

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CARBONO, NITRÓGENO, Y
FÓSFORO EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO AROA,
VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la **Br. Karly Stefanie Padrón
Uribe** como requisito para optar al
Título de Licenciada en Geoquímica

Caracas, Octubre de 2015

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CARBONO, NITRÓGENO Y FÓSFORO EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO AROA, VENEZUELA" presentado por la Br. Karly Stefanie Padrón Uribe, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.

Prof. Carlos Barrios

Tutor

Prof. José Vicente Gutiérrez

Jurado

Prof. Santiago Marrero

Jurado

DEDICATORIA

A Dios por ser la fuente de todo, a mis padres que son mi base, a mi hermana por su apoyo incondicional y a mi sobrino que es el significado de amor puro, ustedes le dan sentido a mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, a Dios por haberme permitido estar donde estoy, por darme la oportunidad de vivir cada día, por darme las fuerzas cada mañana de levantarme y salir adelante, y por nunca dejarme abandonar mis sueños, gracias por permitirme culminar este logro y a pesar de todos los obstáculos darme fuerzas para nunca rendirme.

Al Sagrado Corazón de Jesús, por nunca abandonarme y por iluminarme en cada paso que di a lo largo de mi carrera. Confío plenamente en ti señor.

A la Universidad Central de Venezuela, por abrirme las puertas y día a día formarme tanto personal como profesionalmente.

A mis padres, por brindarme todo el amor y cariño que solo ustedes podían darme, por estar siempre ahí, apoyándome y dándome fuerzas para seguir adelante, sin importar los problemas que podamos tener. Mami gracias a ti estoy donde quiero estar, eres mi base y mi ejemplo a seguir, Dios no me pudo dar otra madre mejor que tú. Papa, gracias por siempre estar para nosotras sin importar las adversidades. Este logro es para ustedes.

A mi hermana, a pesar de las diferencias siempre estuviste cuando más te necesitaba, apoyándome y dándome consejos, gracias por quererme tal y como soy, aun cuando era amargada. Y por su puesto como no agradecerle si me diste lo más bello en mi vida, mi pipiolo, gracias a ese pequeñín hoy me siento más feliz que nunca, y hoy que están tan lejos igual quiero agradecerle por cada día hacerme reír, los extraño.

A Diego Leonardo, por ser el niño más bello del mundo, por no dejarme estudiar con sus escándalos, por no dejarme dormir, por todo, simplemente Titi Te Ama y te desea un futuro brillante.

A mi morocha, Jetssy Uribe, una hermana más para mí, gracias por siempre estar ahí en todo momento.

A mi hermano de vida, Luis Arreaza, mi amigo de toda la carrera completa, tantas cosas que agradecerte, gracias por aguantarme, por ayudarme en tantas cosas, entenderme, por los conocimientos transmitidos, fuiste parte importante en este sueño, tengo muchísimo que agradecerte, y día a día te lo digo, muchas experiencias llenas de alegría, 7 años compartiendo en todo momento, este sueño me dejó un gran amigo.

A unos excelente compañeros, Endrina, Carla, Jesús, Javier y Jefferson, por el tiempo compartido, por los momentos vividos, por todas las experiencias que día a día logramos, son un excelente grupo.

A Elías Azar, nunca pensé que estaría tu nombre aquí, las vueltas que da la vida, primero gracias por ser esa persona que tanto me caía mal a lo largo de mi carrera, y segundo gracias por ser parte hoy en día de mi vida. Gracias por todo el tiempo que me has dedicado, por tu ayuda a diario, por no dejarme rendir ya en los últimos momentos de esta meta, por ser la bella persona que eres conmigo, mil gracias por todo mi geoquímico preferido.

A mi tutor Carlos Barrios, por su apoyo incondicional siendo más que un profesor un gran amigo a lo largo de toda la carrera, por guiarme y estar siempre dispuesto a ayudar.

A todos los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, por todos los conocimientos transmitidos y por formarnos como personas y como futuros profesionales.

Y gracias a todas aquellas personas que compartieron conmigo a lo largo de esta carrera.

RESUMEN

En el presente estudio fue determinada la concentración de carbono total (CT), carbono orgánico (CO), carbono inorgánico (CI), nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT) en la fracción limo- arcilla (<230 mallas) de los sedimentos de fondo del río Aroa. Para ello, se localizaron 25 puntos de muestreo distribuidos a lo largo de la cuenca del río y de sus respectivos afluentes, recolectadas en el mes de Julio. Las concentraciones de carbono total y orgánico fueron determinadas a través de un equipo analizador marca LECO modelo C-144 el cual está basado en el método de combustión seca. En el carbono orgánico (CO) se realizó un tratamiento previo antes de ser introducido al equipo, este consistió en el ataque de la muestra de sedimentos con ácido clorhídrico, para eliminar todo los carbonatos presentes en la muestra. El carbono inorgánico fue obtenido por la diferencia entre el carbono total y orgánico. El nitrógeno total (NT) en las muestras fue determinado por la metodología planteada por Kjeldahl, modificado por Jackson (1976), el cual está basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. Por último el fósforo total (PT) se determinó por el método desarrollado por Watanabe y Olsen (1965). Las concentraciones obtenidas en la fracción limo- arcilla de los sedimentos de fondo del río Aroa de CT, CO, CI, NT y PT, oscilaron entre 0,53%-4,49%; 0,21%- 1,68%; 0,12%-3,41%; 0,015%-1,53% y 3,32-10,48 ppm respectivamente. Donde de manera general las mayores concentraciones se encontraron en la zonas pobladas como Aroa, Yumare, Carabobo y El Hacha, donde pertenecen a áreas que son intervenidas por la actividades antropogénicas. La relación C/N presento valores entre 0-39 con un promedio de 10; la mayor relación se encontró en la muestra PH-013 (perteneciente a un afluente). Mientras que para la razón C/P se obtuvo valores entre 353 y 4059, con un promedio de 1318, la mayor relación fue obtenida en la muestra PH-027 en el poblado de Carabobo. De esta manera quedó evidenciado que las relaciones utilizadas en la literatura para clasificar el tipo de materia orgánica deben ser ajustada a los distintos sistemas en los cuales existen factores antropogénicos afectando la dinámica natural de los elementos.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo general.....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. MARCO TEÓRICO.....	5
3.1. SISTEMAS FLUVIALES.....	5
3.2. SEDIMENTOS Y TRANSPORTE.....	8
3.3. TRANSFORMACIONES BIOGEOQUÍMICAS EN LOS RÍOS.....	10
3.4. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS.....	13
3.4.1. Ciclo del carbono.....	14
3.4.2. Ciclo del nitrógeno.....	17
3.4.3. Relación C/N.....	20
3.4.4. Ciclo del fósforo.....	20
3.4.5. Relación C/P.....	23
4. ANTECEDENTES.....	24
4.1. ANTECEDENTES NACIONALES.....	24
4.2. ANTECEDENTES INTERNACIONALES.....	27
5. ZONA DE ESTUDIO.....	31
5.1. CLIMA.....	32
5.2. FLORA.....	33
5.3. GEOLOGIA.....	33
6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
6.1. ETAPA DE CAMPO.....	38
6.2. ETAPA DE LABORATORIO (ANÁLISIS DE MUESTRAS RECOLECTADAS).....	41
6.2.1. Carbono total (Ct)	41
6.2.2. Carbono orgánico (Co)	42
6.2.3. Carbono inorgánico (Ci).....	43
6.2.4. Nitrógeno total (Nt)	43

6.2.5. Fósforo total (Pt)	47
6.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO PARA LOS DATOS.....	49
7. PRESENTACION DE RESULTADOS.....	50
7.1. ANÁLISIS ELEMENTAL DE C, N, Y P EN LOS SEDIMENTOS DE FONDO DEL RÍO AROA.....	50
7.1.1. Carbono Total.....	50
7.1.2. Carbono Orgánico.....	54
7.1.3. Carbono Inorgánico.....	59
7.1.4. Nitrógeno Total.....	64
7.1.5. Relación C/N.....	68
7.1.6. Fósforo Total.....	71
7.1.7. Relación C/P.....	74
7.2. PRECISION DE ANALISIS.....	76
8. CONCLUSIONES.....	77
9. RECOMENDACIONES.....	79
10. BIBLIOGRAFÍA.....	80
11. APENDICE.....	88

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Sistema fluvial idealizado.....	6
Figura 2. Ciclo del carbono.....	16
Figura 3. Ciclo del nitrógeno.....	19
Figura 4. Ciclo del fósforo.....	22
Figura 5. Cuenca del río Aroa.....	31
Figura 6. Mapa de afloramiento de las unidades metamórficas del complejo de Yumare.....	34
Figura 7. Mapa de la zona bajo estudio.....	40
Figura 8. Esquema para la determinación de Ct mediante combustión seca con LECO/144.....	42
Figura 9 Digestión para la determinación de nitrógeno total.....	44
Figura 10. Destilación para la determinación de nitrógeno total.....	45
Figura 11. Esquema para la titulación para el nitrógeno total (etapa final).....	46
Figura 12. Esquema para la preparación de patrones de fósforo.....	47
Figura 13. Esquema para la preparación del reactivo A y reactivo B para la determinación de fósforo.....	48
Figura 14. Esquema para la determinación de fósforo.....	49
Figura 15. Caja gráfica para carbono Total determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.....	51
Figura 16. Distribución de carbono total en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).....	52
Figura 17. Mapa de la distribución espacial de carbono total en la cuenca del río Aroa.....	53
Figura 18. Caja gráfica para carbono orgánico determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.....	54
Figura 19. Distribución de carbono orgánico de las muestras tomadas en el río Aroa en comparación con la concentración base propuesta por Meléndez (1987).....	56

Figura 20.	Distribución de carbono orgánico en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).....	57
Figura 21.	Mapa de la distribución espacial de carbono orgánico en la cuenca del río Aroa.....	58
Figura 22.	Correlación entre CO y CT.....	59
Figura 23.	Caja gráfica para carbono inorgánico determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.....	60
Figura 24.	Distribución de carbono inorgánico en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).....	61
Figura 25.	Correlación entre CI y CT.....	62
Figura 26.	Mapa de la distribución espacial de carbono inorgánico en la cuenca del río Aroa.....	63
Figura 27.	Caja gráfica para nitrógeno total determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.....	64
Figura 28.	Distribución de nitrógeno total en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).....	65
Figura 29.	Mapa de la distribución espacial de nitrógeno total en la cuenca del río Aroa.....	66
Figura 30.	Distribución de nitrógeno total de las muestras tomadas en el río Aroa en comparación con la concentración base propuesta por Meléndez (1987).....	68
Figura 31.	Gráfico de correlación CO/NT.....	70
Figura 32.	Caja gráfica para fósforo total determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.....	71
Figura 33.	Distribución de fósforo total en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).....	72
Figura 34.	Mapa de la distribución espacial de fósforo total en la cuenca del río Aroa.....	73
Figura 35.	Gráfico de correlación CO/PT.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos y fuentes de insumos naturales y antropogénicas a sedimentos fluviales.....	12
Tabla 2. Relación C/N con la materia orgánica.....	20
Tabla 3. Relación C/P con la materia orgánica.....	23
Tabla 4. Puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.....	38
Tabla 5. Puntos de muestreo de los afluentes del río Aroa.....	39
Tabla 6. Porcentajes de materia orgánica en los sedimentos de fondo del río Aroa.....	57

1. INTRODUCCIÓN

Los ambientes sedimentarios pueden considerarse unidades de depósitos de sedimentos enmarcadas en un área geográfica definida, la cual está controlada por una serie de parámetros que la describen, provenientes de características morfológicas del área, tectónica, factores ambientales, parámetros físico-químicos y biológicos. Los ríos son sistemas dinámicos y complejos que forman parte del balance del agua en el ciclo hidrológico, los cuales consisten en flujos de agua que se desplazan a través de un canal por acción de la gravedad, en donde la velocidad del flujo dependerá del gradiente o pendiente del terreno, afectando de esta manera el volumen o carga de sedimentos que estos sistemas puedan transportar (Christiansen, 2009).

Los ambientes fluviales constituyen uno de los medios sedimentarios continentales de mayor importancia por su amplia distribución geográfica en el presente y a través del tiempo geológico. Los ríos son los agentes dominantes de la erosión de nuestro planeta, estos juegan un papel importante en la geomorfología de la superficie, siendo el principal mecanismo de transporte de sedimentos (Bloom, 1998), el material que es transportado por estos va a depender en gran medida de la roca parental y sedimentos por donde el río mantiene su cauce.

Una parte de la carga de material sólido de una corriente consiste en sedimentos que se mueven a lo largo del fondo de la corriente constituyendo la carga de fondo, estos sedimentos se mueven mediante rodamiento, deslizamiento y saltación. A diferencia de las cargas suspendidas o disueltas, que están en constante movimiento, la carga de fondo está en movimiento solo de manera intermitente, cuando la fuerza del agua es suficiente para mover los granos de mayor tamaño (Tarbuck, 2005).

Los ríos constituyen un sistema de traslado de los fluidos a través de las cuencas hidrográficas hasta su desembocadura en mares y océanos, atravesando durante su recorrido, los diferentes ecosistemas de la superficie terrestre. Estos sistemas fluviales constituyen uno de los medios continentales de mayor importancia estratigráfica, puesto que en ellos se han acumulado gran cantidad de sedimentos, a lo largo del tiempo, habiendo quedado conservados en la columna estratigráfica.

Por otro lado, la importancia económica de los ambientes fluviales ha ido aumentando, mediante las constantes necesidades del ser humano para su vida diaria, entre las cuales se encuentra, energía eléctrica, agua potable, turismo, pesca, extracción de minerales, así como también son utilizados para vías de comunicación, siendo estos una fuente importante de agua, la cual es vital para muchos sistemas naturales y seres vivos.

Una de las fases que conforma el sedimento, es la materia orgánica que juega un papel fundamental ya que, proporciona un reservorio importante de los agentes contaminantes en los ciclos biogeoquímicos. La presencia de esta fase en los sedimentos depende de varios factores, entre ellos se encuentra el aporte por los organismos bentónicos y plantónicos que habitan en las aguas, la velocidad de su descomposición una vez depositados y finalmente el movimiento de las aguas en la cual la materia orgánica se deposita. Las complejas reacciones químicas y bioquímicas producidas en los cauces fluviales, son responsables en parte de las características químicas del agua retenida en los grandes reservorios, como lagos y océanos (Arche, 2010).

En estos sistemas fluviales se transporta una gran cantidad de sedimentos, los cuales a su vez están constituidos por una fracción orgánica y una inorgánica (minerales), estos pueden ser originados de manera natural y/o antrópica (actividad humana). Es importante destacar que las actividades humanas y sus desarrollos industriales son las causas principales de contaminación de estos ambientes, alterando así su desarrollo y estabilidad.

A través del tiempo y de manera constante, estos ecosistemas se han visto degradados por el hombre directamente a través la introducción de aguas residuales urbanas contaminadas (Ávila, 2003). Los seres humanos han intervenido los cauces según sus necesidades. En general, esas intervenciones han aportado beneficios en sus comunidades, pero también han desarrollado efectos adversos no previstos. Entre las consecuencias se encuentran inundaciones más frecuentes y más violentas, menor recarga de los acuíferos, menor disponibilidad de agua fresca, deterioro de la calidad del agua y de la biodiversidad en los ecosistemas fluviales (Elliott, 2010).

Entre las especies químicas presentes en los sedimentos fluviales se encuentran el C, N, y P, estos están asociados principalmente a la materia orgánica y conforman los elementos básicos en la estructura y actividad metabólica de los organismos. A su vez, la materia orgánica derivada de las actividades cotidianas constituye una fuente importante de descarga de contaminantes a los ríos.

Venezuela cuenta con una gran cantidad de ríos, 124 de los cuales poseen cuencas mayores de 1.000 km² (Rojas y Serrano, 2007). Entre las diferentes cuencas hidrográficas que han sido intervenidas por las actividades antropogénica; se encuentra la cuenca del río Aroa, que se localiza en la zona noroeste de Venezuela, se extiende en un área de 2450 km² y tiene un cauce principal de unos 130 km de longitud, se origina en el flanco norte de la sierra de Aroa entre los estados Yaracuy y Falcón, con desembocadura al mar Caribe en el golfo Triste. Esta cuenca está afectada por la presencia de urbanizaciones, ganadería extensiva y los cultivos variados, como los frutales, cocoteros y caña de azúcar, entre otros.

El presente trabajo tiene como finalidad determinar las concentraciones de C, N y P en las diferentes fracciones provenientes de los sedimentos de fondo del río Aroa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General.

Estudiar la distribución espacial de C, N y P en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa, Venezuela.

2.2. Objetivos Específicos.

1. Determinar la concentración de carbono (inorgánico y orgánico), nitrógeno y fósforo total en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa, con la finalidad de establecer la distribución espacial de los mismos.
2. Obtener las relaciones interelementales de C/N y C/P a partir de las concentraciones obtenidas, para así inferir las posibles fuentes naturales y/o antrópicas de los elementos C, N y P en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Aroa.

3. MARCO TEÓRICO

Para la comprensión del presente trabajo es necesario desarrollar algunos aspectos teóricos publicados por distintos autores que ayudaran al desarrollo del mismo, entre los cuales destacan procesos importantes que ocurren en la superficie terrestre que controlan la dinámica de la tierra, conceptos básicos relacionados con los sistemas fluviales y sus características, los ciclos biogeoquímicos de los elementos que serán estudiados en el presente trabajo y sus relaciones interelementales.

3.1 SISTEMAS FLUVIALES

Los ambientes fluviales constituyen uno de los medios sedimentarios continentales de mayor importancia por su amplia distribución geográfica en el presente y a través del tiempo geológico (Méndez, 2006). Son definidos como un sistema de canales fluviales conectados en una cuenca de drenaje (Perry, 2007). El río desde el punto de vista hidráulico, es un canal abierto por el que circula un flujo de agua y sobre el cual se realiza un transporte de sedimentos. Las características geométricas del canal reflejan un estado de equilibrio determinado por diversos factores, entre los cuales se encuentra la litología, el clima y el relieve.

Los ríos forman un enlace crucial en los ciclos biogeoquímicos de mayor escala a través del transporte río abajo de materiales y el intercambio de gases, entre los suelos saturados de las cuencas y la atmósfera. La escorrentía superficial, representa el camino principal por el cual los materiales orgánicos e inorgánicos son transferidos de los continentes hacia los océanos. Es clave entender que los ríos no funcionan simplemente como conductos de transferencia río abajo; son ambientes altamente reactivos donde la carga disuelta y particulada, puede ser muy diferente a la carga original del nacimiento (Mc Clain y Elsenbeer, 2001).

Un sistema fluvial idealizado consta de tres zonas (figura 1), la primera zona es de producción de sedimentos o cuenca de drenaje, la segunda zona es la de transferencia o transporte de sedimentos y finalmente la zona tres es aquella donde el sedimento es depositado sobre un abanico aluvial, llanura fluvial, delta o en aguas profundas. Desde el punto de vista estratigráfico la zona 3 es la de mayor interés, ya que aquí es donde

predomina la sedimentación y tiene el mayor potencial de preservación. Díaz (1984) indica que las tres divisiones de este sistema pueden parecer artificiales debido a que en las tres zonas hay erosión, transporte y sedimentación; sin embargo, resalta que en cada una de ellas predomina fuertemente un proceso. Cada una de estas zonas se puede considerar como un sistema abierto donde tienen su propio conjunto de atribuciones morfológicas que pueden ser referidos al caudal de agua y al movimiento de sedimentos.

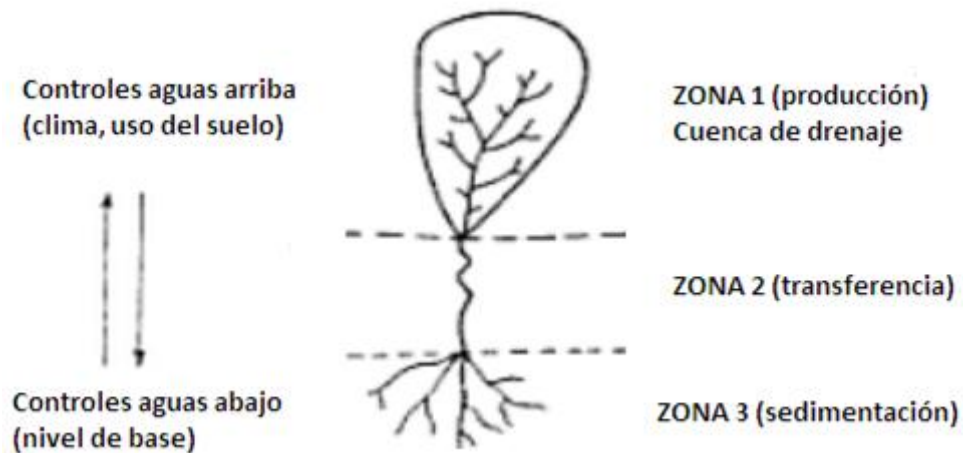


Figura 1. Sistema fluvial idealizado (Díaz, 1984).

Los sistemas fluviales son las vías para el transporte y almacenamiento a través del tiempo de los productos de meteorización generados desde los continentes hasta los estuarios y por último hacia el océano; dichos productos juegan un papel importante en los distintos ciclos bioquímicos del planeta. Los procesos naturales, así como las actividades antropogénicas, tienen un impacto significativo en la hidrología, régimen de sedimentación y contaminación de los ríos del mundo (Perry, 2007).

Los medios fluviales se clasifican de acuerdo a las características de su trazado en (Méndez, 2006):

1. Rectos. Son aquellos que tienen poca sinuosidad en el cauce.
2. Meandriiformes. Cuando la corriente presenta una serie de inflexiones denominadas meandros a lo largo de su dirección.

3. Corrientes entrelazadas. Son característicos de las corrientes que tienen grandes fluctuaciones en el flujo y en la carga de sedimentos.
4. Anastomosados o ramificados. No presenta una corriente principal sino una serie de corrientes que se conectan entre sí bordeando islas aluviales formadas por el sedimentos transportado por la corriente.

Un sistema fluvial está definido además por una cuenca hidrográfica, considerada como una unidad natural, hidrológica y geofísica que corresponde al área drenada por un río, con límites definidos que facilitan la planificación y el aprovechamiento de sus recursos. Los límites de una cuenca hidrográfica dependen de su topografía y están representados por una línea imaginaria conocida como divisoria de aguas. En la cuenca hidrográfica es posible efectuar un balance del ciclo hidrológico, cuantificando con mayor precisión el agua disponible, así como también estudiar el efecto negativo de las acciones del hombre sobre su entorno, evidenciándose a través de la contaminación y calidad del agua que fluye dentro de la misma (Pinto, 1996).

Los componentes principales que caracterizan a una cuenca hidrográfica son los elementos naturales (bióticos como el hombre, la flora y la fauna, y abióticos como el agua, el suelo, el aire, los minerales, la energía y el clima) y aspectos antrópicos originados por el hombre con la finalidad de aprovechar los recursos de la cuenca hidrográfica, cuyos impactos pueden ser benéficos o nocivos para la misma. Los componentes abióticos y bióticos están condicionados por las características geográficas (latitud, altitud), geomorfológicas (tamaño, forma, relieve, densidad y tipo de drenaje), geológicas (orogénicas, volcánicas y sísmicas) y demográficas (Pinto, 1996).

El agua de los ríos transporta los productos de la meteorización en forma de soluciones iónica o de dispersiones coloidales de sustancias divididas en partículas. Además de las sustancias inorgánicas disueltas, las aguas superficiales contienen gases en disolución, principalmente nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno; también se encuentra sulfuro de hidrógeno. Por otro lado los nitratos, nitritos y el amoníaco proceden en parte del agua de lluvia, además existen diversas sustancias orgánicas en cantidades variables (Pinto, 1996).

3.2 SEDIMENTOS Y TRANSPORTE

El material que es transportado por los ríos depende en gran medida de la roca fuente y sedimentos por lo que el río mantiene su cauce (Méndez, 2006). El término sedimento se refiere a todas las partículas sólidas de rocas preexistentes producidas por la meteorización, minerales derivados de soluciones que contienen materiales disueltos durante la meteorización química (Monroe *et al.*, 2008). Tarbuck (2005) indica que los sedimentos son partículas no consolidadas, que tiene dos orígenes principales, por una parte un sedimento puede ser una acumulación de material que se origina y es transportado en forma de clastos sólidos derivados de la meteorización mecánica y química. La segunda fuente de sedimentos es el material soluble producido en gran medida mediante meteorización química. Cuando estas sustancias disueltas son precipitadas mediante procesos orgánicos e inorgánicos, el material se conoce como sedimento químico.

El transporte de compuestos químicos por los ríos puede ser dividido en dos fracciones: (1) la transportada en forma de iones disueltos y (2) la transportada en forma de partículas. La carga disuelta es proveniente principalmente de la lluvia y de los procesos de lixiviación que se llevan a cabo en el suelo. La carga particulada proviene de los productos de la meteorización mecánica, que corresponde a la erosión y transporte de sedimentos procedentes de la superficie del suelo. La carga particulada incluye materiales en suspensión (carga en suspensión) y materiales por el fondo del cauce (carga del lecho) (Schlesinger, 2000).

Las corrientes son el agente erosivo más importante de la tierra, y transportan su carga de sedimentos de tres maneras: (1) en solución (carga disuelta); (2) en suspensión (carga suspendida), y (3) a lo largo del fondo del cauce (carga de fondo) (Tarbuck, 2005).

1. Carga disuelta. La mayor proporción de la carga disuelta transportada por la mayoría de las corrientes es suministrada por el agua subterránea. Cuando el agua atraviesa el sustrato, lo primero que adquiere son los componentes solubles del suelo. A medida que profundiza más a través de grietas y poros del

lecho de roca subyacente, puede disolver más materia mineral. Por último gran parte de esta agua, rica en minerales, llega a las corrientes fluviales (Thompson y Turk, 1998).

2. Carga suspendida. Gran parte de las corrientes transporta la mayor parte de su carga en suspensión. Normalmente solo los granos del tamaño de arena fina, limo y arcilla pueden ser transportadas de esta manera, sin embargo durante épocas de lluvia (inundaciones) se transporta partículas de tamaño grueso, durante esta época a su vez aumenta la cantidad de material transportado por suspensión. El tipo y la cantidad de material transportado en suspensión es controlado por dos factores principales: (1) la velocidad del agua y (2) la velocidad de sedimentación, que es definida como la velocidad a la cual cae una partícula a través de un fluido inmóvil (cuanto mayor sea la partícula más deprisa se dirige al lecho de la corriente) (Thompson y Turk, 1998).

3. Carga de fondo. Son los granos que se mueven a lo largo del fondo de la corriente, ya que son suficientemente grande como para ser transportado en suspensión. Los granos que constituyen la carga de fondo se mueven a lo largo del mismo mediante rodamiento, deslizamiento y saltación. El sedimento se mueve por saltación cuando los granos son propulsados hacia arriba por las colisiones o levantados por la corriente y luego transportados corriente abajo una corta distancia hasta que la gravedad los empuja de nuevo hacia el lecho de la corriente. La carga de fondo está en movimiento de manera intermitente, cuando la fuerza del agua es suficiente para mover los granos más grandes. Este tipo de transporte de carga no suele superar el 10% de la carga total de una corriente, esta no es solo mas inaccesible que las cargas suspendidas y disueltas, sino que se mueve fundamentalmente durante períodos de inundación cuando el fondo de un cauce de una corriente es más difícil de estudiar (Thompson y Turk, 1998).

La carga natural de sedimentos en un río es suministrada por la meteorización física y bioquímica, los cuales están controlados por: (1) la geoquímica, mineralogía y estructura de las rocas erosionadas, (2) precipitación, (3) temperatura y (4) la cubierta

vegetal. Por último, todos ellos son controlados por el clima, la topografía y el uso de la tierra. El transporte de sedimentos en los ríos es principalmente unidireccional, siguiendo el camino de flujo dominante, sin embargo puede estar influenciada por la turbulencia y flujos secundarios (Perry, 2007).

