No puede ajustarse a los datos experimentales cuando la concentración de adsorbato es alta. 2. La energía para la adsorción no es constante, varía y se distribuye exponencialmente, a mayor cantidad de moléculas unidas a un sitio, menos probable es que otra molécula se una al mismo sitio porque se requiere una energía (exponencialmente) mayor.

*Datos tomados de Artioli, 2008.

Para el estudio de adsorción de P en suelos y sedimentos, se utilizan generalmente isotermas de adsorción, aunque también puede estudiarse dicho fenómeno a partir del Índice de Sorción de Fósforo de Bache y Williams (1971), denotado con la simbología IBW, que considera un punto de la isoterma de adsorción, y se expresa como X/logC, donde X es la cantidad de fósforo adsorbida en mg/100g de sedimento y C es la concentración después de la adsorción en μmol P/L, y dicho índice puede ser clasificado según Burnham y López-Hernández (1982) en 6 categorías de acuerdo a la tabla 6.

Tabla 6: Clasificación del IBW de acuerdo a la sorción promedio de P según Burnham y López-Hernández (1982).

IBW	Sorción promedio de P
0-10	Muy baja
10-20	baja
20-40	Preferiblemente baja
40-50	Preferiblemente alta
50-60	alta
>60	Muy alta

3.7.1.- Adsorción física o no específica

La adsorción física ocurre gracias a las interacciones de Van der Waals: estas son fuerzas atractivas debido a interacciones electrostáticas débiles que ocurren entre las moléculas. Si las moléculas de adsorbato golpean la superficie con poca energía, esta se puede disipar en forma de calor mediante la vibración de la retícula de sólido; por lo tanto, pueden quedar atrapados iones en la superficie. Si las moléculas golpean la superficie con demasiada energía, el adsorbente no puede disiparlas, y se rebotan, por tal motivo este proceso es relevante solo a bajas temperaturas donde la energía es menor (Shaw, 1992; Artioli, 2008)

La adsorción física es un proceso que puede ocurrir en multicapas (Shaw, 1992): siempre que las moléculas adsorbidas no puedan sombrear por completo el potencial electrostático, el nuevo adsorbato puede adherirse a la superficie del adsorbente, incluso si ya está cubierto por otras moléculas, la fuerza de la adsorción (y su duración) disminuye con el aumento de la cantidad de capas de adsorbato que ya están adheridas a la superficie (Artioli, 2008).

3.7.2.- Adsorción química o específica

La adsorción química implica fuerzas más fuertes: el adsorbato forma un enlace químico real (generalmente covalente) con la superficie del adsorbente. Este proceso puede requerir que el adsorbato tenga un mínimo de energía para ser sorbido, de hecho, para desprenderse el adsorbato de la superficie, las moléculas necesitan energía para romper los enlaces. Solo una monocapa de adsorbato puede ser quimisorbida a la superficie adsorbente (Shaw, 1992): si toda la superficie está cubierta por moléculas de adsorbato, de modo que no hay más sitios disponibles para el enlace, entonces la adsorción finaliza, o mejor aún, está en equilibrio dinámico con la desorción (Artioli, 2008).

Como cualquier otra reacción química, la adsorción está influenciada por las condiciones físicas y químicas del entorno, y en particular por la temperatura, el pH y las condiciones redox. Siendo un proceso superficial, un factor clave para la adsorción es la superficie del adsorbente o área superficial específica, ya que obviamente, el adsorbente con más superficie tiene más capacidad para absorber sustancias (Martínez et al. 1999; García, 2014; Tejeda-Tovar et al. 2015; López-Hernández y Bates, 2018). Por esta razón, los mejores adsorbentes son sustancias porosas, o más generalmente

las que tienen la mayor superficie por unidad de volumen, por ejemplo, las partículas tamaño arcilla (Huerta, 2010; Meng et al. 2014).

3.8.- Adsorción de fósforo en sedimentos acuáticos

La adsorción es un proceso importante que contribuye a la acumulación de los elementos en la litósfera, gracias a este proceso, los compuestos disueltos pueden quedar atrapados temporal o permanentemente en sólidos donde pueden permanecer inertes o reaccionar con la matriz sólida. El ciclo del fósforo es un buen ejemplo de cuán importante es la adsorción en ecología. Los fosfatos disueltos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-) pueden ser adsorbidos física o químicamente en el suelo y sedimentos. Esto puede ocurrir mediante la formación de un complejo con cationes metálicos a través de grupos hidroxilo, en particular con óxidos y oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, u otros cationes metálicos como el Ca^{2+} en el mineral calcita (CaCO_3). Otra buena matriz son los aluminosilicatos también conocidos como arcillas: en este caso, la adsorción se produce para neutralizar la deficiencia de carga de la red cristalina (López-Hernández, 1977; Hernández y Meurer, 1997; Wang y Li, 2010; Bai et al. 2017, Cao et al. 2016).

Como resultado principal de esta tendencia a la adsorción, el fósforo está principalmente atrapado en las partículas y no está muy disponible en sus formas inorgánicas disueltas. Por ejemplo, la ruta principal para viajar de tierra a mar está más conectada con el transporte sólido (por ejemplo, la erosión) que con el líquido (por ejemplo, la lixiviación). El P particulado no solo es menos móvil que la forma disuelta, sino que también es poco biodisponible, siendo más limitado que el nitrógeno, incluso si la cantidad necesaria para los organismos vivos es menor. En caso de deficiencia de P, las plantas son capaces de impulsar la desorción cambiando las condiciones ambientales del sustrato (Artioli, 2008).

La desorción también puede ocurrir sin el efecto potenciador de la vegetación, ya que en los ecosistemas acuáticos, por ejemplo, los sedimentos pueden volverse anóxicos como consecuencia de la degradación aeróbica de gran cantidad de materia orgánica en aguas con una eutrofización eminente. En estas condiciones, el P se desorbe (por ejemplo, debido a la reducción de hierro) y se libera de los sedimentos. La cantidad liberada puede ser muy significativa, e incluso la mayor fuente de fósforo en el ecosistema (Slomp, 2011; Artioli, 2008, Meng et al. 2014).

3.8.1.- Metales Fe, Al, Mn, Ca y el proceso de adsorción de P

Se debe resaltar que los suelos, los sedimentos de lago y de estuario son similares en muchos aspectos, especialmente en su composición química, por ejemplo, la abundancia de filosilicatos, óxidos de hierro y aluminio y materia orgánica (humidificada o no). La principal diferencia entre estos sistemas está en el carácter más anóxico de los sedimentos de lago y de estuario, debido a su condición de anegamiento permanente (López-Hernández et al. 1980). En ellos, la sorción del P es dependiente de la mayor o menor abundancia de las formas reactivas de Fe, Mn, Al y Ca, donde la retención de fósforo depende a su vez de un conjunto de parámetros de naturaleza física y química tales como la temperatura, pH, área superficial específica, entre otros. (López-Hernández et al. 1985; López-Hernández y Burnham, 1974; López-Hernández, 1977).

Generalmente, estos metales tienden a encontrarse en diferentes combinaciones con otros elementos, donde la determinación de la cantidad de los mismos libres o combinados en la muestra es considerada como la fracción total (COVENIN 1237, 2001; Sparks, 1996). Ciertos metales pueden encontrarse en diferentes formas cuya definición viene dada por una característica en particular, siendo un ejemplo de ello las formas activas o extractables de los metales Al, Fe, Mn y Ca, la cual es definida como aquella fracción adsorbida o no presente en la estructura cristalina de cualquier componente mineral que es capaz de retener aniones en cierta proporción, dentro de los cuales se encuentran las especies de P, siendo la retención mayor en los minerales amorfos que en los cristalinos (López-Hernández, 1977).

Por otro lado, en sistemas acuáticos las concentraciones de estas especies químicas varían, encontrándose que el Fe está presente en concentraciones más altas que el Mn en la mayoría de estos sistemas, y químicamente muestran un comportamiento similar, estos pueden existir tanto oxidados (Fe (III), Mn (III) y Mn (IV)) como reducidos (Fe (II), Mn (II)), siendo estos últimos generalmente solubles y los primeros insolubles. Estos metales reducidos pueden formar una variedad de minerales: carbonatos autigénicos, sulfuros o fosfatos. Los sulfuros y fosfatos de manganeso son muy solubles y raramente se encuentran en lagos y ríos, en contraste, los sulfuros de hierro son menos solubles y tienden a encontrarse en sedimentos. El fosfato ferroso (vivianita), el carbonato ferroso (siderita), y el carbonato manganoso (rodocrosita) pueden encontrarse en estos sistemas acuáticos, rara vez como minerales puros (Giblin, 2009).

Los óxidos de Fe y Mn recién precipitados son excelentes adsorbentes, ya que su naturaleza química y alta superficie específica determinan una alta capacidad de adsorción de aniones inorgánicos y orgánicos, y también cationes (Hernández y Meurer, 1997). Por otra parte, el Fe y el P pueden reaccionar para formar una variedad de minerales, la adsorción y la liberación de fosfato por óxidos de hierro es generalmente un factor mucho más importante que controla la disponibilidad de fósforo que la formación de minerales y su posterior disolución. La cantidad de fosfato adsorbido por mol de óxido de hierro es altamente dependiente del tipo de óxido, el pH, el contenido de materia orgánica, y la presencia de otros iones (Giblin, 2009).

El hierro en los óxidos puede ser reemplazado por otros cationes metálicos (sustituciones isomórficas), siendo el Al el catión predominante en dicha sustitución. Uno de los aspectos característicos de los óxidos de hierro es su grado de cristalinidad, entendiéndose como el grado de orden/desorden cristalino y tamaño de los cristales, los cuales son importantes en términos de su reactividad química (Hernández y Meurer, 1997) ya que por ejemplo se ha encontrado que a mayor grado de cristalinidad (lo que disminuye el área superficial específica), la adsorción de P tiende a decrecer, siendo los compuestos amorfos los que retienen el P en mayor proporción (López-Hernández, 2016).

En presencia de agua, los iones metálicos Fe, Mn o Al localizados en la superficie de un óxido completan su capa de coordinación con iones hidroxilos de manera que la superficie pasa a estar completamente hidroxilada. A continuación, se da la adsorción de moléculas de agua a través de puentes de H, formándose entonces una capa monomolecular de agua, la cantidad de agua adsorbida en una capa monomolecular incrementa al aumentar el área de superficie del mineral (Rajan, 1975; Hernández y Meurer, 1997).

En la superficie hidratada se establece una carga positiva o negativa según la adsorción o desorción de H^+ o OH^- , dando como resultado un denominado potencial de superficie, el cual varía con el pH del medio. El exceso de carga positiva o negativa va a ser balanceado por la adsorción de aniones o cationes, respectivamente, localizados en la doble capa difusa. Además del pH, la carga de superficie va a depender de la concentración de electrolitos y la valencia de los iones de la solución en equilibrio (fuerza iónica). Cabe resaltar, que existen evidencias de que el ortofosfato es adsorbido

específicamente por un mecanismo de intercambio ligante (Hernández y Meurer, 1997; Rajan, 1975; Brady y Weil, 1999).

Por otro lado, la desorción de P es más lenta que la adsorción. Cabe destacar que los complejos de superficie de Al^{3+} con aniones son menos estables que aquellos que involucran al Fe^{3+} , por lo que la desorción de P de los óxidos de Al ocurre en mayor grado. Además, existen evidencias de que la capacidad de adsorción de fósforo por los óxidos de hierro es más una función de su cristalinidad o área de superficie que de su abundancia (Hernández y Meurer, 1997; Rajan, 1975; López-Hernández, 1977).

Por su parte, Ballard y Fiskell (1974) encontraron un orden de reactividad de las formas de hierro y aluminio con el fósforo por unidad de peso igual a intercambiable > baja cristalinidad > alta cristalinidad. Las reacciones del fósforo con los óxidos de hierro involucran un rápido y fuerte intercambio ligante, seguido de una reacción más lenta, por una lenta penetración en sitios alterados de la estructura y poros, dependiendo esto del grado de cristalinidad y porosidad de los óxidos (Cao et al. 2016). A medida que se reducen los óxidos de hierro, el fosfato adsorbido se libera. Este fosfato puede no escapar al agua suprayacente si hay suficiente capacidad de adsorción en los óxidos restantes. Además, si existe una mayor proporción de minerales calcáreos en los sedimentos, el Fe juega un rol minoritario en el control del P retenido, debido a la formación de fosfato de calcio (Giblin, 2009).

Por otro parte, en suelos y sedimentos, la capacidad de adsorción de P depende del pH, por su parte, López-Hernández (1977) afirma que en suelos ácidos la cantidad de fosfatos que pueden ser retenidos presentan un máximo a un valor de pH de 3,5-5,0, decreciendo tal capacidad a medida que el pH incrementa. Un elevado pH y concentración de Ca^{2+} en las aguas lacustres, favorece la formación de fosfato de calcio, de escasa solubilidad ($K_{ps} = 2,07 \cdot 10^{-33}$) precipitando y pasando a formar parte de los sedimentos, además, el incremento del pH lleva a la formación de carbonato de calcio, provocando la precipitación de fosfato junto a él, y en cuya superficie también puede ser adsorbido. Esto indica que dependiendo de la composición y condición del medio, el sedimento actuará como sumidero o como fuente de nutrientes, participando activamente en los procesos que regulan la concentración y biodisponibilidad del P en el cuerpo de agua (Giblin, 2009; Oroná et al. 2012).

4) ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Para el desarrollo del presente trabajo se han consultado documentos basados en el estudio de los factores que intervienen en el fenómeno de sorción de P, para establecer aquellos más relevantes e influyentes en dicho proceso, así mismo se consultaron estudios previos realizados en la zona de estudio con el fin de conocer el estado de los diferentes factores que influyen en el proceso de adsorción en el ecosistema a estudiar.

4.1.- Antecedentes internacionales

Jin et al. (2006) estudiaron la cinética de liberación del P y su relación con la composición de los sedimentos de 9 lagos en la región Río Yangtze, en China, donde los resultados mostraron que el P total, la materia orgánica, el Al y Fe total, y el % de arena fueron los factores más importantes que afectan la sorción de P. Estos autores encontraron que en sedimentos ligeramente contaminados, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ restringió principalmente la liberación de P. Pero para el sedimento altamente contaminado, tanto la MO como $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ promovieron la liberación de P.

