



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**INFLUENCIA DEL pH, CONDUCTIVIDAD, CONTENIDO DE C
INORGÁNICO, MATERIA ORGÁNICA Y DE LOS METALES Fe, Mn, Al
EXTRAÍBLES SOBRE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN LA FRACCIÓN
LIMO-ARCILLA DE LOS SEDIMENTOS DE LAS LAGUNAS UNARE Y
PÍRITU, EDO. ANZOÁTEGUIL.**

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD CENTRAL DE
VENEZUELA POR LA BR. LEIDY
OSCARI MORALES SANTOS COMO
REQUISITO PARA APROBAR LA
ASIGNATURA PROYECTO
GEOQUÍMICO II Y OPTAR AL TÍTULO
DE LICENCIADA EN GEOQUÍMICA**

Tutores:

Dr. López-Hernández, Danilo (IZET-UCV)

Dr. Meléndez, Williams (ICT-UCV)


Caracas, Octubre de 2019

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Influencia del pH, conductividad, contenido de C inorgánico, materia orgánica y de los metales Fe, Mn, Al extraíbles sobre la adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu, Edo. Anzoátegui”**., presentado por la Br. Leidy Oscari Morales Santos, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



Prof. Williams Meléndez

Tutor



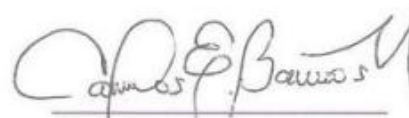
Prof. Danilo López-Hernández

Tutor



Prof. Santiago Marrero

Jurado



Prof. Carlos Barrios

Jurado

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por ser el motor de todas las cosas que mueve mi vida, brindarme la oportunidad de conocer y aprender en los espacios de la UCV, Facultad de Ciencias, ICT, IZET, agradecida por el cuidado y amor brindado de mis padres (Zuleyma Santos y Oscar Morales), familiares (abuelos, hermanos, tías, tíos, primos) y amigos (Manuel Luces, Ronald Cuenca, Jesús Camejo, Guiomar Quijada, Dailyn Betancourt, Gabriela Farías, Jetsy Crespo, Raquel Barreto y todos lo que no alcance a nombrar). En especial quiero agradecer a mis tutores (Danilo López y Williams Meléndez) por invertir su valioso tiempo en este proyecto de investigación, a cada uno de mis profesores por sus enseñanzas y cada persona que brindó una palabra de apoyo o aliento en los momentos más sensibles en este camino. A las familias de mis amigos por brindarme el calorcito de su hogar en los momentos que lo necesite.

Agradecimiento especial: Laboratorio de Absorción y Suelos de ICT (Sr Fernando y Sr Arturo) y laboratorio de Estudios Ambientales de IZET (Jesy y Ana López) por su apoyo y colaboración prestada en permitir uso de sus espacios y material de interés en esta investigación. Se agradece de igual forma a la Escuela de Metalurgia por el préstamo de su equipo de absorción atómica. Profesor Jesús Monsalve y Lic en Geografía Yunan Serafin, por darme las herramientas en el conocimiento del sistema de información geográfica. A mi compañera de equipo en esta investigación Angielien Correa, quien participó en el estudio de la Laguna de la Restinga y fue participe de aplicación metodológica.

A cada uno de ustedes los llevo en mi corazón.

¡Gracias por su ser, estar y existir!

RESUMEN

Esta investigación tiene como objetivo determinar la influencia de pH, conductividad, contenido de C inorgánico (CI), materia orgánica (MO) y de los metales Fe, Mn, Al extraíbles sobre la adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu, Edo Anzoátegui, Venezuela. El muestreo de sedimentos incluyó: 13 muestras de la laguna de Unare y 18 muestras de la laguna de Píritu. Las siguientes metodologías fueron aplicadas: determinación de pH y conductividad en relación 1:10 sedimento-agua con el medidor multiparamétrico previamente calibrado (Jackson, 1976), la obtención de Fe, Al y Mn extraíbles se realizó a 4 muestras de cada laguna aplicando el método de oxalato de amonio (McKeague y Day, 1966) y ditionito-citrato (Servicio de Conservación de Suelos del Departamento de Agricultura de Estados Unidos, 1972) y cuantificación por espectrometría de absorción atómica (EAA). Por su parte se aplicó la metodología de Bache y Williams (1971) en la determinación de índices de adsorción de fósforo (IBW); y la determinación del P adsorbido se realizó a través del método colorimétrico de Murphy y Riley (1962) cuantificadas en el espectrofotómetro uv-visible. Para la interpretación de algunos resultados se utilizaron datos de trabajos antecesores (Umbría, 2016 y Valero, 2016) para ser correlacionados con la información acá obtenida. El pH en la laguna de Unare se ubica en un rango 6,49-8,38 con promedio 7,96, valores de conductividad 3,4us/cm-1461us/cm y mediana de 8,04us/cm por valores atípicos; en la laguna de Píritu se presentó un rango en pH 6,03-8,47 con promedio 8,08 y conductividad 4,04 us/cm -14,48 us/cm promedio 10,27 us/cm. Los valores de IBW determinados en la Laguna de Unare se presentaron en rango (9,71-31,39) y promedio 21,97, y Laguna de Píritu en rango de (19,05-37,93) y promedio 27,47. En términos de la correlación del IBW y los parámetros antes mencionados, se mostró significativa en la laguna de Unare el pH ($r=0,61$), CI ($r=0,72$), MO ($r=0,56$), Fe1 ($r=0,56$), Mn2 ($r=0,56$). La correlación en la Laguna de Píritu fue significativa con la fracción Mn1 ($r=0,47$). La intensidad y comportamiento del fenómeno de adsorción de fósforo en la laguna de Unare está dominado por el carbono inorgánico y materia orgánica, bien sea proveniente de fuente natural o antrópica, mientras que la retención en Píritu es característica de la química del manganeso amorfo, siendo en promedio ambas lagunas con índices de adsorción preferentemente bajos en los sedimentos, vulnerables a cambios físicos, químicos y biológicos en estos ecosistemas acuáticos.

Palabras claves: Adsorción, fósforo, lagunas

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	3
1 Objetivo general.....	3
2 Objetivos específicos.....	3
III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
1. Aspectos básicos.....	4
1.1. Lagunas costeras.....	4
1.2. Sedimentos.....	4
1.3. Procesos sedimentarios.....	6
1.4. Entrada de nutriente en las lagunas costeras.....	7
1.5. Parámetros fisicoquímicos presentes en los sistemas acuosos.....	11
1.6. Isotermas de adsorción.....	17
1.7. Índice de Bache y Williams 1971.....	18
1.8. Eutrofización.....	19
1.9. Determinación de formas iónicas de elementos metálicos de interés.....	20
2. ANTECEDENTES.....	21
2.1. Antecedentes nacionales.....	21
2.2. Antecedentes internacionales.....	24
3. ZONA DE ESTUDIO.....	26
3.1. Laguna de Unare.....	27
3.2. Laguna de Píritu.....	27
IV. MARCO METODOLÓGICO	29
4.1 Etapa pre-campo.....	29
4.2 Etapa de campo.....	30
4.3 Etapa de laboratorio.....	31
4.3.1 Tratamiento físico.....	31
4.3.2 Tratamiento químico.....	32
4.4. Etapa de tratamiento estadístico.....	37
V. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38

5.1. Determinación de pH y conductividad en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las Lagunas Unare y Píritu.....	38
5.2. Evaluación de Índice de Bache y Williams 1971 (IBW).....	45
5.3. Determinación en términos comparativos de los metales Fe, Al y Mn extraíbles en algunas muestras de las lagunas Unare y Píritu	50
5.4. Índice de Bache y Williams (IBW) y su correlación con distintos parámetros fisicoquímicos.....	53
VI. CONCLUSIONES.....	63
VII. RECOMENDACIONES.....	64
VIII. REFERENCIAS.....	65
IX. APÉNDICES.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Relaciones del ciclo del fósforo y los compartimentos orgánicos y minerales.....	9
Figura 2. Ciclo del fósforo en humedales.....	10
Figura 3. Distribución relativa de las especies de fosfatos en función del pH.....	12
Figura 4. Complejos de esfera interna y externa.....	16
Figura 5. Mapa de ubicación de zona de estudio: Lagunas Unare y Píritu.....	26
Figura 6. Mapa geológico de las lagunas Unare y Píritu.....	29
Figura 7. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la Laguna de Unare.....	30
Figura 8. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la Laguna de Píritu.....	31
Figura 9. Formas extraíbles de Fe, Al y Mn extractante oxalato de amonio y ácido oxálico.....	33
Figura 10. Formas extraíbles de Fe, Al y Mn extractante ditionito-citrato de sodio.....	34
Figura 11. Determinación del índice de P en un punto 1550 ppm.....	35
Figura 12. Determinación de concentración de fósforo (Murphy y Riley, 1962).....	36
Figura 13. Mapa de distribución espacial de pH en las lagunas Unare y Píritu.....	41
Figura 14. Mapa de distribución espacial de fracción (limo-arcilla) y fracción (arenas) de las lagunas Unare y Píritu.....	42
Figura 15. Mapa de distribución espacial de conductividad de las lagunas Unare y Píritu.....	45
Figura 16. Mapa de distribución espacial del Índice de Bache y Williams de las lagunas Unare y Píritu.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Clasificación de sedimentos clásticos según el tamaño de grano de Udden-Wentworth.....	6
Tabla 2. pH en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Unare.....	39
Tabla 3. pH en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Píritu.....	40
Tabla 4. Conductividad en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Unare.....	43
Tabla 5. Conductividad en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Píritu.....	44
Tabla 6. Duplicado de IBW para determinar precisión.....	46
Tabla 7. Clasificación del IBW según Burnham y López Hernández. (1982).....	47
Tabla 8. Resultados de Índice de Bache y Williams (1971) Laguna de Unare.....	47
Tabla 9. Resultados de Índice de Bache y Williams (1971) Laguna de Píritu.....	48
Tabla 10. Concentración de Fe, Al y Mn en algunas muestras de la laguna de Unare con extractantes oxalato de amonio-acido oxálico y ditionito sódico-citrato sódico.....	50
Tabla 11. Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con oxalato de amonio y ditionito citrato en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Unare.....	51
Tabla 12. Concentración de Fe, Al y Mn en algunas muestras de la laguna de Píritu con extractantes oxalato de amonio-acido oxálico y ditionito sódico-citrato sódico.....	51
Tabla 13. Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con oxalato de amonio y ditionito citrato en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Píritu.....	52
Tabla 14. Correlación de metales Fe, Al y Mn extraíbles y el IBW. Laguna de Unare.....	53
Tabla 15. Correlación de metales Fe, Al y Mn extraíbles y el IBW. Laguna de Píritu.....	54
Tabla 16. Datos proporcionados y medidos por Umbría (2016) y Valero (2016) de CI, MO, Fe1, Mn 1, Fe2, Mn 2 en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de Unare.....	55
Tabla 17. Datos proporcionados y medidos por Umbría (2016) y Valero (2016) de CI, MO, Fe1, Mn 1, Fe2, Mn 2 en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de Píritu.....	56
Tabla 18. Correlación de pH, conductividad, MO, CI, Fe 1, Fe 2, Mn 1, Mn 2 y el IBW en la Laguna de Unare.....	57
Tabla 19. Correlación de pH, conductividad, MO, CI, Fe 1, Fe 2, Mn 1, Mn 2 y el IBW en la Laguna de Píritu.....	60

I. INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras son zonas de transición continente-océano, que representan 13% de la línea de costa del planeta (Kjerfve, 1994). Son ambientes muy importantes a nivel mundial, debido a sus altos niveles de productividad, la dinámica de nutrientes y la gran biodiversidad que albergan; del mismo modo, funcionan en equilibrio como refugios de fauna local, migratoria y también forman parte importante en el ciclo de vida de numerosos organismos de importancia comercial o de consumo de subsistencia, representando así un alto valor ecológico. (Márquez *et al.*, 2008; Machado y Castillo, 2009).

Sin embargo, el equilibrio de estos ecosistemas puede ser alterado ya que presentan una alta capacidad de acumular elementos químicos, tanto de origen orgánicos, como inorgánicos en sus aguas y sedimentos. La entrada de material sedimentario introducido por acción del agua de escorrentía y del viento, puede originarse por fuentes naturales (meteorización de las rocas) así como por actividades antrópicas (desechos industriales, aguas servidas, actividad agropecuaria, entre otras), en las zonas aledañas, que son fuentes de contaminación; es por ello, que los sedimentos constituyen un compartimento de suma importancia en la evaluación de la intensidad y formas de impacto a la que los ecosistemas acuáticos están sometidos, ya que ocurre constantes intercambios de nutrientes u otras sustancias contaminantes o no, con la columna de agua. Estos pueden llegar a comportarse según las condiciones del medio, y alterar el frágil equilibrio ecológico que allí se desarrolla (Protazio *et al.*, 2004)

Dentro de este grupo de nutrientes se encuentra el fósforo, esencial e importante en el ciclo biogeoquímico de los organismos, el cual es transportado en las fracciones como fósforo disuelto y particulado, así como en formas orgánicas (fosfolípidos, etc) sorbidas en agregados orgánicos y organismos vivos y en formas inorgánicas (predominantemente iones ortofosfatos HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), adsorbidos en agregados inorgánicos y minerales como apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ (Chester, 1990). En los sedimentos, el P es retenido o fijado mediante procesos de adsorción-precipitación, los cuales dependen de factores físicos y químicos, como el pH, condiciones de óxido-reducción y temperatura así como por la presencia de algunos metales (Fonseca, 2004). El comportamiento y la disponibilidad de este nutriente, cuando es liberado a los cuerpos de agua en altas proporciones, puede conllevar a desequilibrios tróficos (eutrofización) que causan disminución de oxígeno como consecuencia del incremento de la productividad de algas fitoplanctónicas, lo que desmejora la calidad

de las aguas, bajo estas condiciones de anoxia se genera la mortalidad de algunos organismos que habiten estos ecosistemas y de esta forma conduce a alteraciones tanto biológicas como ecológicas.

Muchas investigaciones se han orientado a estudiar los mecanismos de la retención de fósforo en diferentes tipos de suelos y sedimentos, para buscar índices o parámetros que se asocien a requerimientos de fertilización y contaminación del medio ambiente, para ello se han utilizado las isotermas de adsorción. Sin embargo esta técnica es compleja y demanda bastante tiempo para ser usada como análisis de rutina; por lo que Bache y Williams (1971) desarrollaron un índice de adsorción de fósforo en un punto de la isoterma (IBW) el cual permite determinar rápidamente la capacidad de adsorción sin necesidad de determinar la isoterma completa (López Hernández, 2016; Pose y Zamuner, 2016).

En Venezuela se encuentran como parte del complejo lagunar costero, las lagunas de Unare y Píritu en el estado Anzoátegui; las cuales en sus adyacencias facilitan el desarrollo de diversas actividades económicas, como la pesca artesanal y el turismo, siendo para las familias pertenecientes a las poblaciones cercanas la principal fuente de recursos para satisfacer sus necesidades (Márquez *et al.*, 2008). De acuerdo a las características mencionadas debe destacarse, que el incremento poblacional, así como la intensa acción de las actividades antrópicas, propician un aporte sustancial de fósforo a sus aguas y sedimentos, proveniente de fuentes bien sean naturales, antrópicas o ambas, constituyéndose en posibles sumideros de este elemento lo que puede conducir a una creciente eutrofización de sus aguas (López *et al.*, 2006).

Partiendo de características determinadas en estudios anteriores, se destaca en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de estos sistemas lagunares la presencia de metales pesados como es el caso del Fe y Mn, entre otros (Valero, 2016), así como de P inorgánico proveniente de fuentes naturales y antrópicas (Umbría, 2016), por lo que, considerando datos fisicoquímicos de estos autores, se hace conveniente medir la capacidad de adsorción del P de los sedimentos mediante el IBW y su correlación con las formas reactivas de (C inorgánico, materia orgánica y los metales Fe, Al y Mn extraíbles) asociados a la fracción limo-arcilla; esta última debido a su alta reactividad asociada a la gran área y carga superficial que aporta, dando un registro de la influencia de los mismos en el fenómeno de retención.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, la importancia de esta investigación radica en dar continuidad a estudios previos en la zona, generar nuevos análisis y por consiguiente, nuevos conocimientos que permitan identificar las características adsorptivas de los sedimentos en estos sistemas lagunares. Es por ello, que se propone los siguientes objetivos de investigación.

I. OBJETIVOS

1. Objetivo general:

Determinar la influencia de pH, conductividad, contenido de C inorgánico, materia orgánica y de los metales Fe, Mn, Al extraíbles sobre la adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu, Edo Anzoátegui. Venezuela.

2. Objetivos específicos:

- Determinar las condiciones fisicoquímicas que caracterizan los sedimentos de las lagunas costeras Unare y Píritu a través de los parámetros: pH y conductividad.
- Determinar la concentración de metales Fe, Al y Mn extraíbles en los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu, a través de los métodos de extracción con ditionito- citrato y oxalato de amonio.
- Evaluar la capacidad de adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu, mediante el índice de adsorción de fósforo de Bache y Williams (1971).
- Correlacionar los parámetros medidos como: pH, conductividad, C inorgánico, materia orgánica y los metales Fe, Al y Mn extraíbles con el índice de adsorción de fósforo (IBW).
- Establecer la distribución espacial de la capacidad de adsorción de fósforo, en el área de estudio.

II. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

En el siguiente apartado serán puntualizados los fundamentos teóricos necesarios para una mejor comprensión del presente trabajo de investigación, compilado de diversos autores que engloban aspectos relacionados a las lagunas costeras y sus características, y los procesos de sedimentación y adsorción de P a partir de la influencia de parámetros físicos y químicos en estos sistemas lagunares costeros.

1. Aspectos básicos

A continuación se desarrollan algunos aspectos teóricos que fundamentan la presente investigación.

1.1.Lagunas Costeras

Las lagunas costeras son ambientes sedimentarios transicionales, caracterizados por ser cuerpos de agua próximos al mar, separados por una barra arenosa o de cantos, cuya formación (carácter genético) está relacionada con procesos de dinámica litoral (Soria y Sahuquillo, 2009). Sus aguas son de salinidad variable, en función de la influencia tanto de las aguas marinas como de las aguas continentales superficiales o subterráneas que la alimentan. Las lagunas costeras formadas en las desembocaduras de ríos temporales, reciben aportes fluviales durante los períodos lluviosos y están influenciados por las aguas marinas, ya sea por el oleaje o por filtraciones a través de la barra arenosa, durante los períodos secos (Soria y Sahuquillo, 2009).

Los sistemas de lagunas costeras, serán afectados por diversos factores geomorfológicos, que vienen dados por, la configuración de la entrada que controla el intercambio de agua, incluyendo el material disuelto y suspendido que lleve ésta consigo; el tamaño de la misma, ya que este determina las tasas de lavado y tiempos de residencia del material, y por lo tanto la calidad del agua a través de los sedimentos (Smith, 1994).

1.1.Sedimentos

De acuerdo a la revisión en (CENMA, 2010):

Los sedimentos son constituidos por acumulación de materiales de origen detrítico, químico u orgánico, resultantes de la erosión de rocas, precipitación de elementos disueltos en el agua y acumulación de materia orgánica; depositados al disminuir la energía del medio que los transporta (agua o viento); su composición depende de los materiales que lo originan por procesos de meteorización u otros influenciados por el hombre, (Mc Bride, 1994; Doménech, 1997). En general, la composición química de un sedimento resulta de un componente orgánico (microorganismos, residuos, detritus) y otro inorgánico. Los componentes inorgánicos son

generados en la erosión de las rocas, en los materiales sueltos y consolidados, además de compuestos generados por precipitación de sales disueltas, tales como sulfatos, carbonatos y sílice (Hakanson y Jansson, 1983), mientras que la naturaleza química primaria de un sedimento está determinada por los procesos de meteorización que lo han originado y por fraccionamiento mecánico, derivado del efecto del transporte y la depositación (Welcomme, 1985).