3.3 TRANSFORMACIONES BIOGEOQUÍMICAS EN LOS RÍOS

El balance de carbono en la mayoría de los ríos pequeños está dominado por materiales alóctonos; es decir, carbono orgánico que es introducido desde el ecosistema terrestre circundante (como por ejemplo cuando las hojas caen en un arroyo, estas se descomponen durante su movimiento). En otro caso, la gran parte de aportes de materiales alóctonos de los ríos corresponden a los compuestos orgánicos disueltos que drenan de los suelos adyacentes. Los compuestos de carbono orgánico disuelto incluyen carbohidratos solubles y aminoácidos, que se lixivian de las hojas en descomposición y raíces de las plantas, y ácidos húmicos y fúlvicos de materia orgánica del suelo (Schlesinger, 2000).

El movimiento de carbono orgánico disuelto en las aguas de los ríos está fuertemente controlado por la interacción con los minerales de arcilla en el suelo, cuando estos minerales están ausentes, los compuestos orgánicos se mueven libremente de los suelos hasta las aguas de los ríos, produciendo ríos de aguas negras. Los aportes de material alóctonos del carbono orgánico se dividen en formas disueltas (42%), formas particulada (57%), mientras que la producción primaria neta del fitoplancton y de los musgos representan únicamente un 0,2% del carbono orgánico disponible para ser respirado en el río (Schlesinger, 2000).

Schlesinger (2000) indica que la mayoría de los ríos presentan bajas concentraciones de nitrógeno inorgánico disuelto (NH_4^+ , NO_3^-) y fósforo (HPO_4^{2-}), que se toman de forma activa por las plantas y los microbios del suelo y son a su vez retenidos en este. La vegetación de las llanuras de inundación de los ríos, también es una trampa eficaz para nutrientes que de otro modo podrían pasar de sistemas adyacente hacia el canal del río.

Durante el transporte fluvial, el Fósforo también se adsorbe en los sedimentos y minerales en suspensión. Por lo tanto, una gran fracción de N y P en las corrientes se realiza en partículas y formas orgánicas. El transporte global de N y P en los ríos ha aumentado en gran medida como resultado de las actividades humanas, tales como el uso generalizado de fertilizantes nitrogenados y detergentes con considerables cantidades de fósforo (Schlesinger, 2000).

Las actividades antropogénicas afectan la composición de los sedimentos fluviales (Tabla 1). Estas actividades a menudo añaden un exceso de sustancias o contaminantes a los sistemas fluviales. Las concentraciones de contaminantes en los sedimentos son controlados por su abundancia en las rocas, en los suelos de la cuenca (concentración de fondo) y por actividades antropogénicas. En la Tabla 1 se enumeran los principales tipos de contaminantes de sedimentos que se encuentran en los sistemas fluviales. Estos se agrupan en metales y metaloides, compuestos inorgánicos y radionúclidos. (Perry, 2007).

Tabla 1. Tipos y fuentes de insumos naturales y antropogénicas a sedimentos fluviales (Perry, 2007).

Categoría	Fuentes
Roca, suelo, vegetación.	Meteorización física a través de la erosión natural, los incendios forestales, el levantamiento tectónico, la deforestación, la agricultura, la minería, la construcción de presas y otros trabajos de ingeniería, la urbanización.
Elementos metálicos y metaloides (Sb, As, Cd, Cu, Co, Cr, Pb, Hg, Ag, Sn, Zn).	Fuentes naturales, la industria, la minería y de drenaje ácido de minas, tratamiento de aguas residuales, la agricultura, las emisiones de los vehículos y de escorrentía de carreteras, la combustión del carbón, las precipitaciones atmosféricas.
Compuestos inorgánicos (SO ₄ , PO ₄).	Fuentes naturales, de minería y de la industria, de drenaje ácido de las minas, el depósito de ácidos, la agricultura.
Nutrientes (C, N y P).	La escorrentía agrícola y urbana del suelo (fertilizantes), tratamiento de las aguas residuales.
Compuestos orgánicos (pesticidas, herbicidas, petróleo, virus, bacterias).	La agricultura, los procesos industriales que producen dioxinas, aguas residuales, rellenos sanitarios.
Radionúclidos (¹³⁷ Cs, ¹²⁹ I, ²³⁹ Pu).	Industria de la energía nuclear, las fuentes militares y naturales.

3.4 CICLOS BIOGEOQUÍMICOS

Los ciclos biogeoquímicos de aquellos elementos básicos para la vida como el Carbono, Nitrógeno y Oxígeno, son importantes porque pueden influir en algunos procesos que tienen lugar en el medio ambiente. Los ciclos biogeoquímicos de los elementos han cambiado a través del tiempo como un resultado de la evolución de la vida y su interacción en los sistemas naturales (Taylor y Francis, 2005).

Los ciclos globales geoquímicos se pueden considerar depósitos o reservorios, como los océanos, sedimentos y atmósfera, unidos por conductos a través de los cuales la materia se mueve continuamente. El movimiento de un tipo específico de materia entre dos depósitos particulares puede ser reversible o irreversible (Manahan, 2007).

Los ciclos se pueden dividir entre los endógenos, que predominantemente implican subsuelo y rocas de diversos tipos (no hay presencia de un componente gaseoso; en particular el ciclo del Fósforo), y los ciclos exógenos que se producen en gran parte de la superficie de la Tierra teniendo un componente atmosférico. En general, en sedimentos y suelos ocurren los dos ciclos constituyendo el interfaz predominante entre ellos. La mayoría de los ciclos biogeoquímicos pueden ser descritos como ciclos elementales que implican elementos nutrientes tales como Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Fósforo y Azufre (Manahan, 2007).

Todos los ciclos biogeoquímicos implican soluciones salinas o soluciones del suelo que contienen sustancias disueltas lixiviadas de minerales erosionados; estas sustancias pueden ser depositadas como formaciones minerales, o pueden ser adsorbidos por organismos como nutrientes (Manahan, 2007).

Por otro lado, Smith (2001) define que en los ciclos gaseosos los principales reservorios de nutriente están en la atmósfera y en disolución en el agua de los océanos. Por tanto, los ciclos gaseosos son de carácter global. Los elementos con fase gaseosa más importantes para la vida son el Nitrógeno y el Oxígeno, otro ciclo gaseoso importante es el que se lleva a cabo con el Dióxido de Carbono. Mientras que los ciclos sedimentarios (endógenos) presentan el principal reservorio del elemento en el suelo,

las rocas y los sedimentos. El ciclo del Azufre es un híbrido entre el gaseoso y el sedimentario, porque poseen reservorios no solo en la corteza terrestre sino también en la atmósfera. Otros ciclos, como el del Fósforo, son completamente sedimentarios; el sedimento se libera desde la roca y se deposita tanto en los sedimentos superficiales como en los sedimentos profundos del mar.

Los ciclos de los elementos tales como el Nitrógeno, Carbono y Fósforo están conectados a muchos niveles; el Fósforo es utilizado para activar una proteína de transcripción que estimula la fijación de nitrógeno en bacterias cuando su aporte es limitante. En este caso, la conexión entre estos elementos se observa al nivel de la biología molecular. En ecosistemas marinos, la productividad primaria neta se calcula a menudo a partir de la relación entre C:N:P en la biomasa fitoplanctónica. A cualquier nivel de análisis, a partir del nivel molecular al nivel de ecosistemas enteros, los movimientos de N, P, y C están fuertemente ligados a través de su biogeoquímica (Schlesinger, 2000).

La fijación de Nitrógeno por bacterias de vida libre está inversamente correlacionada con la relación N/P en el suelo. Además, la tasa de acumulación de N es mayor en suelos con alto contenido de P. En otros aspectos, existen fuertes semejanzas entre los ciclos globales de N y S, el principal movimiento anual del elemento se produce a través de la atmósfera, teniendo lugar una gran parte del movimiento a través de la producción de gases reducidos de N y S por la biota (Schlesinger, 2000).

3.4.1 Ciclo del Carbono

La Tierra contiene unos 10^{23} g de carbono. El carbono inorgánico disuelto del océano constituye la mayor reserva cerca de la superficie del planeta, y tiene una enorme capacidad para amortiguar cambios en la atmósfera (Schlesinger, 2000). El carbono es un constituyente básico de todos los compuestos orgánicos y está implicado en la fijación de energía por fotosíntesis; una pequeña proporción se encuentra como carbono orgánico, mientras que la mayor proporción está como carbonato y CO_2 . Se ha estimado que el 18% de carbono total en las rocas sedimentarias corresponde a carbono orgánico y el 82% restante se encuentra como carbonatos (Smith, 2001).

Los principales flujos del ciclo global del Carbono son los que conectan el Dióxido de Carbono atmosférico con la vegetación terrestre y los océanos. La producción primaria terrestre neta se estima en 60×10^{15} g C/año. Si se considera únicamente la vegetación terrestre, cada molécula CO_2 de la atmósfera es potencialmente capturada por la producción primaria neta cada 12,5 años. El intercambio anual de CO_2 con los océanos es algo mayor, de modo que el tiempo medio de residencia global del CO_2 atmosférico es de unos cinco años. Las oscilaciones del contenido de CO_2 atmosférico son el resultado de la absorción estacional de CO_2 durante la fotosíntesis, y de diferencias estacionales en el uso de combustibles fósiles y el intercambio de CO_2 con el océano. El desprendimiento de CO_2 de combustibles fósiles, que actualmente es de 6×10^{15} g C/año, es uno de los valores mejor conocidos del ciclo global del carbono (Schlesinger, 2000).

En la figura 2 se puede observar los flujos en el ciclo del Carbono, este elemento puede estar presente como CO_2 atmosférico gaseoso, que constituye una porción relativamente pequeña pero muy significativa del Carbono global. Una parte del Carbono es disuelto en las aguas superficiales y aguas subterráneas como HCO_3^- o CO_2 acuoso. Una gran cantidad está presente en minerales, particularmente en los Carbonatos de Calcio (CaCO_3) y Magnesio (MgCO_3). La fotosíntesis fija el C inorgánico como Carbono biológico que es un constituyente de todas las moléculas de los seres vivos. Otra fracción del carbono es fijado como petróleo y gas natural. Mediante procesos industriales, los hidrocarburos son transformados en compuestos xenobióticos, con grupos funcionales que contienen halógenos, Oxígeno, Nitrógeno, Fósforo y/o Azufre. Aunque son una cantidad muy pequeña del carbono total, estos compuestos son particularmente significativos debido a sus efectos químicos tóxicos (Manahan, 2007).

Un aspecto importante del ciclo del Carbono, es que constituye el ciclo por el cual la energía solar se transfiere a los sistemas biológicos y finalmente a la geosfera y a la antroposfera como Carbono fósil y combustibles fósiles (Manahan, 2007).

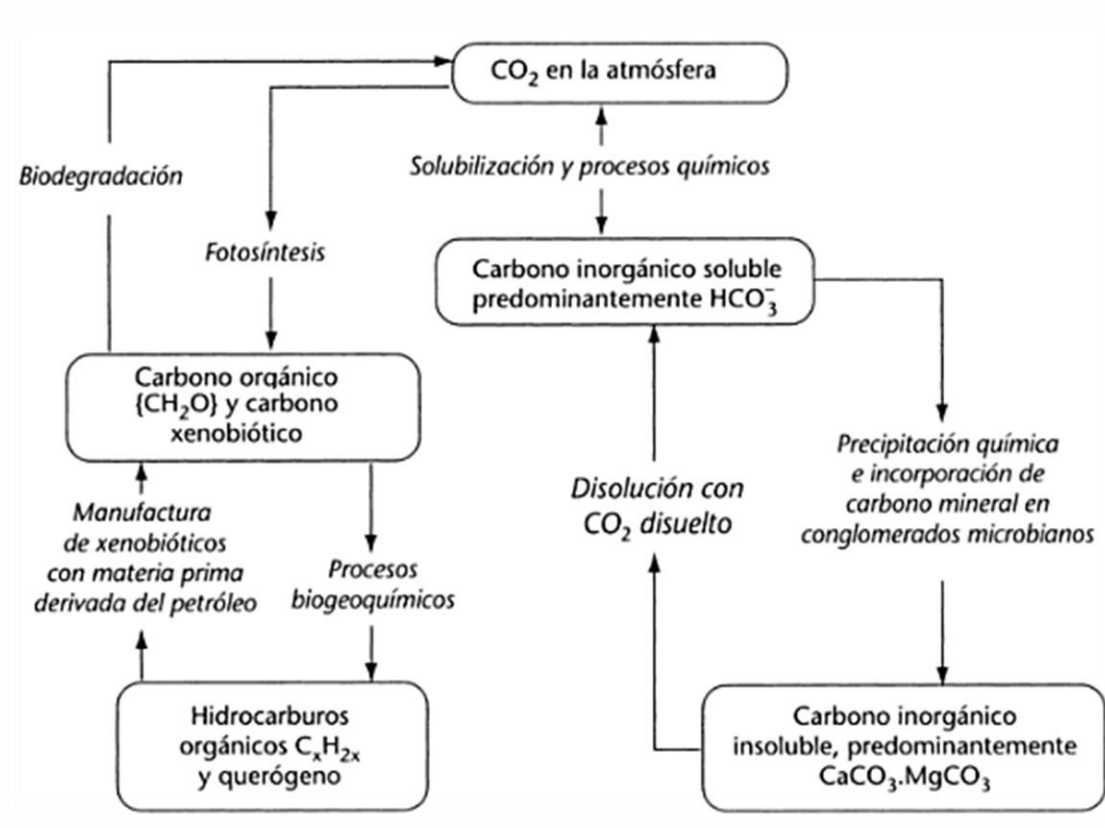


Figura 2. Ciclo de Carbono (Manahan, 2007)

De La Lata (2003) indica que el ciclo del Carbono en la naturaleza se separa en:

1. **Fotosíntesis.** Las plantas (productores o autótrofos) toman el CO₂ de la atmósfera para efectuar la fotosíntesis.
2. **Respiración.** Función de todos los seres vivos: plantas, animales, que regresan CO₂ a la atmósfera.
3. **Acción de microorganismos.** Algunas de las bacterias que participan en este ciclo: *Bacillus*, *Chlostridium*, *Pseudosomas*; entre los hongos se encuentran: *Aspergillus*, *Penicillum*, *Rhizopus*, y entre las levaduras o actinomicetos están: *Neocardia*, *Streptomices*, entre otros.
4. **Combustión de carbón o hidrocarburos.** El CO₂, producto de la combustión de estos combustibles fósiles o de incendios, pasa directamente a la atmósfera, de donde lo vuelven a tomar las plantas verdes.

3.4.2 Ciclo del Nitrógeno

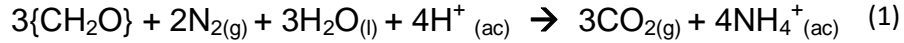
El Nitrógeno no es un elemento muy abundante en la Tierra, su concentración en la corteza terrestre es muy pequeña ($1,9 \times 10^{-3}\%$ en peso), de hecho, el mayor depósito de este elemento es la atmosfera (78% en volumen), donde se encuentra como Nitrógeno molecular (N_2) (Sapiña, 2006). El Nitrógeno se produce en la corteza principalmente como el ion amonio, NH_4^+ , que se encuentra en bajas concentraciones en algunos minerales (Cox, 1995).

El Nitrógeno presenta un comportamiento variado y complejo en el medio natural. Dependiendo de las condiciones oxidantes y reductoras, puede conseguirse en las aguas naturales como NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y NH_3 . Las especies nitrogenadas desempeñan un papel muy importante en diversos procesos biológicos y muchas veces representan el nutriente limitante. Bajo condiciones reductoras la especie dominante es el NH_4^+ . Sólo cuando los valores de pH son relativamente altos, bajo condiciones reductoras, la especie dominante es el NH_3 . En condiciones de oxidación, el nitrógeno se puede encontrar como NO_3^- o NO_2^- . Exceptuando valores muy ácidos de pH, la carga superficial de muchas partículas (con la excepción de los hidróxidos) es negativa (Nelson, 2008).

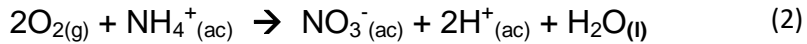
La principal vía de entrada del nitrógeno al ecosistema es la fijación del nitrógeno (reacción 1), que no es más que la conversión de N_2 , por acción de las bacterias en formas que pueden ser utilizadas para sintetizar compuestos orgánicos nitrogenados. Una parte del nitrógeno también es fijada por la luz. La amonificación es la descomposición del nitrógeno orgánico en NH_4^+ . La nitrificación (reacción 2) es la conversión del NH_4^+ en NO_3^- por acción de las bacterias nitrificantes. En condiciones anaeróbicas, las bacterias nitrificantes utilizan NO_3^- , en lugar de O_2 para su metabolismo y liberan el N_2 , es un proceso conocido como Desnitrificación (reacción 4) (Campbell, 2007).

Manahan (2001) confirma que los procesos microbianos claves involucrados en el ciclo del nitrógeno son:

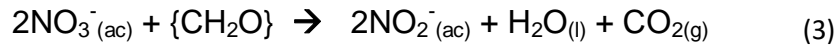
1. La fijación de nitrógeno.



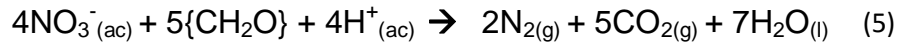
2. Nitrificación.



3. La reducción de nitrato.



4. Desnitrificación.



La forma de nitrógeno más abundante en la superficie de la Tierra es el $\text{N}_{2(\text{g})}$, la cual también es la menos reactiva. La fijación de nitrógeno ocurre a través de la captura por parte de los microorganismos del N que se encuentra en la atmósfera con la finalidad de sintetizar sus nutrientes. Las especies fijadoras de nitrógeno son más abundantes en ambientes pobres en nitrógeno, donde su actividad aumenta la disponibilidad de dicho elemento para la biosfera; asimismo, las bacterias desnitrificadoras retornan el N_2 a la atmósfera y disminuyen así la cantidad total de nitrógeno para ser utilizado por las plantas (Manahan, 2007).

En la figura 3 se puede observar el ciclo del Nitrógeno, en ecosistemas terrestres, el nitrógeno es absorbido por las plantas que lo convierten en aminoácidos y proteínas. Los aminoácidos son transferidos a los consumidores, que los convierten en sus propias proteínas. Finalmente, los excrementos de animales, plantas muertas y los tejidos de animales muertos son descompuestos por bacterias y hongos con liberación de amoníaco. El amoníaco puede transformarse en la atmósfera como gas, en NO_3^- , por la acción de bacterias nitrificantes o ser absorbido directamente por las plantas (Smith, 2001).

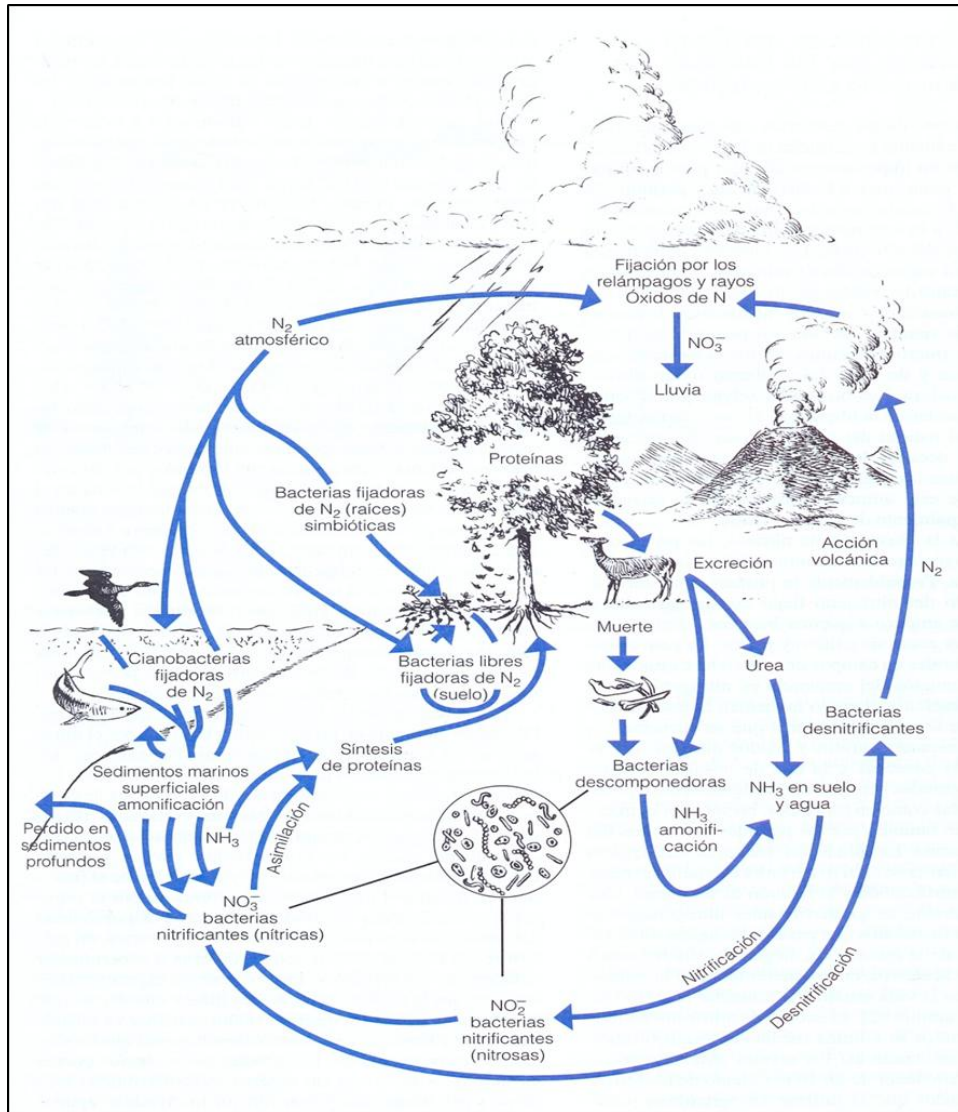


Figura 3. Ciclo de nitrógeno (Smith, 2001).

En los ecosistemas acuáticos, el nitrógeno circula de manera similar, excepto porque falta el gran reservorio que hay en el suelo. La vida en el agua aporta materia orgánica y organismos muertos que sufren descomposición, liberando amoniacos que posteriormente es transformado a nitratos o incorporado a la biomasa. En condiciones naturales el nitrógeno perdido por los ecosistemas debido a la desnitrificación, volatilización, lixiviación, erosión y los aerosoles arrastrados por el viento se ve compensado por la fijación biológica y otras fuentes (Begon, 2006).

3.4.3 Relación C/N

La relación C/N es un parámetro que es utilizado en la caracterización del Nitrógeno y su relación con la materia orgánica del suelo. Para su cálculo se consideran los valores de N total, que están constituidos hasta en un 98% por la fracción orgánica. En la tabla 2 se puede observar algunas fuentes de materia orgánica con las relaciones C/N que sirven para clasificar el origen de la materia orgánica (Fassbender, 1987).

Tabla 2. Relación C/N con la materia orgánica (Ogrinc et al., 2008).

Fuentes de materia orgánica	C/N
Fitoplancton	5-8
Micrófitas	10-30
Plantas terrestres	>50

3.4.4 Ciclo del Fósforo

El fósforo constituye el 0,12% de la corteza terrestre, es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre e importante para el medio ambiente. En la superficie terrestre se produce exclusivamente en fosfato oxidado (PO_4^{-3}), sin embargo hay fosfuros de hierro tales como Fe_3P_2 que se encuentran en meteoritos, y algunas especies de fósforo pueden estar presentes en forma reducida en el núcleo. En el medio acuático, los fosfatos se protonan para formar HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4 . De manera general, la concentración de fósforo total disminuye con la profundidad del suelo, lo que es explicable por la disminución de la materia orgánica y de los fosfatos orgánicos (Cox, 1995).

La mayor acumulación de fósforo se encuentra en las rocas sedimentarias de origen marino. También hay grandes cantidades de fósforo en el suelo, en los océanos (en forma disuelta) y en los organismos. El humus y las partículas del suelo se unen a los fosfatos y el ciclo del fósforo tiende a estar bastante localizados en los ecosistemas (Campbell, 2007).

La meteorización de las rocas añade fosfato gradualmente al suelo; parte se lixivia hacia las aguas subterráneas y a las aguas superficiales y, por último, llega al mar. Los productores captan fosfatos y lo incorporan a las moléculas biológicas. Este es ingerido por los consumidores y se distribuye en la cadena alimenticia. El fosfato vuelve al suelo o al agua por medio de la descomposición de la biomasa o de la excreción de los consumidores. Debido a que no hay gases que contengan fósforo, solo una pequeña cantidad de fósforo se moviliza en la atmósfera, por lo general, en forma de polvo y por gotas de agua de mar (Campbell, 2007).

El ciclo del Fósforo es importante ya que este es un nutriente limitante en los ecosistemas. No hay forma gaseosa estable común para el Fósforo, presenta un ciclo endógeno. El Fósforo soluble de los minerales de fosfatos y de otras fuentes, como fertilizantes, es asimilado por las plantas e incorporados a los ácidos nucleicos, que constituyen el material genético de los organismos. La mineralización de la biomasa por la descomposición microbiana devuelve el fósforo a la disolución salina, de la que pueda precipitar como materia mineral (Manahan, 2007).

Durante la meteorización se desprende gran parte del Fósforo de los minerales. Las soluciones que resultan de la meteorización contienen fosfatos alcalinos y fosfato cálcico disuelto o coloidal; una parte del fósforo reprecipita enseguida en forma de fosfato cálcico, pero la mayor parte es transportada al mar. A partir de las soluciones que llevan fosfatos se forman varios fosfatos secundarios como la piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), vivianita ($(\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), entre otros. Una parte considerable del Fósforo se queda sin disolver en forma de apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$), monacita (Ce, La, Nd, Sm) PO_4 y otros minerales que son estables a la meteorización (figura 4) (Manahan, 2007).

El contenido de P de los sedimentos de carbonato es bajo. Según estudios de Clarke (1924) el contenido de fósforo en los ríos suele ser reducido; es un hecho que el contenido de fósforo en agua dulce no suele exceder de 5-10 mg/m³ (en forma de fosfato), por lo que su determinación se desprecia con frecuencia.

La fuente principal del P en los sedimentos se origina a través de la alteración de las rocas que contienen el mineral apatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$). Aunque también puede estar presente como Fosfato de Hierro $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (estregita) y Aluminio $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (variscita), en forma amorfa, restos orgánicos, fijados por adsorción a partículas como las arcillas y el humus, y disuelta en forma de ortofosfatos (HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-) (Manahan, 2001).

A pesar de que se mencionó que el Fósforo no se presenta en forma gaseosa, Schlesinger (2000) indica que el potencial redox de los suelos es demasiado alto para que pueda producirse gas fosfina, salvo en condiciones locales muy especiales. El flujo global de P en forma de fosfina es probablemente $<0,04 \times 10^{12}$ g/año, mientras que el flujo de P por la atmósfera con el polvo y los aerosoles marinos (1×10^{12} g P/año) es también mucho menor que otras transferencias del ciclo global del P.

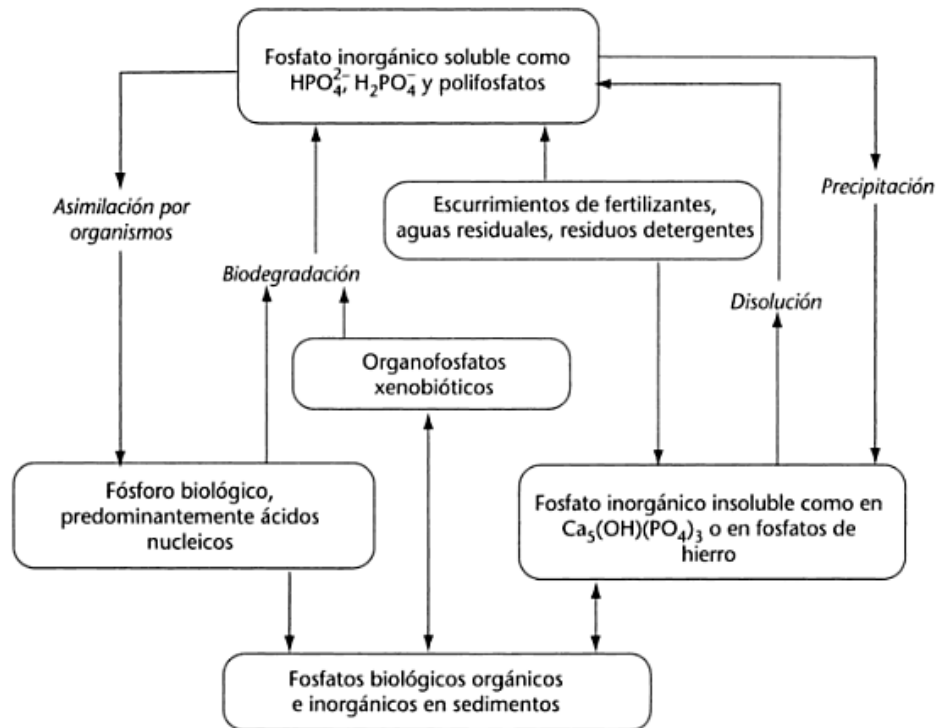


Figura 4. Ciclo de fósforo (Manahan, 2007).