Wang y Li (2010) estudiaron la capacidad de retención de P a través de la adsorción y desorción en sedimentos de seis ambientes diferentes en el estado de Florida (USA), como son estuario, zona costera, humedal, canal, río y lago, encontrando que la capacidad de adsorción de P siguió el orden: estuario > humedal > río > canal > marino > lacustres. Mediante el estudio de las características fisicoquímicas determinaron que factores como la capacidad de intercambio iónico, pH, la conductividad eléctrica, el contenido de MO y CaCO_3 , presencia de especies amorfas o poco cristalinas de Fe y Al, presentan una mayor influencia en el proceso de adsorción que la distribución del tamaño de partícula, ya que los sedimentos del estuario y del lago presentaron semejanza en este aspecto, pero resultados muy diferentes en los experimentos de adsorción, sirviendo el estuario como un ejemplo de los efectos de la influencia de dichos factores múltiples.

Por otro lado, **Xiao et al. (2013)** estudiaron la variación de la superficie específica y el volumen de poro de la matriz mineral sedimentaria con su tamaño de partícula, y la relación con la cinética de adsorción del P, en sedimentos del río Yangtze (China). La materia inorgánica, los óxidos metálicos y la MO, que se unieron a la superficie de los sedimentos naturales, se eliminaron mediante métodos de extracción química para obtener las muestras de la matriz mineral de sedimentos. En dicho estudio los autores determinaron que el área de superficie específica y el

volumen de poro disminuyen con el aumento del tamaño de partícula de la matriz mineral de sedimentos, lo que conduce a una disminución en la capacidad de adsorción de P en equilibrio.

Gao et al. (2014) estudiaron la biodisponibilidad del P, y el riesgo potencial de liberación a partir de los sedimentos del humedal costero ubicado en Rongcheng Swan Lake, en Shandong China, tomando en consideración la cinética, la capacidad de sorción de P, y la relación existente con las propiedades del sedimento. Se encontró que el P ligado al Ca fue una forma importante en los sedimentos, y que el P ligado al Fe/Al mostró un gran variación espacial con altas concentraciones en zonas afectadas por la descarga de aguas residuales. Factores como el Al extraíble con oxalato de amonio, la MO y las partículas finas presentaron una correlación significativa con el IBW. Se encontró que los sedimentos del norte y el centro del lago presentaron una alta capacidad de sorción, mientras que hacia el sur presentan un alto riesgo de liberación de P.

Por su parte, **Meng et al. (2014)** estudiaron la especiación del P en sedimentos del cinturón dinámico de fango del Mar de China Oriental, fraccionados por tamaño de grano así como las características de adsorción asociadas. El tamaño del grano afectó el área y la composición de la superficie del sedimento, lo que influyó aún más en la capacidad y velocidad de adsorción de P, y el fósforo adsorbido nativo de los sedimentos. Los sedimentos finos ($<32 \mu\text{m}$) desempeñaron un papel dominante en la transferencia de P al agua suprayacente, y también sirvieron como un importante reservorio de P, además, estos presentaron una alta capacidad de adsorción de P (6 veces mayor a la de los sedimentos de tamaño $>32 \mu\text{m}$) pero una mayor concentración de P biodisponible lo que resalta su papel clave en el control de la concentración de P, el estado trófico del agua y / o agua de poro ambiental y puede actuar como una "trampa" eficiente para la sobrecarga de fosfato.

Cao et al. (2016) estudiaron la cinética, la isoterma y la termodinámica de la adsorción de fósforo sobre los sedimentos del estuario del río Yangtze y sus aguas adyacentes, así como la composición de sedimentos y las propiedades fisicoquímicas. El P sorbido consistió principalmente en intercambiable o ligeramente sorbido (Ex-P) y el unido a Fe (Fe-P) el cual es dominante. Los cálculos de los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso fue espontáneo, exotérmico, y tiende a incrementar la entropía. La capacidad de intercambio catiónico y las fracciones de arcilla, calcita y MO se correlacionaron con los parámetros de sorción, mientras que la carga de protones en la superficie de los sedimentos se correlacionó significativamente de forma negativa con ellos. El

proceso ocurre principalmente a través de la sorción física en la superficie de óxidos de Fe / Mn, hidróxidos y minerales de arcilla.

4.2.- Antecedentes nacionales

La adsorción de P en sedimentos en Venezuela ha sido estudiado por **López-Hernández et al. (1985)** en sedimentos de la Laguna de Tacarigua ubicada en el estado Miranda, quienes encontraron una estrecha relación entre el comportamiento químico del P con los metales de transición (Fe y Mn) sugiriendo que el elemento que controla principalmente el proceso de adsorción de P es el hierro, quizás a través de un complejo Fe-P inorgánico. Igualmente **López-Hernández y colaboradores** en el año **1984** estudiaron este fenómeno en el estuario de Maracaibo, donde ratificaron igualmente que la mayor adsorción se encuentra asociada al hierro mediante formas complejas, y donde el Al y Mn juegan un papel secundario.

Salazar et al. (2003) estudiaron la asimetría, agudeza, escogimiento y textura, así como la distribución espacial del contenido hídrico, porcentaje de materia orgánica y carbonato de calcio, de los sedimentos de la Laguna La Restinga. Estos autores determinaron un fondo lagunar areno limoso. La MO en la laguna está asociada al sedimento de textura fina y se localizó un mayor porcentaje en las áreas más amplias, someras y protegidas por cinturones de manglares, donde las corrientes de fondo fueron escasas o nulas (baja energía cinética media). El alto porcentaje de carbonato de calcio estuvo asociado con la fracción gruesa del sedimento se localizó en la boca y los caños que interconectan a las sublagunas internas, donde las corrientes de fondo son rápidas (alta energía cinética media). El grado de escogimiento del sedimento fue muy pobre y los clastos generalmente son agudos o muy agudos.

Velásquez (2013) estudió la distribución de carbono (total, CT; orgánico CO; e inorgánico CI), nitrógeno total y azufre total en la fracción limo-arcilla de los sedimentos marinos de Punta de Piedras, Bella Vista, y las lagunas Las Marites y La Restinga, en la Isla de Margarita, edo. Nueva Esparta. Para corroborar los resultados de CT, CO y CI, Velásquez realizó un análisis termogravimétrico. Los valores más altos de CT se encontraron en zonas donde el recambio de agua es nulo y en las cercanías de pozos sépticos desbordados, por otro parte, los altos valores de CO y de N son aportados por la alta productividad de la vegetación de la zona y del material

particulado producto de la excreción del plancton y niveles tróficos superiores como aves y peces, que una vez degradado sedimentan desde la columna de agua.

Velásquez et al. 2016, analizaron la composición granulométrica y textura del sedimento, porcentaje de MO y CaCO_3 , así como las concentraciones de N total, P total e hidrocarburos alifáticos, en los sedimentos superficiales de la Laguna La Restinga. Los resultados mostraron que predomina la textura sedimentaria arenosa. Los porcentajes de COT, MO y CaCO_3 variaron respectivamente de la siguiente manera: 1,7-25,5%, 2,9-44,0% y 11,1-82,1%. Se determinaron concentraciones de 282,1-1571,8 mg kg^{-1} en NT, 419,5-2033,7 mg kg^{-1} en PT y 5,6-63,2 mg kg^{-1} para hidrocarburos alifáticos.

La MOT y el CO de la Laguna La Restinga, presentaron mayores concentraciones en los sedimentos que contienen los porcentajes más altos de limo, y que se encuentran en zonas donde la producción y deposición de MO es favorable (escasa circulación de agua, abundantes manglares, hábitat de aves) y donde se presentan descargas de aguas residuales. El CaCO_3 estuvo asociado principalmente a los aportes de organismos con concha calcárea. Las altas concentraciones de NT y PT, evidencian un incremento autóctono y/o alóctono en la composición orgánica del sedimento, con un enriquecimiento natural (litogénico) o antrópico (debido a la MO degradada) de P en el sedimento. Además, detectaron concentraciones de hidrocarburos alifáticos consideradas como contaminantes hacia el oriente del sistema, presentándose síntomas de degradación en el ecosistema, producto de la intervención humana.

Romero et al. (2016) estudiaron la granulometría, contenido de MO, carbonatos y concentración de metales pesados en los sedimentos superficiales de la laguna La Restinga, encontrando que predomina la textura arenosa, y las elevadas concentraciones de MO y carbonatos podrían estar relacionadas con la presencia de *Thalassia testudinum*, macroalgas bentónicas, raíces de mangles bien desarrolladas, moluscos y equinodermos. Respecto a los metales pesados, las concentraciones de Pb totales estuvieron comprendidas entre 27,97 y 48,55 mg/kg ; pudiendo estar asociado al aporte antropogénico por parte de las embarcaciones con motores fuera de borda. Las concentraciones de Cu total entre 5,19 y 67,9 mg/kg . Los valores de estos dos metales están por encima de los valores normales, lo que sugiere un sistema contaminado por estos elementos.

5) ZONA DE ESTUDIO

La laguna de La Restinga es una laguna costera que se encuentra al sureste del Mar Caribe, en la región nororiental de Venezuela, en la Isla de Margarita (Estado Nueva Esparta). Dicha laguna (figura 6) se encuentra entre las latitudes 10°58'15" y 11°05'22"N, y las longitudes 64°01'32" y 64°17'09"W (Fig. 6), tiene un área total de $26 \times 10^6 \text{ m}^2$; profundidad entre 0,5 y 3m, y un volumen de aguas de $14.505.000 \text{ m}^3$, siendo su rango de marea de 50cm (Salazar et al. 2003)

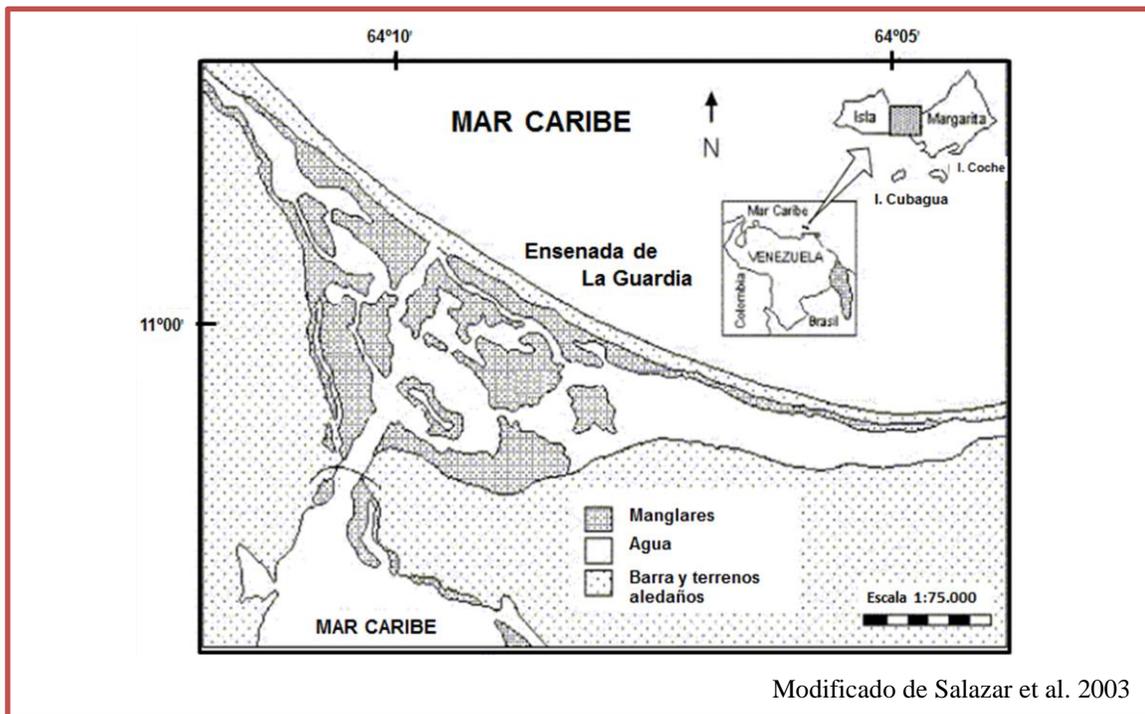


Fig. 6: Zona de estudio, Laguna de La Restinga.

La isla de Margarita con un clima cálido y una temperatura media de 27°C, está constituida por dos islas diferentes con una única unión natural conformada por una larga y estrecha barra arenosa también denominada itsmo o restinga, de unos 23,5 km de longitud y 300 m de ancho, la cual es el límite norte de la laguna de La Restinga, que presenta una forma de triángulo escaleno invertido, y se comunica en su límite sur con el mar por una boca o canal de 800m de largo, de 80 a 100 m de ancho, con profundidad aproximada de 6 m. Esta laguna es hipersalina y está rodeada por manglares (*Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* y *Laguncularia racemosa*), carece de afluentes permanentes y sus drenajes naturales sólo son evidentes en la época de lluvias (Salazar et al. 2003; Monente, 1978).

El sistema lagunar tiene un origen geológico que data del Cuaternario reciente y el Pleistoceno. Dentro de la geología de la Isla de Margarita (figura 7) se encuentra la Asociación Metamórfica Juan Griego (Pensilvaniense-Cretácico), la cual se encuentra al sur de la laguna y está constituido por rocas de origen sedimentario metamorfizadas a la facies de los esquistos verdes. Los principales litotipos que lo integran, son gneises cuarcíticos, esquistos cuarzo-feldespáticos, esquistos cuarzo-micáceos, esquistos grafitosos, esquistos granatíferos y cuarcitas (INPARQUES, 2017). Además, al sur de esta laguna también se encuentra la Asociación Metamórfica Los Robles (Cretácico), con una secuencia inferior pelítica de filitas cuarzo-sericítico-cloríticas y una superior de esquistos cuarzo-micáceo-cloríticos (Maresch et al. 2014).