Los sedimentos se clasifican según su origen en clásticos ó detríticos y no clásticos. Los primeros, son materiales erosionados de una roca parental, ya sea ésta de naturaleza ígnea, metamórfica o sedimentaria (Nichols, 2009). Mientras que los sedimentos denominados no clásticos, o también químicos, son formados por agentes químicos o biológicos, a partir de especies que son transportadas en solución hasta lagos, lagunas y mares, entre otros, su formación requiere determinadas condiciones físico-químicas que propicien su precipitación (Tarbuck y Lutgens, 2005).

1.1.1. Clasificación de los sedimentos según su tamaño

La escala granulométrica de Wentworth (tabla 1) divide los sedimentos en, peñones, guijarros, gránulos, arenas, limos y arcillas. Además los términos de fino, medio y grueso son utilizados para subdividir las partículas mencionadas anteriormente, refiriéndose esta escala solo al tamaño de las partículas y no a la composición de éstas (Nichols, 2009). Por su parte el termino arcilla tiene dos significados, en geología en el sentido mineralógico se refiere a un grupo de silicatos laminares, mientras que en otro sentido se refiere a la fracción más fina del sedimento. Las arcillas, en ambos sentidos, ejercen importantes controles en la composición de fluidos acuosos, tanto debido a las reacciones químicas que los forman y debido a sus capacidades de sorción y de intercambio de iones. Generalmente, solo las arcillas en el sentido mineralógico tienen una verdadera capacidad de intercambio de iones, donde pueden intercambiarse los iones adsorbidos en ellas por los iones de la solución circundante, pero también los óxidos e hidróxidos pueden adsorber y repeler iones en sus superficies (White,2003). A su vez, los minerales de arcilla son silicatos laminares, que consisten en capas laminares octaédricas y tetraédricas con cargas negativas originadas por sustitución isomorfa dentro de la estructura de una capa de arcilla, esto genera cargas estructurales o permanentes. (Selim y Kingery, 2003).

Es de interés para esta investigación la fracción limo-arcilla que comprende un tamaño de grano entre 0.0625 y 0.0039 mm.

Tabla 1. Clasificación de sedimentos clásticos según el tamaño de grano de Udden-Wentworth. Tomado de Nichols (2009)

Diámetro (mm)	Escala phi †	Nombre	
256	-8	Peñones	Gravas
128	-7	Guijarros	
64	-6		
32	-5		
16	-4		
8	-3	Granulos	
4	-2		
2	-1	Muy gruesas	Arenas
1	0	Gruesas	
0.5	1	Medias	
0.25	2	Finas	
0.125	3	Muy finas	
0.063	4	Gruesos	Limos
0.031	5	Medios	
0.0156	6	Finos	
0.0078	7	Muy finos	
0.0039	8	Arcillas	

1.1.1. Procesos formadores de sedimentos

Los sedimentos son originados por diferentes procesos sedimentarios que además de actuar sobre ellos son los responsables de transportarlos hasta sistemas como las lagunas costeras u otros sistemas naturales, en donde se propicia su depositación y acumulación. Estos procesos son:

1.1.2. La meteorización

Se produce a consecuencia de que los minerales (generalmente primarios) se vuelven inestables en las condiciones fisicoquímicas del ambiente superficial, donde dominan los agentes meteóricos, a través de procesos mecánicos y químicos (Tarbuck y Lutgens, 2005). El primero conduce a la transformación física de los minerales rompiéndolos en fragmentos cada vez más pequeños, que conservan las características del material original. En la naturaleza, hay cuatro procesos físicos importantes que inducen la fragmentación de las rocas o minerales los cuales son la gelifracción, la descompresión, la expansión térmica y la actividad biológica (Tarbuck y Lutgens, 2005). Por su parte el proceso químico conduce a cambios en la composición química de los minerales, generando nuevos materiales que son estables en el ambiente superficial. Los principales procesos de

meteorización química son la disolución, la oxidación y la hidrólisis en los que el agua desempeña el papel principal en cada uno de ellos. (Tarbuck y Lutgens, 2005).

1.1.2. Erosión y transporte

La erosión es el proceso de eliminación, disolución y arrastre de suelos, sedimentos y rocas alteradas sobre la superficie de la tierra. Generalmente incluye la meteorización, corrosión y transporte (Méndez, 2006). Este proceso acarrea los granos, el material en suspensión y solución, derivados de la meteorización, y es llevado a cabo a través de agentes dinámicos y exógenos, como las corrientes de agua o hielo, el viento o la acción de seres vivos y depositados cuando la energía cinética del flujo decrece, acumulándose en capas o estratos.

1.1.3. Distribución de los sedimentos dentro de las lagunas costeras

Umbría (2016) describe en términos generales la distribución del sedimento en el sistema de estudio como sigue:

“La distribución del sedimento dentro de las lagunas costeras, viene dada por la energía del medio acuático, y la influencia de las diversas corrientes que actúan hacia las entradas y márgenes del sistema, donde la velocidad de la corriente es alta, se encontrará el material más grueso; mientras que al centro del sistema, donde generalmente la energía y las corrientes son disipadas gradualmente, se encontrará material más fino. En algunas lagunas se propicia hacia el interior de la misma una mayor disminución de la energía por la presencia de bancos de arena, y consecuentemente ello propicia la reducción de la turbulencia y una acumulación de sedimento fino (en el orden de la fracción lodo) (Phleger, 1981; Bird, 1994; Nichols y Boon, 1994)”.

1.2. Entrada de nutriente en las lagunas costeras

Los fenómenos químicos asociados a sistemas naturales ocurren en su mayoría en la interfase agua-sedimento, y es así como algunos residuos y nutrientes se depositan en los sedimentos de estos sistemas acuáticos; en el caso del presente estudio, se concentra específicamente en la entrada del fósforo a estos ecosistemas.

1.3.1 El fósforo

El P es un nutriente esencial para los organismos vivos, puesto que forma parte de diversas reacciones bioquímicas importantes. Está involucrado en la transferencia de energía como ATP y como parte del material genético, al ser constituyente de las moléculas de ADN y ARN e incluso como soporte estructural de los organismos, al formar compuestos constituyentes de membranas y huesos (Holland y Turekian, 2003), sin embargo es poco abundante en los sistemas naturales. Debido a esto, la mayor parte del P empleado tanto por los organismos terrestres como acuáticos, tiene que ser eficientemente reciclado dentro del mismo ecosistema, con pérdidas menores del mismo (Mackenzie *et al.*, 1991; Zhang *et al.*, 2008). En la naturaleza, este elemento proviene del mineral apatito y depósitos de fosfato natural, de donde es liberado a través de procesos de meteorización, lixiviación, erosión y extracción industrial como fertilizante.

El ciclo del fósforo (figura 1) presenta los principales procesos en el suelo, que involucran, la toma por las plantas y su retorno a través de los residuos vegetales y animales, reacciones de fijación a las superficies de arcillas, óxidos y el recambio biológico dado por procesos de mineralización, inmovilización y solubilización dependiente de la actividad microbiana. El fosfato liberado paulatinamente del mineral es absorbido por las plantas y la biomasa microbiana, luego se incorpora en la materia orgánica de los suelos y sedimentos, y nuevamente se deposita en formas minerales poco solubles. De modo general, el fósforo inorgánico (P_i) se presenta fuertemente fijado en forma de fosfatos de Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} y Al^{3+} , especialmente en arcillas y ocluido en los óxidos de Fe y Al. Incluso el P aplicado como fertilizante, puede fácilmente constituir compuestos inorgánicos inutilizables, debido a su inmovilización sobre la materia orgánica y arcillas (Cerón y Aristizábal, 2012).

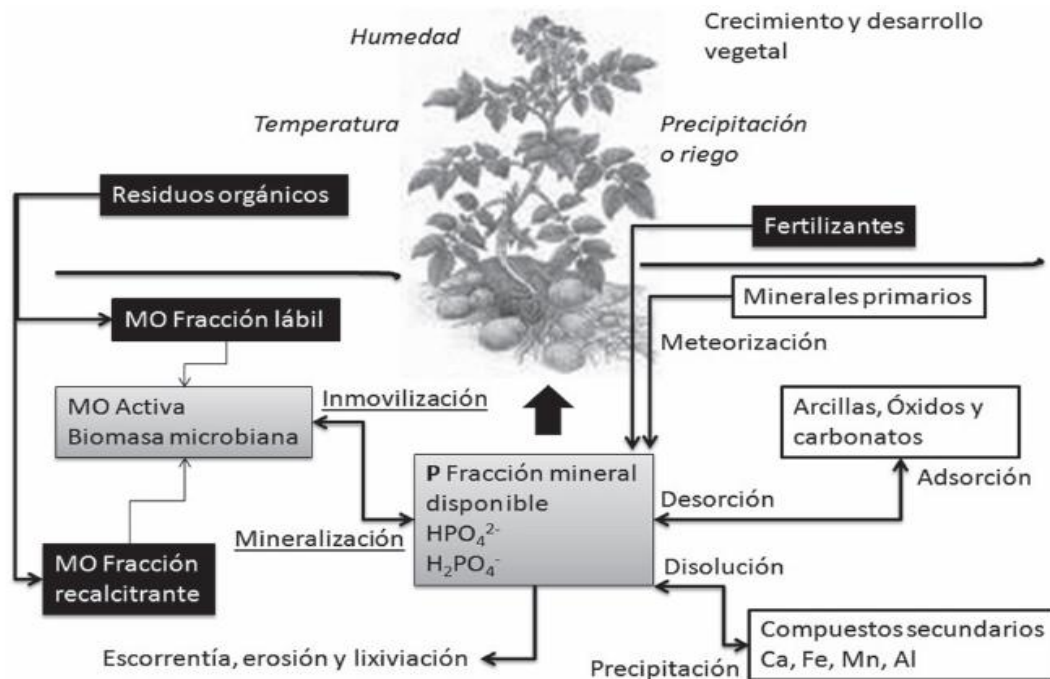


Figura 1. Relaciones entre el ciclo del fósforo y los compartimentos orgánicos y minerales. Los cuadros negros son las entradas al sistema, los grises las fracciones disponibles, sin color las fracciones minerales; sin recuadro procesos y factores que tienen influencia en la disponibilidad de fósforo. (Cerón y Aristizábal, 2012)