3.4.5 Relación C/P.

La relación C/P es un parámetro utilizado en la caracterización del Fósforo y su relación con la materia orgánica del suelo (Fassbender, 1987). La estrecha relación entre el Fósforo inmediatamente disponible para los microorganismos con el contenido de Carbono orgánico del sedimento, indica el importante efecto de la materia orgánica sobre la disponibilidad de este elemento. Los compuestos orgánicos en los sedimentos incrementan el Fósforo disponible porque recubren los Óxidos de Hierro y Aluminio, formando una cubierta protectora que reduce la adsorción del Fósforo o por el reemplazo de los aniones $H_2PO_4^-$ en los sitios de adsorción por aniones orgánicos tales como citrato, oxalato, tartrato o malato (Havlin, 1999).

Ramírez y Rose (1992) indican que los valores de C/P sirven para clasificar el origen de la materia orgánica, como bacterias, animales y hongos (tabla 3).

Tabla 3. Relación C/P con la materia orgánica (Ramírez y Rose, 1992).

Fuente de materia orgánica	C/P
Bacterias	5-8
Animales	10-30
Hongos	15-50

4. ANTECEDENTES

A continuación, se describe una serie de investigaciones por diferentes autores, tanto internacionales como nacionales, que se encuentran relacionados con este proyecto de investigación, los cuales servirán de apoyo para una mayor comprensión y justificación del presente trabajo.

4.1 ANTECEDENTES NACIONALES.

Sánchez *et al.* (2005) llevaron a cabo un estudio en la variación del contenido y composición de la materia orgánica (MO) con respecto a la altitud y su influencia sobre la actividad y la biomasa microbiana en suelos de la Cuenca del Río Maracay. Fueron tres zonas seleccionadas sabana arbolada, bosque de galería y selva nublada. En cada una de ellas se seleccionó una parcela que se dividió en 3 subparcelas, en las que se recogieron muestras en 10 puntos diferentes, entre 0 y 10 cm de profundidad. Determinaron el Carbono Orgánico Total (COT), el Carbono en las sustancias húmicas (extraído con álcali), el Carbono en la biomasa microbiana, la respiración basal (producción de CO₂) y el cociente metabólico. El COT varió entre 0,88% y 2,52%. La fracción del Carbono extraíble con álcali presentó valores entre 20 y 43% del COT, asociada mayormente a los ácidos húmicos. El contenido y composición de la MO, así como la actividad microbiológica, están influenciados por la altitud, la cual está asociada a diferencias en la vegetación, temperatura, humedad, precipitaciones y características de estos suelos.

Wetter (2008) realizó un estudio en el Fósforo fraccionado y total en los sedimentos superficiales del río Manzanares, en período de lluvia y de sequía; por otro lado el estudio fue dividido en tres cuencas: media, alta y baja. Este estudio se realizó en 5 fracciones, (1) Fósforo absorbido, biodisponible; (2) Fósforo unido a los Óxidos de Hierro; (3) Fosfatos de Hierro y Aluminio fuertemente unidos a los sedimentos; (4) Fosfatos de Calcio asociados a la fracción de los carbonatos; (5) Fósforo refractario de origen orgánico. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que los sedimentos del río Manzanares son considerados ricos en materia orgánica ya que los valores obtenidos fueron superiores a 0,5%, y las mayores concentraciones tanto de MO como

de Fósforo total se observan en la cuenca alta del río Manzanares. Para las fracciones 1 y 2 representan el fósforo de origen antropogénico por encontrarse débilmente absorbido a los sedimentos, mientras que las fracciones 3,4 y 5 son de origen litogénico ya que estas se encuentran absorbidas a la matriz sedimentaria. Durante el período de lluvia los niveles de fósforos en gran parte de las estaciones son elevados, comparados con los períodos de sequía.

Laguado, (2009) evaluó el comportamiento geoquímico del Fósforo en suelos de la cuenca alta del río Manzanares en el estado Sucre, las muestras fueron tomadas en diez localidades de la cuenca del río a diferentes profundidades (de 0-10cm, 10-20cm y de 20-30cm) con un cuadro de 30cm. Los resultados obtenidos indicaron que los porcentajes de materia orgánica generalmente fueron altos, con valores mayores a 4%, y las concentraciones de Fósforo variaron entre 1038,30 y 3448,30 mg kg⁻¹. Además determinó los valores de pH que oscilaron entre 5,90 y 8,2; los resultados corroboraron que el pH del suelo es un factor importante que controla el tipo de compuesto o mineral que reacciona con el Fósforo, este elemento en diferentes fracciones estuvo de manera general asociado al calcio, y por otra parte tuvo asociaciones negativas con el aluminio.

Nasser (2012) determinó la distribución de C, N, P y S en la fracción limo-arcilla en los sedimentos de fondo del río Tuy. Las concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt, Pt y St obtenidas oscilaron entre los siguientes valores: 0,66 - 3,76 %; 0,09 - 3,19 %; 0,21 - 1,18 %; 0,05 - 0,44 %; 315 - 1802 µg/g, y 0,014% - 0,716%, respectivamente. Las relaciones de C/N obtenidas fueron en promedio 6,11; con una oscilación entre 1,09 para la muestra correspondiente a Boca de Cagua y un valor máximo de 12,10 para la muestra tomada en la Colonia Tovar. Las relaciones C/P determinadas oscilaron entre 3,43 y 25,82, presentando un valor promedio de 11,45. Con estos resultados, se concluyó que la materia orgánica presente tiene su origen en fuente de tipo animal, vegetal y bacteriana. Por otro lado, no se obtuvo una buena correlación entre la materia orgánica encontrada y la acumulación de metales obtenida por Henríquez (2011), por lo que la concentración determinada fue relacionada a arcillas y oxihidróxidos cristalinos.

Rivero (2012) realizó un estudio en la geoquímica de Carbono, Nitrógeno, y Fósforo en sedimentos superficiales del litoral costero de río Caribe, estado Sucre. Los puntos de

muestreo fueron ubicados en trece estaciones en el litoral y una estación ubicada en mar abierto para ser usada como referencia y comparativa. Determinaron que en el litoral costero la fracción arena varió entre 53,24% y 92,64% con un promedio de 77,02%, la fracción limo obtuvo un promedio de 17,98% y las arcillas fluctuaron entre 1,16 y 8,36% con un promedio de 5,00%; destacando que en la zona costera predomina los sedimentos de grano grueso. El nitrógeno total en los sedimentos del litoral costero fluctuaron entre 71,87 y 323,51 mg·kg⁻¹, los valores de NT en el litoral fueron muy inferiores a 1911,87 mg·kg⁻¹ registrado en la estación de referencia, sugieren un comportamiento del NT de tendencia ascendente desde el litoral costero hasta las estaciones ubicadas mar afuera; para las concentraciones de fósforo total en los sedimentos superficiales del área estudiada variaron de 94,38 a 456,98 mg·kg⁻¹. El parámetro NT se obtuvo en menor concentración que el PT en la zona del litoral costero, con un incremento en las estaciones alejadas de la costa. La relación NT/PT indica que el N es un elemento limitante, y la entrada de fósforo posiblemente sea de origen autóctono.

Chacón (2013) determinó la concentración de Carbono, Nitrógeno y Azufre en los sólidos suspendidos en la cuenca del Río Tuy. Recolectó 40 muestras tomadas en 26 puntos de muestreo, el Ct y St fue determinado por un analizador LECO a través del método de combustión seca, el Corg fue obtenido por el método del Walkley- Black y el Ci por la diferencia de Ct y Corg. Los resultados indicaron que las concentraciones de Ct, Corg, Ci, Nt y St oscilaron entre 1,47-4,65%; 0,63-2,93%; 0,69-2,13%; 0,09-0,44% y 0,03-0,49%, respectivamente. Las relaciones C/N obtenidas mostraron una variación dentro del intervalo comprendido entre 3,01 y 11,63 con un promedio de 6,18, infiriendo que la materia orgánica posee un origen natural en las micrófitas según la clasificación convencional; sin embargo, se puede mencionar que la materia orgánica en la zona de estudio está siendo influenciada por factores antrópicos y puede tener un origen principalmente mixto natural (micrófitas y fitoplancton) y antrópico. Indico que no existe un control de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados en la cuenca del Río Tuy ya que no encontró una correlación entre el Corg determinado en la investigación y los metales pesados obtenidos por Navarro (2011).

4.2 ANTECEDENTES INTERNACIONALES.

Datta et al. (1999) realizó la distribución de C, N y P en los sedimentos de río del sistema Gange, Brahmaputra y Meghna en la cuenca Bengal. El estudio se realizó con 34 estaciones de muestreo en diferentes meses entre los años 1991-1994. Los sedimentos en esta cuenca son principalmente granos finos tipo limo y arcilla. Para las subcuencas Gange, Brahmaputra y Meghna las variaciones de Fósforo total y nitrógeno total en los sedimentos del río son insignificante, sin embargo para el Carbono total el contenido varía significativamente entre las tres subcuencas, donde hay un aumento gradual en esta concentración que va de la subcuenca Meghna hacia la Gange, esto puede venir dado por la naturaleza del material y las llanuras de inundación presentes que suministra gran carga de sedimentos a los cauces del río. La concentración del nitrógeno total es bastante baja (0,1mg/g) y varía en un rango estrecho en los tres canales, al igual que el fósforo (promedio 0,1mg/g Meghna, 0,2mg/g Brahmaputra y 0,4mg/g Gange). La relación C/N varía de 2 a 11 determinando así degradación completa de la materia orgánica y el enriquecimiento de nitrógeno inorgánico en los sedimentos.

Teodoru et al. (2007) realizaron estudios sobre la distribución y los recientes cambios espaciales en la acumulación de Carbono, Nitrógeno y Fósforo en los sedimentos del Mar Negro, realizaron los estudios a lo largo de dos transectos en toda la cuenca (Oeste-Este y Norte-Sur), las muestras analizadas fueron núcleos de sedimentos. Para la zona noroeste las concentraciones de Cot, Nt y Pt en los sedimentos recientes mostraron una disminución al aumentar la distancia a la orilla. El Pt disminuyó hacia la cuenca central, mientras que el Cot y Nt incrementaron. La carga de nutrientes antropogénicos de los últimos 50 años han dejado un registro en la columna sedimentaria, de esta manera determinaron tres grandes áreas sedimentarias en el Mar Negro y estimaron una acumulación total anual de $1,3 \times 10^6$ t Cot, $1,4 \times 10^5$ t Nt y $4,7 \times 10^4$ t Pt, la disminución del Fósforo puede venir dado por la sorción de fosfatos por los aportes terrígenos, los minerales de arcilla también pueden absorber Fósforo a través de complejos con Ca y Mg.

Ogrinc et al. (2008) estudiaron la fuente y transporte de Carbono y Nitrógeno en la cuenca del río Sava, un afluente importante del río Danubio (el segundo río más grande de Europa). El estudio fue realizado con 30 muestras de 11 afluentes en el período de otoño y primavera de 2005-2006. Las aguas del río Sava están ligeramente enriquecidas en calcita con respecto a la dolomita. Un estudio de isotopos de Carbono estables indicaron que gran parte del Carbono inorgánico disuelto se originó de la meteorización de los carbonatos, mientras que otra fracción menor fue producto de la degradación de la materia orgánica. Estos autores concluyeron mediante la relación C/N que la principal fuente de materia orgánica es fitoplancton, por otra parte, la materia orgánica terrestre domino en pequeños arroyos donde las plantas acuáticas y algas de crecimiento tienden a ser limitadas.

Dinakaran et al. (2011) determinaron las variaciones de Carbono Orgánico Total y la distribución de tamaño de grano (arena, limo y arcilla) en los sedimentos del río Mahi al oeste de la India. El sitio de muestreo fue en cuatro puntos de la zona aluvial y tres en la zona del estuario. Para la región aluvial la concentración de Carbono Orgánico Total oscilo entre 0.04 y 0.39%, mientras que la para la zona del estuario se determinaron concentraciones entre 0.04 y 0.23%. Observaron que el tamaño de grano difería significativamente en los sitios de la zona aluvial, mientras que para la zona del estuario se consiguió una tendencia uniforme. Las concentraciones uniformes de carbono orgánico total y partículas de grano fino en los sedimentos de las zonas del estuario son atribuidos al remanso en el sistema, es decir, más sedimentación y/o mayores procesos de descomposición

Lukawska et al. (2014) estudiaron los factores que controlan la distribución espacial y las relaciones de Carbono, Nitrógeno, Fósforo y Azufre en los sedimentos del Golfo de Gdansk, fueron recolectadas 17 muestras a los largo de varios meses entre los años 2010-2012 la profundidad de la toma de muestra fue entre 1m a 108m. El contenido de agua en los sedimentos fue medido mediante el secado de las muestras durante 24 horas, el contenido de materia orgánica se estimó como una perdida por ignición gravimétrica, después de la combustión a 550° por 6 horas. Observaron los valores más bajos de todos los parámetros medidos (Ct, Corg, Nt, St, Pt y Porg) localizados en la

zona costera, aumentando así estos valores con la profundidad del agua. Por otra parte determino que había un alto aporte de materia orgánica a los sedimentos causados por la eutrofización (enriquecimientos de nutrientes en un ecosistema) y esto aumento los valores de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos superiores, indicando así que los sedimentos para la zona profunda del Golfo de Gdansk son el sitio de acumulación de Azufre y Fósforo. El método utilizado resulto ser un buen estimador para el contenido de Corg, Nt y Pt, sin embargo para el St es poco fiable ya que este se produce principalmente debido a la formación de sulfuros de hierro.

Liu, et al. (2015) realizaron estudios sobre las especiaciones de Fósforo en los sedimentos a lo largo del río Lancang por la construcción de una presa. El estudio se llevó acabo con 28 muestras de sedimentos superficiales. Todas las especiaciones de Fósforo (excepto P residual) fueron determinados por el método del ácido azul/ascórbico molibdeno, y el residual por la diferencia entre el fosforo total y las especies extraídas anteriormente. Los elementos Ca, Fe, Mn y Al se determinaron por espectrometría de plasma acoplado inductivamente a absorción atómica. Determinaron que existía una variabilidad longitudinal de las especies de fósforos y una distribución del tamaño de grano de los sedimentos en tres embalses (Xiaowam, Manwan y Dachaoshan) a lo largo del río, además de su relación con los metales. Entre las especies que determinaron fueron P unido débilmente, P soluble, P unido a óxidos de metales, P unido al calcio y P residual, estos fueron extraídos y cuantificados. Los resultados obtenidos mostraron que para el caso del embalse de Manwan el HCl-P represento la mayor concentración de fósforo total (49,69%) mientras que para Xiaowam y Dachaoshan el NaOH-P fue la especie más abundante para el Fósforo total, arrojando valores de 57,21% y 55,19% respectivamente. Por otra parte el Pt tuvo una correlación positiva con el Fe. Se llegó a la conclusión de que la construcción de la presa tiene un impacto significativo en los contenidos de la especies de fósforo en los sedimentos, ya que se observaron cambios abruptos en la variación espacial de este elemento aguas arriba y aguas debajo de la presa de Xiowan.

Liu X et al. (2015) estudiaron los cambios de Carbono y de Nitrógeno con el tamaño de partícula de los sedimentos de fondo del río Dan, China. Las muestras fueron tomadas en el suelo del nacimiento del río y en los sedimentos a lo largo de este. El tamaño de partícula dominante en el suelo fue la fracción <0.05mm, mientras que los sedimentos no mostraron dominancia hacia un tipo de partícula. Las concentraciones de Nitrógeno Total y Carbono Orgánico Total en sedimentos fueron significativamente más bajas que para las muestras tomadas del suelo, ya que la fracción <0.05 mantiene buena capacidad para contener Nitrógeno y Carbono Orgánico. Aguas abajo del río Dan el contenido de Nitrógeno disminuyó mientras que el de Carbono Orgánico se mantuvo constante a lo largo del río, la relación C/N en los sedimentos aumentó con la disminución de la distancia con respecto al depósito Danjiangkou. Concluyeron que la relación de enriquecimiento de nutrientes en los sedimentos aguas arriba del río indicó que una fracción más fina se asoció con una mayor capacidad para retener nutrientes. El estudio de la composición y los cambios en los nutrientes de los sedimentos y suelos permite una mejor descripción de la sedimentación y los procesos ambientales.

5. ZONA DE ESTUDIO

La cuenca del río Aroa se localiza en la zona noroeste de Venezuela, se extiende en un área de 2450 km² y tiene un cauce principal de unos 130 km de longitud (figura 5). Presenta un paisaje dendrítico entre los estados Yaracuy y Falcón, con desembocadura al mar Caribe en el Golfo Triste. Se origina en el flanco norte de la sierra de Aroa (fila Guamaral, cerro Palo Negro a 1400 msnm.), drena por cortas y abruptas vertientes montañosas (Parque Nacional Yurubí) y colinas bajas para luego discurrir sobre valles fluvio-marinos formados por depósitos cuaternarios sobre la fosa tectónica de Aroa (COPLANARH 1974). Corre paralelo y al oeste del río Yaracuy y desemboca cerca en el Mar Caribe.

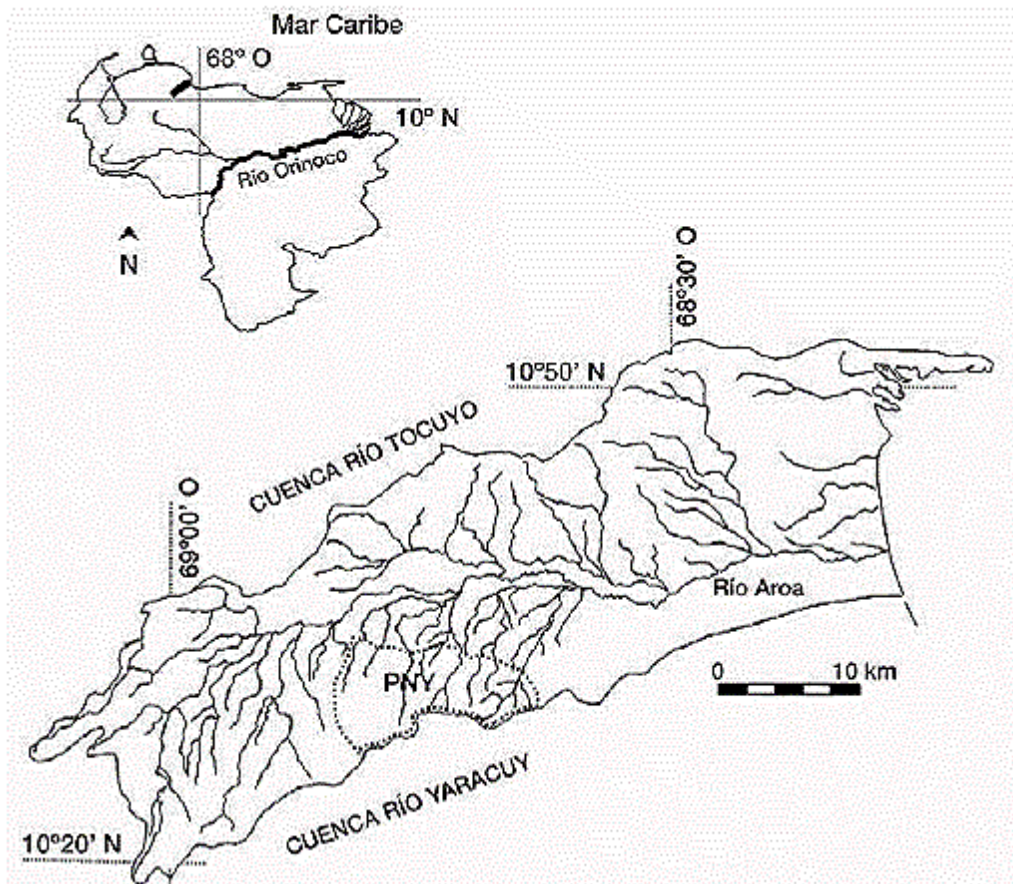


Figura 5: Cuenca del río Aroa (Alvarado, 2008).

En el tramo inferior del río se presenta una extensa planicie aluvial con muy baja pendiente y un cordón litoral sobre una línea costera de emersión. En la cuenca baja, el río desemboca en un canal único, pero se presentan antiguos cauces colmatados y seccionados, llamados caños de marea, así como también pequeños arroyos con drenajes asociados al cauce principal del río Aroa.

La desembocadura del río Aroa es considerada un humedal costero de poca importancia, pero tiene un origen geológico asociado al delta temporal del río Yaracuy, que alcanza miles de hectáreas de superficie y que se encuentra a la espera de ser decretado como Refugio de Fauna Silvestre (Lentino y Bruni 1994). Los principales poblados son Aroa, Yumare, Boca de Aroa y Tucacas; este último es costero y por estar en los límites del Parque Nacional Morrocoy es uno de los más importantes centros turísticos del centroccidente del país.

En las tierras medias y bajas los sistemas de producción que predominan son la ganadería extensiva y los cultivos variados, como los frutales, cocoteros y caña de azúcar, entre otros.

5.1 Clima

El clima es macrotérmico (temperaturas constantes durante gran parte del tiempo y estacional), con precipitaciones en el intervalo de 800 a 1500 mm y con una distribución bimodal, comprendiendo un período en julio-agosto y otro al final del año, lapso en que más llueve (Lentino y Bruni, 1994). En las tierras bajas cerca de la desembocadura, la temperatura media anual es algo superior a los 26 °C (COPLANARH, 1975).

5.2 Flora

La flora regional pertenece a la provincia fitogeográfica del Caribe meridional, siendo muy variable debido a los componentes orográficos y climáticos locales pero sometida a una fuerte intervención humana (Huber, 1997). En las tierras medias y bajas de la cubierta forestal ha sido eliminada en amplios sectores, incluso en la Reserva Forestal Río Tocuyo, pero en algunos sectores, tramos del cauce principal y afluentes persisten restos de selvas veraneras y deciduas, asociaciones hidrófilas de palmas y relictos de bosques ribereños. En la planicie costera y en la desembocadura del río Aroa al mar, la vegetación ribereña ancestral ha sido prácticamente destruida y se reconocen algunos y pequeños sectores con selvas homogéneas y formaciones vegetales adaptadas al medio marino costero, como son los bosques y arbustales xerófilos (Smith, 1972; Matteucci *et al.*, 1979).

5.3 Geología

A continuación será descrita brevemente la geológica cercana a la zona de estudio, mencionando los siguientes complejos y formaciones, Complejo Yumare, Fm. Aroa, Fm. Casupal, Fm. El Pegon, Fm. Nirgua y Fm. San Quintín.

- **Complejo Yumare:** son un conjunto de rocas metamórficas de muy alto grado, bien expuestas en el macizo de San Quintín y otros adyacentes, en el estado Yaracuy. Bellizzia y Rodríguez (1976) interpretan esos cuatro macizos como bloques fallados, donde rocas del basamento pre-Mesozoico se han puesto en contacto con rocas de diferente petrogénesis. Esta Formación está constituida por rocas gnéisicas semejantes a las del Complejo de Yaritagua, así como anortosita, granulita, anfibolita y piroxenita (figura 6) (III Léxico de PDVSA).

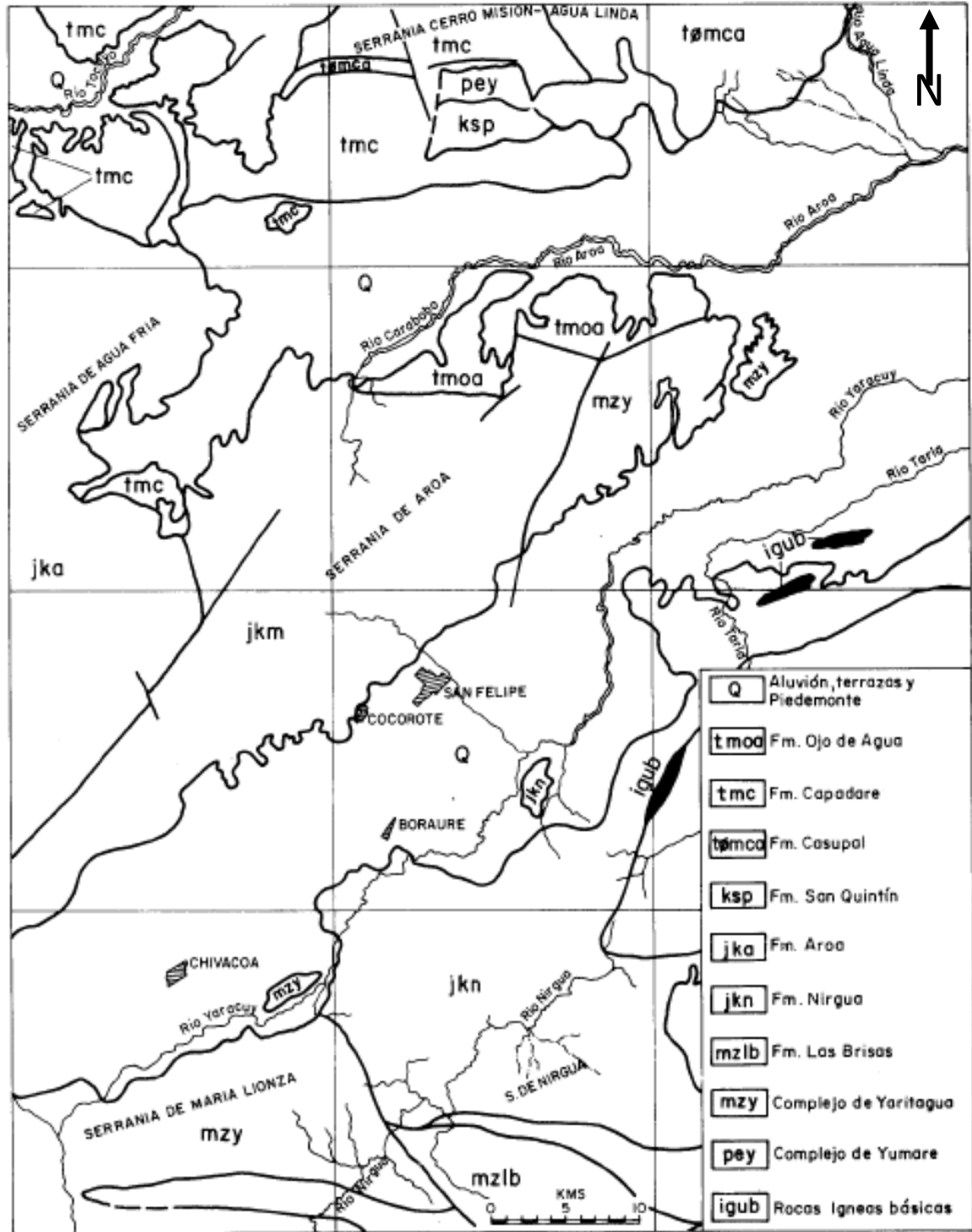


Figura 6: mapa de afloramiento de las unidades metamórficas del complejo de Yumare (tomado de González de Juana).