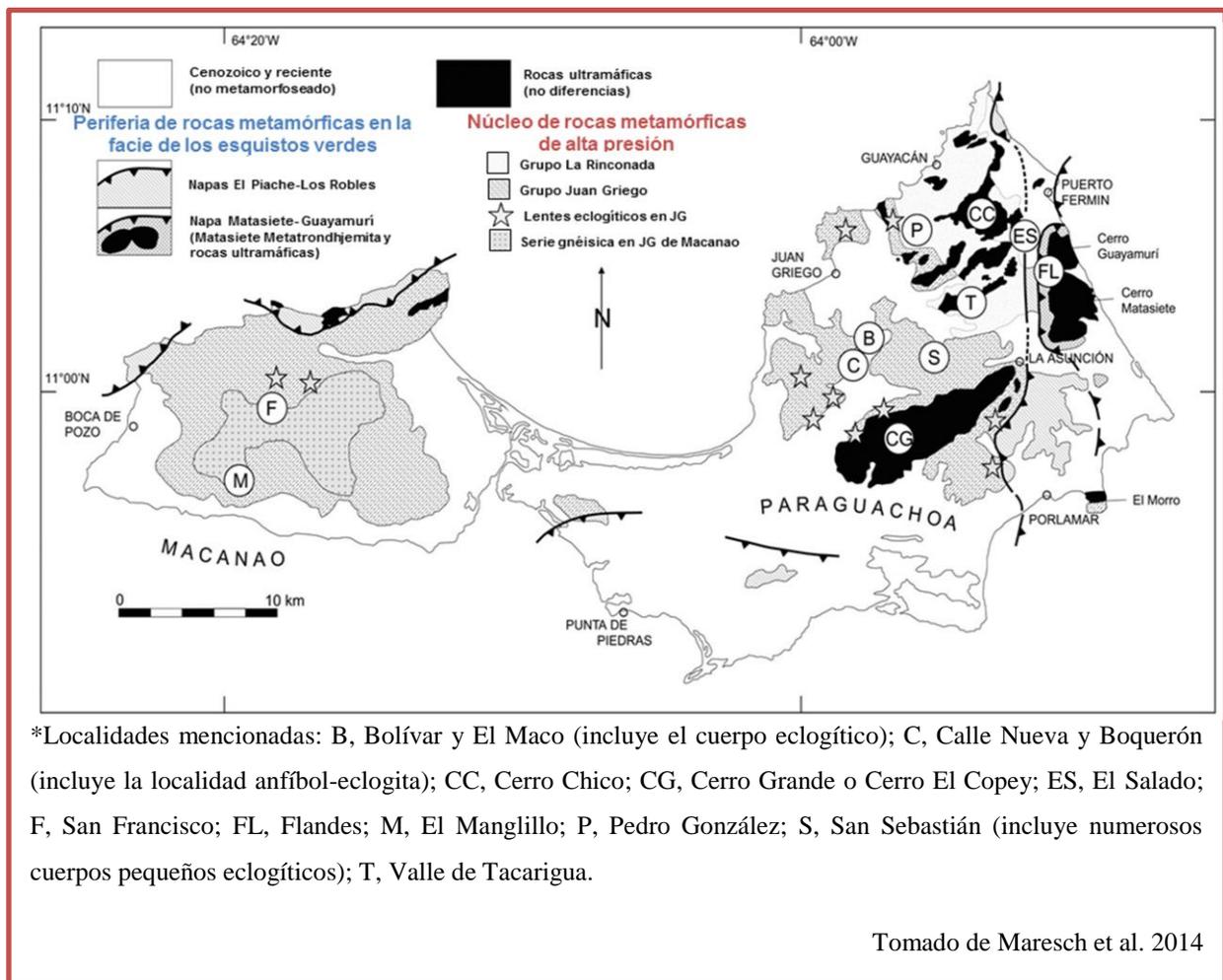


Fig. 7: Mapa geológico de la Isla de Margarita.

6) *MARCO METODOLÓGICO*

El proceso metodológico para evaluar la influencia del pH, conductividad, contenido de C inorgánico, materia orgánica, S y de los metales Fe, Mn y Al extraíbles sobre la adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de La Restinga comprendió el desarrollo de las siguientes fases:



6.1.- Etapa de oficina

6.1.1.- Revisión bibliográfica

Comprendió la búsqueda y análisis de los conceptos referentes al fenómeno de adsorción de fósforo en sedimentos, ello permitió establecer una serie de parámetros (pH, conductividad, C, S, y los metales Mn, Fe y Al extraíbles) de interés para determinar la influencia de tales factores en el proceso de adsorción de P. Por otro lado, esta etapa incluyó la revisión de mapas geográficos (Google Earth) y geológicos (Hojas 7349-II-NO, 7349-II-SO, 7348-I-NO y 7348-I-NE) de la zona de estudio, para ubicar los drenajes, litologías y estructuras geológicas presentes.

6.1.2.- Planificación de la salida de campo

Una vez elegidas las variables físicas y químicas, y revisado los mapas de la zona, se procedió a realizar un plan de muestreo preliminar de la zona de estudio, del tipo probabilístico aleatorio, con un total de 40 puntos de muestreo.

6.2.- Etapa de campo

Esta etapa fue realizada en los meses de abril y septiembre del año 2008, por el personal de la Estación de Investigación Marina (EDIMAR). En esta etapa de campo se siguieron los siguientes pasos:

6.2.1.- Descripción de la zona de estudio

En la descripción de la zona de estudio, se observaron parámetros como el clima, intensidad de oleaje, especies de animales y plantas presentes.

6.2.2.- Toma y almacenamiento de muestras

El plan preliminar de muestreo se vio modificado en campo debido al acceso restringido de ciertos puntos de muestreo, estableciéndose un total de 37 puntos. Se capturaron un número total de 44 muestras de sedimentos, 24 durante el mes de abril y 20 durante el mes de septiembre. Estas fueron tomadas a unos 15 cm de la superficie, con una masa comprendida entre 3-4 kg, empleando una draga tipo Van Veen (figura 6). Cada punto de muestreo fue ubicado en el mapa respectivo, con ayuda de un sistema de posicionamiento global (GPS). Luego fueron almacenadas en doble bolsas plásticas y refrigeradas en una cava con hielo a 4°C, hasta llegar al laboratorio donde fueron congeladas a -10°C. Cabe resaltar, que en el presente trabajo se analizaron las muestras captadas en el mes de abril, con un número total de 23 muestras, ya que la totalidad de las muestras fueron analizadas previamente por Velásquez (2013) y solo el número de muestras mencionadas presentó una masa suficiente para llevar a cabo los análisis.

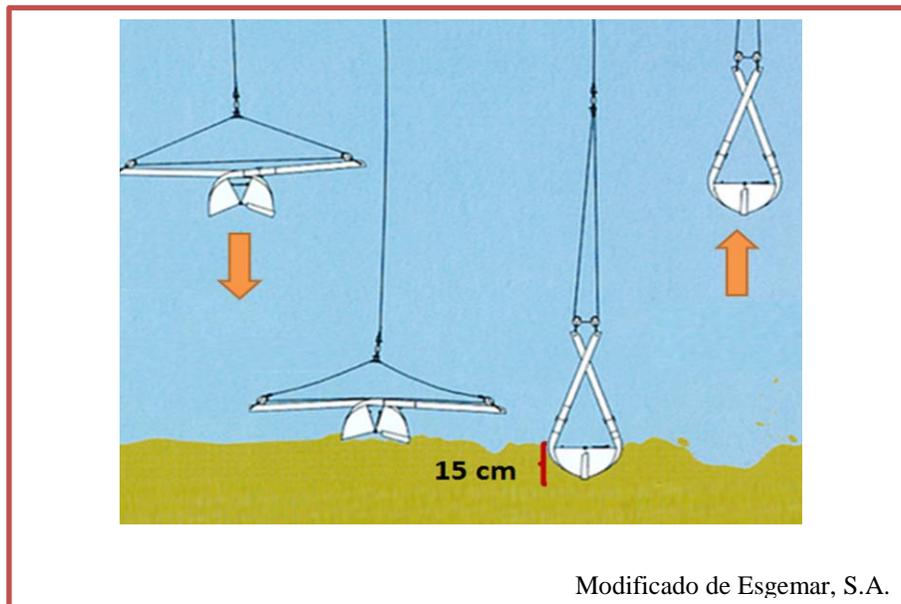


Fig. 8: Dragas tipo Van Veen.

6.3.- Etapa de laboratorio

En esta etapa, las muestras fueron sometidas a un análisis físico realizado por Velásquez (2013) que incluyó, la separación y cuantificación (%) de la fracción limo-arcilla, procedimiento realizado por el método tamizado en húmedo utilizando tamices de acero inoxidable (ASTM-E) con un tamaño variable de malla en el intervalo de los 2000 μm hasta los 63 μm , luego fueron secadas, disgregadas, homogeneizadas y almacenadas en envases de polietileno a temperatura ambiente. Con este procedimiento se dejaron a punto las muestras para las determinaciones que se realizaron en el presente trabajo, las cuales incluyen la determinación del pH de los sedimentos, la conductividad, el contenido de Fe, Mn y Al extraíble, utilizando ditionito-citrato de sodio y oxalato de amonio como soluciones extractantes, además, del experimento de adsorción donde se determinará el Índice de Sorción de Bache y Williams (1971).

6.3.1.- Determinación del % de arcillas y de materia orgánica

Cada fracción obtenida para cada muestra, fue secada con ayuda de una estufa a 105 °C, posteriormente se determinó el porcentaje de la fracción limo-arcilla respecto a la totalidad de las muestras, según la ecuación:

$$\% \text{ arcillas} = \frac{\text{Masa fracción}}{\text{Masa total}} * 100$$

Por otro lado, Velásquez (2013) realizó en tales fracciones un análisis termogravimétrico a partir del cual se tomaron los datos de la masa de muestra perdida a 450 °C para el cálculo del porcentaje de materia orgánica, según la ecuación:

$$\% \text{ MO} = \frac{\text{Masa perdida a } 450^{\circ}\text{C}}{\text{Masa total}} * 100$$

6.3.2.- Determinación del pH y conductividad

La determinación del pH se realizó según Jackson (1976), añadiendo a 100 mL de agua desionizada una muestra de 10 g de sedimento, se agitó por 1 hora y se dejó reposar por 30 minutos, para luego determinar el valor del pH con un medidor multiparámetro Thermo Scientific-Orion 5 Star. Por otra parte, en esta misma solución, la conductividad se midió estandarizando al equipo con una solución de KCl 0,01 M, la cual posee una conductividad eléctrica de 1,412 mS/cm a 25 °C.

6.3.3.-Determinación de Fe, Al y Mn extraíble

Se utilizaron dos métodos para obtener la fracción extraíble o activa, el método del oxalato de amonio ácido, adoptado por McKeague y Day (1966) el cual extrae a dichos metales de componentes orgánicos e inorgánicos amorfos, y el método de extracción ditionito-citrato, el cual extrae los componentes anteriormente mencionados así como el Fe cristalino, adoptado en 1972 por el Servicio de Conservación de Suelos, del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (en inglés, Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture).

- **Extracción con oxalato de amonio**

A 0,25 g de sedimento, se agregó como extractante 10 mL oxalato de amonio ($C_2H_8N_2O_4$) 0,2 M llevado a un pH de 3 con ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), y luego se agitó por 4 horas en la oscuridad, se centrifugó a 3500 rpm durante 10 minutos, y en la solución sobrenadante se le determinó el Fe, Al y Mn por Espectroscopia de Absorción Atómica.

- **Extracción con ditionito-citrato:**

El método ditionito-citrato adoptado por el Servicio de Conservación de Suelos, del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (1972), consistió en crear un ambiente reductor que disolvió los metales presentes en los óxidos metálicos empleando para ello el ditionito de sodio, siendo los metales disueltos acomplejados posteriormente con el citrato de sodio. Para ello se pesó 0,2 g de sedimento, luego se colocó en un tubo de centrifuga, y a continuación se agregaron 25 mL de una solución de citrato de sodio 0,68M ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) y 0,4 gramos de ditionito (hidrosulfito de sodio; $Na_2S_2O_4$), se tapó herméticamente y agitó durante la noche por 16 horas, luego se centrifugó por 10 minutos a más de 3500 rpm, y posteriormente se determinó el Fe, Al y Mn por Espectroscopia de Absorción Atómica.

6.3.5.- Experimentos de adsorción de P

Se utilizó el método de Bache y Williams (1971) para establecer la sorción de fósforo en los sedimentos, luego se empleó el método fotocolorimétrico de Murphy y Riley (1962) para determinar el P en equilibrio.

- **Índice de Sorción de Fósforo de Bache y Williams (1971)**

Se agregó 1g de sedimento en tubos de centrífuga de 50 mL, se añadieron 20 mL de una solución de 0,0025 M de KH_2PO_4 (concentración inicial de P por kg de sedimento igual a 1.550 ppm P) y 0,02 M de cloruro de potasio (KCl), seguidamente se agregaron 2 gotas de cloroformo (CHCl_3) para inhibir la actividad bacteriana, y se agitó por 18 horas a una temperatura constante de 20 ± 1 °C. Luego de eso, el sobrenadante se decantó, y la solución se centrifugó a 3.500 rpm por 5 minutos. El fosfato en la solución remanente fue determinado por el método fotocolorimétrico de Murphy y Riley (1962) y el fosfato sorbido (X) fue calculado por diferencia del inicialmente agregado con el P remanente en equilibrio (C). Este índice de Bache y Williams (IBW o PSI), se usó para un único punto en la isoterma del sedimento como un índice de sorción de fosfato simple y calculado de la siguiente manera:

$$\text{IBW} = x / \log C$$

Donde **IBW** es el índice de sorción, x es la sorción (mg P / 100g de sedimento) de una adición inicial de 155 mg P / 100g de sedimento, y C ($\mu\text{mol} / \text{L}$) es la concentración de fosfato en equilibrio.

- **Método Fotocolorimétrico de Murphy y Riley (1962)**

Se usó este método adoptado por Watanabe y Olsen (1965) que consistió en la reacción de los iones fosfatos con los iones molibdatos que presenta la solución ácida (Agente B), formando una molécula compleja, el ácido molibdofosfórico, que con el ácido ascórbico se reduce y desarrolla un color azul de intensidad proporcional a la concentración de iones fosfatos, la cual fue determinada mediante espectrofotometría (Boschetti, 2012), para ello fue necesario preparar las siguientes soluciones:

Agente A: se disolvió 12 g de molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en 250 mL de agua destilada. En 100 mL de agua destilada se disolvió 0,2908g de tartrato de potasio y antimonio $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2$. Se agregaron ambos agentes disueltos a 148 ml del ácido sulfúrico concentrado, se mezcló completamente y aforó a 2000 mL. Se guardó en botella de vidrio pyrex en un compartimiento frío y oscuro.