Una porción de fósforo retenido en el suelo puede ser liberado y transportado con el agua durante eventos de escorrentía, donde la entrada a la columna de agua está típicamente en formas orgánicas e inorgánicas, clasificadas en particuladas y disueltas, siendo el fósforo inorgánico disuelto (PID) considerado biodisponible, y las formas orgánicas y suspendidas de fósforo particulado, generalmente deben ser transformadas a formas inorgánicas antes de ser consideradas biodisponibles. Además las determinaciones de las formas de fósforo incluyen el fósforo reactivo disuelto y soluble particulado que por definición solo es el fósforo inorgánico disuelto en forma de ortofosfatos (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) dependiendo del pH, siendo el ortofosfato la forma de fosfato más fácilmente disponible para el consumo biológico (Reddy y DeLaune, 2008). En la (figura 2) se presenta el ciclo del fósforo en humedales en sus formas orgánicas e inorgánicas

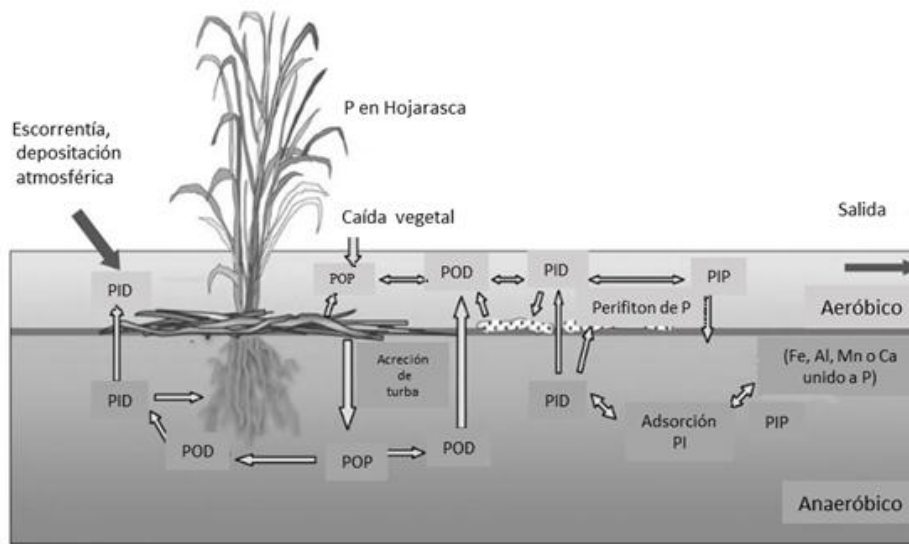


Figura 2. Ciclo del fósforo en humedales (Reddy y DeLaune, 2008)

Las principales especies químicas que se pueden encontrar en el agua de forma natural son (HPO_4^- y H_2PO_4^-) en forma acuosa, el fósforo que se encuentra disponible es utilizado por las plantas y ciertos microorganismos para sus procesos metabólicos que están relacionados con la productividad primaria, los sedimentos funcionan como una fuente de almacenamiento partiendo de que se tienen bajas concentraciones en el agua y grandes concentraciones en los sedimentos, debido a que este elemento en su mayor parte es utilizado en forma biológica y en menor proporción forma sales poco solubles que terminan en los sedimentos y son adsorbidos en las arcillas (Reddy y DeLaune, 2008).

1.3.2. Movilidad del fósforo en los sedimentos

La movilidad del fósforo que permanecen en las aguas superficiales en su forma de fosfatos, está influenciado por las condiciones de Eh y pH del medio acuático, las fases minerales a las cuales este asociado y por las actividades de los microorganismos (Hakanson y Tasson, 1983). Es a partir de un gradiente de difusión que se establece desde los puntos de mayor concentración hasta los lugares donde se consume o de menor concentración en la columna de agua, proceso que ocurre entre el agua intersticial y agua superficial donde operan mecanismos de mezclas por flujo de masa (López-Hernández, 1984; Jiménez, 2008). Este comportamiento se origina en el sedimento puesto que el oxígeno disminuye con la profundidad, en la capa profunda que se denomina (anóxica - anaeróbica) es donde se produce la disolución del fósforo inorgánico particulado logrando su difusión a capas superiores, ya que en ella la concentración de P es menor, y si existen iones Fe, Al, Mn o Ca se

combinan con los fosfatos provocando la precipitación de los mismos en capas superiores (óxicas-aeróbicas). Sin embargo, puede llegar un momento en que todos los iones se hayan combinado en la capa superior, y por tanto el fosfato se libera a la columna de agua por difusión desde la capa anóxica. Jiménez. (2008) establece que la capa inferior anóxica se asocia a procesos de disolución de fósforo, mientras en la capa superior se encuentran combinados los procesos de disolución-precipitación. En lo que respecta, López - Hernández. (1985) establece la importancia de los sedimentos en la retención en el control de los niveles de fósforo que se puede encontrar en la interfase sedimento-agua intersticial-agua superficial, puesto que tienen la capacidad de retener en sus superficies activas especies metálicas Fe, Al, Mn o Ca como aceptores de ligando (HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-); este proceso es influenciado a su vez por los aportes de materia orgánica y carbonatos, según el régimen climático (época de lluvia o sequía), que pueden verse comprometido con el cambio en el estado hidrológico y la dependencia general de la estructura y propiedades fisicoquímicas del sedimento (Valdés y Real, 1994; Hadam *et al.*, 2012)

1.1. Parámetros fisicoquímicos presentes en los sistemas acuosos.

La mayoría de los fenómenos químicos asociados con sistemas naturales no se producen en solución, ni en los sedimentos, sino en la interfase que forma el agua y el sedimento. En el equilibrio agua-sedimento es importante destacar los diversos mecanismos que afectan la movilidad de los elementos presente en los sistemas acuosos. A continuación son desarrollados algunos de éstos.

1.1.1. pH

El pH es un parámetro que mide la naturaleza ácida o básica (alcalina) de una solución, considerando valores de pH a escala de 0 a 14 con valor neutral 7 siendo las condiciones por debajo de este último valor de naturaleza ácida y por encima de naturaleza básica, éste como medida del balance de los iones de hidrogeno H^+ o H_3O^+ y los iones hidroxilos negativos OH^- en el agua respectivamente. La escala del pH es una escala logarítmica de base 10 que se define como el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrogeno en solución $-\log(\text{H}^+)$ (Skoog, 2001; Abarca, 2002). Este parámetro a su vez condiciona la solubilidad de las especies químicas y su comportamiento estructural como ej. (Carbonatos, materia orgánica, oxi-hidróxidos, minerales) en las reacciones de disolución-precipitación (González, 1982, Adriano, 2001). Además la distribución relativa de las especies de fosfatos en función del pH (figura 3) bajo condiciones ácidas, la especie de fosfato dominante es el ácido ortofosfórico (H_3PO_4), que es un ácido débil, incoloro y libremente

soluble en agua. La especie dominante en condiciones alcalinas es PO_4^{3-} . En la mayoría de las condiciones naturales, las especies de fosfato dominantes son H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} . La relativa desprotonación y protonación determina su reactividad como ligandos inorgánicos o pares de iones, particularmente con hierro, manganeso y aluminio en condiciones ácidas y con calcio en condiciones alcalinas (Reddy y DeLaune, 2008).

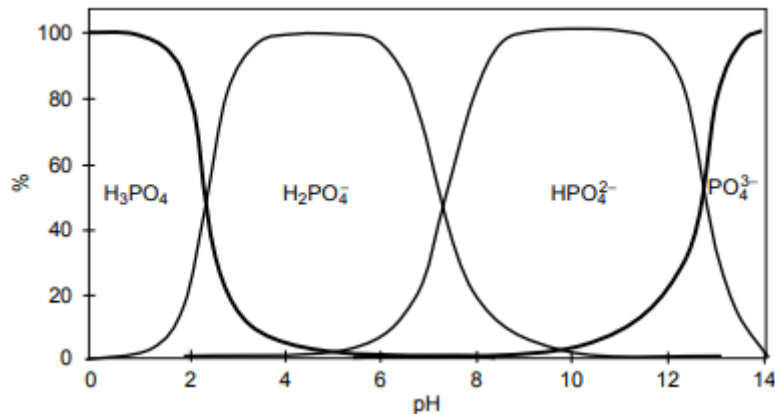


Figura 3. Distribución relativa de las especies de fosfatos en función del pH. (Reddy y DeLaune, 2008).

En sistemas lagunares costeros los valores de pH pueden verse comprometidos con el intercambio de CO_2 atmosférico y el agua, y generar ácido carbónico (H_2CO_3) un compuesto inestable que hace que se formen sales disueltas como carbonatos CO_3^{2-} y bicarbonatos (HCO_3^-) asociado a iones con carga positiva (Fe, Al, Mn y Ca), estas variaciones de pH con tendencia a la alcalinidad $\text{pH} > 7$, por intervención de los organismos como moluscos y bivalvos en el ciclo del CO_2 , que tras su muerte liberan cantidades significativas de carbonatos, así como también puede ocurrir la precipitación del carbonato de calcio CaCO_3 a partir de suelos calcáreos y su resuspensión. En cambio a $\text{pH} < 7$ se relaciona íntimamente con procesos de descomposición de materia orgánica y liberación de ácidos que puede derivarse de la disociación en su mayoría de H^+ del ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) y fenólico ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$). Por tanto la introducción de sustancias toxicas asociados a desechos provenientes de industrias hacen generalmente bajar los valores de pH (Abarca, 2002; Reddy y DeLaune, 2008).