- **Complejo de Yaritagua:** Rocas metamórficas en las cuales se encuentra gneis, gneis porfiroblástico, augengneis, cuarcita esquistosa y esquistos no calcáreo. Incluye además en la unidad esquistos cuarzo - micáceo, esquistos biotíticos, anfibolita granatífera y escasos afloramientos de cuarcita y una porción menor de esquistos glaucofánicos y mármol. El gneis porfidoblástico es la roca que caracteriza a la unidad, aunque la litología dominante del complejo es el esquistos cuarzo - micáceo - feldespático. Es de grano grueso, con “augen” de feldespatos (ortosa, microclino y albita) y a veces de cuarzo, rodeado por bandas de biotita, muscovita, epidoto y clorita. Adicionalmente aparecen frecuentes capas de cuarcita y pequeños lentes de mármol blanco (III Léxico de PDVSA)..
- **Formación Aroa:** secuencia de rocas metamórficas, expuesta en la serranía de Aroa, estado Yaracuy, en el distrito minero de Aroa, con la cual se asocia la mena de pirita cuprífera. La formación consiste de una secuencia de esquistos calcáreos grafitosos, filitas grafitosas, esquistos cuarzo-micáceo-grafitosos, calizas laminadas, calizas macizas y varios horizontes de esquistos verdes. Estos últimos exhiben una mineralogía de zoisita, clinozoisita, epidoto, feldespato, actinolita, clorita, calcita y cuarzo. Los esquistos calcáreo-grafitosos, micáceo-grafitosos y filitas grafitosas constituyen alrededor del 60% de la unidad y consisten en calcita, grafito, sericita, cuarzo, feldespato, zoisita, pirita y clorita. Las calizas laminadas generalmente se interstratifican con los esquistos calcáreo-grafitosos. Las calizas macizas alcanzan hasta 20 metros de espesor, generalmente son grafitosas, piríticas y lenticulares (III Léxico de PDVSA).
- **Formación Casupal:** se divide en dos miembros, el inferior se caracteriza por la predominancia de areniscas carbonáceas de grano fino a medio, gris a gris oscuro, ocasionalmente ferruginosas, bien a pobremente endurecidas y generalmente en capas delgadas a medias. Aunque no muy comunes, se encuentran unas pocas calizas densas, de color gris, intercaladas en las lutitas. El miembro superior consiste inicialmente de areniscas limpias a impuras, que se

hacen menos carbonáceas hacia la parte alta. Sigue un intervalo caracterizado por areniscas muy bien cementadas por material calcáceo, que contienen abundantes granos y guijarros de cuarzo y ftanita negra. El contacto entre ambos miembros se basa en la predominancia del material carbonáceo en el miembro inferior. Existen también raras capas de margas arenosas con fragmentos de fósiles (III Léxico de PDVSA).

- **Formación Ojo de Agua:** La formación consiste predominantemente de areniscas micáceas interestratificadas con arcillas, conglomerados, calizas arenosas y nodulares, con ostras y otros moluscos (III Léxico de PDVSA).
- **Formación el Pegón:** la formación está compuesta por gravas pobremente consolidadas y mal escogidas, con cantos de hasta 25 cm de diámetro, compuestos por fragmentos de cuarzo, esquistos cuarzo-sericíticos y calizas. Presentan cierta estratificación, y al meteorizar toman un aspecto amarillo a anaranjado. Junto a las gravas se presentan bolsillos de arena amarilla. El endurecimiento de las gravas se debe a cemento calcáceo (III Léxico de PDVSA).
- **Formación Nirgua:** en esta unidad se incluye variados tipos litológicos como: esquistos cuarzo - micáceo, micáceo - grafitoso, mármol masivo, anfibolita eclogítica, anfibolita epidótica y granatífera, cuarcita, esquistos y gneis cuarzo - micáceo - feldespático. Las rocas carbonáticas se presentan en forma de lentes o capas bastante continuas, bien expuestas en la carretera Nirgua - Chivacoa, estado Yaracuy. El mármol masivo y recristalizado es de color gris oscuro, con calcita (85%), muscovita (4), grafito (3) y cantidades menores de clinozoisita, zoisita, albita, pirita, prehnita, clorita y cuarzo (III Léxico de PDVSA).
- **Formación San Quintín:** La Formación comprende un conjunto de rocas volcánicas máficas débilmente metamorfizadas y una secuencia metasedimentaria de metaarenisca, metalimolita, filita y escaso metaconglomerado (III Léxico de PDVSA).

- **Formación Capadare:** La describe originalmente como una caliza arrecifal de colores claros, formando farallones abruptos blanquecinos. compuesta mayormente por algas, con foraminíferos y fragmentos bioclásticos diversos. En el cerro Chichiríviche está compuesta en su base por una secuencia de 3 m de arenas limosas de color amarillo terroso, cuarzosas y micáceas, intercaladas con calizas marrones, delgadas y lenticulares. Siguen calizas dolomíticas de colores blanquecinos de grano muy fino, densos, compactos, mal estratificados, con espesor de 35 m para la unidad. Por encima se encuentra un paquete de calizas arrecifales de 62 m de espesor, de color crema, densa, brechoide con textura sacaroidea. Se hacen muy fosilíferas hacia el tope y localmente se encuentran reemplazamientos fosfáticos. Por encima de las calizas arrecifales se encuentra una unidad de rocas fosfáticas cuyo espesor promedio es de 38 m. Tiene colores variables de violeta a marrón parduzco, cuarzosa y conglomerática hacia la base y muy fosilífera hacia el tope. El tope de la secuencia está constituido por una capa de caliza parecida a la anterior, pero más arenosa y cavernosa, de color marrón claro a pardo amarillento (III Léxico de PDVSA).

6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación, se presentaran las etapas de la parte experimental para darle cumplimiento a los objetivos planteados en este trabajo de investigación, se dividirá en dos partes, la primera consiste en la etapa de campo, donde se indican los puntos de muestreo a lo largo del río Aroa, así como su recolección, transporte y almacenamiento de los sedimentos de fondo. La segunda es la etapa de laboratorio, en ella se indican todos los procedimientos que se llevaron a cabo para la realización de los análisis de las muestras y obtención de los resultados.

6.1 ETAPA DE CAMPO

El plan de captación de muestras para la presente investigación está representado por 9 puntos de muestreo a lo largo de la cuenca del Río Aroa y 16 puntos de muestreos referidos a los principales afluentes del río (Figura 7).

La ubicación de los puntos de muestreo y los afluentes tomados en campo, así como la elevación con respecto al nivel medio del mar y la subcuenca es presentada a continuación en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Puntos de muestreo en la cuenca del río Aroa.

Muestra	Coordenadas U.T.M. (m)		Elevación (m.s.n.m)	Subcuenca
	N	E		
PH-001	1141770	488446	575	Media
PH-002	1143402	500810	572	Alta
PH-003	1152519	501441	306	Alta
PH-007	1172079	549329	36	Baja
PH-009	1173518	538825	49	Media
PH-018	1161954	512974	157	Media
PH-033	1155221	503159	253	Media
PH-034	1162391	516215	142	Media
PH-037	1174771	554794	31	Baja

Tabla 5: Puntos de muestreo de los afluentes del río Aroa.

Muestra	Coordenadas U.T.M (m)		Elevación (m.s.n.m.)	Subcuenca
	N	E		
PH-011	1161268	509423	137	Media
PH-012	1160993	508590	166	Media
PH-013	1160804	508751	167	Media
PH-015	1150109	513760	526	Media
PH-016	1153688	510432	264	Media
PH-017	1155807	512234	212	Media
PH-019	1166193	524290	79	Media
PH-020	1167799	541028	50	Media
PH-021	1153531	510852	257	Media
PH-022	1173219	522521	86	Media
PH-025	1169496	518617	121	Media
PH-026	1168033	528533	92	Media
PH-027	1166773	529360	83	Media
PH-028	1168458	529667	72	Media
PH-029	1173003	534608	51	Media
PH-030	1171532	535938	54	Media

La recolección de las muestras de sedimentos de fondo fue llevada a cabo en los meses de julio, tomadas en el centro de los cauces de los ríos o cercanos a este; ya que, representan la zona de mayor energía, obteniendo así, fracciones más representativas de ese punto de muestreo.

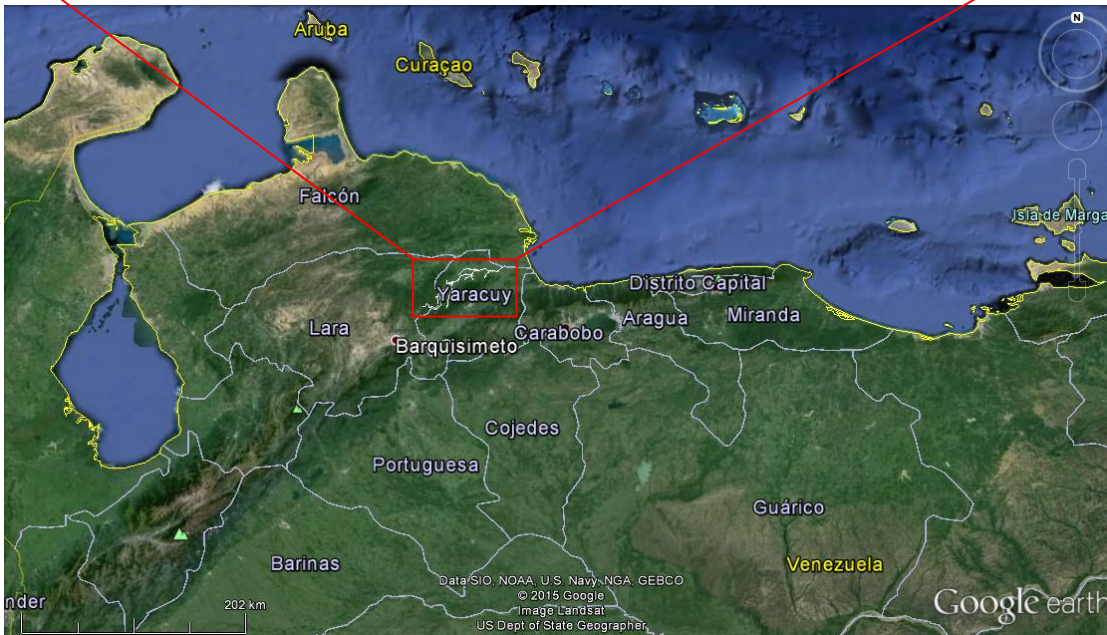
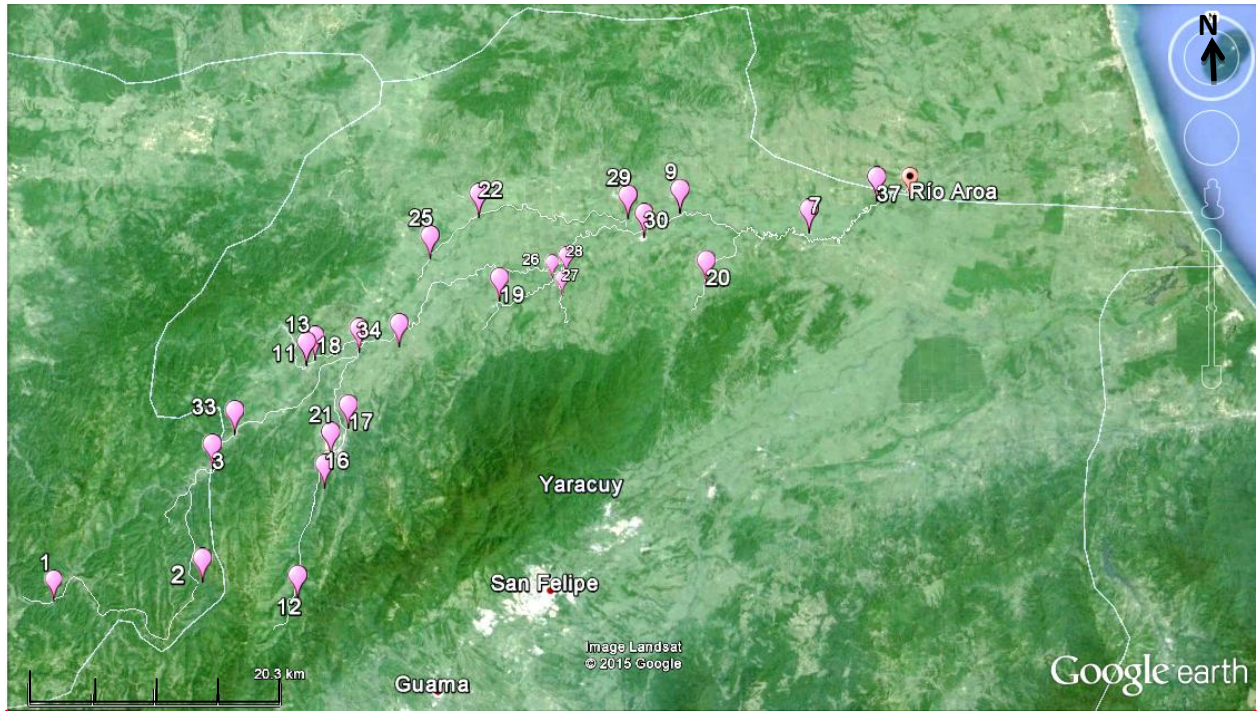


Figura 7: Mapa de la zona bajo estudio (Tomado de Google earth).

Los sedimentos fueron tamizados en campo en la fracción de 120 mallas, de manera de tener la cantidad de muestra necesaria para el análisis posterior en el laboratorio, las mismas fueron recolectadas en bolsas plásticas (1Kg), rotuladas y llevadas al laboratorio, para realizar el análisis elemental en la muestra.

Adicionalmente, en todos los puntos de muestreo fueron realizadas las medidas de parámetros físico-químicos de los cuerpos de agua en campo, los cuales incluyen pH, temperatura y sólidos totales disueltos (apéndice A).

Las muestras fueron tamizadas en el laboratorio en la fracción granulométrica <230 mallas correspondiente a la fracción limo- arcilla (<3,9 micrómetros), una vez tamizadas, se colocaron en una estufa para su secado y una vez secas se pulverizaron y homogenizaron en un mortero de ágata.

6.2 ETAPA DE LABORATORIO (ANÁLISIS DE MUESTRAS RECOLECTADAS)

Para cumplir con los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio y determinación de C, N y P a través de diferentes técnicas analíticas, que se presentan a continuación.

6.2.1 Carbono total (Ct)

El porcentaje de carbono total en las muestras se determinó con un analizador de Carbono marca LECO (modelo C-144) basado principalmente en el método de combustión seca. Para llevar a cabo este análisis se pesó aproximadamente 0,1700g de muestra pulverizada y se colocó en un crisol de porcelana, agregando una pequeña cantidad (aproximadamente 0,2g) de Trióxido de Tungsteno (WO_3) este actuó como catalizador acelerando la combustión. Esta mezcla se introdujo en el horno a una temperatura de 1500°C, presión de gas 40 psi y una corriente de 19 amp. La finalidad de esto fue la oxidación de Carbono a Dióxido de Carbono (CO_2), detectado mediante una celda infrarroja (Martínez, 2011). En la figura 8 se muestra el esquema de los pasos antes explicados para la determinación de Carbono total.

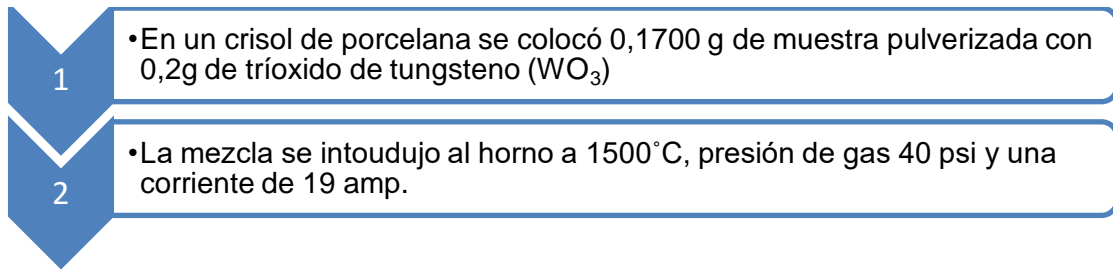


Figura 8. Esquema para la determinación de Ct mediante combustión seca con un analizador LECO/144.

Por otro lado un detector midió la absorción correspondiente a la vibración de “stretching” o estiramiento del doble enlace $C=O$ a partir de esta señal el sistema computarizado convirtió el resultado de la absorción en porcentaje de Carbono total presente en la muestra (Martínez, 2011).

6.2.2 Carbono orgánico (CO)

El porcentaje de Carbono Orgánico se determinó con una analizador de Carbono marca LECO (modelo C-144), de igual manera que para el Carbono Total, sin embargo para el CO se hizo un tratamiento previo, haciendo reaccionar 1 g de muestra pulverizada con HCl 5M, de esta manera todo el Carbono Inorgánico reaccionó con el HCl desprendiendo el CO_2 característico de esta reacción. Posterior a esto se filtró para separar la muestra descarbonatada de la solución, que se tornó de color amarillenta por el hierro presente que es liberado. El material insoluble se le agregó abundante agua destilada para retirar algún excedente de cloruro, el cual fue seguido mediante la prueba de cloruros con Nitrato de Plata, para así evitar vapores tóxicos al momento del análisis elemental, una vez que la prueba diera negativo se secó en una estufa a $50-60^{\circ}C$.

Para este análisis se asumió que el carbono determinado por el LECO C-144 es netamente asociado a la materia orgánica presente en el sedimento que no haya reaccionado con el ataque ácido.

6.2.3 Carbono inorgánico (CI)

El carbono inorgánico se determinó por la diferencia entre las concentraciones de Carbono Total y Carbono Orgánico, utilizando la siguiente reacción:

$$C_t = \text{Carbono orgánico} + \text{Carbono inorgánico}$$

$$\text{Carbono inorgánico} = C_t - \text{Carbono orgánico}$$

6.2.4 Nitrógeno total (NT)

Para la determinación del nitrógeno se utilizó el método de Kjeldahl, modificado por Jackson (1976), este es basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. El método puede dividirse en tres etapas: 1) Digestión de la muestra con H_2SO_4 y un catalizador para convertir el nitrógeno en amonio; 2) Destilación y 3) Titulación del amoniaco destilado.

1. Digestión de la muestra. Se agregó en los tubos de Kjeldahl 0,4 g de muestra; y se agregó 0.4 g del catalizador Kjeldahl (sulfato de potasio y sulfato de cobre II) a cada uno de los tubos digestores. Posterior a esto se añadió 6 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y tres perlas de ebullición. El calentamiento fue realizado en un bloque digestor con la siguiente rampa de temperatura: paso 1: 90°C-30 min; paso 2: 180°C-30 min; paso 3: 270°C-30 min; paso 4: 360°C-90 min. Al transcurrir este tiempo los tubos se dejaron a temperatura ambiente hasta enfriar. Finalmente las muestras se diluyeron con agua destilada, se filtraron y enrazaron a un volumen de 50 mL (Jackson, 1976). En la figura 9 se observa el esquema para la digestión de la muestra.

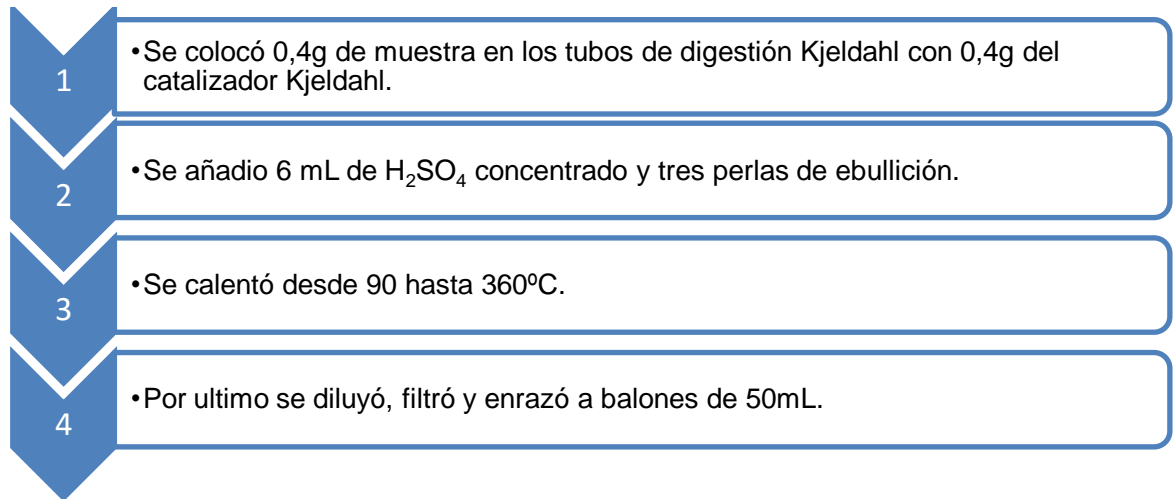


Figura 9. Digestión para la determinación de Nitrógeno total.

2. Destilación. Se llevó a cabo en un equipo Kjelttec System 1002 Distilling Unit-TECATOR. En este proceso el amonio (NH_4^+) es transformado en amoniaco (NH_3) y es liberado de la solución por destilación de vapor, en presencia de exceso de álcali (NaOH). Inicialmente se tomó una alícuota de 25 mL de la solución obtenida en la etapa de digestión y se colocó en el tubo digestor con 10 mL de NaOH al 35%, se ensambló el aparato de destilación acoplado con un embudo y una fiola, que contendría 5 ml de ácido bórico (H_3BO_3) al 4% y tres gotas del indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno en una relación 2:1).

La destilación terminó cuando la coloración del beacker cambio de violeta a verde azulado, recogiéndose aproximadamente un volumen de 75 ml, se dejó reposar cinco minutos para la posterior titulación; estos pasos son resumidos en la figura 10 (Sierra *et al.*, 2007).

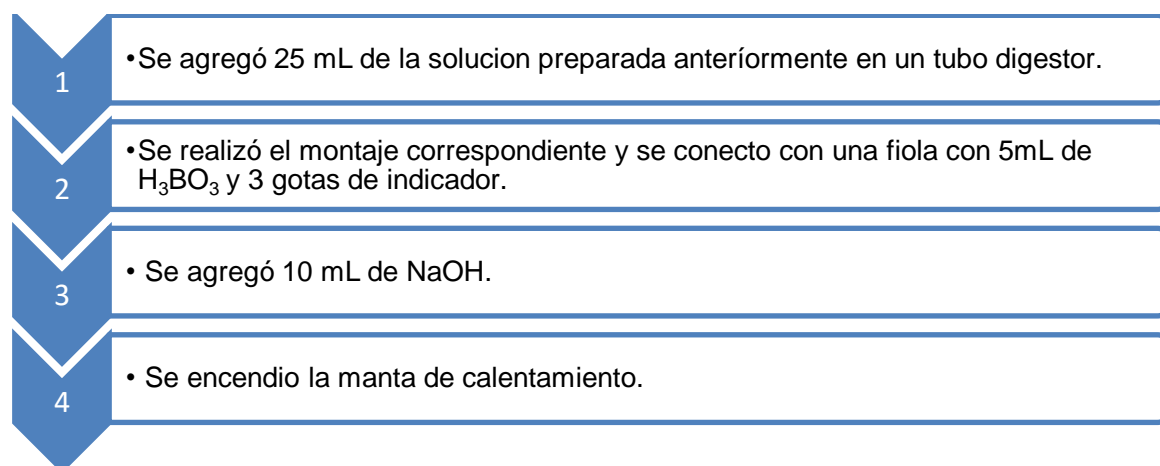
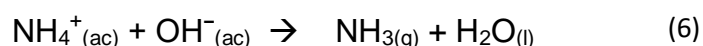


Figura 10. Destilación para la determinación de Nitrógeno total.

En las siguientes reacciones son mostradas en primer lugar la formación de amoníaco (NH₃) a partir de amonio (NH₄⁺) obtenido durante la digestión (reacción 6) y en segundo lugar la reacción (7) entre el amoníaco (NH₃) y el Ácido Bórico (H₃BO₃).



3. Titulación ácido-base. Por último se llevó a cabo una titulación ácido-base empleando ácido clorhídrico (HCl) estandarizado 0,126 M, el ión borato se neutralizara con los protones del medio, formándose ácido bórico y cloruro de amonio, según la siguiente reacción (8):



Mediante esta titulación se determinara la cantidad de nitrógeno en la muestra directamente calculando los moles de ácido clorhídrico consumido durante la titulación (9) y relacionándolo con la masa inicial de la muestra utilizada (Jackson, 1976 y Sierra *et al.*, 2007). La relación para obtener el porcentaje de nitrógeno es la siguiente:

$$\%N = \frac{V(L) \times M(\text{mol/L}) \times 50 \text{ (mL)} / 25 \text{ (mL)} \times 14,007 \text{ (g/mol)} \times 100}{\text{Masa de muestra (g)}} \quad (9)$$

Donde:

V: volumen de ácido consumido en la valoración.

M: concentración del ácido clorhídrico en mol/L.

25 mL: alícuota tomada de los 50 mL de solución total después de la digestión

14,007 g/mol: peso molecular del nitrógeno.

En la figura 11 se puede observar la metodología para la titulación de la solución obtenida en la etapa de digestión con HCl 0,126 M.

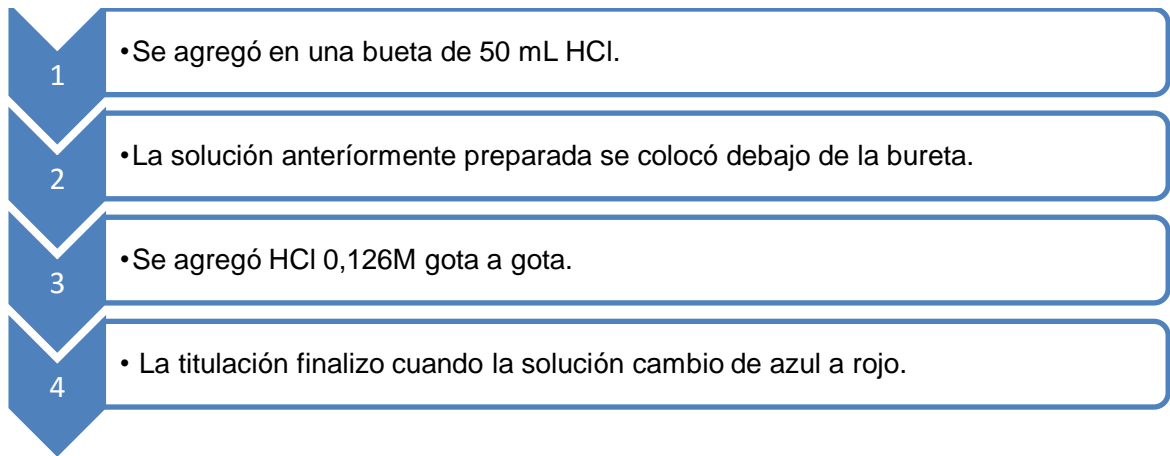


Figura 11. Esquema para la titulación para el nitrógeno total (etapa final).

6.2.5 Fósforo total (PT)

Para la determinación del fósforo primero se preparó un patrón de fósforo, pesándose 2,1990 gr de la sal fosfato di-ácido de potasio (KH_2PO_4) y se disolvió en 0,5 litro de agua destilada, para obtener un patrón de 1000 mg/L. De la solución antes preparada se tomó una alícuota de 5ml para obtener el patrón de 25mg/L, a partir de esta solución se realizó las diluciones necesarias para la curva de calibración (Figura 12). Para obtener un patrón de 0,05 mg/L se tomó una alícuota de 5 mL del patrón 1 en un balón de 10mL.