Agente B: se disolvió 1,056 g de ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ en 200 mL de agente A y se mezcló. Este agente fue preparado el mismo día de la determinación.

Una vez preparadas las soluciones se agregó con una pipeta una alícuota de 1 mL de la solución que contiene al P remanente del experimento de adsorción, en un matríz volumétrico de 25 mL, se ajustó el pH a 5 utilizando el indicador p-nitrofenol y gotas de una solución de HCl 1 N. Se agregó agua destilada hasta un volumen de 20 mL, y luego 4 mL de Agente B, se aforó con agua destilada y mezcló. Se preparó un blanco siguiendo el mismo procedimiento. Después de 45 min, se determinó la concentración de P en un fotocolorímetro usando celdas de 1 cm, a una longitud de onda de 880 nm.

Se calibró el método empleando soluciones estándar de P (usando KH_2PO_4) de la misma manera descrita anteriormente, se realizaron las mediciones, y con esos datos se graficó una curva de calibración, a partir de la cual se obtuvieron los valores de concentración de P en la solución remanente por regresión lineal.

6.4.-Análisis estadístico

Se seleccionaron 4 muestras ubicadas hacia el este, oeste, sur y centro de la laguna (L15-13, L15-37, L15-32 y L15-8 respectivamente), la cuales fueron analizadas por duplicado para determinar la precisión de los métodos empleados, a través de la determinación del promedio, mediana, desviación estándar y coeficiente de variación; además se realizaron gráficos de caja y bigote. La influencia de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad, además del % de C inorg, S y MO, sobre la adsorción de fósforo fue determinada mediante el coeficiente de correlación de Pearson empleando para ello el programa Excel 2010 y MiniTab. Una vez analizadas estadísticamente, se distribuyeron geográficamente los valores en un mapa de la zona de estudio utilizando el programa ArcGIS, y se delimitaron aquellas zonas donde el proceso de adsorción de P es mayor, para relacionar con la distribución espacial de los parámetros estudiados.

7) RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan y discuten los parámetros medidos en laboratorio (pH, conductividad y metales Fe, Mn y Al extraíbles con ditionito-citrato y con oxalato de amonio), así como el Índice de Adsorción de Bache y Williams (IBW), de las muestras de sedimentos tamaño limo-arcilla de la Laguna de La Restinga, para luego analizar las correlaciones existentes entre el IBW y los parámetros medidos en el presente proyecto y los obtenidos por Velásquez en el año 2013 (% de C inorgánico, %S, %MO) siendo estos resultados mostrados en la tabla 7. Dichos valores son usados para determinar la influencia en el proceso de adsorción de fósforo de tales parámetros.

Tabla 7: Porcentaje de carbono inorgánico, azufre y materia orgánica (calculada) presentes en la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga, obtenidos por Velásquez (2013).

Muestra	% MO	%C inorg	%S
L15-1	7,44	1,98	1,18
L15-2	8,97	1,37	2,14
L15-7	8,36	1,19	2,21
L15-8	7,8	1,29	1,68
L15-10	6,33	1,26	1,4
L15-11	5,26	0,59	1,26
L15-13	7,42	1,54	1,7
L15-14	9,68	2,75	1,61
L15-15	--	1,43	1,9
L15-17	3,47	0,94	0,85
L15-19	11	2,32	1,89
L15-20	6,25	1,14	1,62
L15-21	8,26	2,49	2,36
L15-23	11,73	2,68	1,79
L15-24	12,8	3,59	2,46
L15-25	6,23	1,03	1,85
L15-26	6,33	2,36	1,99
L15-27	10,5	1,65	1,97
L15-29	10,49	2,3	1,75
L15-31	4,56	0,81	1,66
L15-32	1,27	0,89	0,33
L15-33	1,49	0,38	0,36
L15-37	8,76	1,17	2,26

7.1.- Parámetros evaluados

7.1.1.- Arcillas

Los sedimentos superficiales de la Laguna de la Restinga presenta porcentajes de la fracción limo-arcilla que varían desde 6 (L15-23) hasta 92% (L15-21), donde un total de 7 muestras presentan más de un 50% de esta fracción, y las restantes 16 presentan menos de 50% (tabla 8), indicando que predominan partículas de mayor tamaño, éstas corresponden con arenas y/o gravas, esto concuerda con el estudio realizado por Salazar y colaboradores (2003) y Velásquez et al. (2016) en dicha laguna, donde caracterizan al fondo lagunar como areno-limoso.

Tabla 8: Porcentaje de arcillas en sedimentos de la Laguna de La Restinga, obtenidos por Velásquez (2013)

Muestra	% Arcilla
L15-1	30
L15-2	32
L15-7	53
L15-8	34
L15-10	53
L15-11	43
L15-13	23
L15-14	59
L15-15	5
L15-17	49
L15-19	71
L15-20	56
L15-21	92
L15-23	6
L15-24	42
L15-25	14
L15-26	37
L15-27	16
L15-29	38
L15-31	58
L15-32	30
L15-33	17
L15-37	40

En la figura 9, se muestra la distribución de la fracción limo-arcilla en los sedimentos de la laguna de La Restinga, donde las muestras que presenta mayor contenido de arcillas se encuentran en el centro y hacia el este del sistema lagunar, esto es posible debido a que las corrientes son más débiles, permitiendo la deposición de las partículas más finas (Velásquez et al. 2016), además, también indica que ciertas zonas se encuentran protegidas de corrientes marinas gracias a los manglares que actúan como una barrera natural.



Fig. 9: Distribución de las arcillas en sedimentos de Laguna de La Restinga.

Si bien, la información presentada acá concuerda con la ubicación en el centro del sistema lagunar de los mayores porcentajes de la fracción limo-arcilla, Velásquez presenta para el mismo sitio valores contradictorios, así los porcentajes de arcilla difieren encontrándose hasta un 31,23% de fracción limo-arcilla en el estudio de Velásquez et al. (2016), mientras que Velásquez (2013) reportó un 92% para dicha zona, siendo este alto valor más similar a los resultados obtenidos por Salazar et al. 2003, donde reporta como valor mayor un 91,51% en el centro.

Las diferencias mostradas en la distribución posiblemente sean debidas a cambios en la intensidad y duración del período lluvioso en la Isla de Margarita según indica Mendoza (2012), las cuales generan torrentes que transportaron sedimentos, depositándolos en la laguna, recordando que si bien el estudio realizado en el año 2016 por Velásquez et al. es de muestras captadas en diciembre del 2010, las muestras del presente estudio fueron captadas en abril del 2008 (precipitación de 6

mm), pudiendo aumentar el contenido de fracciones más gruesas debido a las precipitaciones más intensas del año 2010 (91,8 mm); que generaron inundaciones según diferentes autores (Arias, 2010; González, 2010; SCZ, 2010).

7.1.2.- pH

Por su parte, los valores del pH de los sedimentos (Tabla 9) se encuentran en un rango de 6,96 -8,17, siendo el pH promedio de 7,57, donde las muestras ubicadas en el centro y oeste de la laguna presentan un comportamiento cercano a la neutralidad, mientras que el resto tienden a ser alcalinas, las cuales se ubican en la boca y el lado este del sistema lagunar (Figura 10).

Tabla 9: pH en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.

Muestra	pH	Muestra	pH	Muestra	pH
L15-1	7,49	L15-15	7,76	L15-26	7,37
L15-2	7,30	L15-17	7,96	L15-27	7,30
L15-7	7,58	L15-19	7,66	L15-29	7,62
L15-8	7,43	L15-20	7,64	L15-31	7,03
L15-10	7,62	L15-21	6,96	L15-32	7,92
L15-11	7,77	L15-23	7,56	L15-33	8,17
L15-13	7,79	L15-24	7,54	L15-37	7,31
L15-14	7,76	L15-25	7,50	-	-

La tendencia a la alcalinidad de los sedimentos, se debe a la sedimentación de bioclastos de composición calcárea, o por detritos calcáreos aportados al sistema lagunar por la escorrentía de zonas aledañas o incorporados por corrientes marinas, como lo indica Velásquez et al. 2016; Zarzosa, 1974 y De La Lanza, 1986.



Fig. 10: Distribución del pH en la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.

7.1.3.- Conductividad

Los valores de conductividad (tabla 10) varían en un rango de 3,48 a 2090,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$, siendo el promedio de 158,42 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sin embargo, este promedio se ve afectado por el valor atípico leve 17,82; y los valores atípicos extremos 1398,00 y 2090,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (anexo 14), que corresponden con las muestras L15-27, L15-33 y L15-32 respectivamente, siendo más adecuado en este caso el uso de la mediana como estadístico de tendencia central, siendo su valor de 6,82 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 10: Conductividad de la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.

Muestra	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Muestra	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
L15-1	5,09	L15-21	4,35
L15-2	6,82	L15-23	10,13
L15-7	5,89	L15-24	13,56
L15-8	5,85	L15-25	7,23
L15-10	5,80	L15-26	5,51
L15-11	3,48	L15-27	17,82
L15-13	6,36	L15-29	8,53
L15-14	8,30	L15-31	5,29
L15-15	7,52	L15-32	2090,00
L15-17	3,75	L15-33	1398,00
L15-19	9,35	L15-37	8,87
L15-20	6,06	--	--

La mayor conductividad (Figura 11) se encuentra en las muestras L15-27, L15-32 y L15-33, cuyos puntos de muestreo se encuentran próximos a la boca de la Laguna de la Restinga, en una zona de ensanchamiento brusco, donde la velocidad del agua disminuye y existen manglares, permitiendo la deposición de partículas finas y el estancamiento del agua, esto y las bajas precipitaciones reportadas en tales meses y las altas temperaturas, hace posible que existiera una alta tasa de evaporación que permitió que se concentren iones en las aguas estancadas. Por su parte Monente en el año 1978, reportó que la salinidad de las aguas en esta zona alcanza su máximo entre los meses febrero-marzo, debido a que corresponden con meses de máxima sequía.



Fig. 11: Distribución de la conductividad en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.

7.2.- IBW (Índice de Adsorción de Bache y Williams)

Los valores obtenidos del IBW fueron bajos, como se puede observar en la tabla 11, estos se encuentran en un rango entre 3,46 y 28,77, siendo el promedio 14,63. De acuerdo a la clasificación del IBW promedio de P según **Burnham y López Hernández, 1982** (tabla 6), la fracción limo-arcilla de estos sedimentos, presenta una sorción promedio de P en un rango de preferiblemente bajo a muy bajo, en la mayoría de las muestras el IBW está entre 10 y 20.

Adsorción de fósforo en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga

Tabla 11: IBW de la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga, y su clasificación de acuerdo a su sorción promedio según Burnham y López-Hernández (1982)

Muestra	IBW	Muestra	IBW	Muestra	IBW
L15-1	28,11***	L15-15	14,32**	L15-26	17,30**
L15-2	13,84**	L15-17	9,17*	L15-27	12,64**
L15-7	12,16**	L15-19	19,20**	L15-29	16,29**
L15-8	8,70*	L15-20	11,54**	L15-31	10,03**
L15-10	10,89**	L15-21	12,85**	L15-32	3,46*
L15-11	27,04***	L15-23	14,32**	L15-33	4,51*
L15-13	14,12**	L15-24	17,72**	L15-37	11,07**
L15-14	28,77***	L15-25	18,36**	-	-
Sorción promedio de P: *** Preferiblemente baja / ** Baja / * Muy baja					

El valor promedio del IBW acá reportado es similar al obtenido por López-Hernández et al. 1980, en su estudio en el Estuario de Maracaibo, cuyo rango del IBW es 5,6-46,2 con un promedio de 17,1. Además, en un estudio realizado por López-Hernández y colaboradores (1985) en la Laguna de Tacarigua, el resultado más similar es aquel asociado a zonas donde los sedimentos que predominan son arenas calcáreas, con un IBW en un rango entre 1,4 a 69,1 y un promedio de 20,9, ya que dicha laguna presenta zonas donde predominan sedimentos aluvionales con mayor capacidad de adsorción, donde el rango del IBW es de 14,0-83,3 y el promedio de 43,1. En ambos estudios, los resultados presentaron una gran variabilidad al igual que en Laguna de La Restinga, donde el coeficiente de variación es de 45,01% (anexo 1).

El IBW también fue utilizado por Jin et al. (2006) en su estudio en sedimentos de 9 lagos ubicados en la Región de Río Yangtze, en China, encontrando valores promedio de 31,5; 20,4; 33,8 en el Lago Poyang; 23,9 y 26,5 en el Lago Dongting; 37,6 en el Lago Hongze; 20,2 en el Lago Gong; 16,4 en el Lago Meiliang; 20,6 en el Lago Wuli; 20,9 en el Lago East Taihu; 27,1 en el Lago Xuanwu; 33,7 y 33,6 en el Lago Yue, todos estos valores se encuentran dentro de la clasificación de baja a preferiblemente muy baja sorción promedio de P según la clasificación de Burnham y López-Hernández (1982). Este índice también ha sido utilizado en sedimentos del humedal costero de Rongcheng Swan Lake, en Shandong China, donde Gao et al. (2014) reportaron valores del IBW en un rango de 7,4 a 28,9, con un valor promedio de 16,7.

En cuanto a la distribución espacial de este índice (figura 12), se observa que aquellas zonas que se encuentran más próximas a la boca del sistema lagunar, son las que presentan los valores más bajos, asociados probablemente a la menor abundancia de tamaños de granos finos, los cuales son importantes en el fenómeno de adsorción. Mientras que los valores más altos se encuentran en los extremos este y oeste del sistema, así como en el centro, lugares de menor energía y en donde predominan los sedimentos finos, así como también zonas de acumulación de bioclastos de carbonato, provenientes de los manglares.