1.1.2. Eh o Potencial redox

El Eh es un parámetro que define las condiciones oxidantes y reductoras, medido por la disponibilidad de electrones en el medio (González, 1982). Muchas reacciones biogeoquímicas en los sistemas naturales implican oxidación-reducción, la oxidación se refiere a la tendencia de una reacción a perder electrones y la reducción a la tendencia de una reacción a ganar electrones (Reddy y DeLaune,

2008). Elementos como el Fe y Mn tienden a presentar cambios en sus estados de oxidación, de acuerdo a la pérdida o ganancia electrónica, el hierro tiene dos estados de oxidación, Fe^{3+} y Fe^{2+} , mientras que el manganeso tiene tres estados de oxidación, Mn^{4+} , Mn^{3+} , y Mn^{2+} . La estabilidad de las fases sólidas de Mn y Fe en los suelos o sedimentos está regulada por el potencial redox y el pH que asumen condiciones de equilibrio entre las fases disueltas y sólidas. De este modo, el fósforo adsorbido a oxihidróxidos de Fe^{3+} y Mn^{4+} , Mn^{3+} (formas muy insolubles) al ocurrir la reducción de estos compuestos a Fe^{2+} y Mn^{2+} (formas más solubles), da como resultado la liberación de fósforo al ecosistema acuático (Reddy y DeLaune, 2008). Los oxihidróxidos de Al constituyen de igual forma un factor en el control de fósforo en las aguas, que tras la liberación de la estructura cristalina al unirse con el fósforo forma fosfatos insolubles de Al (Norton *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2009). Es decir, que a medida que el sedimento experimenta reducción, una disminución en Eh aumenta la solubilidad del fósforo a través de la reducción de los fosfatos insolubles de Fe, Al y Mn (Reddy y DeLaune, 2008).

1.1.3. Salinidad-Conductividad

La salinidad es un parámetro equivalente a la conductividad que consiste en la capacidad de una solución de conducir corriente eléctrica, conforme aumenta la concentración de sales o iones mayor es la conductividad (APHA, 1995). En los sedimentos de cuerpos acuáticos resulta como factor influyente en los procesos de fijación de metales, variaciones de salinidad por régimen hidrológico, las bajas salinidades incrementan la solubilidad e incorporación química de algunos metales por competencia con otros iones (López *et al.*, 2012).

1.1.4. Temperatura

La temperatura juega un papel importante en el desarrollo de distintos mecanismos fisicoquímicos que repercuten en la movilidad, concentración y distribución de los elementos dentro de los distintos ambientes, además de controlar los distintos mecanismos que preponderan en los sistemas acuáticos (Páez y Osuna, 1990; Rubio, 1996, Siegel, 2002). Además existen factores como la ubicación geográfica del cuerpo de agua y estación en época lluviosa o de sequía, que puede generar un efecto por diferencia entre capas estratificadas por temperatura en función de la profundidad y exposición a la luz solar, lo que en condiciones someras genera mezcla de sus aguas. La temperatura afecta los procesos fisicoquímicos y biológicos, incluyendo al fósforo como elemento nutriente y su solubilidad (Manaham, 2001; Abarca, 2002). Esto se ve reflejado en los ciclos de secado y humedecimiento, López -Hernández (1984) atribuye este fenómeno en la disminución de los sitios de

adsorción inducida por el desecamiento atribuido a la transformación de compuestos en sus formas amorfas a compuestos más cristalinos, mientras los sedimentos húmedos incrementa la adsorción como consecuencia de superficies activas en la transformación anaeróbica de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

1.1.5. Precipitación y Coprecipitación

La formación de sólidos implica la precipitación, mientras que la coprecipitación consta de compuestos solubles separados de una solución durante la formación de un precipitado. Estos se encuentran controlados por factores como la naturaleza de las especies químicas y parámetros fisicoquímicos del medio (Rayner-Canham, 2000; Skoog *et al.*, 2001). Tal es el caso de reacciones de iones fosfatos con cationes metálicos como el Fe, Al, Mn y Ca que resultan en condiciones de fases insolubles para la formación de precipitados, puesto que ocurre a altas concentraciones de fosfatos o de cationes metálicos. En condiciones ácidas por ejemplo los iones de Fe^{3+} y Al^{3+} exceden en gran medida la concentración de fosfato resultando la formación de fosfatos de hierro y aluminio, así como en condiciones de pH neutrales o ligeramente alcalino resulta la formación de fosfatos de calcio (Reddy y DeLaune, 2008).

1.1.6. Intercambio catiónico

La medida de capacidad de intercambio catiónico (CIC) se expresa como miliequivalentes por 100g de suelo o sedimento o cmol kg^{-1} , las reacciones de CIC son importantes en la sorción de cationes para mantener un equilibrio entre la fase sólida y la solución. El poder de adsorción de distintos metales depende de su valencia y radio iónico hidratado, puesto que a mayor tamaño y menor valencia menos fuertemente quedan retenidos (Manahan, 2001). Además es importante entender que la carga neta de los materiales procede del equilibrio de la carga permanente (sustitución isomórfica) y la carga variable dependiente del pH. Como ejemplo asociado, en la sustitución isomórfica de minerales de arcilla para generar cargas permanentes en sus superficies por el reemplazo de cationes de mayor valencia (Si^{4+} y Al^{3+}) por cationes de menor carga puede aumentar las cargas negativas, similar es el proceso a la inversa resultando las cargas positivas permanentes en la superficie. En términos de la carga variable dependiente del pH como resultado de la disociación de H^+ y OH^- en bordes de arcillas, materia orgánica y óxidos de Fe, Al o Mn; en condiciones ácidas la disponibilidad de protones en exceso resulta el desarrollo de cargas positivas en el sedimento, mientras que la pérdida de protones en condiciones alcalinas produce cargas negativas. Por tanto, bajo condiciones ácidas, la carga

positiva de las partículas del sedimento puede potencialmente adsorber los iones fosfatos (Reddy y DeLaune, 2008).

Por su parte, los iones fosfatos proceden bajo el intercambio aniónico que se establece por atracción electrostática de sitios cargados positivamente como minerales arcillosos y materia orgánica, ya que el exceso de protones puede generar especies cargadas positivas en las superficies y adsorber aniones como NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- y Cl^- . Por tanto los iones H_2PO_4^- pueden reemplazar otros aniones adsorbidos en complejos de intercambio. Puede darse el caso de moléculas complejas asociadas a partículas del sedimento y materia orgánica en la proporción de cargas dependientes del pH donde en su mayoría las cargas negativas proceden de la disociación de protones del ácido carboxílico COOH y fenólico $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ y a medida que aumenta el pH algunos de estos protones se combinan con iones OH^- lo que genera cargas negativas en la materia orgánica constituyente (Reddy y DeLaune, 2008).

1.1.7. Formación de complejos

La formación de complejos se da a partir de compuestos coordinados, donde un ion metálico en el agua puede combinarse con grupos dadores de pares electrónicos denominados ligandos y cuando un ion metálico se coordina con dos o más grupos de un mismo ligando pasa a formar quelatos como especie de anillos heterocíclicos (Manahan, 2001; Skoog *et al.*, 2001). Los metales pueden existir unidos reversiblemente a aniones inorgánicos o compuestos metálicos como complejos orgánicos que pueden estar presentes como compuestos organometálicos que contienen enlace carbono-metal (Manahan, 2001).

En solución acuosa la formación de complejos es esencialmente una reacción de intercambio de ligandos, se pueden distinguir dos tipos de complejos donde los iones de carga opuesta se asocian por medio de la atracción electrostática, cada ion retiene parte o todo de lo que es la esfera de solvatación en dos posibilidades: una en la que las dos esferas de solvatación están simplemente en contacto, la otra en que las moléculas de agua están compartidas entre las dos esferas de solvatación, también llamados pares iónicos a los complejos de esfera externa y los complejos de esfera interna asociado a iones que están en contacto y se forma un enlace entre ellos que, al menos en parte es de naturaleza covalente. Los iones también pueden mantenerse en capa difusa a través de fuerzas electrostáticas (White, 2003).

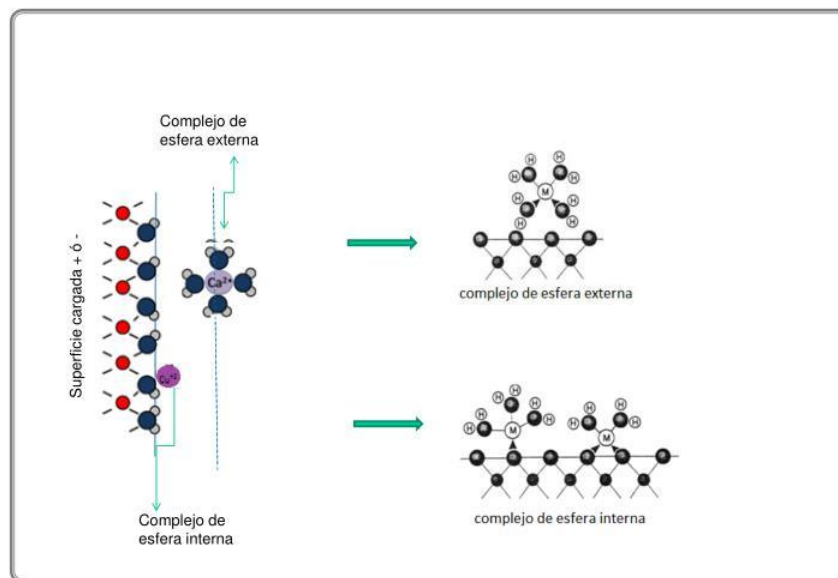


Figura 4. Complejos de esfera interna y externa.