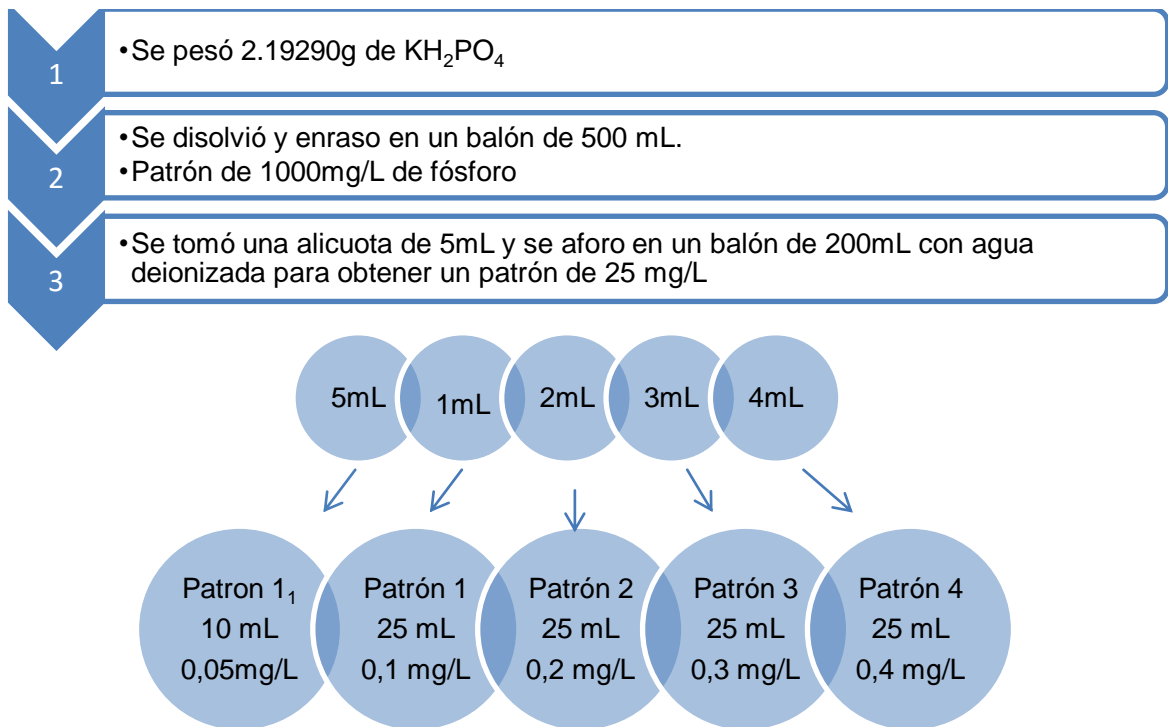


Figura 12. Esquema para la preparación de patrones de fósforo.

La concentración de P total en las muestras se determinó mediante un espectrofotómetro, de doble haz a 880 nm, marca Varian Techtron, serie S – 634, con un rango de longitud de onda entre 180 y 1100 nm, a partir de una curva de calibración elaborada desde un patrón primario de fósforo de 25 mg/L (figura 12). Para la digestión de la muestra fue la misma que la empleada para la determinación de Nitrógeno total (figura 9). La metodología usada para la determinación de P total en solución es la de

Watanabe y Olsen (1965), basado en la reducción del complejo fosfomolibdato de amonio con ácido ascórbico, en presencia de antimonio.

Se disolvió 12 g de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en 250 mL de agua desionizada, por otra parte se disolvió 0,2908 g de tartrato de antimonio de potasio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en 100 mL de agua destilada. Estas dos soluciones se añadieron a 1 L de H_2SO_4 2,5M, y fue diluido hasta 2 L con agua desionizada (Reactivo A), la solución fue almacenada en una botella color ambar. Para la preparación del Reactivo B se disolvió 1,056 g de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) en 200 mL de reactivo A (esta solución fue preparada al momento de la determinación de Fósforo (Figura 13).

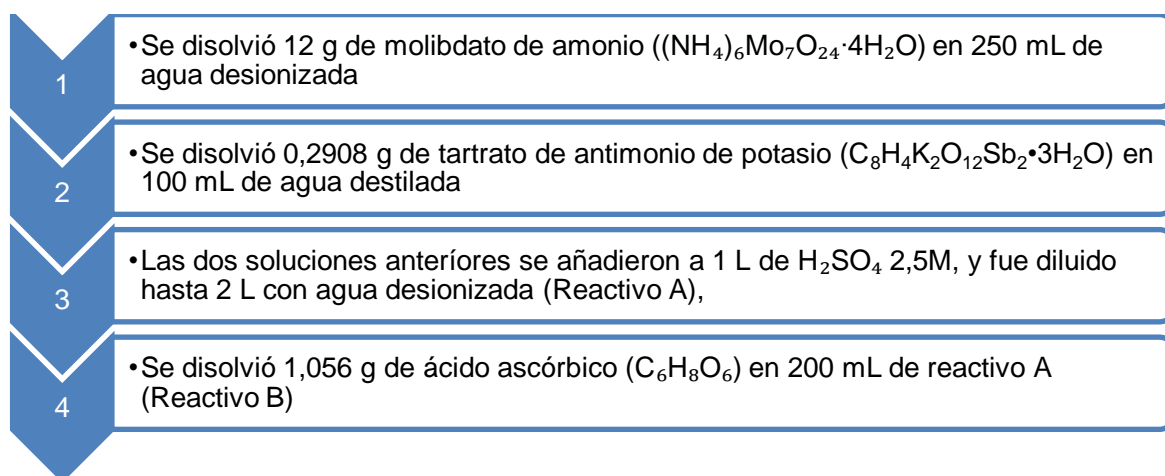


Figura 13. Esquema para la preparación de Reactivo A y Reactivo B para la determinación de Fósforo.

Se colocó 5 mL de la muestra en balones de 25 mL, se agregó un poco de agua desionizada y 3 gotas de P-nitrofenol, para ajustar el pH de la solución se agregó HCl 5M y NaOH 5M, finalmente se agregó 4 mL de reactivo B y se enrasó con agua desionizada. Se dejó reposar 15 min, transcurrido este tiempo la muestra se trasvasó a una celda de cuarzo para las mediciones de absorbancia en el espectrofotómetro (ver esquema en la figura 14).

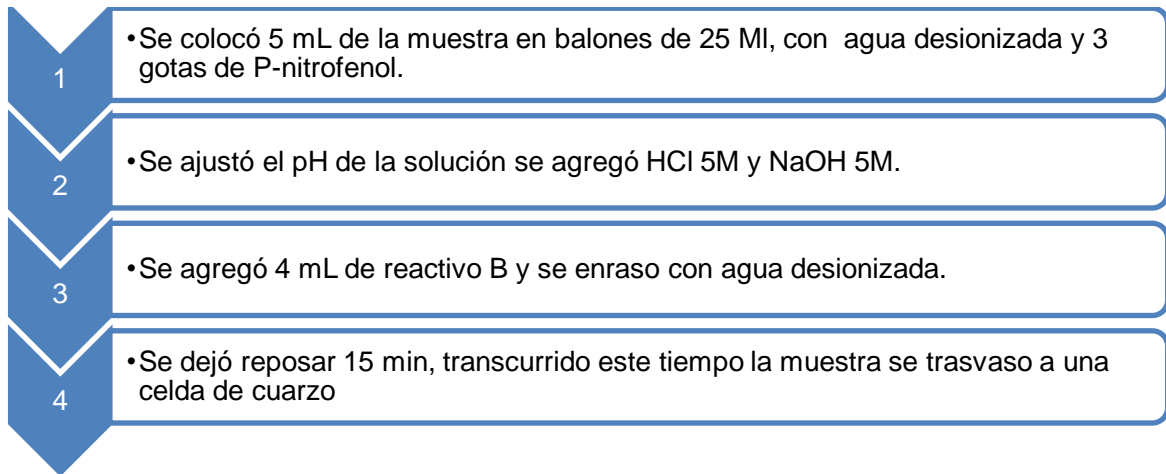


Figura 14. Esquema para la determinación de Fósforo (Watanabe y Olsen, 1965).

6.3. TRATAMIENTO ESTADISTICO PARA LOS DATOS

Esta etapa consistió en el tratamiento estadístico de los datos que fueron obtenidos. Para esto se realizó el análisis por quintuplicado de una muestra escogida aleatoriamente con la finalidad de establecer la reproducibilidad (precisión) y el grado de confianza de los métodos analíticos que fueron utilizados. Estas replicas permitieron determinar la variabilidad de los valores mediante el cálculo de la media, desviación estándar y el coeficiente de variación para los resultados obtenidos. Por último, para el análisis de cada uno de los elementos que se estudió se analizó una muestra de un patrón certificado de sedimentos de ríos, con el objetivo de evaluar la exactitud de los métodos analíticos utilizados.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la siguiente sección son presentados los resultados obtenidos, así como la interpretación y discusión de los mismos para los análisis químicos realizados sobre la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo del río Aroa, Venezuela; para las muestras recolectadas a lo largo de la cuenca del río y sus principales afluentes. Para este análisis se estructuró de la siguiente manera: primero es tratado las concentraciones de Carbono Total, Carbono Orgánico, Carbono Inorgánico, Nitrógeno Total y Fósforo Total; seguido de esto se discutirá las correlaciones entre ellos.

7.1 Análisis elemental de C, N, y P en los sedimentos de fondo del río Aroa

A continuación serán discutidos los resultados obtenidos para cada una de las especies estudiadas en la presente investigación. En el apéndice C se presentan los valores de concentración de Carbono total, Carbono Orgánico, Carbono Inorgánico, Nitrógeno Total y Fósforo Total obtenidos para la fracción limo-arcilla (<230 mallas) de los sedimentos recolectados a lo largo del río Aroa (y en sus respectivos afluentes). La masa utilizada para cada análisis se encuentra en el apéndice B.

7.1.1 Carbono Total (CT)

La concentración de carbono viene determinada por sus distintas formas, es decir, la contribución de la parte orgánica como de la inorgánica. El porcentaje de carbono total determinado por el LECO-C144 en los sedimentos de fondo del río Aroa osciló entre 0,53% y 4,49% con un promedio de 2,46%. A lo largo de la cuenca del río los valores fueron heterogéneos; por el cauce principal los valores estuvieron entre 2% y 3,9%, mientras que para uno los afluentes se encontró el porcentaje más alto de CT, ubicado en el punto de muestreo PH-022 con un valor de 4,49%; mientras que los valores más bajos de concentración de CT se localizaron en el punto de muestreo PH-027, PH-034 y PH-020 reportando valores de 0,53%, 0,67% y 0,67% respectivamente.

En la figura 15 se observa la caja grafica correspondiente para carbono total donde son expuestos los datos estadísticos obtenidos, en este gráfico se puede destacar la poca variabilidad de los datos, al no presentar valores anómalos.

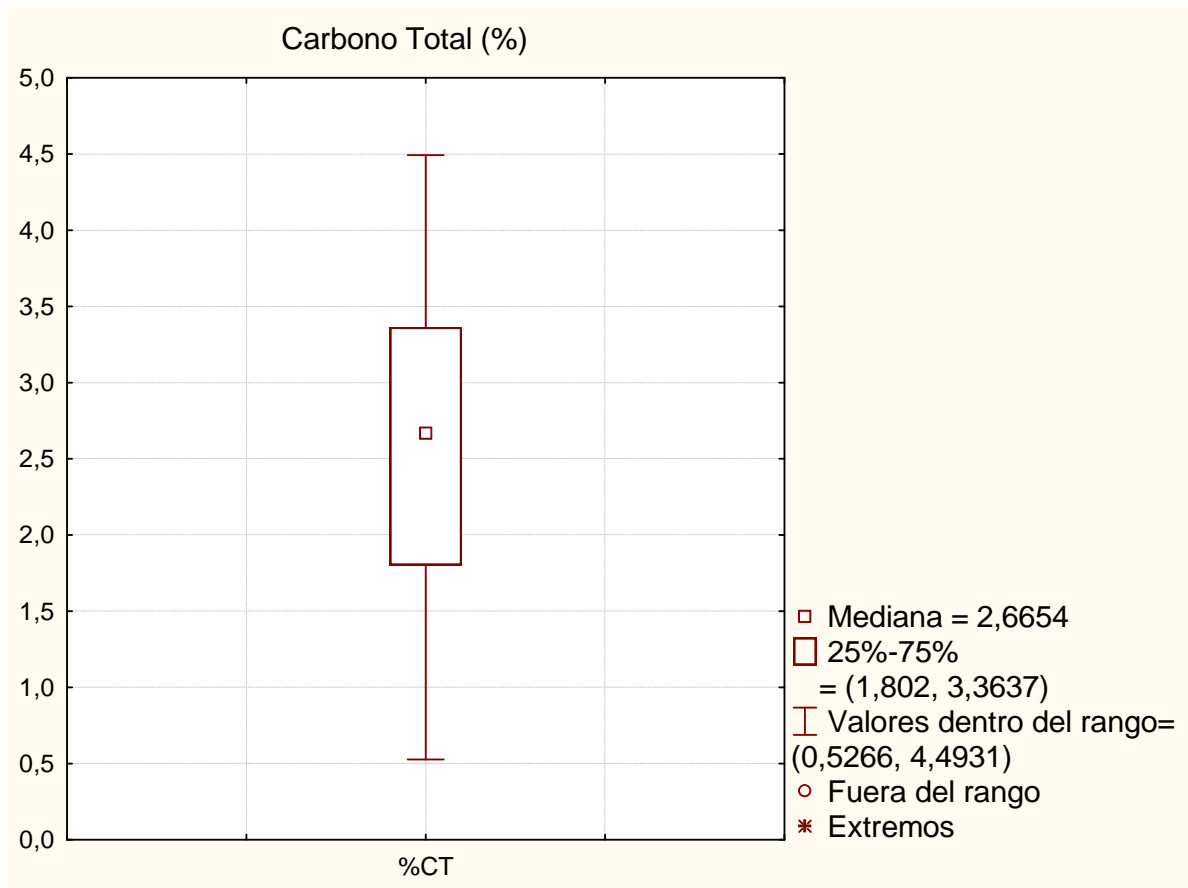


Figura 15: Caja gráfica para carbono total determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.

Estos resultados obtenidos en la fracción limo-arcilla pueden compararse con otros estudios llevados a cabo en Venezuela, Nasser (2012) obtuvo concentraciones de carbono total entre 0,66% y 3,76% para los sedimentos de fondo del río Tuy donde determinó que los valores más altos de %CT fueron aquellas zonas donde la población superaba el millón de habitantes, alrededor de zonas industriales y cultivo donde se infiere que este %CT está controlado por factores antropogénicos en la zona. Por otra parte, González (2009) donde realizó el estudio geoquímico de C, N y P en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare en el estado Falcón, el porcentaje de Carbono total se encontró entre 1,08% y 5,54%; estos valores más altos pueden estar asociado a que el Golfete de Cuare se encuentra en una zona de manglares donde puede haber aumento de la concentración de carbono orgánico y por ende aumenta la concentración de carbono total.

En la figura 16 se puede observar la distribución de carbono total a lo largo de la cuenca del río Aroa, en este, se aprecia que el afluente que aporta mayor cantidad este elemento es donde se ubica la muestra PH-022, también se puede observar otros afluentes que aportan altas concentraciones de carbono total (entre 3,20 y 3,58%) estas se encuentran en zonas donde hay poblados como Socremo, Aroa, Santa Ana y Cayure (punto de muestreo en el cauce principal) por lo que se pudiera deducir que existe un control antropogénico del sistema en esta zona, sin embargo hay que tomar en cuenta que estas altas concentraciones también pueden ser atribuidas a un control litológico asociado al carbono inorgánico.

Sin embargo, desde el punto de vista del río principal, los afluentes no afectan el comportamiento general de la distribución de Ct a lo largo del río, esto puede venir dado por la baja contribución en volumen que tienen estos afluentes hacia el sistema hidrológico.

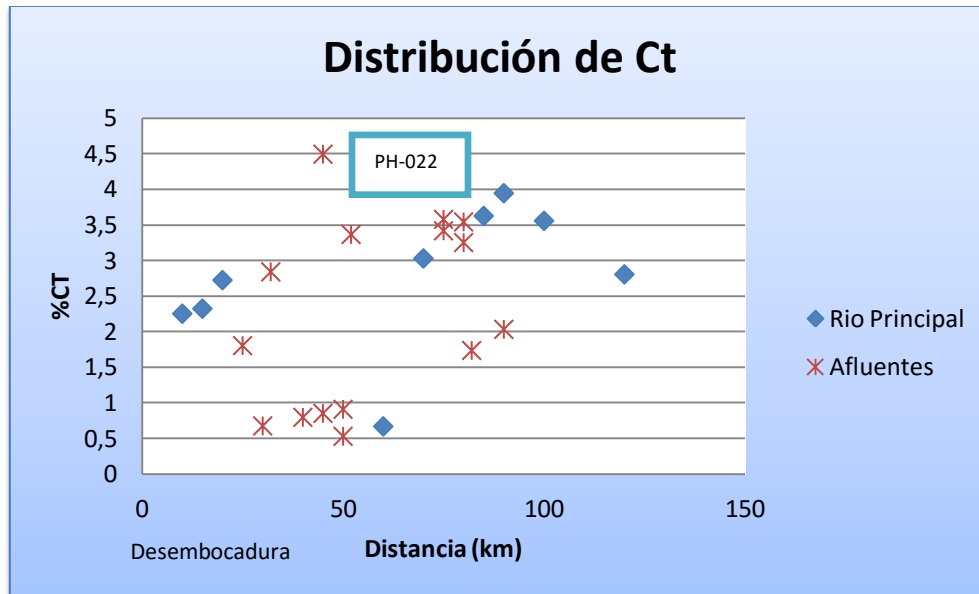


Figura 16: Distribución de carbono total en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).

El mapa de distribución espacial se puede observar en la figura 17, en él se aprecian las concentraciones de CT para cada uno de los puntos de muestreo a lo largo de la cuenca del río Aroa.

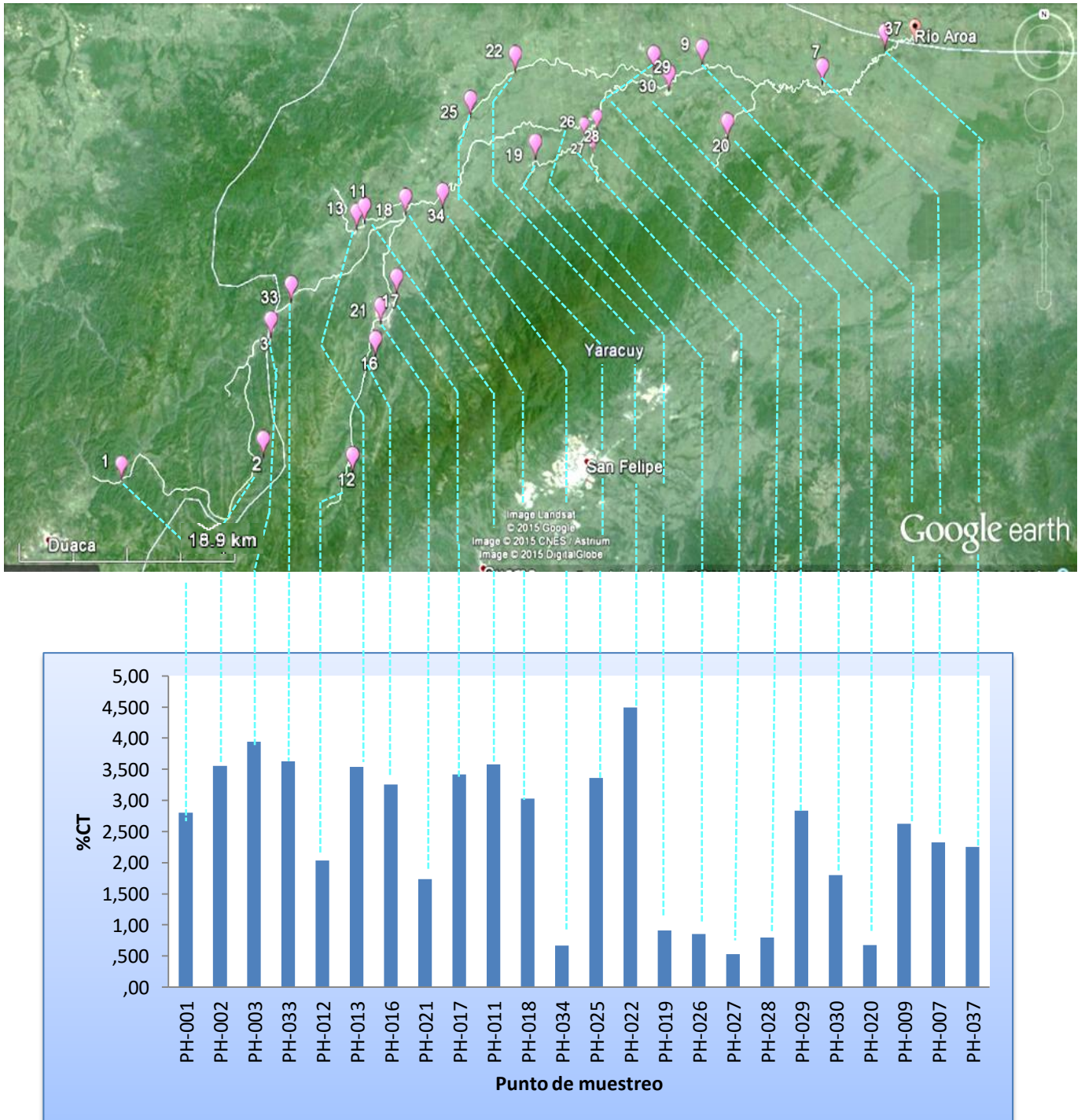


Figura 17: Mapa de la distribución espacial de carbono total en la cuenca del río Aroa.

Las muestras analizadas en la presente investigación corresponden a la fracción limo-arcilla la cual está definida por tamaño <230 mallas, Kleber *et al.* (2007) indican que los sedimentos asociados a una menor granulometría presentan una mayor área superficial para que ocurran interacciones químicas tanto iónicas como moleculares, que permiten una mayor acumulación de material orgánico e inorgánico, aumentando la concentración de carbono total, por lo tanto, las muestras que presentan mayor contenido de esta especie pueden estar influenciadas por este proceso.

7.1.2 Carbono Orgánico (CO)

El porcentaje de carbono orgánico osciló entre 0,21% y 1,68%, con un promedio de 0,56%. En la figura 18 se puede observar la caja gráfica donde se presentan los valores estadísticos para esta especie en las muestras de fondo del río Aroa, en él se aprecia dos valores anómalos que posiblemente pueden indicar contaminación por factores antropogénicos, debido a que el valor más alto se encuentra en el poblado Yumare.

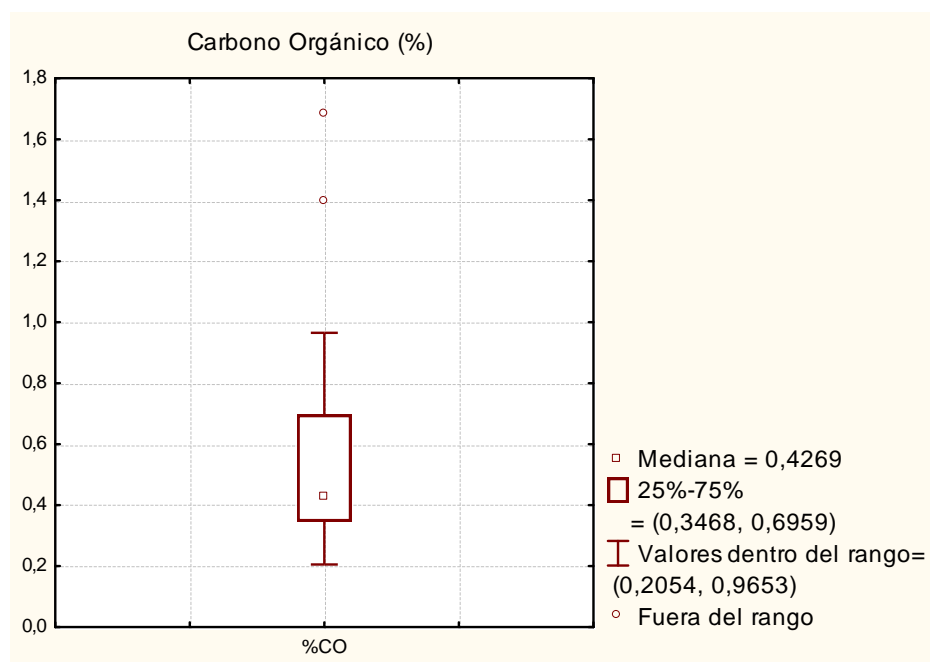


Figura 18: Caja gráfica para carbono orgánico determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa

Los valores más altos se ubicaron en los puntos de muestreos identificados como PH-030 y PH-022 con un porcentaje de CO de 1,68 y 1,40% respectivamente, siendo estos los valores anómalos antes mencionados. Las concentraciones más bajas de Carbono orgánico están asociadas a las muestras PH-025 y JP-037 obteniendo un valor para ambas de 0,21%.

La Muestra PH-037 es la más cercana a la desembocadura del río, este valor tan bajo puede ser atribuido a un efecto de dilución o a que en este punto el río ha recibido el aporte de numerosos afluentes considerados no contaminados, que han transportado posiblemente altas concentraciones de O₂ disuelto, lo que puede generar la descomposición de la materia orgánica y en consecuencia una disminución en la concentración de estas especies, que es reflejada en la desembocadura del río.

Meléndez (1987), estableció una concentración base para la especie de Carbono Orgánico en el Río Tuy, obteniendo una concentración de 0,73%, considerando que los niveles superiores a dicho valor son el producto de un factor externo a los procesos naturales que actúan en el sistema del río, basándonos en esto los valores de Carbono Orgánico determinados en la presente investigación, en su mayoría son menores si se compararan con el promedio propuesto por Meléndez (1987) para sistemas fluviales considerados no contaminados (figura 19).

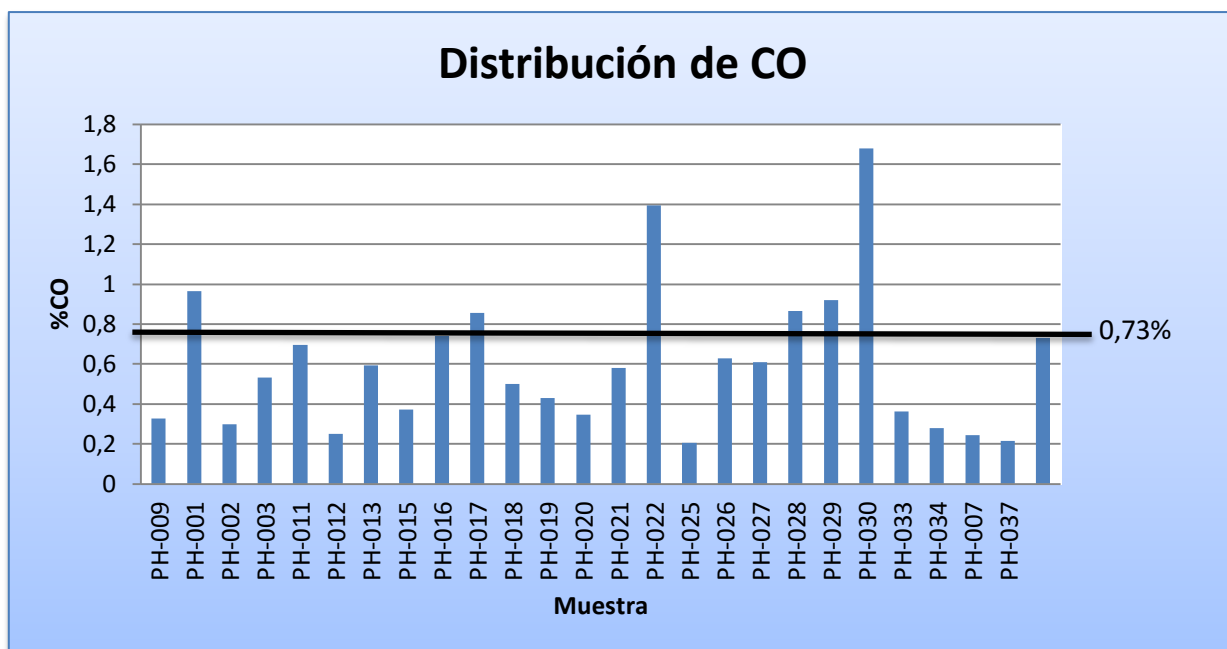


Figura 19: Distribución de carbono orgánico de las muestras tomadas en el río Aroa en comparación con la concentración base propuesta por Meléndez (1987).

Los valores obtenidos por González (2009) en el estudio realizado en los sedimentos de fondo en el Golfete de Cuare, fueron entre 0,26% y 3,41%, para esta investigación se observaron 2 poblaciones; los valores más bajos de CO oscilaron entre 0,26% y 1,73% a lo largo de toda la línea de la playa y los valores más altos (1,50-1,73%) se localizaron dentro del Golfete, estos valores altos son influenciados por los manglares, es decir, el aporte de CO en esta área está siendo atribuida por materia orgánica asociada a estos manglares, mientras que en la línea de costa la materia orgánica probablemente es derivada de otro tipo de fuente como podría ser vegetación terrestre transportada por los ríos, como es el caso del presente estudio.