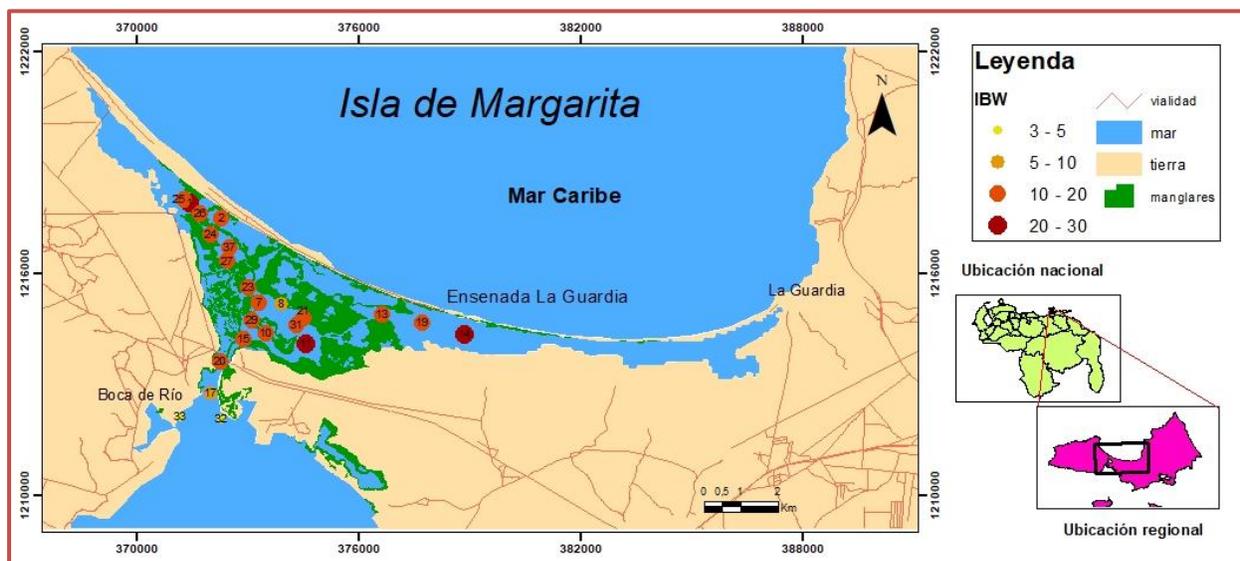


Fig. 12: Distribución del IBW en la fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga.

7.3.- Correlación del IBW con diferentes parámetros

A continuación se discuten las relaciones existentes entre los parámetros pH, conductividad, materia orgánica, azufre, carbono inorgánico y el IBW, observadas a través del coeficiente de correlación de Pearson, además, se evaluaron las significancias de las mismas. En la tabla 12, se pueden observar las correlaciones existentes entre los diferentes parámetros medidos y el IBW, donde el pH y % de azufre resultaron con correlaciones no significativas, mientras que el % de materia orgánica, carbono inorgánico y la conductividad resultaron estar correlacionados con el IBW con una significancia del 5% respecto a la materia orgánica y el C inorgánico, y del 2% respecto a la conductividad.

Tabla 12: Correlación del IBW con diferentes parámetros.

	IBW	%MO	%C inorg	%S	pH
%MO	0,43****	--			
% C inorg	0,45****	0,79*	--		
%S	0,25 ^{ns}	0,79*	0,55**	--	
pH	-0,07 ^{ns}	-0,40****	-0,27 ^{ns}	-0,70*	--
Conductividad	-0,50***	-0,63*	-0,35 ^{ns}	-0,72*	0,49***
% Significancia (leyenda) = 5 (****); 2(***) ; 1(**); ≥0,1(*); No significativo (ns)					

7.3.1.- Conductividad

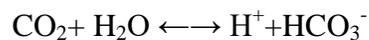
De igual forma, se puede observar que existe una correlación negativa significativa al 5% entre el IBW y la conductividad, y no significativa respecto al contenido de azufre, sin embargo, tales correlaciones toman en cuenta valores atípicos (anexo 14) los cuales se encuentran en las muestras L15-27, L15-32 y L15-33. Las correlaciones encontradas son afectadas por tales valores, al no considerarlos, la correlación entre la conductividad y el IBW varía de -0.50 a 0.08, y de 0.25 a -0.21 respecto al contenido de azufre. De esta manera, el IBW no presenta una correlación significativa con la conductividad, mostrándose la gran influencia que presentan dichos valores atípicos en la correlación.

7.3.2.- Materia orgánica

Por su parte, el contenido de materia orgánica presentó una correlación positiva con el IBW, similar a la observada por Campos et al. (2016) en su estudio del IBW en suelos tropicales húmedos de Brasil, en el cual expone, al igual que López-Hernández y Burnham (1974) en su trabajo de adsorción de fosfatos en suelos tropicales, la doble función de la materia orgánica en el proceso de retención de P, ya que por un lado desfavorece la adsorción de P al bloquear los sitios de sorción con aniones, pero también puede favorecer el proceso de adsorción ya que atrae electrostáticamente a cationes como el Ca, Fe y Al que inducen la retención del P. Esta relación también ha sido observada en sedimentos del estuario Loughor en Reino Unido (Al-Enezi et al. 2016), y por Cao et al. (2016) en su estudio en sedimentos del Estuario Río Yangtze y área adyacentes en China.

La fuerte correlación existente entre el % de MO y el % de C inorgánico, sugiere que el material orgánico está asociado con restos calcáreos en los sedimentos, en zonas donde los manglares depositan restos de moluscos (ostras y guacucos), así como material particulado fino, rico en materia orgánica, en zonas de baja energía. Por otro lado, también se encontró una correlación significativa entre el %MO y el %S, Velásquez (2013) menciona que el S puede encontrarse en forma de mineral pirita (FeS_2) en los sedimentos de esta laguna, el cual puede formarse en el medio reductor que se produce al descomponerse la materia orgánica de los sedimentos de este sistema lagunar, ya que ocurre una oxidación que exige la reducción de los iones S^{6+} a S^{2-} y Fe^{3+} a Fe^{2+} , por lo tanto, a mayor cantidad de materia orgánica descomponiéndose, mayor es el proceso de reducción que propicia la formación de pirita.

La correlación negativa observada entre la materia orgánica y el pH puede ser consecuencia de la descomposición de la misma, ya que los microorganismos producen CO_2 que es transformado a HCO_3^- , según la reacción:



Esta reacción aporta H^+ , disminuyendo el pH, además, de que estructuralmente la materia orgánica presenta grupos carboxílicos y fenólicos que al disociarse liberan iones H^+ (Espinosa y Molina, 1999). Por su parte, la presencia de sales trae como consecuencia conductividades elevadas debido al incremento de la concentración de electrolitos en el medio, puede inducir que los cationes componentes de las sales sustituyan a los protones en las superficies minerales y orgánicas (González-Márquez y Hansen, 2014), por lo que una mayor conductividad, produce una mayor remoción de los protones presentes en la materia orgánica reduciendo de esta manera el pH, resultando una correlación negativa en ambos casos.

La correlación negativa entre el % de MO y la conductividad, también fue observada por Mogollón et al. (2001) y Mogollón (2014) en análisis de suelos, del estado Falcón, cuyo estudio indican que los microorganismos poseen mecanismos fisiológicos que reducen los niveles de sales y sodio intercambiables, y que a su vez esta reducción puede deberse igualmente al efecto de los ácidos orgánicos de la materia orgánica, que reduce el pH, desplazando al sodio y los cationes básicos de la micela coloidal.

7.3.3.- C inorgánico

Debido a que la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de La Restinga presentaron un pH que tiende a ser alcalino, el carbonato de calcio juega un papel fundamental en el proceso de adsorción de P, y en efecto, se encontró una correlación positiva entre el C inorgánico y el IBW, tendencia que ha sido observada igualmente por Cao et al. (2016) al relacionar la sorción de P de sedimentos de estuario con su contenido de calcita. Por su parte, Páez-Osuna et al. (1992) estudiaron sedimentos del complejo lagunar de Altata-Ensenada El Pabellón, edo. Sinaloa en México que es un sistema asociado a una cuenca de drenaje agrícola, donde determinaron que los carbonatos presentan una función determinante en la concentración de fósforo (orgánico e inorgánico).

Según López-Hernández et al. (1980) tanto suelos, como sedimentos de lago y estuario son similares en muchos aspectos, especialmente en su composición química, siendo su principal diferencia las condiciones de anegamiento permanente. Por su parte, López-Hernández et al. (1979) en su estudio exponen que en aquellos sedimentos que presentan una composición calcárea, la adsorción de P ocurre en parte en el carbonato de calcio, de igual forma, autores como Stumm y Leckie, 1970; De Kanel y Morse, 1978 y Kitano et al. 1978, exponen que en sedimentos marinos calcáreos, el P es quimisorbido sobre calcita y aragonito, además de ser coprecipitado como apatito debido a la presencia de calcio.

La función de los carbonatos, específicamente del aragonito y la calcita en el proceso de adsorción de fósforo en agua de mar y en sedimentos calcáreos fue estudiada por Millero et al. (2001) en la Bahía de Florida, quienes encontraron que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} adsorbidos en la calcita pueden actuar como puentes para adsorber los iones PO_3^- , siendo mayor el efecto puente con el calcio. Autores como Velásquez et al. (2016), Salazar et al. (2003) sugieren que los organismos con caparazones calcáreos, son la principal fuente de aporte de carbonato de calcio en La Laguna de La Restinga.

Por otro lado, Romero et al. (2016) exponen que los moluscos y equinodermos pueden ser una de las principales fuentes de calcio a la Laguna de La Restinga, organismos que se encuentran

asociados a la presencia de *Thalassia testudinum*, macroalgas bentónicas y raíces de mangles, los cuales a su vez sirven de fuente de materia orgánica según Salazar et al.(2003), así como de trampa para los detritos y el material particulado en suspensión producto de la excreción del plancton y de niveles tróficos superiores. Es posible que por ello exista una alta correlación positiva entre el porcentaje de materia orgánica y el de C inorgánico, ya que sirven de sitios de entrapamiento de material orgánico y de hábitat para especies que aportan el Ca necesario para la formación del CaCO₃.

7.4.- IBW y metales extraíbles

Aunque el número de datos es insuficiente para establecer una correlación significativa, los resultados apuntan a que en los sedimentos finos existe una relación entre la capacidad de sorción de P y la presencia de los metales Fe, Mn y Al (tabla 13). En el caso de la extracción con ditionito-citrato, los resultados sugieren una fuerte relación entre el Fe, Mn y Al que se encuentran en componentes orgánicos e inorgánicos amorfos (además del Fe contenido en componentes cristalinos) con la capacidad de adsorción de P, donde hay un mayor contenido de los metales Fe y Mn, mayor es la adsorción, y por el contrario, a mayor contenido de Al, menor es la adsorción de P.

Tabla 13: Correlación del IBW con metales extraídos con ditionito-citrato (DC) y oxalato de amonio (OX).

Extractante	Muestra	% en fracción			IBW	Correlación		
		Fe	Mn	Al		Fe	Mn	Al
OX	L15-8	0,349	0,0012	0,086	8,704	0,73	0,99	0,98
	L15-13	0,301	0,0022	0,115	14,12			
	L15-32	0,156	0,0004	0,039	3,463			
	L15-37	0,361	0,0018	0,105	11,074			
DT	L15-8	0,026	0,0026	0,055	8,704	0,56	0,91	-0,87
	L15-13	0,028	0,0041	0,034	14,12			
	L15-32	0,026	0,0012	---	3,463			
	L15-37	0,026	0,0022	0,057	11,074			

Por otro lado, en la extracción con oxalato de amonio los resultados sugieren una fuerte relación entre la capacidad de adsorción de P, y los metales Fe, Mn y Al que se encuentran en componentes orgánicos e inorgánicos amorfos, donde a mayor contenido de estos metales, mayor es la capacidad de sorción.

Si bien, por razones económicas los datos son insuficientes para indicar una correlación, las tendencias obtenidas han sido observadas en numerosos estudios que demuestran una correlación significativa entre el IBW y los metales Fe, Mn y Al extractable con oxalato y ditionito. En 1980, López-Hernández et al. encontraron que el Fe extraíble con oxalato y con ditionito controla la retención de P en sedimentos del estuario de Maracaibo. Por su parte, López-Hernández et al. (1985) en su estudio en sedimentos de la Laguna de Tacarigua, realizó la correlación entre el IBW y de los metales Fe, Al, Mn y Ca extraíbles con oxalato, de estos metales, el Fe resultó ser el que controla principalmente el proceso de adsorción de P, posiblemente a través de un complejo Fe-P inorgánico.

Internacionalmente, esta tendencia también ha sido observada por autores como Cui et al. (2017) los cuales estudiaron la sorción-liberación de P en sedimentos de humedales del Delta del Río Amarillo en China, encontrando que cuanto mayor sea el contenido de Fe y Al extraído con oxalato, mayor será la tasa de sorción, sin embargo, el P adsorbido por Fe es reversible y, posteriormente, puede liberarse nuevamente como resultado de cambios ambientales.

8) *CONCLUSIONES*

- El pH presentó un rango de 6,96 -8,17, siendo el promedio de 7,57; por su parte, la conductividad varió entre 3,48 y 2090,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ambos parámetros fisicoquímicos no mostraron una correlación significativa con el IBW.
- El IBW se encuentra en un rango entre 3,46 y 28,77, con un promedio de 14,63, siendo la sorción promedio baja. Se obtuvo una correlación significativa al 5% entre el IBW, la materia orgánica y C inorgánico, siendo estos parámetros los que controlan la adsorción del P en los sedimentos finos de la Laguna de La Restinga.
- El mayor contenido de CaCO_3 aportado por bioclastos en los sedimentos, conlleva a una mayor sorción promedio de P,
- La materia orgánica favorece la atracción electrostática de los cationes Ca, Fe, Mn y Al, que a su vez inducen la retención del P.
- Los contenidos de MO y C inorgánico presentaron una correlación de 0,79, lo cual ubica a los manglares como importantes sitios de atrapamiento de estos materiales, favorecidos por la baja energía en estas zonas.
- Aunque el número de datos es insuficiente para establecer una correlación significativa, los resultados apuntan a que en los sedimentos finos también existe una relación entre la capacidad de sorción de P y la presencia de los metales Fe, Mn y Al.

9) *RECOMENDACIONES*

- ◆ Realizar un mayor número de análisis de metales extraíbles Fe, Mn y Al para determinar la correlación existente con el IBW.
- ◆ Determinar parámetros químicos de las aguas tales como los cationes Fe, Al, Ca y Mn y el pH, entre otros, que puedan ser correlacionados con el contenido de P total para observar posibles dependencias.