Tomado de <https://www.slideserve.com/norah/adsorcion-a-partir-de-soluciones-electroliticas>

Un ejemplo establecido en las reacciones de intercambio de ligando como mecanismo en la superficie de hidróxido coordinado con un catión metálico (Fe, Al, Mn, Ca) puede ser reemplazado por un ion fosfato, donde los aniones orgánicos y fases oxihidróxidos involucrados compiten fuertemente con el fosfato por sitios de intercambio de ligandos (Reddy y DeLaune, 2008)

1.1.8. Adsorción

La adsorción se refiere a la captura de átomos, iones y moléculas por las superficies, este proceso es afectado por la energía que une el elemento a la superficie. La adsorción con fuerte energía de unión enlazada entre los iones y el sustrato cargado se denomina adsorción química o quimisorción, mientras que las energías de unión débiles que resultan en particular de las fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción) caracterizan la fisisorción o adsorción física reversible (Alberéde, 2009). En términos de la adsorción de fósforo, se refiere al movimiento del fósforo inorgánico soluble desde el agua intersticial del sedimento a las superficies minerales del sedimento, sin penetrar en la estructura, el contenido de arcilla o minerales es un reflejo del aumento de la capacidad de adsorción de fósforo, estableciéndose un equilibrio entre el agua intersticial del sedimento con el fósforo (Reddy y DeLaune, 2008).

Las fuerzas físicas subyacentes a los dos procesos de adsorción física y química son diferentes y se pueden describir mediante leyes o modelos que relacionan a través del uso de isotermas de adsorción, la presión de un gas o la concentración de un líquido en los sitios activos de la superficie sólida que contiene el elemento adsorbido y conocida como la cobertura de la superficie (Alberéde, 2009).

1.2.Las isotermas de adsorción

Se usan para representar las cantidades adsorbidas por unidad de adsorbente a temperatura constante, generalmente referidas a un gramo (Tibor, 1979 en Martínez, 2008) y es una curva que relaciona la cantidad retenida de una sustancia en una interfase con una concentración en equilibrio del medio que se encuentra en contacto con la interfase (Bache y Williams, 1971; López-Hernández, 1977). Es decir, que la isoterma de adsorción indica como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio entre las concentraciones de un componente químico (como los iones fosfatos presentes en solución) y la cantidad adsorbida en la fase solida del suelo o sedimento (Reddy y DeLaune, 2008; Rivas, *et al.*, 2014). A partir de mecanismos de adsorción, se ha intentado desarrollar modelos matemáticos que se ajusten a las distintas curvas isotermas experimentales siendo los más comúnmente utilizados los propuestos por Freundlich y Langmuir.

1.2.1. Modelo isoterma de adsorción de Freundlich

Asume que la cantidad de fósforo adsorbido aumenta logarítmicamente con un aumento en la concentración de fósforo en la solución, la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades; en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto para un crecimiento en multicapa (Reddy y DeLaune, 2008). Este modelo tiene la condición de la caída exponencial de la adsorción química con el incremento de la superficie cubierta. (López-Hernández, 1977). También se puede expresar mediante una ecuación lineal.

$$a) \frac{X}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \quad b) \log \frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Ecuación 1. (a y b). Representación lineal de la isoterma de Freundlich C= concentración en el equilibrio; X= masa del material adsorbido; m= masa del adsorbente; K= constante; x/m=cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato. .

(Shaw, 1970 en Rodríguez, 2009).

1.2.2. Modelo isoterma de adsorción de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la energía de adsorción no varía con la superficie cubierta (López-Hernández, 1977), la adsorción ocurre en sitios específicos de la superficie del adsorbente, puede asumirse que predomina sitios activos que estimulan la formación de una monocapa homogénea de moléculas adsorbidas que no pueden migrar o interactuar con moléculas vecinas y la energía es igual en todos los sitios. A partir del modelo de Langmuir se puede estimar la capacidad máxima de adsorción producida por el cubrimiento completo en monocapa (Rivas et al, 2014).

$$\frac{C}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{k \frac{x}{m} \max} + \frac{C}{\frac{x}{m} \max}$$

Ecuación 2. Representación lineal de la isoterma de Langmuir. C= concentración en el equilibrio; X= masa del material adsorbido; m= masa del adsorbente; K= constante; x/m=cantidad adsorbida respecto a la masa de adsorbato. (Shaw, 1970 en Rodríguez, 2009).

Las isotermas de sorción de P requieren demasiado tiempo, son complicadas y costosas para el uso rutinario. Para superar estos obstáculos, Bache y Williams (1971) desarrollaron un "Índice de sorción de P" (IBW).

1.2.3. Índice de Bache y Williams 1971

Para determinar rápidamente la capacidad de adsorción de fósforo, Bache y Williams (1971) derivaron de una isoterma que un punto único (el P sorbido de una única solución que contiene 150 mg P /100 g de suelo) era fácil de usar y estaba bien correlacionado con la capacidad de sorción de P de 42 suelos ácidos y calcáreos de Escocia ($r = 0.97$). Sims (s.f) en Kovar y Pierzynsky, (2009), señalan que otros investigadores han utilizado el IBW, o versiones modificadas, y han demostrado que está bien correlacionada con la capacidad de sorción de P del suelo determinada a partir de isotermas de sorción para suelos de propiedades químicas y físicas ampliamente variables. En la mayoría de los casos, estos investigadores han mantenido la proporción original de P agregado al suelo (1,5 g / kg), pero han cambiado ligeramente la relación suelo: solución, electrolito de fondo y / o tiempo de agitación. La mayoría de estas modificaciones no han afectado las correlaciones entre la capacidad de sorción de P estimada a partir del IBW (ecuación 3) y la determinada por una isoterma de sorción completa.

$$IBW = \frac{X}{(\log C)}$$

Ecuación 3. Representación IBW, donde X es la cantidad de fósforo adsorbido (mg P/ kg suelo) y C la concentración de fósforo en la solución en equilibrio (mg P/ L solución)

1.3.Eutrofización

La adsorción frecuentemente retarda la removilización del fósforo, la unión química del fosfato a los sedimentos de fondo, pero esta puede hacerse significativa cuando los sedimentos están saturados de fosfato y al liberarse a los cuerpos de agua da la entrada a la eutrofización. En lagos, se convierte así, en uno de los problemas de la calidad del agua más ampliamente extendido por todo el mundo, y sus efectos sobre una masa de agua pueden hacerla inadecuada para muchos usos, incluso requerir un largo y costoso tratamiento previamente a su uso para consumo humano. La eutrofización también puede producir efectos perniciosos en la estabilidad biológica en el ecosistema de un lago, afectando virtualmente a todas las poblaciones biológicas y sus interacciones en la masa de agua.

1.3.1. Efectos de la eutrofización

Los efectos de eutrofización en los cuerpos de agua se pueden producir por un exceso de nutrientes como el fósforo generando *cambios biológicos* que implica (el crecimiento descontrolado de algas y plantas acuáticas que pueden afectar negativamente los niveles de oxígeno disuelto en el agua, en la producción de toxinas por determinadas algas), *cambios físicos* (proceso de colmatación y obstrucción, acumulación de restos de animales y plantas en el fondo que no permiten la circulación del agua, disminución de transparencia del agua, cambio de color y mal olor producto de descomposición de materia orgánica algar) y *cambios químicos* (asociados a incremento de compuestos fosfatados, así como otros elementos químicos, con la disminución de oxígeno disuelto de las aguas). La demanda de oxígeno genera riesgo en la vida acuática, así como los peces y muchos invertebrados pueden morir al punto de alcanzar un cuerpo de agua en condiciones de anoxia (Moreta, 2008). La disminución de oxígeno se asocia también con áreas cercanas a manglares, en donde se presentan intensos procesos de descomposición de materia orgánica. (Flores *et al.*, 2002).

1.3.2. Fuentes de nutrientes propias de un lago

En lo referente al control o reversión de la eutrofización de un lago, el papel de los sedimentos de fondo puede ser de gran interés para el estado trófico de una masa de agua, en la dinámica del

reciclado de fósforo en estos sedimentos y en la columna de agua, de particular interés en los sistemas eutróficos de aguas poco profundas. En lagos oligotróficos una parte sustancial de los nutrientes importados queda retenido en los sedimentos (actúan como sumideros de nutrientes) Ryding y Rast, (1992). La liberación de fósforo desde los sedimentos del fondo de nuevo a la columna de agua es un proceso complicado, que implica la interacción de mecanismos físicos, químicos y biológicos. Entre estos mecanismos se incluye la mineralización de la materia orgánica, la desorción, la disolución de sales, el equilibrio de intercambio de ligando, entre otros. Por consiguiente, la eutrofización de lagos puede tener unos importantes impactos negativos: ecológicos, de salud, sociales y económicos, y en el uso por parte del hombre de recursos primarios y limitados.

Determinación de formas iónicas de elementos metálicos de interés

En el presente proyecto de investigación, es de interés determinar las fracciones de los elementos Fe, Al y Mn involucrados en el proceso de adsorción de P, siendo tratados en su forma extraíble descrita a continuación:

1.3.3. Extracción de iones disponibles (forma extraíbles)

Las fracciones de metales pesados “disponibles” (metales absorbidos intercambiables + metales en complejos oxidables) en los sedimentos son aquellas que representan formas lábiles o fácilmente intercambiables con la columna de agua y con el agua intersticial (Botté *et al.*, 2013).

Los procedimientos analíticos para iones disponibles intentan reproducir las condiciones del medio ambiente mediante la elección adecuada de una solución de extracción. El procedimiento conlleva una variedad de extractos que se han utilizado para esto, incluida la solución de acetato de amonio, ácido acético, ácido clorhídrico, entre otros, con el fin de imitar las condiciones ambientales locales (Reeve, 2002). Un procedimiento de extracción de una sola etapa usando un apropiado extractante permite la separación de una fracción caracterizada por propiedades particulares. Este procedimiento permite la evaluación cualitativa y la determinación cuantitativa de las fracciones solubles del metal, así como formas fácilmente intercambiables disponibles (Botté *et al.*, 2013).