La concentración de la materia orgánica, en cada muestra, se puede estimar al multiplicar la concentración de CO por el factor de Van Bemmelen, el cual es 1,72. Este factor se basa en la suposición de que el Carbono orgánico constituye el 58% de la materia orgánica del suelo o sedimento (Jackson, 1976). En la tabla 6 se exponen los porcentajes de materia orgánica en las muestras analizadas, los rangos estuvieron entre 0,35% y 2,89%, lo que indica que las muestras son bajas en materia orgánica de acuerdo a lo indicado por Fassender y Burnesmiza (1987).

Tabla 6: Porcentajes de materia orgánica en los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	%MO	Muestra	%MO	Muestra	%MO
PH-009	0,56	PH-017	1,47	PH-027	1,05
PH-001	1,66	PH-018	0,86	PH-028	1,49
PH-002	0,51	PH-009(2)	0,61	PH-029	1,58
PH-003	0,92	PH-019	0,74	PH-030	2,89
PH-011	1,20	PH-020	0,60	PH-009(4)	0,72
PH-012	0,43	PH-021	1,00	PH-033	0,62
PH-009(1)	0,73	PH-022	2,40	PH-034	0,48
PH-013	1,02	PH-025	0,35	PH-07	0,42
PH-015	0,64	PH-009(3)	0,71	PH-37	0,37
PH-016	1,27	PH-026	1,08	PH-009(5)	0,65

En la figura 20 se presenta el gráfico de distribución de CO donde se puede observar que los afluentes son los que presentan las mayores concentraciones de esta especie, en este grafico se puede apreciar el comportamiento de las muestras a lo largo del río Aroa, la menor concentración fue localizada en el punto de muestreo más cercana a la desembocadura del río como fue anteriormente explicada, y los afluentes con mayores concentraciones son aquellos que partiendo de la línea base propuesta por Meléndez (1987) presenta contaminación.

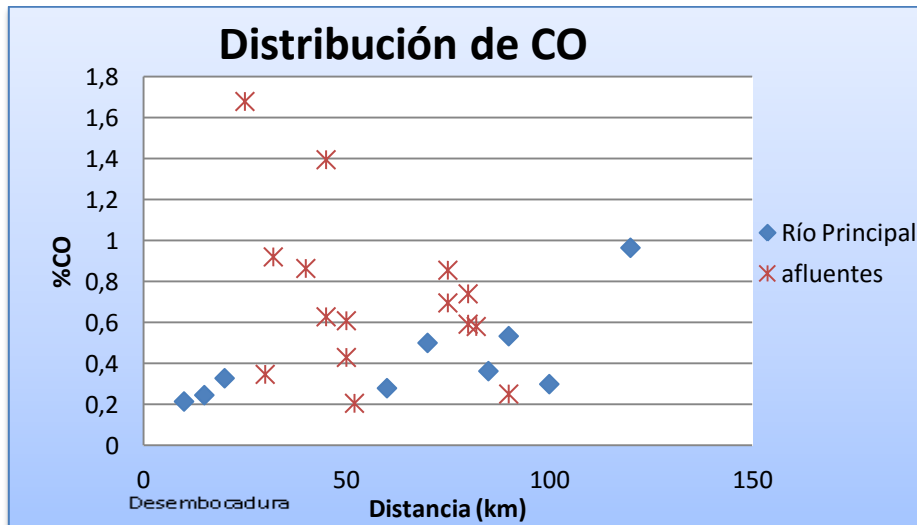


Figura 20: Distribución de carbono orgánico en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).

A través del mapa de distribución espacial (figura 21) puede observarse el comportamiento de CO a lo largo del río Aroa, en él se muestra que las mayores concentraciones se encuentran en las zonas pobladas de Yumare y Aroa, en estos poblados se encuentran cultivos de la producción de naranja, caña de azúcar y pasto para la alimentación del ganado, principalmente bovino.

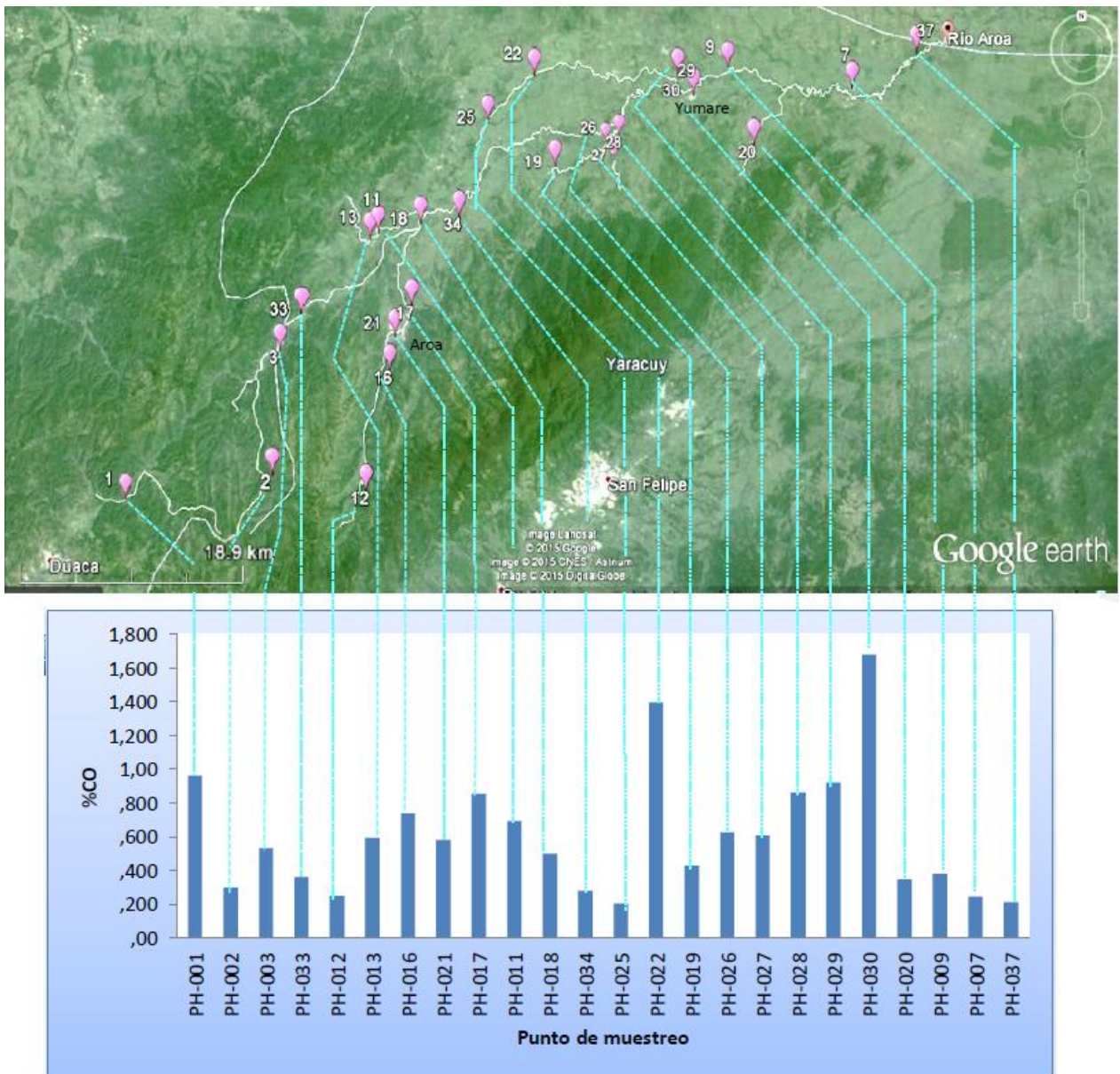


Figura 21: Mapa de la distribución espacial de Carbono orgánico en la cuenca del río Aroa.

Por otra parte, en la figura 22 se puede observar que no hay una correlación entre CT y CO obteniendo un valor de $R^2 = 0,0177$; lo que indica que la concentración de Carbono total en el río Aroa no está siendo influenciado por el Carbono Orgánico. Al observar las bajas concentraciones de CO es posible que existan altas concentraciones de O_2 disuelto que pueden generar la descomposición y no preservación de la materia orgánica.

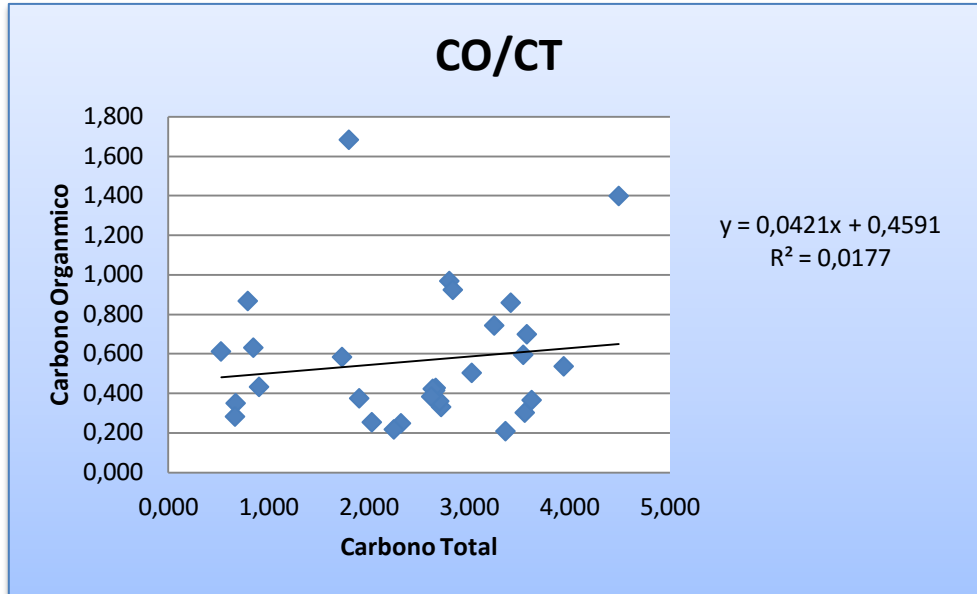


Figura 22: Correlación entre CO y CT.

7.1.3 Carbono inorgánico (CI)

El porcentaje de carbono inorgánico para los sedimentos de fondo del río Aroa se determinó por la diferencia de CT y CO, estos valores oscilaron entre 0,12% y 3,41% con un valor medio de 1,90. En la figura 23 se puede observar los datos estadísticos antes mencionados para esta especie, donde no hay presencia de valores anómalos.

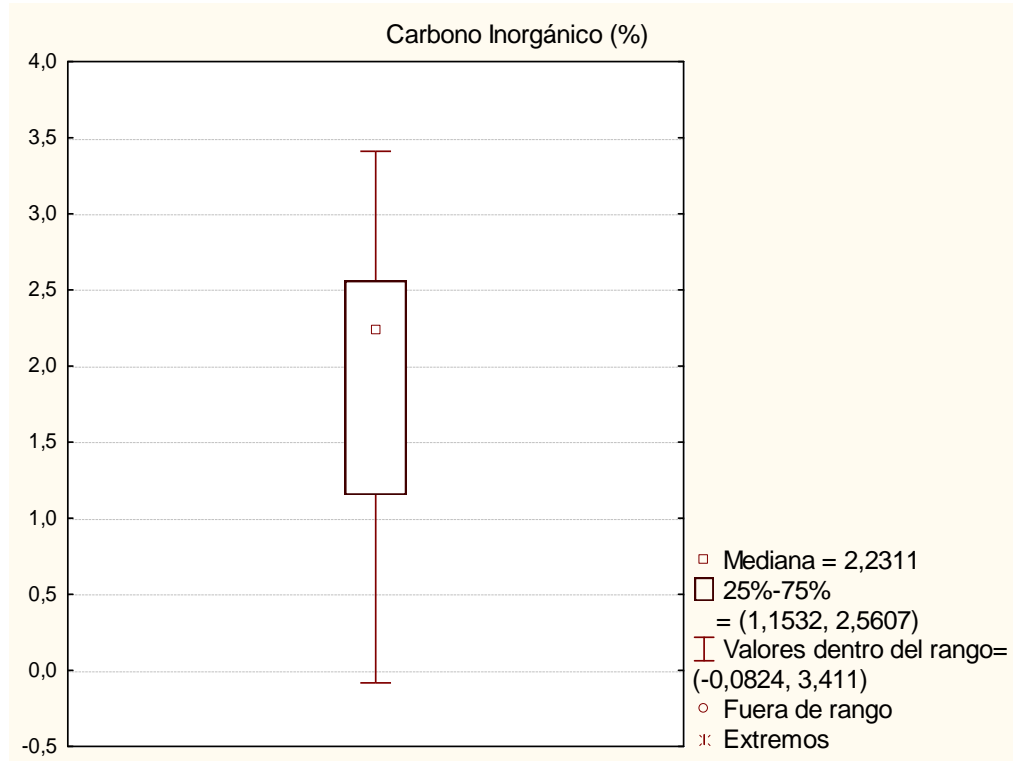


Figura 23: Caja gráfica para carbono inorgánico determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa

Los porcentajes de CI son heterogéneos a lo largo de la cuenca del río Aroa, se obtuvo las concentraciones más baja en la muestra PH-030 con valores de 0,122%. Para las muestras PH-027 Y PH-028, no fueron detectados, ya que se obtuvo valores menores a 0, lo que indica que todo el carbono total determinado está asociado a carbono orgánico para estos puntos de muestreo. Por otra parte, los valores más altos se localizaron en las muestras PH-02, PH-03 y PH-033 siendo 3,26%, 3,41% y 3,26%, respectivamente.

Los valores altos de CI están favorecidos por el aporte de las distintas fuentes litológicas adyacentes a la cuenca, donde producto de la meteorización y erosión son transportadas fases minerales calcáreas; esto concuerda con los valores reportados para la columna de agua donde fueron colectadas las muestras de sedimentos, dichos valores de pH se encuentran entre 7,3 y 8,5 (apéndice A).

Estos valores obtenidos en la presente investigación pueden ser comparados con los de Nasser (2012) donde los rangos de concentración de carbono inorgánico en los sedimentos de fondo del río Tuy estuvieron comprendido entre 0,21 y 1,18 %; Los porcentajes de CI presentaron una distribución heterogénea a lo largo de toda la cuenca del río y sus principales afluentes, los valores más altos se encontraron entre puntos cercanos entre sí cercanos a la naciente del río, estos valores altos de CI fueron atribuidos a la litología, principalmente al aporte realizado desde la Formación Siquire, Formación Tuy y la Formación las Mercedes, las cuales están conformadas por conglomerados, areniscas, abundantes calizas y fragmentos calcáreos y se encuentran ubicadas en las cercanías de los puntos con mayor porcentaje de CI. Al ser comparados con los resultados de la presente investigación, se observa que en el río Aroa hay una mayor concentración de Carbono Inorgánico.

El gráfico de distribución obtenido para carbono inorgánico (figura 24) es muy similar al presentado anteriormente para Ct lo que pudiera indicar que hay una relación entre estas dos especies, por otra parte se puede observar que los afluentes no afectan en gran medida la distribución de carbono inorgánico en el río Aroa.

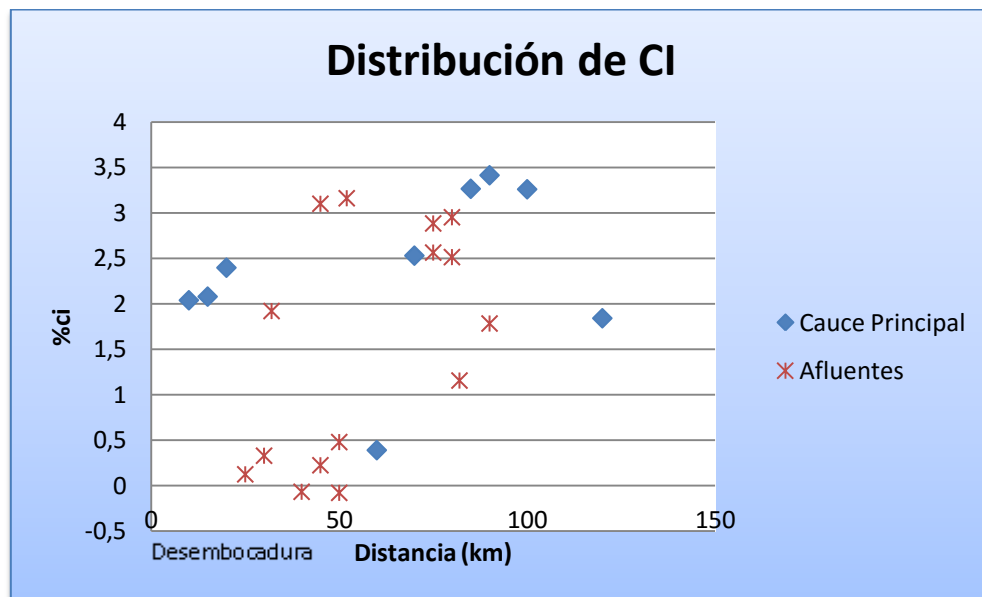


Figura 24: Distribución de Carbono Inorgánico en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).

En la figura 25 se puede observar un gráfico de correlación entre CT y CI, obteniéndose un $R^2=0,9032$ lo que indica que estas dos variables están correlacionadas. Por lo tanto, las altas concentraciones obtenidas para carbono inorgánico están asociadas a los mismos poblados donde se encuentran las altas concentraciones de carbono total, los cuales son Aroa, Socremo y Santa Ana. De esta manera se comprueba que el carbono total está siendo influenciado por el carbono inorgánico.

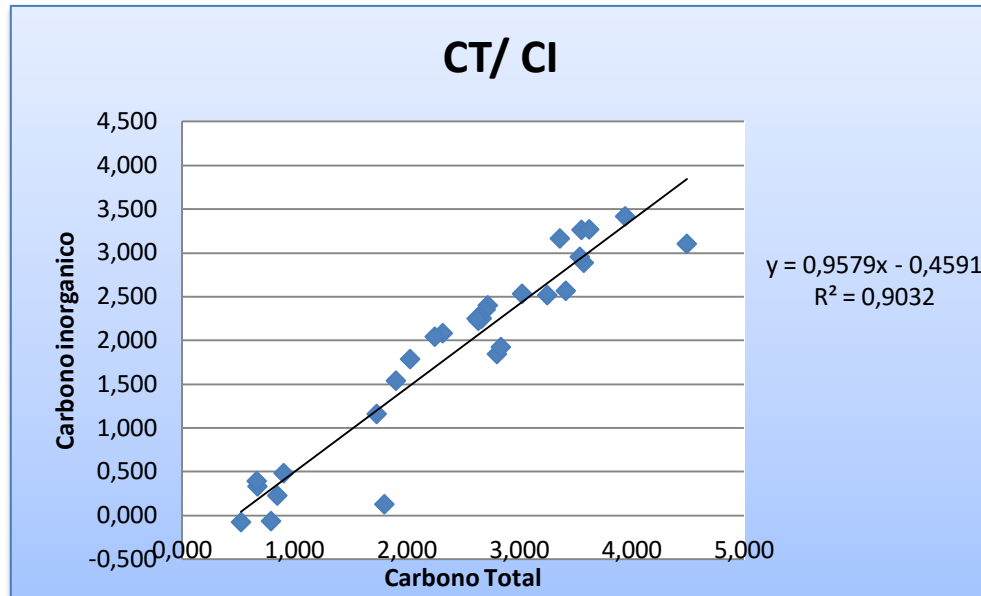


Figura 25: Correlación entre CI y CT.

En el mapa de distribución espacial (figura 26) se puede observar que los mayores valores de Carbono inorgánico se encuentran en la naciente del río Aroa, estos valores altos pueden ser influenciados a la litología Fm. Aroa, Fm. Nirgua y Fm. Ojo de Agua que presentan una composición de esquistos calcáreos, calizas laminadas, arenosas y macizas.

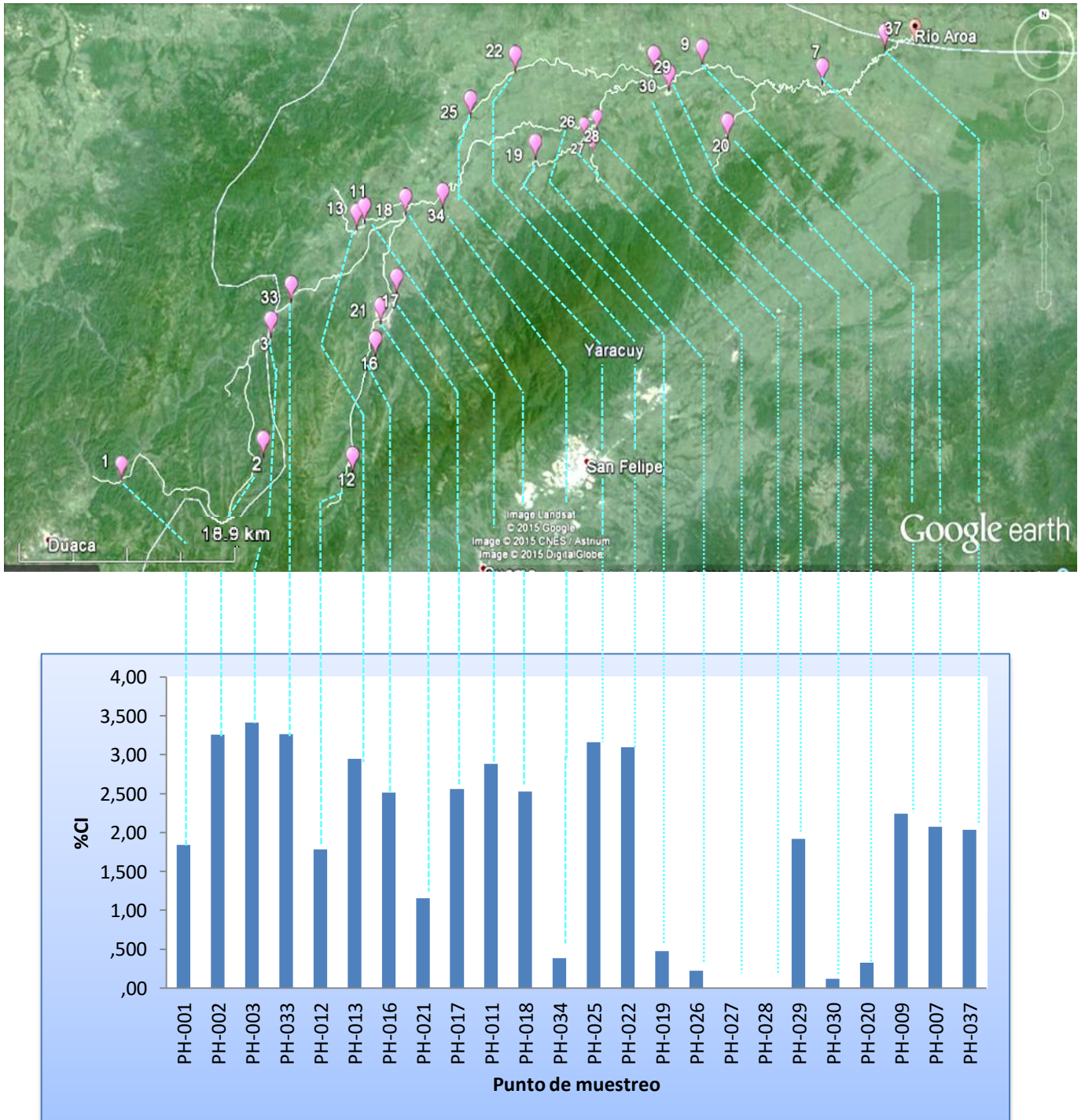


Figura 26: Mapa de la distribución espacial de carbono inorgánico en la cuenca del río Aroa.

7.1.4 Nitrógeno Total (NT)

Las concentraciones de nitrógeno total son presentadas en el apéndice C. Los valores obtenidos para la fracción limo-arcilla en los sedimentos de fondo del río Aroa presentan variaciones entre 0,015% y 1,53% con un promedio de 0,43%. Los valores más altos obtenidos para este elemento corresponde a la muestra PH-016, PH-017, PH-034 y JP-37 con %NT de 1,41 – 1,29 – 1,21 y 1,54%, respectivamente; mientras que los valores más bajo se asocia a la muestras PH-013 y PH-025 con %NT de 0,015 y 0,019%, respectivamente.

En la figura 27 se observa el grafico de caja y bigote y los datos estadísticos antes mencionados, según este análisis estadístico la distribución de las muestras no presenta valores anómalos dentro de esta población.

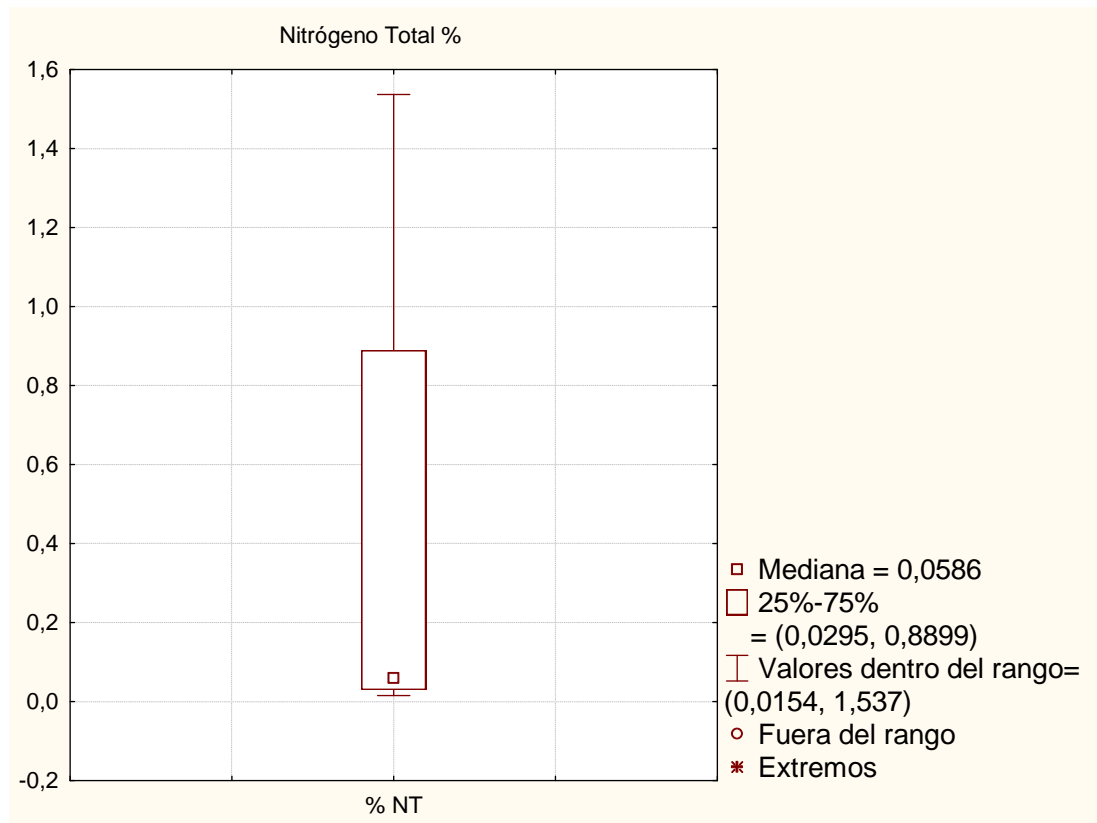


Figura 27: Caja gráfica para nitrógeno total determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.

En el gráfico distribución de nitrógeno total (figura 28) se puede observar que no hay una tendencia definida para el río principal como tampoco para los afluentes, sin embargo es notorio resaltar que el porcentaje de nitrógeno total está siendo influenciado en el cauce principal por los afluentes, debido a que la concentración de esta variable está aumentando desde la naciente hasta la desembocadura.