10) REFERENCIAS

- ◆ Acedos, J. (2003) Control avanzado de procesos. Madrid: ediciones Díaz Santos S.A. pp. 579
- ◆ Adams, A., Mackenzie W. y Guilford, C. (1984) Atlas of Sedimentary Rocks under the microscope. Logmann. Harlow, Essex. pp.104
- ◆ Al-Enezi, E., Bockelmann-Evans, B. y Falconer, R. (2016) Phosphorus adsorption/desorption processes of estuarine sediment: a case study- Loughor Estuary, UK. Arab J Geosci 9: 200, pp. 1-9
- ◆ Alongi, D., Boyle, S., Tirende, F. y Payn, C. (1996) Composition and behavior of trace metals in post-oxic sediments of the gulf of Papua, Papua New Guinea. Estuarine Coastal Shelf Science 42(2), pp. 197-212.
- ◆ Arias, A. (2010) Nva. Esparta: Desmienten que dique del río San Juan se haya roto. Reportero24. Recuperado el 14 de noviembre del 2018, de <http://www.reportero24.com/2010/12/03/nva-esparta-desmienten-que-dique-del-rio-san-juan-se-haya-roto/>
- ◆ Artioli, Y. (2008) Adsorption. Elsevier, Encyclopedia of Ecology, pp. 60-65.
- ◆ Bache, B.W. y Williams, E. (1971). A phosphate sorption index for soils. J. Soil Sci. 22, pp. 289-301
- ◆ Bai, J., Ye, X. Jia, J., Zhang, G., Zhao, Q., Cui, B. y Lu, X. (2017) Phosphorus sorption-desorption and effects of temperatura, pH and salinity on phosphorus sorption in marsh soils from coastal wetlands with different flooding conditions. Chemosphere, CHEM 19815, pp. 50
- ◆ Ballard, R. y Fiskell, J. (1974) Phosphorus reaction in Coastal Plain Forest soils: I. Relationship to soil properties. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38, pp. 250-255
- ◆ Bloesch, J. (2009) Sediments of Aquatic Ecosystems. Elsevier, Encyclopedia of Inland Waters, pp. 479–490
- ◆ Boggs, S. (2009) Petrology of sedimentary rocks. Cambridge University Press, New York, pp. 5-6

- ◆ Boschetti, G. (2012) Determinación de P extraíble en suelos por el método de Bray y Kurtz 1. Aspectos a tener en cuenta para su evaluación. Facultad Ciencias Agropecuarias-UNER, Jornadas Cierre PROINSA, Argentina, pp. 36
- ◆ Brady, N. y Weil, R. (1999) The nature and properties of soils. Doceava edición. USA: Prentice Hall. pp. 600
- ◆ Brown, J., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D. y Wright, J. (1994) Ocean Chemistry and Deep-Sea sediments. The Open University/Pergamon, London, pp. 133
- ◆ Burnham, P.C. y López-Hernández, D. (1982) Phosphate retention in different soil taxonomic classes. *Soil Science*, 134 (6), pp. 376-380
- ◆ Campos, M., Antonangelo, J. y Ferracciú, L. (2016) Phosphorus sorption index in humid tropical soils. *Soil & Tillage Research*, 156, pp. 110-118
- ◆ Cao, X., Liu, X., Zhuc, J., Wang, L., Liu, S. y Yang, G. (2016) Characterization of phosphorus sorption on the sediments of Yangtze River Estuary and its adjacent areas. *Marine Pollution Bulletin*, pp. 1-7
- ◆ Correia, N. (2008) Alteração da Qualidade da água. pp.39. Recuperado el 27 de septiembre de 2018, de <https://pt.slideshare.net/nunocorreia/alterao-da-qualidade-da-gua-426935>
- ◆ COVENIN 1237. (2001) Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Determinación del hierro total. Método de reducción con cloruro estañoso y titulación con dicromato de potasio. Fondonorma, Caracas, pp. 1
- ◆ Cui, Y., Xiao, R., Xie, Y. y Zhang, M. (2017) Phosphorus fraction and phosphate sorption-release characteristics of the wetland sediments in the Yellow River Delta. *Physics and Chemistry of the Earth*, pp. 1-9
- ◆ De Kanel, J. y Morse J. (1978) The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite. *Geochim Cosmochim Acta*, 42, pp. 465–476
- ◆ De La Lanza, G. (1986) Materia orgánica en los sedimentos del sistema lagunar Huizache y Caimanero. Importancia, comportamiento y significado en modelos de predicción. *Ant. Inst. Cien. Mar Limn. U.N.A.M.*, 13. pp. 251-286.
- ◆ Dokulil, M. T. y Teubner, K. (2011) Eutrophication and Climate Change: Present Situation and Future Scenarios. En *Eutrophication: Causes, Consequences and Control* (edit. Ansari, A. A., Gill, S. S. Lanza, G. R. y Walter Rast) Springer, Dordrecht, pp. 1-16

- ◆ Ellenberg, H. (1973) *Okosystemforschung*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, pp. 1-31
- ◆ Esgemar, s.a. (2019) Sistema de muestreo. Esgemar. Recuperado el 15 de mayo del 2018 de <http://www.esgemar.com/pdf/DRAGA-VANVEEN.pdf>
- ◆ Espinosa, J. y Molina, E. (1999) Acidez y encalado de los suelos. International Plant Nutrition Institute, (IPNI) - Centro de Investigaciones Agronómicas. Universidad de Costa Rica, pp. 46
- ◆ EUR 28. (2013) Interpretation Manual of European Union Habitats. European Commission Dg Environment, Nature ENV B.3 pp. 11-12
- ◆ Flemming, B.W. (2011) Geology, Morphology, and Sedimentology of Estuaries and Coasts. En *Treatise on Estuarine and Coastal Science* (edit. Wolanski, E. y MacLusky DS) Waltham: Academic Press, 3, pp. 7-38
- ◆ Fraile, H., Orive, E. y Pozo, J. (1995) Evaluación del estado trófico y comparación de modelos relativos al fósforo en los embalses de Cernadilla y Valparaíso (Río Tera, Zamora). *Limnética*, 11(2): 29-37
- ◆ Gagneten, A., Imhof, A., Marini, M., Zabala, J., Tomas, P., Amavet, P., Ravera, L. y Ojea, N. (2015) *Biología. Conceptos básicos*. Universidad Nacional del Litoral, pp. 6 y 7.
- ◆ Gao, L., Zhang, L. y Shao, H. (2014) Phosphorus Bioavailability and Release Potential Risk of the Sediments in the Coastal Wetland: A Case Study of Rongcheng Swan Lake, Shandong, China. *Clean Soil Air Water*, 42, 7, pp. 963-972
- ◆ García, N. (2014) Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales, TEG, Universidad de Oviedo, Oviedo, España, pp. 193
- ◆ Giblin, A. (2009) Iron and Manganese. Elsevier, *Encyclopedia of Inland Waters*, pp. 35-44
- ◆ Golterman, H. L. (1989) Biogeochemical cycles of phosphate in lakes. En *Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems. Regional workshop3: South and Central America*, Saskatchewan Institute of Pedology, University of Saskatchewan, Saskatoon Canadá, pp. 1-8
- ◆ González, S. (2010). CLIMA: 2010 entre los años más lluviosos de las últimas cuatro décadas. *Reportero24*. Recuperado el 14 de noviembre del 2018, de <http://www.reportero24.com/2010/11/24/clima-2010-entre-los-anos-mas-lluviosos-de-las-ultimas-cuatro-decadas/>

- ◆ González-Márquez, L. C. y Hansen, A. N. (2014) Efecto de la salinidad en la adsorción de un herbicida en suelos agrícolas. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 30(2), pp. 191-199
- ◆ Hernández, J. y Meurer, E. (1997) Óxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo. *Agrociencia*. Vol I. N° 1, pp. 1-14
- ◆ Hoyos, J. (1985) Flora de la isla Margarita, Venezuela. Sociedad y Fundación La Salle de Ciencias Naturales. Monografía N° 34
- ◆ Huerta, H. (2010) Determinación de propiedades físicas y químicas de suelos con mercurio en la región de San Joaquín, Qro., y su relación con el crecimiento bacteriano. TEG, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México, pp. 53
- ◆ INPARQUES. (2017) Parque Nacional Laguna de La Restinga. Recuperado el 24 de abril de 2018, de <https://www.inparques.gob.ve/parque-nacional-laguna-de-la-restinga/>
- ◆ Jackson, M. L. (1976) Análisis químico de suelos. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, pp. 78-79
- ◆ Janus, L. y Vollenweider, R. (1981) The OECD Cooperative Programme on Eutrophication: Canadian Contribution, summary report. Natural Water Research Institute Scientific. Serie 131
- ◆ Jin, X., Wang, S., Bu, Q., y Wu, F. (2006) Laboratory experiments on phosphorous release from the sediments of 9 lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River Region, China. *Water, Air, and Soil Pollution* 176, pp. 233-251
- ◆ Kamp-Nielsen, L. (2008) Sediments: Setting, Transport, Mineralization, and Modeling. Elsevier, *Encyclopedia of Ecology*, pp. 3181–3188
- ◆ Kitano, Y., Okumura M. y Idogaki, M. (1978) Uptake of phosphate ions by calcium carbonate. *Geochem J*, 12, pp. 29–37
- ◆ Kjerfve, B. (1994) Coastal Lagoon Processes. Elsevier Oceanography Series, 60, pp. 1-8
- ◆ Lanza, G., Cáceres, C., Adame, S. y Hernández, S. (1999) Diccionario de hidrología y ciencias afines. Plaza y Valdes, pp. 278, 280
- ◆ López-Hernández, D. (1977) La química del fosforo en suelos ácidos. Ediciones de la Biblioteca. Caracas, Venezuela, pp. 36,37, 56-57

- ◆ López-Hernández, D. (2016) Soils with hardened laterites are they really high P-sorbing?. *Ciencia* 24(4), pp. 178-186
- ◆ López-Hernández, D. y Bates, J. (2018) Determinación de áreas superficiales específicas y parámetros asociados en suelos venezolanos seleccionados. *Revista de la Facultad de Agronomía. LUZ.* 35, pp. 26-39
- ◆ López-Hernández, D. y Burnham, C. (1974) The effect of pH on phosphate adsorption in soils. *Journal of Soil Science*, 25 (2), pp. 207-216
- ◆ López-Hernández, D., Domínguez, J. R. y Duarte, N. A. (1985) Parámetros que controlan los niveles de fósforo en aguas y sedimentos de una laguna costera (Laguna de Tacarigua). *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*, 24, (1-2), pp. 225-236
- ◆ López-Hernández, D., Flores, D., Siegert, G. y Rodríguez, J. (1979) The effect of some organic anions on phosphate removal from acid and calcareous soils. *Soil Sci.*, 128, pp. 321-326
- ◆ López-Hernández, D., Herrera, T. y Rotondo, F. (1984) El proceso de adsorción en relación a la eutroficación por fósforo en un estuario tropical (Sistema de Maracaibo). *Acta Científica Venezolana* 35, pp. 278-284
- ◆ López-Hernández, D., Rotondo, F. y Herrera, T. (1980) Phosphate adsorption and desorption in a tropical estuary (Maracaibo System). *Marine Environmental Research* (4), pp. 153-163
- ◆ López-Hernández, D., y Burnham, C. P. (1974) The covariance of phosphate sorption with tropical soils other soil properties in some british and tropical soils. *Journal of Soil Science*, Vol. 25, No. 2, pp. 196-206
- ◆ Maresch, W. Kluge, R., Baumann, A., Pindell, J., Krückhans-Lueder, G. y Stanek, K. (2014) The occurrence and timing of high-pressure metamorphism on Margarita Island, Venezuela: a constraint on Caribbean-South America interaction. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 328, pp. 705-741
- ◆ Martin, W. R. (2009) Chemical processes in estuarine sediments. Elsevier, *Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition)*, pp. 539-550
- ◆ Martínez, N., Grau, A., Boix, A. y Maupeey, P. (1999) Termodinámica y cinética de sistemas de alimento entorno. *Universidad Politécnica de Valencia*. pp. 375

- ◆ McKeague, J. y Day, J. (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various clases of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46, pp. 13-22
- ◆ Mendoza, S. (2012) Caracterización de los sedimentos superficiales de la laguna La Restinga, Isla de Margarita, estado Nueva Esparta, Venezuela. TEG, Universidad de Oriente. Boca del Río, Venezuela. pp.80
- ◆ Meng, J., Yao, Q. y Yua, Z. (2014) Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size. *Ecological Engineering* 70, pp. 140–145
- ◆ Millero, F., Huang, F., Zhu, X., Liu, X. y Zhang, J.Z. (2001) Adsorption and Desorption of Phosphate on Calcite and Aragonite in Seawater. *Aquatic Geochemistry*, 7, pp. 33-56
- ◆ Mitsch, W., y Gosselink, J. (1993) *Wetlands*. New York, USA: Van Nostrand Reinhold.
- ◆ Mogollón, J. (2014) Efecto del uso del vermicompost para la biorremediación de suelos salino-sódicos del estado Falcón. TEG, Universidad Yacambú. Barquisimeto, Lara. Pp. 146
- ◆ Mogollón, J., Tremont, O. y Rodríguez, O. (2001) Efecto del uso de un vermicompost sobre las propiedades biológicas y químicas de suelos degradados por sales. *Venesuelos* 9, pp. 48-56
- ◆ Monente, J. (1978) Estudio Químico Físico de Laguna de la Restinga. *Mem. Soc. Ciencias Naturales La Salle* 83(110), pp. 227-309
- ◆ Montoya, F., Grassau, C. y Martínez, O. (2015) Guía de los recurso hídricos para Municipios. Agua local y sustentabilidad ambiental. Asociación Chilena de Municipalidades-ACHM, 2da edición, pp. 22
- ◆ Murphy, J. y Riley, J. P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acte.* 27, pp. 31-36
- ◆ National Academy of Science. (1972) *Water quality criteria, a report of the Committee on Water Quality Criteria*. Washington, D. C. pp. 594
- ◆ Organisation de Coopération et de Développement Économiques. (1982) *Eutrophisation des eaux. Métopes de surveillance, d'evaluation et de lutte*. Paris. 164 pp.
- ◆ Oroná, C., Duarte, O. y Ferreiro, J. (2012) Caracterización limnológica de un sistema de agua salada de una cuenca endorreica. TEG, Universidade da Coruña, La Coruña, España, pp. 107-128