1.3.4. Clasificación de extracción de óxidos cristalinos y no cristalinos

El término no cristalino se refiere a los compuestos nada o pobremente cristalizados y que son extraídos por un extractante como el oxálico-oxalato. Los términos amorfo y activo son utilizados también frecuentemente para referirse a estas formas no cristalizadas. Las disoluciones extractantes utilizadas más comúnmente para extraer las formas libres de Fe son disoluciones de citrato ditionito, este reduce los óxidos de Fe^{3+} a óxidos de Fe^{2+} además que el citrato previene la precipitación del Fe disuelto, sin embargo en estos extractos pueden incluirse pequeñas cantidades de Fe intercambiable. Para determinar las formas cristalinas del Fe es preciso restarle al Fe libre el existente en formas amorfas. Para el caso del Al, este método no es completamente satisfactorio, aunque también suelen utilizarse los extractos de citrato ditionito para la determinación del Al libre, y por diferencia con el existente en formas amorfas, determinar el cristalino. Como se ha indicado anteriormente, el extractante oxálico-oxalato disuelve las formas no cristalinas del Fe y Al, lo cual incluye también los complejos de estos cationes metálicos con la materia orgánica, es decir, aquellas que son solubles. (Del Río *et al.*, 2013).

2. ANTECEDENTES

A continuación se presentan una serie de trabajos relacionados con el tema a tratar en la presente investigación, los cuales permitirán una mejor interpretación de los resultados obtenidos.

2.1. Nacionales

Un análisis del proceso de adsorción en relación a la eutrofización por fósforo en un estuario tropical (sistema Maracaibo) realizado por **López-Hernández *et al.* (1984)**. De acuerdo a los factores que controlan este proceso en los sedimentos del estuario, ellos encuentran una gran variabilidad en la composición química y granulométrica en toda su extensión (12000 km²), los índices de retención son muy variables (3-120) asociados estrechamente al Fe “libre” y el contenido de fósforo total. A partir de métodos de extracción con ditionito-citrato y oxalato realizados a 17 muestras de sedimentos el contenido de Fe total presentó menor variabilidad (6,3% promedio) con solo dos muestras con valores por encima de 9,0%. Por otra parte encontraron valores de Al total entre 16,8% y 18,6%, en la parte sur del lago, mientras el contenido de Mn fue variable aunque no particularmente alto. El contenido de P total apareció con una gran variabilidad (670-2650 ppm), los cuales son valores

relativamente altos debido a la eutrofización del estuario. Los autores, mediante esta información pudieron separar las zonas en alta capacidad de adsorción de P (37-120), baja capacidad en la parte central (3-15) y en la zona sur en capacidad moderada de retención, alrededor de 25, con un valor excepcional de 120. Se consideran muy alto índice de retención valores (>60) que se encuentran excepcionales en formas amorfas. Esto sugirió que los sedimentos juegan un papel “buffer” en el control de eutrofización por fosfatos disueltos en la zona demarcada como baja capacidad, con un área en donde existe alta concentración de fósforo en solución, siendo factibles los componentes activos en el proceso de retención de aniones por los sedimentos oxihidróxidos o compuestos de calcio los principales agentes en la retención.

En otro trabajo sobre adsorción de P en sedimentos, **López-Hernández *et al.* (1985)** realizaron un estudio sobre la capacidad que tienen los sedimentos de la laguna de Tacarigua, para retener e inmovilizar fosfatos, localizando parámetros asociados a la retención como Fe, Al, Mn, Ca y P total, así como índices de adsorción (IBW). A partir de información estadística sugiere que la capacidad para que dicho mecanismo opere está definida por las formas reactivas del hierro y formas activas de aluminio, calcio y manganeso que también tienen injerencia en el proceso, a su vez, evidencian la estrecha asociación que existe entre el comportamiento químico del fósforo con el de los metales de transición (Fe, Mn). De acuerdo a esto se deduce que la química de las aguas superficiales, junto a la disolución del hierro y el manganeso inducida por el ambiente reductor de los sedimentos, promueve una solubilización simultánea de las formas más solubles del fosfato. Además estos autores ratificaron la información de la literatura para sedimentos de lagos, estuarios y suelos sumergidos, en donde sugiere que el elemento que controla principalmente el proceso de adsorción de P es el Fe, quizás a través de un complejo Fe-P inorgánico.

Por su parte, **López *et al.* (2006)**, determinaron el fraccionamiento geoquímico de los metales Fe, Cd, Cr y Pb, en los sedimentos superficiales de la Laguna de Píritu, Edo. Anzoátegui, Venezuela, para 25 estaciones (7 cerca de la conexión con el mar; 9 en la parte media y 9 en el sector interno). Se aplicó la técnica de extracción química selectiva, en cuatro fracciones operacionalmente definidas. F1: iones intercambiables; F2: metales asociados a carbonatos; F3: asociados a óxidos de Fe y Mn y materia orgánica y F4: asociados a minerales residuales, usando para la cuantificación espectroscopia de absorción atómica. Los resultados señalaron que al menos 50 % del Fe, estuvo asociado a la fracción residual (63%). Los metales contenidos en las fracciones con mayor potencial de biodisponibilidad (iones intercambiables + carbonatos) tendieron a acumularse hacia el sector interno

de la laguna, y finalmente sugiere que el Fe presente en estos sedimentos tiene origen principalmente litogénico.

Márquez *et al.* (2008) cuantificaron el contenido de metales pesados Fe, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn, Cd y Pb en tejidos de peces y crustáceos de la laguna de Unare. Además, determinaron los niveles en el material en suspensión del agua y en el sedimento para detectar posibles impactos en el ecosistema. En el agua, las concentraciones medias de metales fueron bajas (0,104-0,53 $\mu\text{mol/L}$ Fe; 0,004-0,06 $\mu\text{mol/L}$ Mn; 0,002-0,028 $\mu\text{mol/L}$ Zn; 0,004-0,012 $\mu\text{mol/L}$ Cr; no detectado-0,011 $\mu\text{mol/L}$ Ni y no detectado- 0,001 $\mu\text{mol/L}$ Cd). En el sedimento se evidenció intervención antropogénica con valores medios que decrecen Mn (516,37)>Zn (127,49)>Ni (52,41)>Cr (51,69)>Cu (41,13)>Pb (29)>Cd (1,51 $\mu\text{g/g}$). Los resultados revelaron en el sedimento, que los valores sobrepasan los niveles considerados como contaminantes, lo cual pone en evidencia el grave deterioro ecológico que presentan los sedimentos del ecosistema para la fecha.

Valero (2016). Realizó un estudio de metales pesados Cu, Fe, Mn, Ni, Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare (13 muestras) y Píritu (18 muestras), Edo Anzoátegui. Utilizó la técnica de extracción ácida secuencial de Tessier y determinó los elementos por Espectroscopia de Emisión Atómica. Los resultados indicaron que, para la Laguna de Píritu el Fe $3,43 \pm 0,07\%$; Mn $389,2 \pm 8,9$ mg/kg mientras que para la Laguna de Unare presentó concentraciones de Fe $3,73\% \pm 0,07\%$; Mn $448,6 \pm 8,9$ mg/kg. Ambos sistemas lagunar-costeros presentan una distribución granulométrica a un 90% de la fracción lodo, con un 12% de minerales arcilla. A su vez realizó fraccionamiento de los metales en los sedimentos como sigue: fracción I (débilmente sorbidos, intercambiables y carbonatos) >fracción II (oxi-hidróxidos de Fe/Mn y materia orgánica) > fracción III (aluminosilicatos y oxi-hidróxidos de alta cristalinidad). A través de las herramientas ambientales como Factor de Contaminación, Índice de Carga de Contaminación, Factor de Enriquecimiento, Índice de Geoacumulación y Código de Evaluación de Riesgo, determinó una contaminación de baja a moderada para Fe, Mn; pero indica que pueden ser fácilmente biodisponibles dentro de los sistemas y además estableció también correlaciones entre los metales y la materia orgánica en ambas lagunas, presentando excepcionalmente el Mn una buena relación con la misma encontrándose acumulada en la parte central de la Laguna de Unare. Por su parte, los metales en ambos sistemas presentaron una distribución espacial homogénea en la parte centro-occidental, con mayores concentraciones cerca de afluentes fluviales, principalmente el río Unare, así como de afluentes domésticos.

También se encuentra asociado un estudio geoquímico realizado por **Umbría (2016)**, quien determinó los elementos C, N, P en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas Unare y Píritu, Edo Anzoátegui para 31 muestras de sedimentos, donde 13 pertenecen a la Laguna Unare y 18 a la Laguna Píritu. El contenido de (PT) de interés para esta investigación, se obtuvo mediante el método colorimétrico desarrollado por Murphy y Riley. Los resultados indican que, el PT viene dado por fuentes naturales y antrópicas, siendo los valores de Píritu mayores que los de Unare. Por otro lado las relaciones C/N y C/P le permitió inferir que en ambos sistemas la MO proviene de diversas fuentes, representadas por material orgánico natural, y por material antrópico. El contenido de fósforo total (PT) para la laguna de Unare varía entre 290 y 625±21ppm y para el caso de la Laguna de Píritu entre 213 y 1012±21ppm por lo que concluyen que el mismo proviene principalmente de fuentes externas en ambos sistemas, asociado a la entrada de material antrópico y el guano aportado por aves.

2.2. Internacionales

Gutiérrez Boem et al. (2008) en suelos argentinos establecen características para medir la capacidad de retener P a través del índice de Bache y Williams (IBW) mediante la retención de fósforo en la superficie de un suelo labrado y un suelo sin labrar. Determinaron además del índice de sorción de P, el cual no se relacionó con el contenido de materia orgánica total (MO) y materia orgánica particulada (MOP), los suelos labrados y sin labranza no difirieron en la textura, el pH, el contenido de P total y disponible. Por el contrario, los suelos no labrados tenían más MO ($\geq 14\%$) y MOP ($\geq 56\%$) que los suelos cultivados, la capacidad de los suelos para retener el P agregado no fue diferente en ambos grupos. La variación en el índice de sorción de P solo se relacionó con el contenido de arcilla del suelo ($r^2=0,44$). Este estudio proporciona evidencia que contradice la suposición largamente sostenida de que la disminución en la sorción de P en la superficie de suelos sin labranza fue causada en parte por el enriquecimiento de MO.