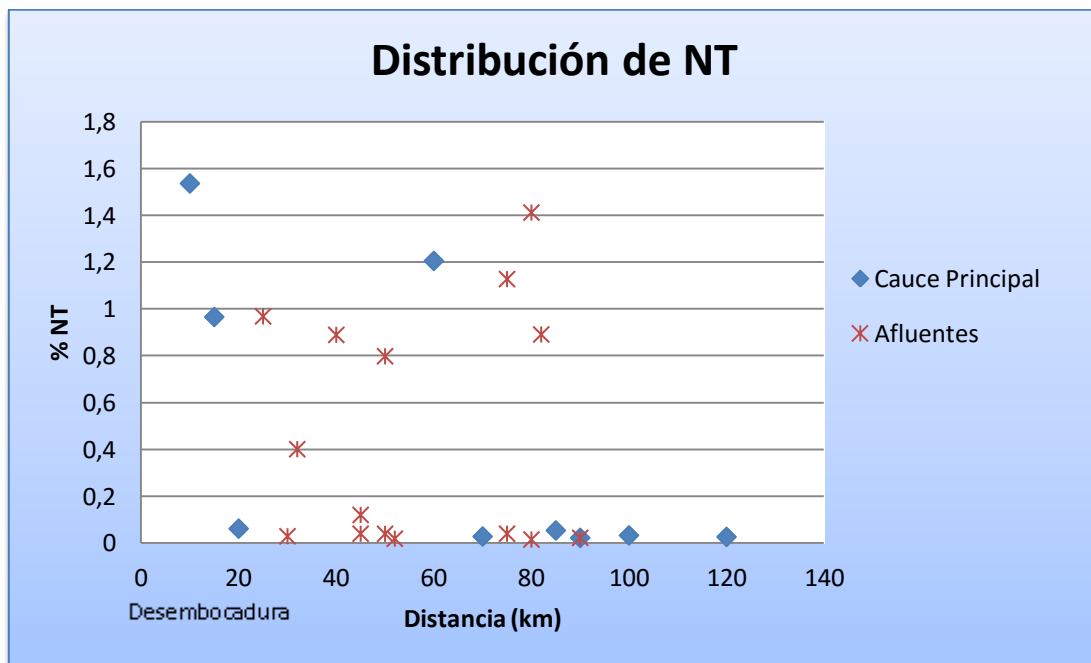


Figura 28: Distribución de nitrógeno total en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).

En la figura 29 se puede observar el mapa de distribución de la concentración de Nitrógeno total, las muestras con menor concentración de este elemento se encuentra en los puntos de muestreo más lejanos al cauce principal dentro de los afluentes (PH-013 y PH-025). Por otra parte, para el cauce principal hay una tendencia a aumentar desde la naciente hasta la desembocadura, esto puede ser producto de la concentración de nitrógeno que aportan los distintos afluentes a este río.

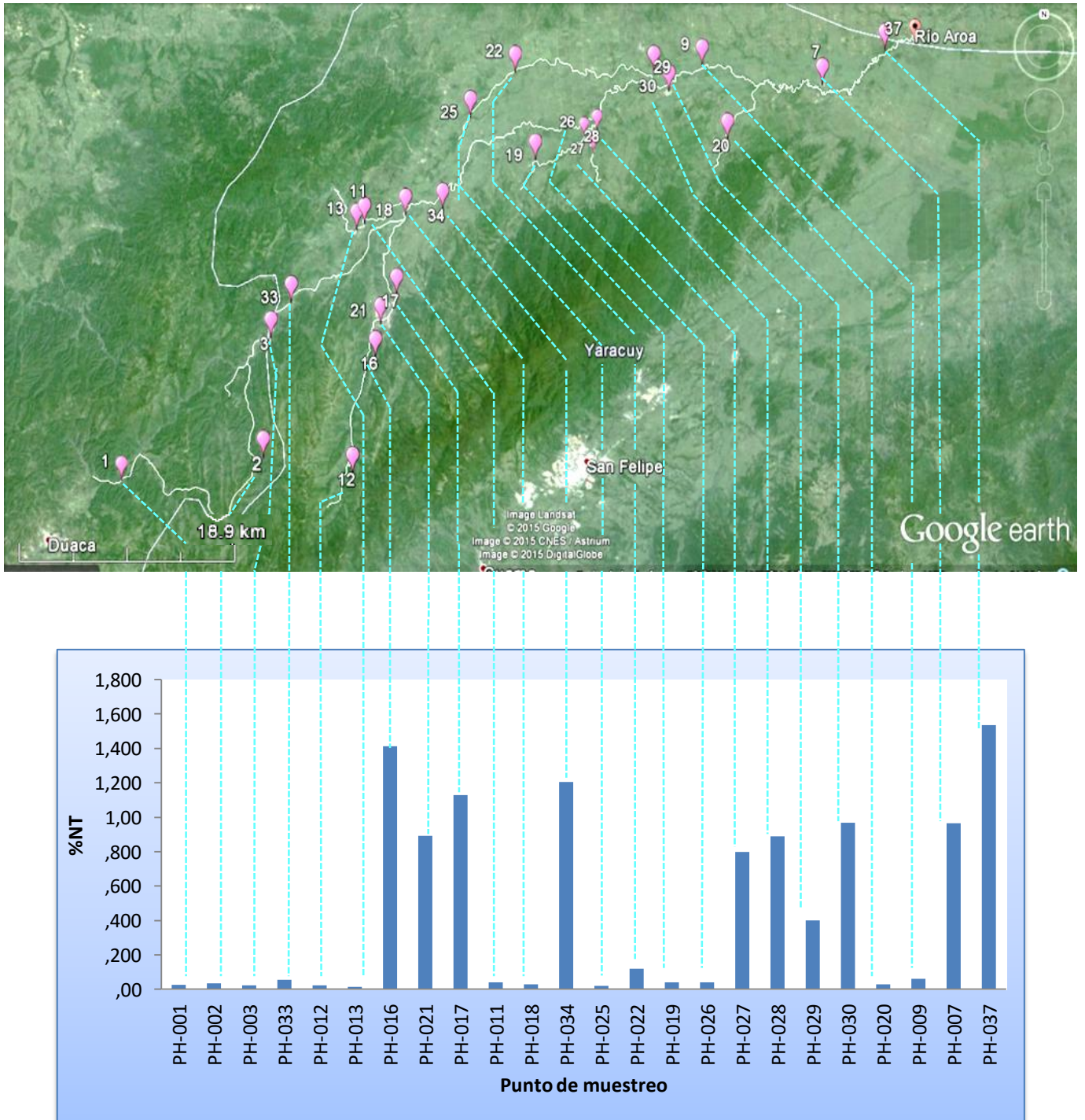


Figura 29: Mapa de la distribución espacial de Nitrógeno total en la cuenca del río Aroa.

Puesto que el nitrógeno puede ser tanto de origen autóctono, por la producción fitoplanctónica, como alóctono, por las escorrentías y aguas servidas, los asentamientos urbanos podrían incrementar la concentración de nitrógeno en el sistema por el aporte de aguas residuales domésticas, agropecuarias e industriales, distorsionando así la dinámica natural de este elementos dentro del sistema fluvial, de esta manera se puede observar que los valores más altos están atribuidos a las zonas donde hay poblado entre los cuales se encuentra Aroa, el Hacha, Carabobo y Yumare.

Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por Martínez y Martínez (2011) en los sedimentos superficiales en la Península de Paria, donde obtuvieron un rango de valores de nitrógeno total de 0,01 y 0,12% en la fracción de limo y 0,02 y 0,58% para la fracción de arcilla. Los valores de NT en la fracción de limo presentaron una tendencia a aumentar hacia el occidente de la Península de Paria, sin embargo para la fracción de arcilla no mostró esta tendencia. Se puede observar que esta fracción tuvo valores más altos de nitrógeno, lo que permite inferir que este elemento puede ser retenido por las arcillas presentes en los sedimento mediante a procesos de adsorción de iones como NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ ; por lo tanto, la afinidad del nitrógeno por la fracción de grano fino va a depender a la cantidad de minerales de arcilla presente en los sedimentos (Pellerin *et al.* 2004 citado en Martínez, 2011).

En los sedimentos, los procesos de fijación de Nitrógeno se encuentran fuertemente influenciados por parámetros como pH, temperatura, condición redox, producción primaria, entre otros. Meléndez (1987) en su trabajo realizado acerca de la caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, estableció una línea base tentativa para la concentración de Nt en sitios considerados no contaminados, obteniendo un valor de 0,12%. Al ser comparado este valor con los obtenidos en la presente investigación se puede observar que los valores superiores de Nitrógeno Total se encuentran solo en las zonas pobladas (figura 30).

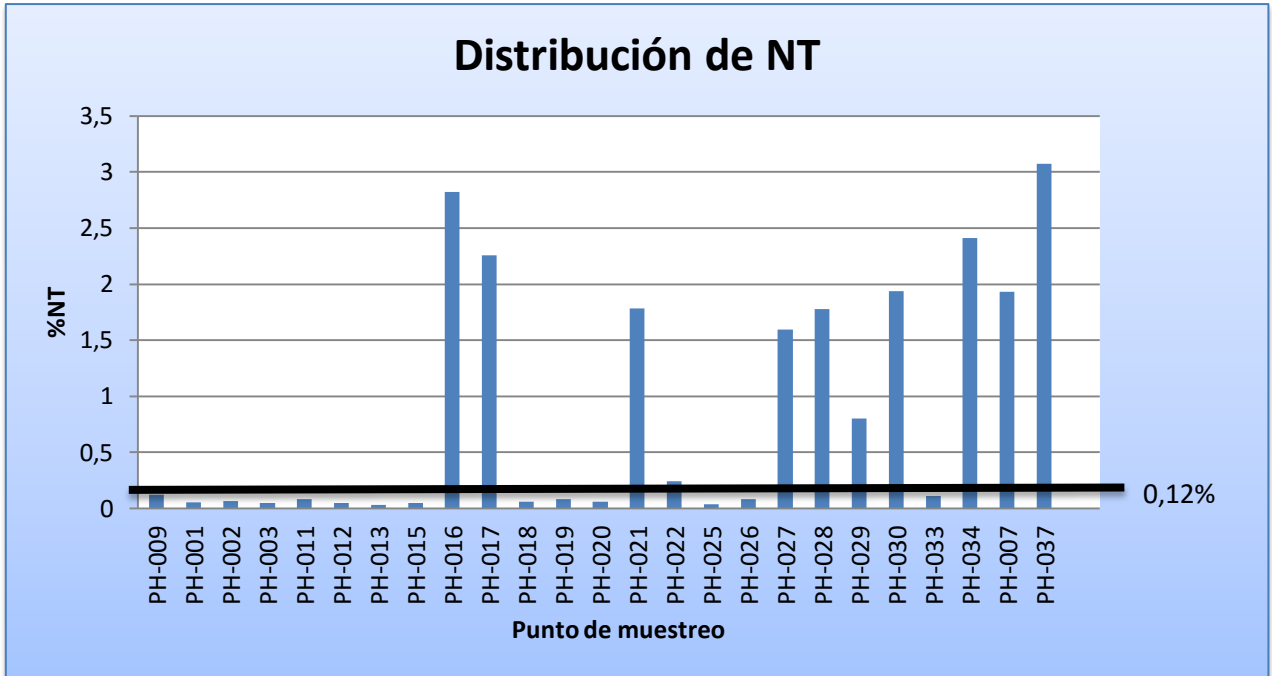


Figura 30: Distribución de nitrógeno total de las muestras tomadas en el río Aroa en comparación con la concentración base propuesta por Meléndez (1987).

Es importante destacar, que al incrementarse la actividad biológica y la temperatura en cualquier ecosistema, aumenta el metabolismo del nitrógeno orgánico. El NH_4^+ se difunde en el agua, el oxígeno disuelto incrementa su penetración al sedimento, siendo esta liberación superior a la requerida por el fitoplancton (Bonilla *et al.*, 1995).

7.1.5 Relación C/N

Entre el C, N y P, existe una estrecha relación, sobre todo en la producción primaria, donde los procesos fotosintéticos dan origen a la materia orgánica presente en los sistemas naturales. Las relaciones C/N y C/P han sido utilizadas como indicativos del tipo y procedencia de la materia orgánica presente en el sedimento. Existe diversidad de criterios para establecer el origen y procedencia, debido a que se han realizado estudios en diferentes ambientes y condiciones, utilizándose diferentes razonamientos para establecer valores indicativos de estas proporciones (Martínez, 2011).

La principal fuente de nitrógeno en el lecho del río es la materia orgánica, liberándose por la acción de microorganismos que la descomponen. La materia orgánica que se acumula en forma de partículas en el fondo es mineralizada por la flora microbiana con la consecuente liberación de amonio. El nitrógeno puede ser retenido por las arcillas presentes en el sedimento por intercambio catiónico; sin embargo, la proporción de amonio fijado está en función de la cantidad de este ion en solución, al tipo de arcilla presente y al contenido de otros iones en los poros del sedimento (Pellerin, 2004).

Ogrinc *et al.* (2008), establecen el origen de la materia orgánica de acuerdo a su relación C/N de la siguiente manera: C/N: 5 a 8 origen fitoplancton, entre 10-30 micrófitas y >50 plantas terrestres. Hedges (1992), propone que al ser la razón de C/N mayor de 10 pudiese interpretarse que el plancton altamente degradado permanece en los sedimentos, pero podría también ser el resultado de la mezcla de plancton fresco y restos de plantas vasculares. Este mismo autor propuso que una razón de C/N entre 15 y 85 indica materia orgánica vegetal transportada desde el continente que se presenta como sustancias húmicas altamente oxidadas y pobres en nitrógeno, además indica que cuando hay materia orgánica rica en Nitrógeno asociada a grano fino, la razón C/N debe estar entre 10 y 13. Según Romankevich (1984), valores elevados de la razón C/N (11,8 -33,3) son característicos de sedimentos carbonatados, en los cuales, los compuestos nitrogenados no son preservados preferentemente como materia particulada, lo que implica que la degradación de estos compuestos es acelerada.

En el apéndice D se puede observar las relaciones C/N para las muestras analizadas en esta investigación, estos valores estuvieron entre 0 y 39 con una media de 10. Tomando en cuenta la clasificación de Ogrinc *et al.* (2008), las muestras analizadas en los sedimentos de fondo del río Aroa de la fracción limo-arcilla pueden ser de origen del fitoplancton y micrófitas; sin embargo, como se mencionó anteriormente, el hecho de que las concentraciones de nitrógeno sean elevadas producto de una posible fuente antrópica, puede ocasionar la disminución de la relación C/N.

En la figura 31 se presenta el gráfico de relación de C/N, en él se puede observar que no hay correlación, por otra parte se puede observar que hay dos poblaciones. Al ser comparados los valores de Nitrógeno Total con los valores de Carbono Orgánico se puede ver que en estas zonas también hay altas concentraciones de Carbono (si son comparadas con las demás muestras) esto indica que las concentraciones de este elemento en estas zonas están controladas principalmente por factores antropogénicos como el uso de fertilizantes y pesticidas (Figura 31).

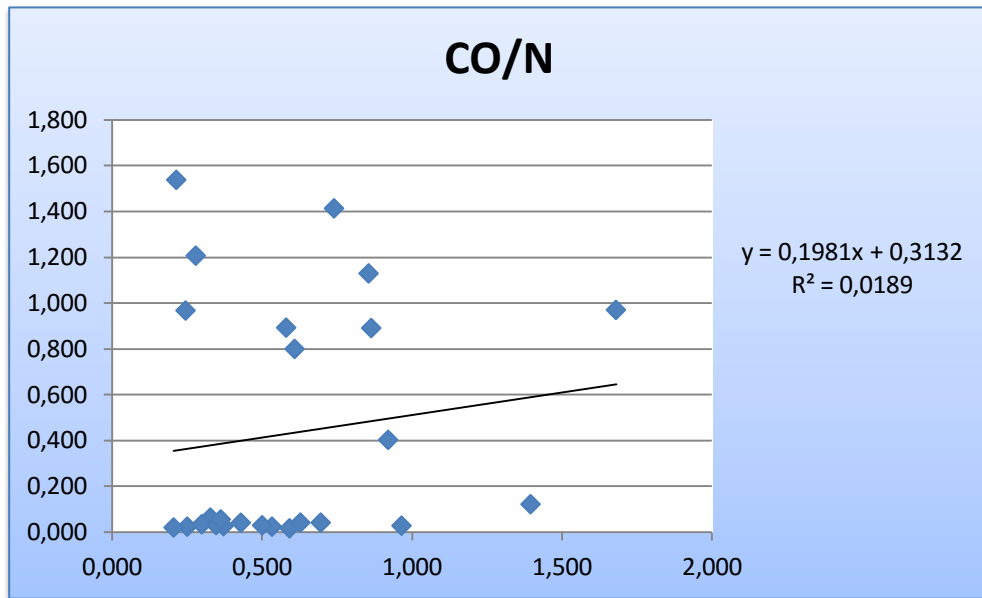


Figura 31: Grafico de correlación CO/NT

De acuerdo con los criterios mencionados anteriormente donde varios autores establecen la razón C/N, mientras mayor es el contenido de Nitrógeno en la materia orgánica, más baja es esta relación, y es indicativo de una materia orgánica de tipo terrestre, originada por plantas superiores que son ricas en compuestos nitrogenados. Sin embargo, es importante recordar que la materia orgánica presente en la zona de estudio está siendo influenciada por factores antrópicos, por lo que sería incorrecto establecer como única fuente de este elemento el origen natural propio de la materia orgánica.

Las actividades antropogénicas como el uso generalizado de productos químicos orgánicos puede alterar las relaciones C / N de la materia orgánica de origen natural. Además durante la diagénesis, la relación C / N puede ser alterado por la degradación selectiva de componentes de la materia orgánica, Por lo general, las relaciones C / N tienden a disminuir con el tiempo debido a la liberación de CO₂ o CH₄ como productos de degradación o descomposición (particularmente en las primeras etapas), mientras que el amoníaco es preservado, adicionando nitrógeno microbiano asociado (Yu, *et al.* 2012; Gao *et al.*, 2010).

7.1.6 Fósforo Total (PT)

Las concentraciones de fósforo total oscilaron entre valores de 3,32 y 10,48 ppm, con una media de 5,46 y una mediana igual 5,49. En el apéndice C se presenta los valores obtenidos para cada una de las muestras analizadas en la presente investigación. Las concentraciones de fósforo fueron obtenidas a partir de la curva de calibración realizada (apéndice G.1) donde se obtuvo una ecuación de la recta de $y = 6,6083x + 0,052$. En la figura 32 se presenta la caja gráfica con los valores estadísticos antes expuestos.

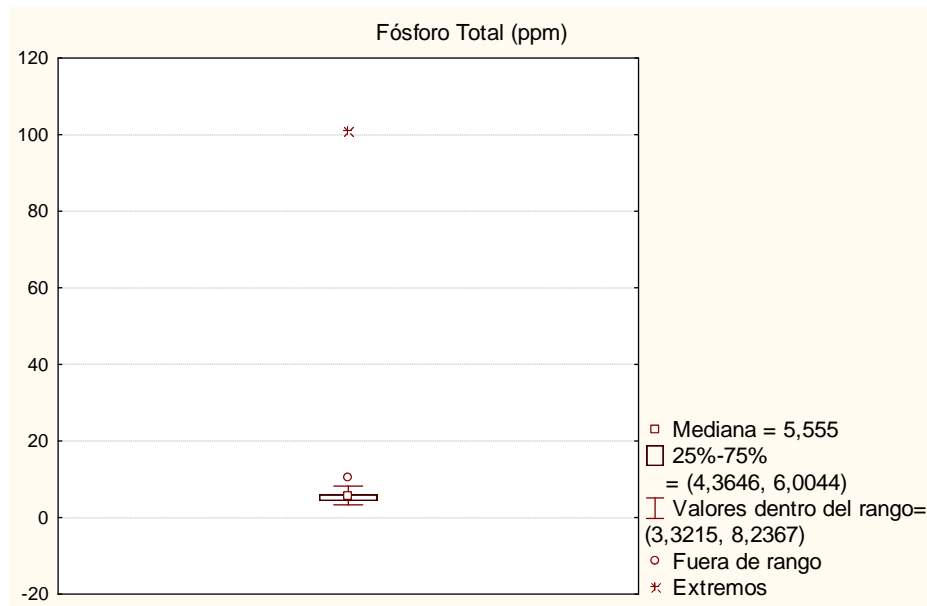


Figura 32: Caja gráfica para fósforo total determinado en la fracción limo-arcilla del río Aroa.

Los valores más bajos se localizaron en las muestras PH-021 y PH-027 donde hubo un concentración $<0,03$ ppm (por debajo del límite de detección) por otra parte los valores más altos fueron en las muestras PH-017 y PH-016 con valores respectivos de 10,48 y 8,24 ppm.

En la figura 33 se expone el gráfico de distribución de fósforo total, en él se puede observar que las mayores concentraciones se encuentran en los afluentes, como la muestra PH-016 Y PH-017, que se encuentran ubicados en el poblado de Aroa.

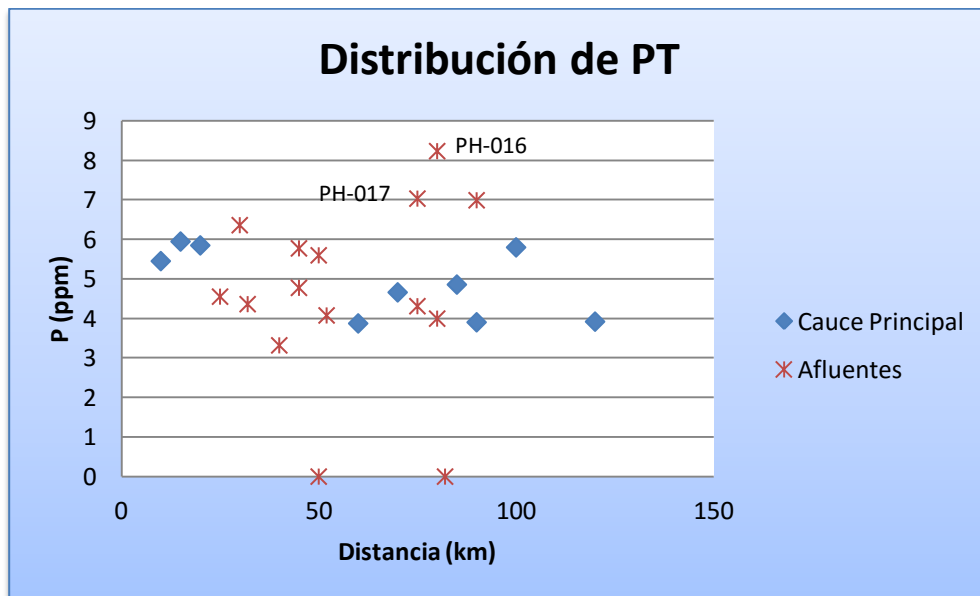


Figura 33: Distribución de fósforo total en el río Aroa (de la desembocadura hasta la naciente).

En la figura 34 se puede observar el mapa de distribución espacial del fósforo total.

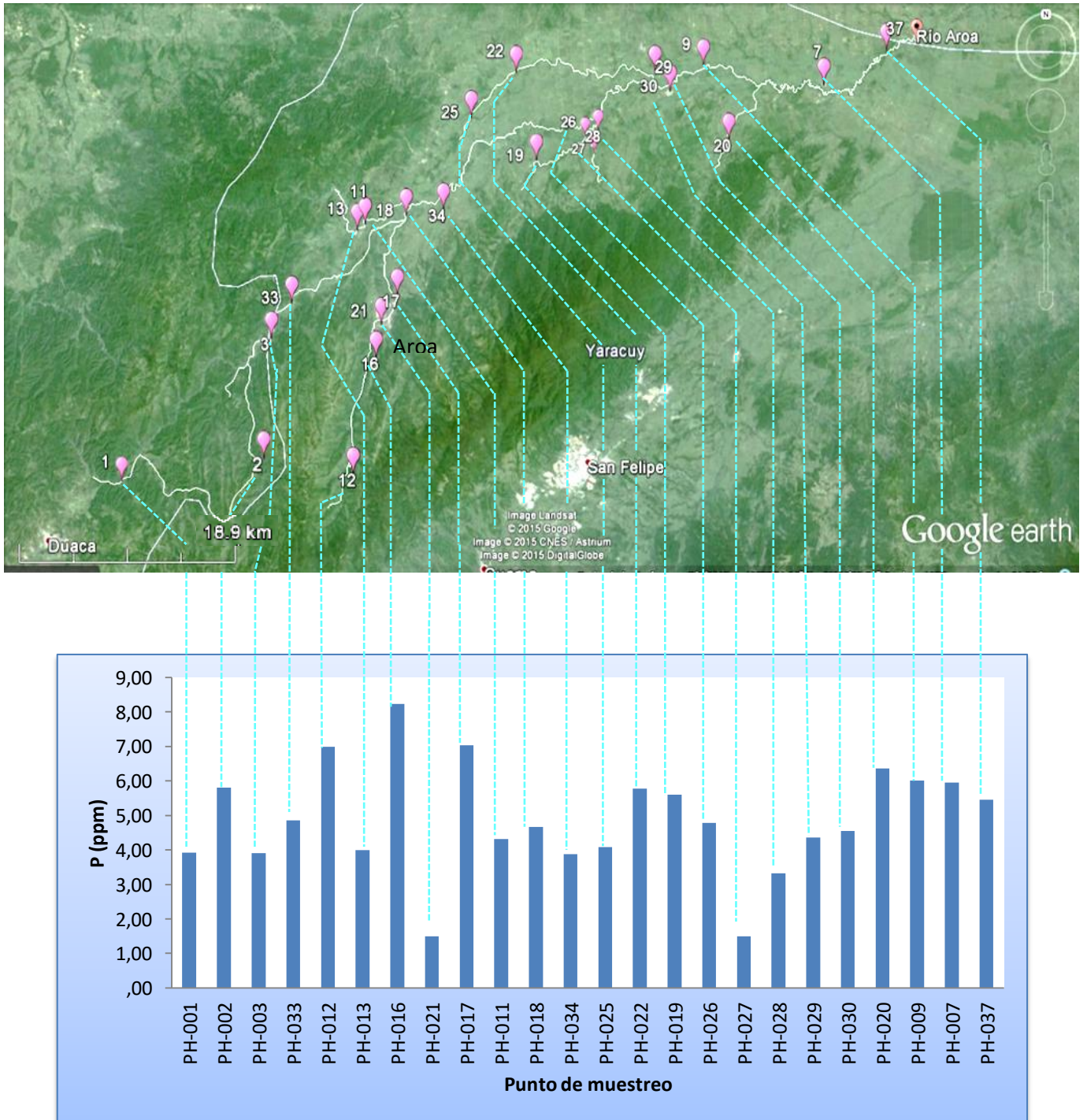


Figura 34: Mapa de la distribución espacial de fósforo total en la cuenca del río Aroa.

Los resultados obtenidos para la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo del río Aroa fueron comparados con los obtenidos por Dinelli *et al.* (2005) donde se observa que los valores de fósforo en el río Aroa se encuentran empobrecidos 20 veces con respecto a los sedimentos obtenidos en el río Arno (Italia), estos autores presentan valores de 212 a 3282 ppm, las principales anomalías las obtuvieron en el río Arno aguas abajo de Florencia y en los afluentes Bisenzio y Ombrone, es decir no sólo en la desembocadura de la cuenca, sino también en la sección superior de los ríos (naciente del río); Estas anomalías corresponden a la alta densidad urbana y a la presencia de muchos asentamientos industriales. En la zona norte de Florencia, entre Pistoia y Prato, hay viveros de flores que manipulan fertilizantes, de esta manera Dinelli *et al.* (2005) concluyen que este podría ser la fuente principal de fósforo para el río, además de fuentes domésticas y el uso excesivo de fertilizantes en la actividad agrícola, contaminando de esta manera la cuenca del río Arno. Además, es importante destacar que no existen fuentes de minerales fosfáticos en las rocas adyacentes a la cuenca, por lo que no existe un aporte litológico relevante para el elemento fósforo.

7.1.7 Relación C/P

La relación C/P es un parámetro que permite establecer la relación existente entre el fósforo y la materia orgánica y establecer el origen de la misma. En las muestras analizadas en los sedimentos de fondo del río Aroa los valores de esta razón estuvieron entre 353 y 4059, con un promedio de 1318 y una mediana igual a 769. El mayor valor de relación se encontró en la muestra PH-027 y el menor valor se corresponde con la muestra PH-015 (figura 35).