- ◆ Orozco, R. y Calderon, G. (1995) Introducción al manejo de datos limnológicos, México D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana, pp. 130
- ◆ Páez-Osuna, F., Bojórquez-Leyva, H., González-Farías, F., Izaguirre-Fierro, G. y Osuna-López, J. (1992) Carbono y fósforo en sedimentos de un sistema lagunar asociado a una cuenca de drenaje agrícola. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología* 19(1), pp. 1-11
- ◆ Rájan, S. (1975) Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminium oxide. *Nature*, 253. pp. 434-436.
- ◆ Rast, W. y Holland, M. (1988) Eutrophication of Lakes and Reservoirs: A Framework for Making Management Decisions. *Ambio*. 17(1), pp. 2-12
- ◆ Rivas, Z., Sánchez, J., Troncone, F., Márquez, R., Ledo, H., Colina, M. y Gutiérrez, E. (2009) Nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia*, 34(5), 308-314. Recuperado el 27 de septiembre de 2018, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442009000500004&lng=es&tlng=es.
- ◆ Roldán, G. y Ramírez, J. (2008) Fundamentos de limnología neotropical, Universidad de Antioquia, Colección Ciencia y Tecnología 5, pp. 249-251
- ◆ Romero, P., Malavé, K., Pinto, R., Díaz-Díaz, O. y Segnini, M. (2016) Geoquímica de los sedimentos superficiales de la laguna La Restinga, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela*, 55 (1), pp. 86-92
- ◆ Ruttenberg, K. (2014) The Global Phosphorus Cycle. En: *Treatise on Geochemistry* (edit. Holland, H., Turekian, K.) Elsevier, pp. 499–558
- ◆ Salazar, J., Rosas, J. y Rodríguez, J. (2003) Condiciones sedimentológicas de la laguna la restinga, Isla de Margarita, Venezuela. *Interciencia*, 28(1), 44-50. Recuperado el 12 de mayo de 2018, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442003000100007&lng=es&tlng=es
- ◆ SCZ. (2010) Nueva Esparta: El municipio Díaz el más afectado por lluvias (Video). *Reportero24*. Recuperado el 14 de noviembre del 2018, de <http://www.reportero24.com/2010/12/01/nueva-esparta-el-municipio-diaz-el-mas-afectado-por-lluvias-video/>

- ◆ Shaw, D. (1992) Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth Heinemann, Fourth edition, pp. 306
- ◆ Slomp, C. (2011) Phosphorus Cycling in the Estuarine and Coastal Zones: Sources, Sinks, and Transformations. Treatise on Estuarine and Coastal Science, Vol.5, pp. 201–229
- ◆ Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture. (1972) Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Soil Survey Investigations Report No. 1 (revised), U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- ◆ Sparks, D.L. (1996) Methods of Soil Analysis: chemical methods. Part 3. Soil Sci. Soc. Am. Book Series No. 5. ASA-SSSA, Madison, WI., pp. 57
- ◆ Stumm, W. y Leckie, J. (1970) Phosphate exchange with sediments: its role in the productivity of surface waters. In Advances in waterpollution research, Pergamon Press, NY, pp 1–16
- ◆ Suárez, C. (2016) Uso y abuso de las lagunas costeras venezolanas. Revista de Investigación, 40(87), 053-086. Recuperado el 24 de abril de 2018, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S101029142016000100005&lng=es&tlng=es
- ◆ Syers, J. K. y Curtin, D. (1988) Inorganic Reactions Controlling Phosphorus Cycling. En Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems. Regional workshop1: Europe, Saskatchewan Institute of Pedology, University of Saskatchewan, Saskatoon Canada, pp. 17-29
- ◆ Tarbuck, E. y Lutgens, F. (2005) Ciencias de la Tierra, sexta edición, editorial Prentice Hall, España, pp. 25, 176, 204
- ◆ Taylor, W., Lambou, V, Williams, L. y Hern, S. (1980) Trophic state of lakes and reservoirs. Environmental Monitoring and Support Laboratory. U. S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, Nev, Technical Report E-80-3. pp. 26
- ◆ Tejeda-Tovar, C., Villabona-Ortíz, A. y Garcés-Jaraba, L. (2015) Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. Tecno Lógicas, 18 (34) pp. 109-123
- ◆ Tyson, R. y Pearson, T. (1991) Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. Geological Society, London, Special Publications, 58, pp. 1-24

- ◆ U. S. Environmental Protection Agency. (1974) An approach to a relative trophic index system for classifying lakes and reservoirs. National Eutrophication Survey Working Paper No. 24., Corvallis, Oregon. pp. 45
- ◆ Velásquez, J. (2013) Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno y azufre en los sedimentos marinos de la Isla de Margarita-Venezuela. TEG, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, pp. 37, 38
- ◆ Velásquez, J., Márquez, A., Fermín, I., López, F., Hernández, D. y Senior, W. (2016) Características Geoquímicas de los sedimentos superficiales de la laguna La Restinga, Isla de Margarita, Venezuela. Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela, 55(1), pp. 54-68
- ◆ Vicente, I. y Cruz-Pizarro, L. (2003) Estudio de la carga externa e interna de fósforo y aplicación de modelos empíricos de eutrofización en las aguas de la Albufera de Adra, Limnetica 22 (1-2): 165-181
- ◆ Wang, Q. y Li, Y. (2010) Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. J Soils Sediments, 10, pp. 1159–1173
- ◆ Watanabe, F. S. y Olsen S. R. (1965) Test of an Ascorbic Acid Method for Determining Phosphorus in Water and NaHCO₃ Extracts from Soil. Soil Science Society Proceedings, 29, pp. 677-678
- ◆ Wehr, J., Sheath, R. y Kocielek, P. (2003) Freshwater habitats of algae, Elsevier Science, Academic Press, pp. 1-57
- ◆ Xiao, Y., Cheng, H., Yu, W. y Li, Z. (2016) Effects of water flow on the uptake of phosphorus by sediments: An experimental investigation. Elsevier, Journal of Hydrodynamics, 28(2), pp. 329-332
- ◆ Xiao, Y., Zhu, X., Cheng, H., Li, K., Lu, Q. y Liang, D. (2013) Characteristics of phosphorus adsorption by sediment mineral matrices with different particle sizes. Water Science and Engineering, 6(3), pp. 262-271
- ◆ Zarzosa, J. 1974. Características sedimentológicas y geomorfológicas de la laguna de La Restinga, Isla de Margarita - Venezuela. Cuadernos azules, (9), Caracas.

11) *APENDICE*

Apéndice 1: Rango, promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de los parámetros medidos.

Parámetro	Rango		Mediana	Promedio	Desviación estándar	CV %
	Mínimo	Máximo				
% Arcillas	5,00	92	38	39,04	21,09	54,00
pH	6,96	8,17	7,58	7,57	0,28	3,74
Conductividad	3,48	2090,00	6,82	158,42	511,09	322,63
% MO	1,27	12,80	7,62	7,47	3,06	40,97
% C inorg.	0,38	3,59	1,37	1,62	0,80	49,79
%S	0,33	2,46	1,75	1,66	0,56	33,89
IBW	3,46	28,77	13,84	14,63	6,58	45,01
Fe-OX	0,156	0,361	0,325	0,292	0,094	32,338
Mn-OX	0,0004	0,002	0,0015	0,0014	0,001	53,822
Al-OX	0,039	0,115	0,096	0,086	0,034	39,136
Fe-DC	0,026	0,028	0,026	0,027	0,001	3,267
Mn-DC	0,0012	0,0041	0,0024	0,0026	0,001	46,557
Al-DC	0,034	0,057	0,055	0,049	0,013	25,870

Apéndice 2: Masa en gramos de las muestras empleadas en cada análisis.

Muestra	IBW	pH y conductividad
L15-1	1,0006	10,0172
L15-2	1,0007	10,0142
L15-7	1,0006	10,0127
L15-8 R1	1,0007	10,0141
L15-8 R2	1,0006	-
L15-10	1,0007	10,016
L15-11	1,0007	10,0174
L15-13 R1	1,0006	10,0164
L15-13 R2	1,0007	-
L15-14	1,0007	10,018
L15-15	1,0006	10,0166
L15-17	1,0007	10,0198
L15-19	1,0007	10,0158
L15-20	1,0006	10,0143
L15-21	1,0006	10,014
L15-23	1,0007	10,0172
L15-24	1,0006	10,0157
L15-25	1,0007	10,0195
L15-26	1,0007	10,0193
L15-27	1,0007	10,0192
L15-29	1,0006	10,0172
L15-31	1,0006	10,0154
L15-32 R1	1,0007	10,0174
L15-32 R2	1,0007	-
L15-33	1,0006	10,0162
L15-37 R1	1,0006	10,0184
L15-32 R2	1,0007	-

Adsorción de fósforo en fracción limo-arcilla de sedimentos de la Laguna de La Restinga

Apéndice 3: Masa en gramos de las muestras empleadas en el análisis de metales extraíbles con ditionito-citrato (DC) y oxalato de amonio (OX).

Muestra	DC	OX
L15-8 R1	0,2003	0,2508
L15-8 R2	0,2002	0,2508
L15-13	0,2002	0,2508
L15-32	0,2003	0,2508
L15-37 R1	0,2003	0,2508
L15-37 R2	0,2003	0,2509

Apéndice 4: Análisis de precisión en la determinación del IBW.

Duplicado	IBW	Promedio	Desviación estándar	% Coeficiente de variación
L15-8 R1	8,419	8,704	0,403	4,64
L15-8 R2	8,990			
L15-13 R1	14,102	14,120	0,026	0,18
L15-13 R2	14,139			
L15-32 R1	3,359	3,464	0,147	4,25
L15-32 R2	3,568			
L15-37 R1	10,713	11,074	0,511	4,62
L15-37 R2	11,436			

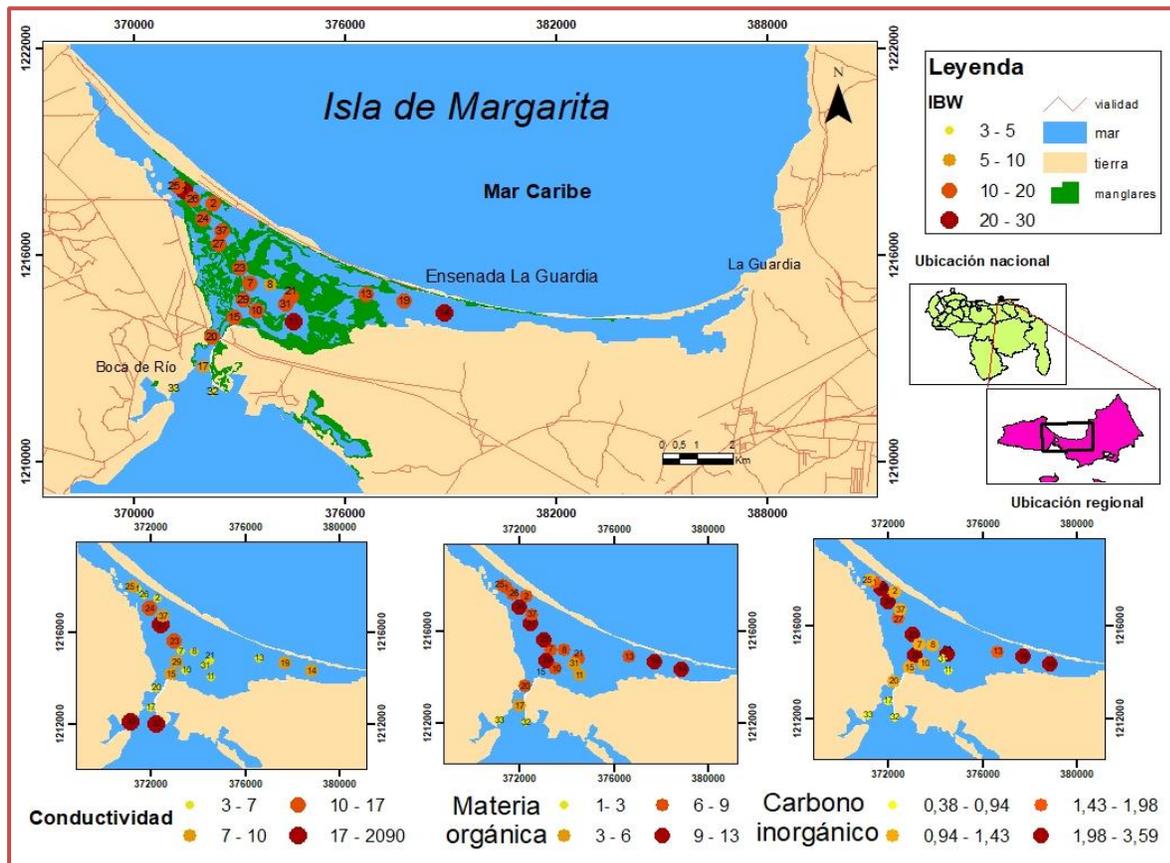
Apéndice 5: Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con ditionito-citrato en la fracción limo-arcilla.