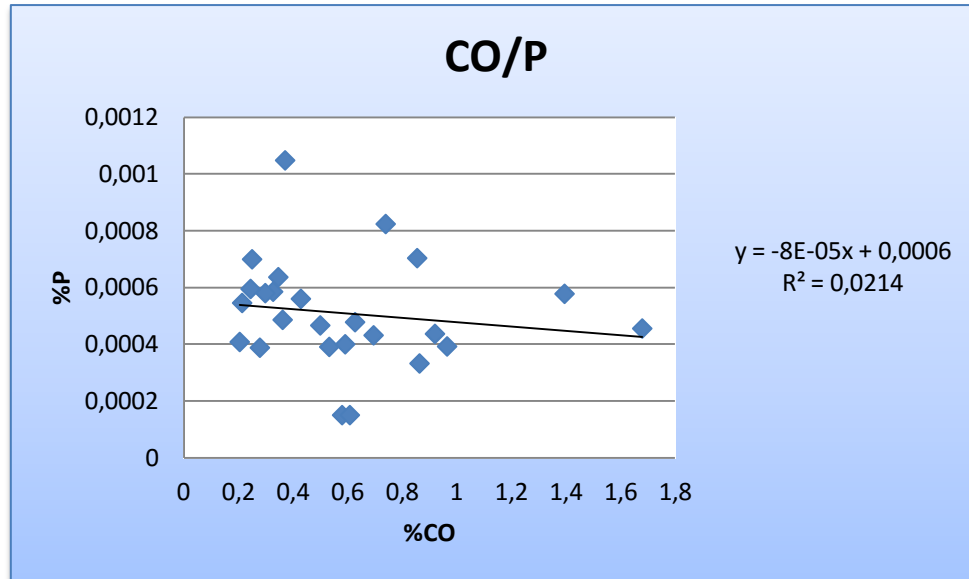


Figura 35: Grafico de correlación CO/PT

De acuerdo con Ramírez y Rose (1992) la materia orgánica se puede originar a partir de bacterias si la relación C/P oscila entre 5 y 8, es de origen animal si dicho valor está entre 10 y 30 y puede ser de origen vegetal (hongos) si dicha razón está dentro del rango 15 a 50. Esto indica que no existe un origen único de la materia orgánica y que la fuente de la misma es diversa. Los resultados obtenidos en la presente investigación de la relación C/P son muy elevados con respecto a lo propuesto por Ramírez y Rose (1992), esto radica en la baja concentración de fósforo para los sedimentos estudiados, lo que quiere decir que no siempre puede aplicarse dicha relación o que la misma debe abarcar un rango más amplio.

7.2 Precisión de los análisis

Con la finalidad de medir la precisión analítica, desviación estándar y coeficiente de variación de los métodos analíticos para los análisis elementales de Carbono total, Carbono orgánico, Nitrógeno total y Fósforo total, se realizó dichos análisis de la misma manera por quintuplicado a una muestra de sedimento escogida aleatoriamente, donde los valores correspondientes a la media, desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación se pueden observar en los apéndices E.1, E.2, E.3, E.4; para todos los análisis elementales de la presente investigación indicaron un menor grado de dispersión de los resultados respecto al valor promedio deduciéndose buena reproducibilidad de los resultados. De esta manera los métodos analíticos son confiables.

En cuanto al análisis de la exactitud, ésta solamente se realizó para las medidas de Ct y Nt a partir del análisis de estas especies con patrones de referencia certificados, Para Carbono Total se realizó el análisis de la misma manera para un patrón certificado de suelos (apéndice F) con estos resultados se corroboró que los métodos utilizados son precisos y exactos. De igual manera para el Nitrógeno se determinó el porcentaje de N en NH_4Cl de alta pureza, para poder establecer la confiabilidad del método empleado. Los valores obtenidos arrojaron un menor grado de dispersión en cuanto al valor teórico asociado a dichos patrones, de manera que se infiere buena confiabilidad de las medidas obtenidas por los métodos de análisis empleados. Los resultados del análisis de exactitud se muestran en los apéndices F Y F.1.

8. CONCLUSIONES

- Las concentraciones de carbono total en los sedimentos de fondo del río Aroa oscilaron entre 0,53% y 4,49%, las mayores concentraciones de este variable estuvieron asociadas a las muestras cercanas a los poblados, Aroa, Cayure y Santa Ana; donde la más alta concentración estuvo asociada a la muestra PH-022 (4,19%) se localizó en el pueblo Socremo. A pesar de ello estas altas concentraciones de carbono total están controladas por la distribución de carbono inorgánico asociado a la litología presente en la zona.
- El porcentaje de carbono orgánico obtenido estuvo entre 0,21% y 1,68%, con un promedio de 0,56%. Se observaron dos tendencias marcadas a lo largo de la cuenca, la primera establecida por el cauce principal el cual muestra valores de carbono orgánico por debajo del promedio, mientras que los afluentes del mismo presentan las mayores concentraciones de esta especie (por encima del promedio) reflejadas por las muestras ubicadas cercana de los poblados Aroa, Socremo, Yumare y Carabobo, lo que se atribuye estas altas concentraciones a contaminación antropogénica.
- Los valores de concentración de carbono inorgánico para los sedimentos de fondo del río Aroa estuvieron entre 0,12% y 3,41% con un valor medio de 1,90. Los valores más altos se reflejaron en las nacientes del río, atribuyéndose a las litologías presentes en zona tales como Fm. Aroa, Fm. Nirgua y Fm. Ojo de Agua, las cuales presentan composiciones calcáreas.
- El carbono total obtenido para las muestras de sedimentos de fondo del río Aroa está siendo controlado por el carbono inorgánico presente en la zona, esto debido al alto coeficiente de correlación Pearson ($R^2= 0,9032$) hallado para estas dos variables.
- Las concentraciones de Nitrógeno Total obtenidos para la fracción limo-arcilla en los sedimentos de fondo del río Aroa presentaron variaciones entre

0,015% y 1,53%. Las mayores concentraciones de nitrógeno total se encontraron en las zonas pobladas Aroa, el Hacha, Carabobo y Yumare este incremento puede ser causado por el aporte de aguas residuales domésticas, agropecuarias (uso de fertilizantes y plaguicidas) e industriales, distorsionando así la dinámica natural de este elemento dentro del sistema fluvial.

- Las relaciones C/N para las muestras analizadas en esta investigación, estuvieron entre 0 y 39 con una media de 10. Los valores más bajos de esta relación se encontraron en las muestras donde presentaban mayor contenido de nitrógeno asociado a la contaminación urbana. Tomando en cuenta la clasificación de Ogrinc et al. (2008), las muestras analizadas en los sedimentos de fondo del río Aroa de la fracción limo-arcilla pueden ser de origen del fitoplancton y de micrófitas.
- Las concentraciones Fósforo Total oscilaron entre valores de 3,32 y 10,48 ppm, los valores más bajos se localizaron en las muestras PH-021 y PH-027 donde hubo un concentración $<0,03$ ppm (por debajo del límite de detección) por otra parte los valores más altos fueron en las muestras PH-015 y PH-016 con valores respectivos de 10,48 y 8,24 ppm. Estos valores se encuentran empobrecidos alrededor de 20 veces con respectos a los hallados por Dinelli (2005) para los sedimentos de fondo del río Arno (Italia), lo que indica que esta especie no está contaminando los sedimentos del río Aroa.
- Relación C/P para los sedimentos de fondo del río Aroa oscilaron entre 353 y 4059, con un promedio de 1318, al presentar valores tan altos en esta relación no pueden ser clasificados por la tabla propuesta por Ramírez y Rose (1992).

9. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio hidrogeoquímico en la cuenca del río Aroa con la finalidad de observar la posible contaminación por especies nitrogenadas debido a las altas concentraciones halladas para los sedimentos de fondo.
- Realizar un estudio de la concentración de los metales pesados y compuestos poliaromáticos en los sedimentos estudiados en el presente trabajo, con la finalidad de evaluar la influencia de las actividades antrópicas sobre esta cuenca.

10. BIBLIOGRAFÍA

Arche, A. (2010). *Sedimentología*. España: Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1290 p.

Ávila, P. (2003). *Agua, medio ambiente y desarrollo en el siglo XXI*. México: Instituto Mexicano de tecnología del agua. 504 p.

Barreto, E., 2006. *Estudio hidrogeoquímico de las aguas superficiales de la zona costera comprendida entre las bocas de los ríos Yaracuy y Tocuyo, estado Falcón, Venezuela*. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 120p.

Begon, M., Townsend C. and Harper J. (2006). *Ecology, from individuals to ecosystems*. Fourth edition. Blackwell Publishing. Australia. 738 p.

Bonilla, J.; Fermin, I.; Gamboa, B y Cabrera, M. (1995). Aspectos geoquímicos de los sedimentos superficiales del ecosistema marino costero de José, estado Anzoátegui, Venezuela. Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela. Universidad de Oriente. 32: 5-23.

Campbell, N; Reece J. (2007). Séptima edición. Editorial medica panamericana. España 1500 pag.

Chacón, Y. (2013). *Estudio de la distribución espacial de carbono, nitrógeno y azufre en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica, Caracas. 88p.

Christiansen, E. (2009). *Earth's dynamic systems: river systems* [Documento en línea]. Disponible: http://www.earthds.info/pdfs/EDS_12.PDF [Consulta: 2015, Agosto 15].

COPLANARH. (1974). Informe geomorfológico del sistema montañoso noroccidental. Inventario nacional de tierras. Comisión del Plan Nacional de Aprovechamiento de los Recursos Hidráulicos. 184 pp.

COPLANARH. (1975). Inventario nacional de tierras. Regiones: costa noroccidental, centro occidental y central. Comisión del Plan Nacional de Aprovechamiento de los Recursos Hidráulicos, volumen I, Ministerio de Agricultura y Cría, Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias, Venezuela. 493 pp.

Cox, P. (1995). *The Elements on Earth*. First edition. Oxford University Press. New York. 286 p.

Datta, D., Gupta, L. and Subramanian, V. (1999). Distribution of C, N and P in the sediments of the Ganges- Brahmaputra-Meghna river system in the Bengal basin. *Organic Geochemistry*. 30. 75-82 p.

De la Llata, M. (2003), *Ecología y medio ambiente*. Editorial Progreso, S.A. De C.V. Segunda edición. 231p.

Díaz, M. (1984). *Sedimentación Fluvial*. Ciclo de seminarios de sedimentología, vol. 1. División de Geología del Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 177-191pp.

Dinakaran, J. and Krishnayya, S. (2011). Variations in total organic carbon and grain size distribution in ephemeral river sediments in western India. *International Journal of Sediment Research*. 26: 239 – 246 p.

Dinelli, E., Cortecchi, G., Lucchini, F. y Zantedeschi, E. (2005). Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochemical Journal*, Vol. 39, 531 to 545 pp.

Elliott, S. (2010). *El río y la forma introducción a la geomorfología fluvial*. Primera edición. RIL editores. Santiago de Chile. 324 p.

Fassbender, H. y Bornemisza, E. (1987). *Química de los suelos con énfasis en suelos de América Latina*. (2a Ed.). Editorial IICA. 420 p

Freon, P. y Mendoza, J. (2003). *Explotación en el Oriente de Venezuela*. IRD Editions. Paris.171-206.

Gao, X.; Yang, Y.; Wang, C. (2012). Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Marine Pollution Bulletin* 64. 1148–1155 p.

González, F. (2009). *Estudio geoquímico de los elementos C, N y P en los sedimentos de fondo, depositados en el Golfo de Cuare, Estado Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 94 p.

Guillen, R. (1982). *Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y C (orgánico) en los sedimentos del río Tuy*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias

Havlin J., Beaton J., Tisdale S. y Nelson W. (1999). Phosphorous. En soil fertility and fertilizers. An Introduction to Nutrient management. Sixth edition. Prentice Hall, New Jersey, USA. 499 p.

Hedges, J. (1992). Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. chem.*, 39: 67-63.

Hipólito, A. (2008). Aspectos estructurales y florísticos de cuatro bosques ribereños de la cuenca del río Aroa, Estado Yaracuy, Venezuela. *Acta botánica de Venezuela*. 31 (1): 273-290

Huber, O. (1997). Ambientes fisiográficos y vegetales de Venezuela. Pp. 279-298. En: E. La Marca (Ed.), *Vertebrados actuales y fósiles de Venezuela*. Museo de Ciencia y Tecnología de Mérida, Venezuela

Jackson, M. (1976). *Análisis químico de suelos*. Edición Omega, S. A. España. 662 p.

Kleber, M., Sollins, P. y Sutton, R. (2007). A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85, 9-24.

Laguado, C (2009). *Evaluación del comportamiento geoquímico del fósforo en suelos de la cuenca alta del río manzanares en el estado sucre*. Trabajo de grado. Universidad de Oriente, núcleo de sucre, escuela de ciencias, departamento de química. 72p.

Lentino, M. Y Bruni, A. (1994). *Humedales costeros de Venezuela: situación ambiental*. Sociedad Conservacionista Audubon de Venezuela, Caracas. 188 pp.

Liu, Q., Liu, S., Zhao, H., Deng, L., Wang, C., Zhao, Q. and Dong, S. (2015). The phosphorus speciations in the sediments up- and down- stream of cascade dams along the middle Lancang River. *Chemosphere*. 120. 653-659 p.

Liu, X., Li, Z., Li, P., Zhu, B., Long, F., Cheng, Y., Wang, T. and Lu, K. (2015). Changes in carbon and nitrogen with particle size in bottom sediments in the Dan River, China. *Quaternary International*, Elsevier. 380-381. 305-313p.

Lukawska, K., Kielczewska, J. and Bolalek, J. (2014). Factors controlling spatial distributions and relationships of carbon, nitrogen, phosphorus and sulphur in sediments of the stratified and eutrophic Gulf of Gdansk. *Continental Shelf Research*. 85. 168-180 p.

Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. REVERTÉ EDICIONES, S.A. España. 620pag.

Manahan, S. (2001). *Frontmatter: Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: Editorial CRC Press LLC. 568 p.

Martínez, M. and Martínez, G. (2011). Organic carbon, phosphorus and nitrogen in surface sediments of the marine-coastal region north and south of the Paria Peninsula, Venezuela. *Environ Earth Sci*

Mason, B. Y Moore, C. (1966). *Principles of Geochemistry*. Third edition. John Wiley & Sons, INC. New York. 329 p.

Matteucci, S., Colma, A. Y Pla, L. (1979). La vegetación de Falcón. Instituto Universitario de Tecnología, Coro. 292 pp.

McClain, M. y Elsenbeer H. (2001). Terrestrial Inputs to Amazon Streams an Internal Biogeochemical Processing. En: McClain M. E. Victoria R. L. y J. E. Richey. (Eds) The Biogeochemistry of the Amazon Basin, Oxford University Press, EUA, pp. 199-202.

Meléndez, W. (1987). *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas

Méndez, J. (2006). Petrología. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela. 363 p.

Molina, K (2002). *Estudio preliminar del carbono orgánico disuelto en los ríos Orinoco, bita y meta, en el área de influencia de puerto Carreño*. Tesis para optar al título de biólogo. Universidad de los Andes, facultad de ciencias biológicas, Bogotá.

Monroe, J. Wicander R. y Pozo, M. (2008). Geología dinámica y evolución de la tierra. España. Paraninfo s.a. 4ta edición.

Nasser, K. (2012). *Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.

Nelson, E. (2008). Principles of Environmental Geochemistry. Editorial Brooks/Cole-Thomson Learning. First edition. 514 p.

Ogrinc, N., Markovics, R., Kanduc, T., Walter, L. y Hamilton, S. (2008). Sources and transport of Carbon and Nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. Applied Geochemistry, 23: 3685 - 3698 p.

Pellerin, J.; Wollheim, W.; Hopkinson, C.; McDowell, W.; Williams, M.; Vörösmarty, C. and Daley, M. (2004). Role of wetlands and developed land use and dissolved organic nitrogen concentrations and DON/TDN in northeastern U.S. river and streams. *Limnol. Oceanogr.* 49:910-918.

Perry, C. and Taylor, K. (2007). *Environmental Sedimentology*. First edition. Blackwell Publishing. Singapore. 441 p.

Pinto, C. (1996). *Metodología para la elaboración de planes maestros de cuencas: marco conceptual*. [Documento en línea]. Disponible: http://www.cepes.org.pe/pdf/OCR/Partidos/metodologia_planes_maestros/metodologia_planes_maestros1.pdf

Ramírez, A. y Rose, A. (1992). Analytical geochemistry of organic phosphorus and its correlation with organic carbon in marine and fluvial sediments and soils. *American Journal of Science*, 292: 421 -454p.

Ramírez, M., 2006. Caracterización geoquímica de los sólidos suspendidos de la cuenca baja del río Tocuyo y los sedimentos de sus zonas de influencia, estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 109p.

Rivas, A. 2008., *Estudio de la distribución y abundancia de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Hg y P en los sólidos suspendidos de la cuenca baja del Río Tocuyo y en los sedimentos de sus zonas de influencia, estado Falcón*. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 88p.

Rivero, D (2012). *Geoquímica de carbono, nitrógeno y fósforo en sedimentos superficiales del litoral costero de río caribe, estado sucre*. Trabajo de grado. Universidad de Oriente, núcleo de sucre, escuela de ciencias, departamento de química. 74p.

Romankevich, E. (1984). *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer-Verlag. Berlin. 329pp.

Rojas, E. y Serrano, A. (2007) *Importancia del agua subterránea como fuente de abastecimiento de agua potable en Venezuela*. [Versión completa en línea]. Trabajo especial de grado, Universidad de Oriente, Escuela de Ingeniería. Disponible: <http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/272/1/Tesis-IC007-R72.pdf> [Consulta: 2015, Agosto 15].

Sánchez, B., Ruiz, M., Ríos, M. (2005). Materia orgánica y actividad biológica del suelo en relación con la altitud, en la cuenca del río Maracay, estado Aragua. *Agronomía Trop.* 55(4). 507-534 p.

Sapiña, F. (2006). ¿Un futuro sostenible?. Càtedra de Divulgació de la Ciència. Valencia. 167p.

Schlesinger, W. (2000). *Biogeoquímica, un análisis del cambio global*. Primera edición. Editorial Ariel. Barcelona. 554 p.

Smith, R. (1972). La vegetación actual de la región centro occidental: Falcón, Lara, Portuguesa y Yaracuy de Venezuela. Un resumen ecológico de acuerdo a la fotointerpretación. *Boletín IFLA* 39/40: 3-44.

Smith, R., y Smith, T. (2001). *Ecología*. Cuarta edición. Pearson Educación, S.A. Madrid. 664 p.

Sierra, I., Morante, S. y Pérez, D. (2007). *Experimentación en química analítica. Ciencias experimentales y tecnología: Vol. 20*. Madrid: Dykinson.

Tarbut, E.J. y Lutgens, F.K. (2005). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física*. Octava edición. Editorial Prentice Hall. 686 p.

Teodoru, C., Friedl, G., Friedrich, J., Roehl, U., Sturm, M., and Wehrli, B. (2007). Spatial distribution and recent changes in carbon, nitrogen and phosphorus accumulation in sediments of the Black Sea. *Marine Chemistry*. 105. 52-69 p.

Thompson, G. y Turk, J. (1998). Introduction to physical geology. Florida: University of California.

Van der Peijl, Mj. and Verhoeven, J. (1999). A model carbón, nitrogen and phosphorus dynamics and their interactions in river marginal wetlands. Ecological Modelling. 118. 95-130 p.

Wafar, M., Corre, P. and Birrien, J. (1989). Transport of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in a Brittany River, France. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 29. 489-500 p.

Wetter, M (2008). *Fraccionamiento del fósforo en sedimentos superficiales del río manzanares, estado sucre, Venezuela*. Trabajo de grado. Universidad de Oriente, núcleo de sucre, escuela de ciencias, departamento de química. 89p.

Yu, F.; Zong, Y.; Lloyd, J.; Huang, G.; Leng, M.; Kendrick, C.; Lamb, A.; Yim, W. (2010). Bulk organic ^{13}C and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, southern China. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 87. 618- 630 p.

11. APÉNDICES

Apéndice A: Valores de pH, temperatura y STD de todas las muestras recolectadas en los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	pH	Temperatura (°C)	STD (mg/L)
PH-001	8,47	24,7	264
PH-002	8,52	23,1	203
PH-003	8,24	26,4	242
PH-007	8,27	27,5	338
PH-009	7,86	25,7	386
PH-011	7,73	28,7	313
PH-012	7,78	28,7	405
PH-013	7,89	30,3	263
PH-015	7,9	24,4	185
PH-016	7,3	27,7	315
PH-017	7,75	30,6	291
PH-018	7,98	29,8	268
PH-019	8	27,8	165,5
PH-020	8,01	29,3	270
PH-021	7,84	28	307
PH-022	7,67	26,9	454
PH-025	7,3	26	167
PH-026	7,76	29,6	176,5
PH-027	8,17	28,7	148,6
PH-028	8,5	28,4	158,4
PH-029	7,57	27,5	460
PH-030	7,65	26,5	412
PH-033	8,2	26,6	260
PH-034	8,28	27	81,2
PH-037	8,15	29,1	357

Apéndice B. Masa en gramos (g) de las muestras analizadas.

Muestra	% Fracción <230 malla	Masa CT (±0,0001) g	Masa CO (±0,0001) g	Masa NT (±0,0001) g	Masa PT (±0,0001) g
PH-009	18,69	0,1757	0,1764	0,4033	0,4033
PH-001	1,40	0,1755	0,1734	0,4055	0,4055
PH-002	5,70	0,1784	0,1747	0,4081	0,4081
PH-003	6,06	0,1745	0,1775	0,4035	0,4035
PH-011	11,49	0,1767	0,1723	0,4018	0,4018
PH-012	9,04	0,1745	0,1736	0,4024	0,4024
PH-009(1)	-	0,1752	0,1778	0,4051	0,4051
PH-013	9,84	0,1765	0,1737	0,4015	0,4015
PH-015	6,36	0,1726	0,1746	0,4002	0,4002
PH-016	3,78	0,1778	0,1752	0,4024	0,4024
PH-017	10,02	0,1761	0,1746	0,4030	0,4030
PH-018	12,78	0,1755	0,1744	0,4026	0,4026
PH-009(2)	-	0,1722	0,1776	0,4069	0,4069
PH-019	1,74	0,1738	0,1766	0,4078	0,4078
PH-020	2,00	0,1725	0,1784	0,4090	0,4090
PH-021	6,64	0,1759	0,1782	0,4007	0,4007
PH-022	6,51	0,1793	0,1782	0,4045	0,4045
PH-025	1,75	0,1714	0,1763	0,4033	0,4033
PH-009(3)	-	0,1788	0,1757	0,4030	0,4030
PH-026	2,41	0,1794	0,1720	0,4016	0,4016
PH-027	0,62	0,1719	0,1722	0,4067	0,4067
PH-028	4,93	0,174	0,1716	0,4015	0,4015
PH-029	1,23	0,1769	0,1761	0,4044	0,4044
PH-030	6,69	0,1719	0,1705	0,4022	0,4022
PH-009(4)	-	0,1774	0,1771	0,4095	0,4095
PH-033	1,87	0,1714	0,1714	0,4060	0,4060
PH-034	0,91	0,1727	0,1770	0,4040	0,4040
PH-07	16,16	0,1738	0,1755	0,4033	0,4033
PH-37	5,72	0,1715	0,1717	0,4015	0,4015
PH-009(5)	-	0,1735	0,1742	0,4090	0,4090

- Replica de la muestra

Apéndice C. Concentraciones obtenidas de CT, CO, CI, NT, PT en los sedimentos de fondo del río Aroa, en la fracción de arcilla (<230).

Muestra	% CT (±0,04)	% CO (±0,02)	% CI (±0,04)	%NT (±0,004)	PT(ppm) (±0,18)
PH-009	2,72	0,33	2,39	0,062	5,85
PH-001	2,80	0,97	1,84	0,027	3,92
PH-002	3,56	0,30	3,26	0,033	5,80
PH-003	3,94	0,53	3,41	0,023	3,91
PH-011	3,58	0,70	2,88	0,040	4,31
PH-012	2,03	0,25	1,78	0,023	6,99
PH-009(1)	2,67	0,42	2,24	0,047	5,51
PH-013	3,54	0,59	2,95	0,015	4,00
PH-015	1,91	0,37	1,53	0,025	10,48
PH-016	3,25	0,74	2,51	1,413	8,24
PH-017	3,42	0,86	2,56	1,128	7,03
PH-018	3,03	0,50	2,53	0,028	4,66
PH-009(2)	2,70	0,36	2,35	0,063	5,78
PH-019	0,91	0,43	0,48	0,040	5,60
PH-020	0,67	0,35	0,33	0,029	6,36
PH-021	1,73	0,58	1,15	0,892	<3
PH-022	4,49	1,40	3,10	0,120	5,78
PH-025	3,36	0,21	3,16	0,019	4,08
PH-009(3)	2,66	0,41	2,25	0,058	5,86
PH-026	0,85	0,63	0,22	0,040	4,78
PH-027	0,53	0,61	nd	0,799	<3
PH-028	0,79	0,86	nd	0,890	3,32
PH-029	2,84	0,92	1,92	0,402	4,36
PH-030	1,80	1,68	0,12	0,969	4,55
PH-009(4)	2,64	0,42	2,22	0,060	5,47
PH-033	3,63	0,36	3,26	0,054	4,86
PH-034	0,67	0,28	0,39	1,206	3,88
PH-07	2,32	0,25	2,08	0,966	5,95
PH-37	2,25	0,21	2,04	1,537	5,45
PH-009(5)	2,62	0,38	2,24	0,065	6,00

Nd: no detectado

Apéndice D. Relación C/N para las muestras analizadas.

Muestra	CO / N	CO / P
PH-009	5	560
PH-001	36	2461
PH-002	9	516
PH-003	24	1366
PH-011	17	1614
PH-012	11	359
PH-009(1)	9	770
PH-013	39	1481
PH-015	15	355
PH-016	1	899
PH-017	1	1216
PH-018	18	1074
PH-009(2)	6	618
PH-019	11	768
PH-020	12	545
PH-021	1	3871
PH-022	12	2416
PH-025	11	504
PH-009(3)	7	703
PH-026	16	1315
PH-027	1	4059
PH-028	1	2602
PH-029	2	2109
PH-030	2	3690
PH-009(4)	7	767
PH-033	7	746
PH-034	0	721
PH-07	0	412
PH-37	0	393
PH-009(5)	6	633

Apéndice E. Análisis de precisión para %CT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	% CT	Promedio	Desviación Estándar	%Coeficiente de variación (CV)
PH-009(1)	2,67	2,67	0,02	0,59
PH-009(3)	2,66			
PH-009(4)	2,64			

Apéndice E.1. Análisis de precisión para %CO en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	% CO	Promedio	Desviación Estándar	%Coeficiente de variación (CV)
PH-009(1)	0,42	0,42	0,01	1,51
PH-009(3)	0,41			
PH-009(4)	0,42			

Apéndice E.2. Análisis de precisión para %CI en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	% CI	Promedio	Desviación Estándar	%Coeficiente de variación (CV)
PH-009(1)	2,24	2,24	0,02	0,74
PH-009(3)	2,25			
PH-009(4)	2,22			

Apéndice E.3. Análisis de precisión para %NT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	% NT	Promedio	Desviación Estándar	%Coeficiente de variación (CV)
PH-009	0,062	0,061	0,002	2,75
PH-009(2)	0,063			
PH-009(4)	0,060			

Apéndice E.4. Análisis de precisión para %PT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Muestra	PT (ppm)	Promedio	Desviación Estándar	%Coeficiente de variación (CV)
PH-009	5,85	5,90	0,09	1,48
PH-009(3)	5,86			
PH-009(5)	6,00			

Apéndice F. Análisis de exactitud para %CT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Patrón	%CT teórico ($\pm 0,05$)	%CT obtenido
Patrón certificado 1	0,33	0,27
Patrón certificado 2	0,63	0,59
Patrón certificado 3	1,26	1,33
Patrón certificado 4	2,77	2,83
Patrón certificado 5	8,92	8,90

Apéndice F.1. Análisis de exactitud para %NT en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa.

Patrón	%NT teórico	%NT obtenido
NH ₄ Cl	26,19	27,48
NH ₄ Cl	26,19	27,26
NH ₄ Cl	26,19	27,03

Apéndice G. Concentración de los patrones de Fósforo y las absorbancias obtenidas.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0,05	0,38
0,1	0,74
0,2	1,34
0,3	2,05
0,4	2,70

Apéndice G.1. Curva de calibración utilizada para calcular la concentración de Fósforo en las muestras obtenidas para los sedimentos de fondo del río Aroa