Duplicado		L15-8 R1	L15-8 R2	L15-37 R1	L15-37 R2
% Fe en fracción		0,027	0,026	0,026	0,026
% Mn en fracción		0,0025	0,0027	0,0027	0,0017
% Al en fracción		0,053	0,057	0,061	0,053
Promedio	%Fe	0,026		0,026	
	%Mn	0,0026		0,0022	
	%Al	0,055		0,057	
Desviación estándar	%Fe	0,00070		0,000088	
	%Mn	0,00018		0,00071	
	%Al	0,0030		0,0057	
% Coeficiente de variación	%Fe	2,66		0,34	
	%Mn	6,77		31,43	
	%Al	5,14		10,05	

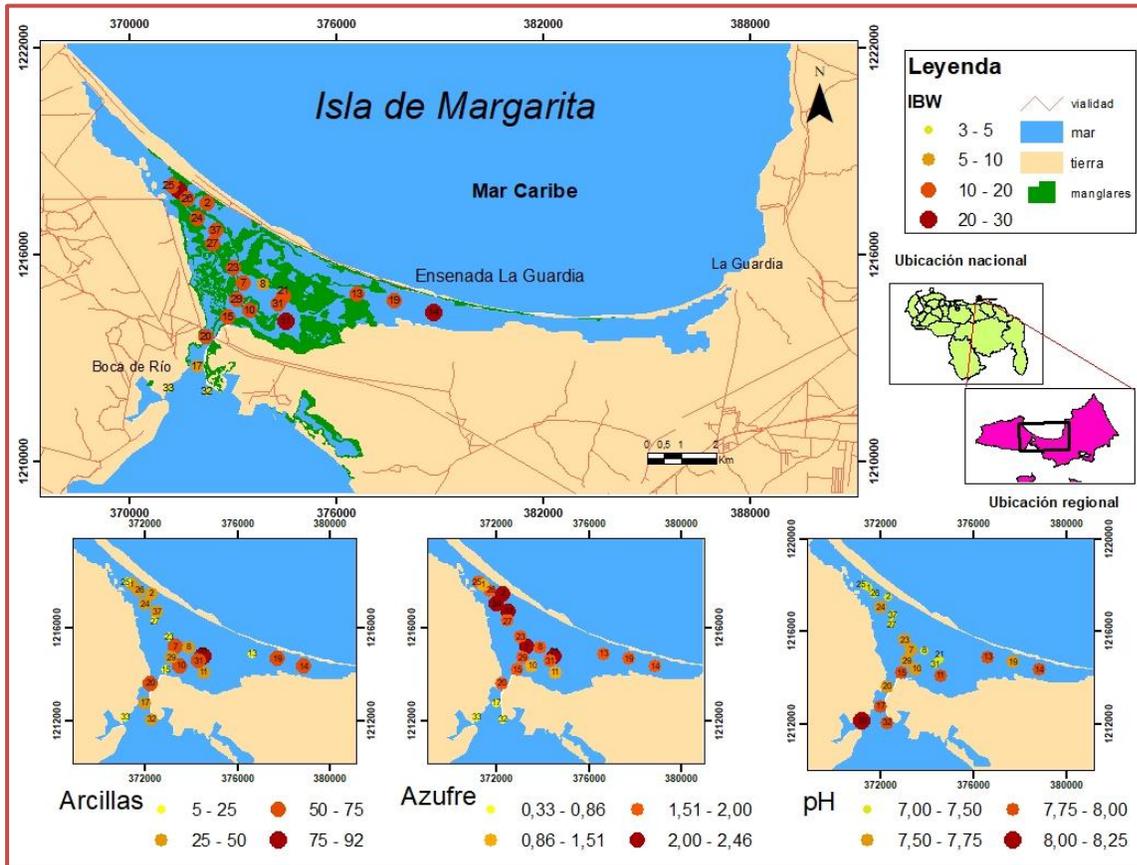
Apéndice 6: Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con oxalato en la fracción limo-arcilla.

Duplicado		L15-8 R1	L15-8 R2	L15-37 R1	L15-37 R2
% Fe en fracción		0,352	0,346	0,362	0,361
% Mn en fracción		0,0013	0,0012	0,0018	0,0019
% Al en fracción		0,088	0,084	0,105	0,105
Promedio	%Fe	0,349		0,361	
	%Mn	0,0012		0,0018	
	%Al	0,086		0,105	
Desviación estándar	%Fe	0,0044		0,00047	
	%Mn	0,000056		0,000056	
	%Al	0,0025		0,0000014	
% Coeficiente de variación	%Fe	1,27		0,13	
	%Mn	4,56		3,05	
	%Al	2,89		0,0014	

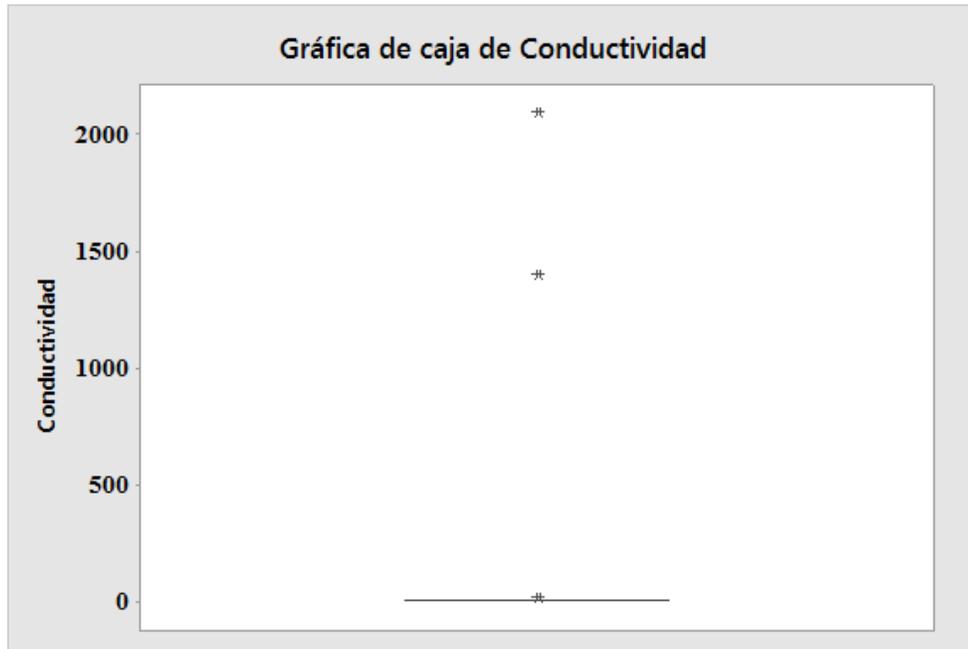
Apéndice 7: Distribución espacial del IBW y su relación con el contenido de materia orgánica, carbono inorgánico y conductividad.



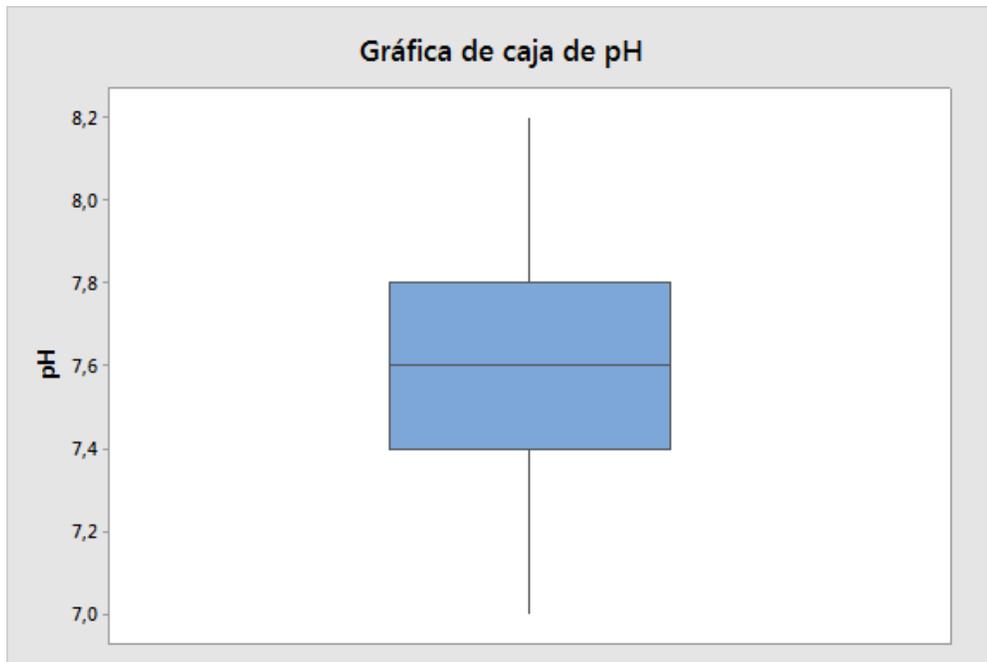
Apéndice 8: Distribución espacial del IBW y su relación con el contenido de arcillas, azufre y pH.



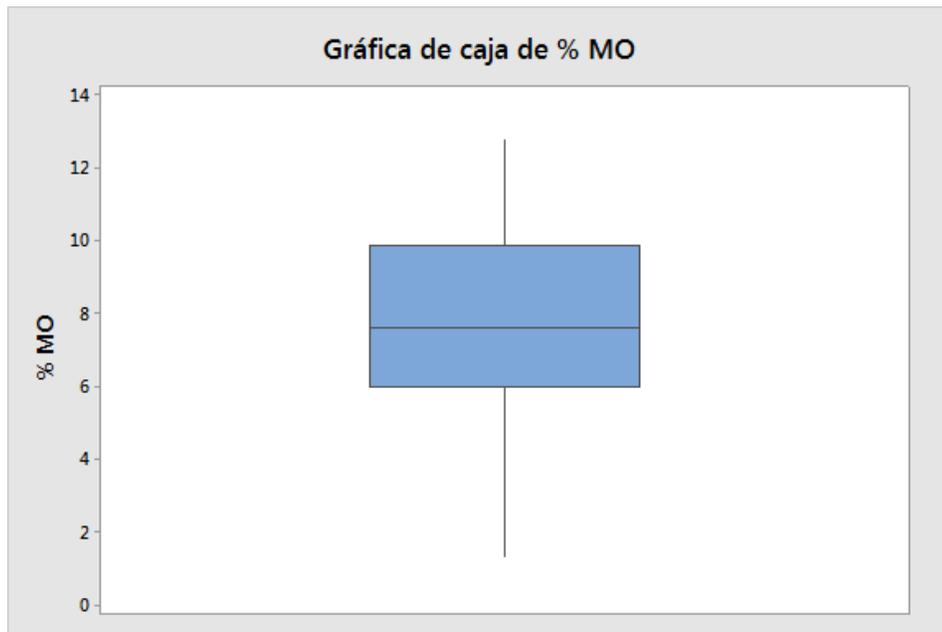
Apéndice 9: Gráfica de caja de la Conductividad.



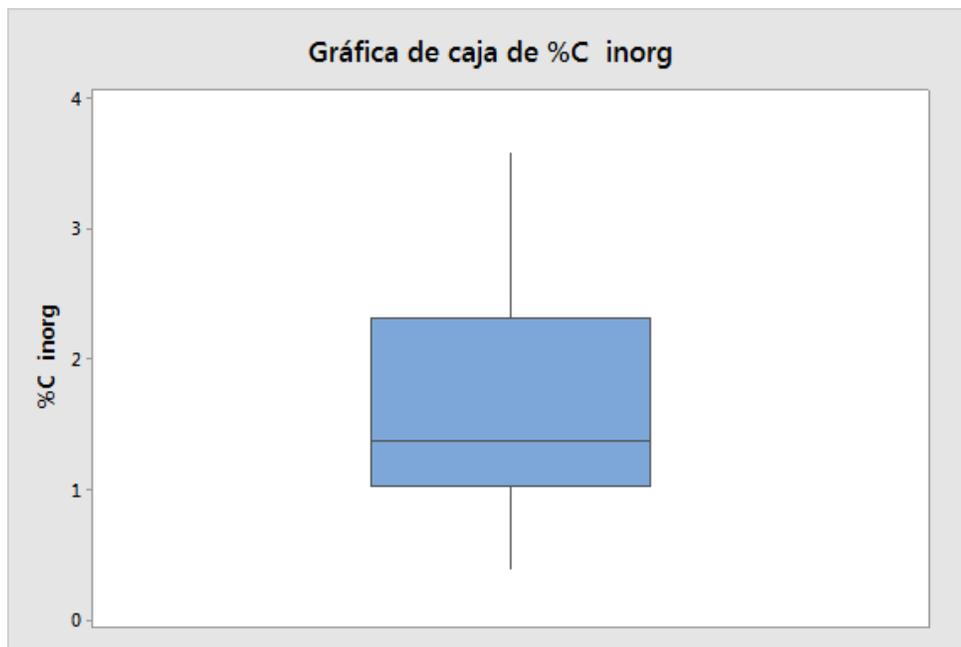
Apéndice 10: Gráfica de caja del pH.



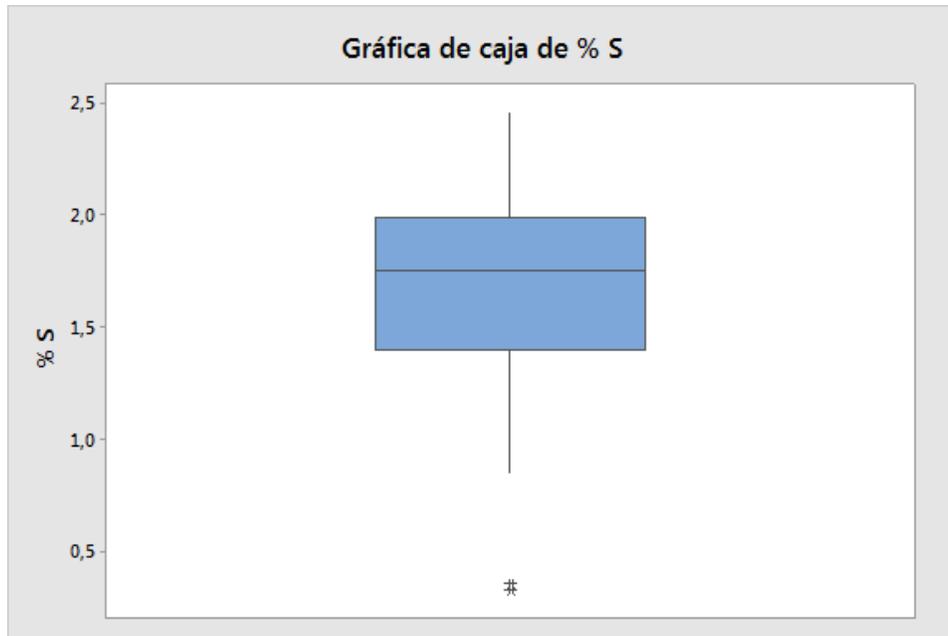
Apéndice 11: Gráfica de caja del %MO.



Apéndice 12: Gráfica de caja del % C inorgánico.



Apéndice 13: Gráfica de caja del % S.



Apéndice 14: Elementos del gráfico de caja para cada parámetro (Conductividad, pH, % MO y S).

Parámetro	Conductividad	pH	%MO	%S
Q1	5,51	7,4	5,99	1,4
Q3	9,35	7,8	9,88	1,99
Mediana	6,82	7,6	7,62	1,75
Rango Intercuartil	3,84	0,4	3,90	0,59
Bigotes	3,48; 13,56	7; 8,2	1,27; 12,8	0,85; 2,46
N	23	23	22	23
Valores atípicos (Muestra)	17,82 (L15-27); 1398,00 (L15-33) y 2090,00 (L15-32)	--	--	0,33 (L15-32) y 0,36 (L15-33)