Meng et al. (2014) estudiaron la especiación de fósforo particulado y la adsorción de fosfato asociadas con el tamaño de grano del sedimento. El P biodisponible estaba mucho más concentrado en los sedimentos finos que los sedimentos arenosos, lo que significaba que desempeñaron un papel dominante en la transferencia de P al agua suprayacente y / o ambiente agua de poro. En base a los datos, el máximo de fosfato total adsorbido de los sedimentos finos ($<32\mu\text{m}$) era casi seis veces mayor que la de los sedimentos mayores a $32\mu\text{m}$. Debido a la capacidad de adsorción de fosfato, el cinturón

de barro en el lado interno del Mar de China Oriental, debería jugar un papel clave controlando la concentración de fosfato en el agua suprayacente y / o el agua de poro ambiental y puede actuar como un "sumidero" eficiente para el fosfato descargado por el Changjiang, reduciendo en gran medida el riesgo de eutrofización en la plataforma exterior.

Tang *et al.* (2014) realizaron un estudio del almacenamiento de fósforo, las características de adsorción y su relación con las composiciones de sedimentos en un depósito de agua potable. Determinaron que el contenido AIT (óxidos de aluminio totales) de los sedimentos fue 2-4 veces mayor el FeT (óxidos de hierro totales), que se compone principalmente de Fe (óxidos de hierro libres) y Feox (óxidos de hierro amorfos). Concluyen que las capacidades máximas de adsorción de fósforo podrían simularse de forma excelente con las concentraciones de Feox, FeT y PT ($r^2 = 0,96$) en los sedimentos; a su vez establecen que las concentraciones más altas de PT se produjeron en las áreas de producción urbana y agrícola.

Por su parte, **Huang *et al.* (2016)** en el estudio de las características de sorción de fósforo en la interfaz sedimento-agua en el lago Dongting conectado al río Yangtze, identificaron fuentes de fósforo o áreas sumideros, a partir de muestras de sedimentos con diferentes características fisicoquímicas recolectadas en el año 2011 y 2013. Estos autores realizaron experimentos de incubación para determinar las características de sorción de fósforo de las muestras de sedimentos. Los resultados de las isothermas de sorción ilustraron que el modelo de Langmuir modificado puede describir efectivamente las isothermas de sorción ($R^2 > 0.91$). Características fisicoquímicas como la proporción de partículas finas o contenido de nutrientes en los sedimentos, influyeron significativamente en la adsorción de fósforo en la interfaz sedimento-agua.

Cao *et al.* (2016) a través de un proceso descrito mediante una ecuación de primer orden de dos compartimentos, evaluaron la cinética, la isoterma y la termodinámica de la adsorción de fósforo sobre los sedimentos del estuario del río Yangtze y sus aguas adyacentes, así como las composiciones de los sedimentos y las propiedades fisicoquímicas. El fósforo sorbido que consistió principalmente en fósforo intercambiable Ex-P y el fósforo asociado al hierro Fe-P. Los cálculos de los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso fue espontáneo y exotérmico. La capacidad de intercambio catiónico y las fracciones de arcilla, calcita y materia orgánica se correlacionaron con los parámetros de sorción, mientras que la carga de protones en la superficie a pH 8 de los sedimentos se correlacionó significativamente de forma negativa con ellos. Asumiendo que los cambios en las formas de cinética

del fósforo durante el proceso de sorción en lo que podrían considerar el proceso físico como un factor importante. La capacidad de sorción fue el resultado de los efectos de múltiples factores a través del intercambio de ligandos en sitios en la superficie del sedimento.

3. ZONA DE ESTUDIO

Las lagunas de Unare y Píritu se encuentran situadas en la costa norte de Venezuela, específicamente al norte del estado Anzoátegui, en contacto con el Mar Caribe. Son dos lagunas costeras separadas por el pequeño delta formado por el río Unare (figura 5). Ambas barreras formadas por un mismo fenómeno de depositación asociado al río Unare; se encuentran en una zona semiárida con niveles de evaporación (2000 mm por año) mucho más altos que los de precipitación (700 mm por año). El clima que predomina en la zona de estudio es de bosque seco tropical y el sedimento en ambas lagunas está constituido principalmente por limos y arcillas terrígenas con un alto contenido de materia orgánica (Roa-Morales, 1990).

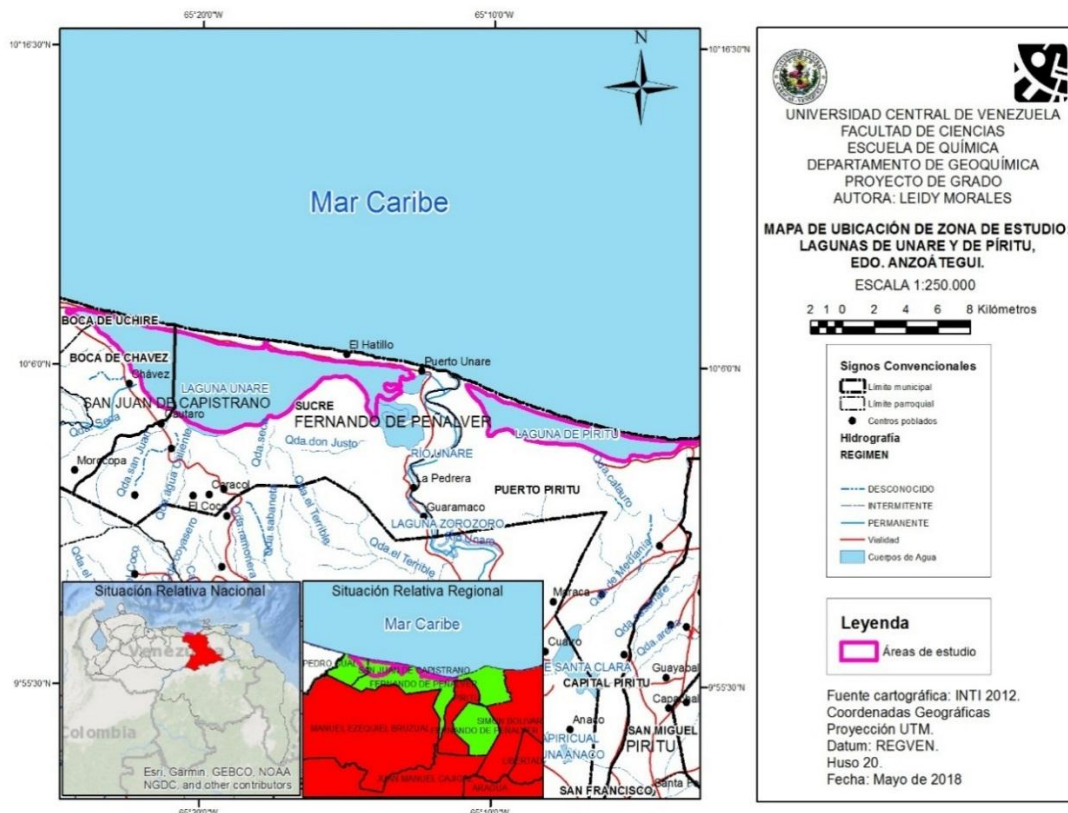


Figura 5. Mapa de ubicación de zona de estudio: Lagunas Unare y Píritu, Edo. Anzoátegui. (Morales, 2018).

3.1. Laguna de Unare

La Laguna de Unare, es representada por un cuerpo de agua somera, y se encuentra localizada en la región nor-oriental de Venezuela, más específicamente en la costa nor-oeste del estado Anzoátegui, entre las coordenadas 08°44'08" y 10°06'27" de latitud norte y 65°12'49" y 65°75' 40" de longitud oeste. Se caracteriza por presentar una extensión de 22 km en dirección este-oeste a lo largo del litoral y un ancho de aproximadamente 6km en dirección norte-sur, encontrándose profundidades promedio de 0,8m, las mayores profundidades hacia el sur de la laguna alcanza los 3 m.; así como, una barrera arenosa, que la separa del Mar de Caribe, con un ancho entre 300 y 600m (Senior *et al.*, 1999; Martínez, 2002). El tributario principal de agua dulce hacia la laguna lo constituye un caño del río Unare que ingresa por la parte oriental de la laguna, mientras que por la parte occidental y central están los ríos Chávez y Catauro. El río Chávez constituye el segundo tributario en cuanto al volumen de efluentes líquidos que son vertidos al ecosistema. En la barrera arenosa que separa el mar de la laguna existen 3 bocas (Mora, Nueva y Unare) en función de la dinámica sedimentaria que ocurre en la línea costera actualmente (Boca Mora y Boca Nueva), cerradas debido a los sedimentos aportados por la corriente marina y a la construcción de una carretera que comunica los pueblos de El Hatillo y La Cerca con Boca de Uchire. La única comunicación existente con el mar es a través de un canal entre la laguna y la desembocadura del Río Unare. En época de sequía y cuando disminuye el caudal del río, la comunicación con el mar también se cierra debido al aporte arenoso de la corriente marina (Suárez *et al.*, 2016). Cabe destacar que en la barra están varios centros residenciales tanto de tipo tradicional como turísticos (Viale-Rigo, 1992).

3.2. Laguna de Píritu

La Laguna de Píritu, se ubica específicamente en la parte nor-oeste del Estado Anzoátegui, entre 10°02'43" y 10°03'40" de latitud norte, y 65°00'40" y 65°09'01" de longitud oeste, y presenta una longitud máxima de 16,5 km en dirección este-oeste, y una anchura máxima de 5 km en dirección norte-sur; cubre una superficie total de 37 km², siendo por su extensión catalogada como la tercera laguna litoral del país (Senior *et al.*, 1999). Esta laguna se encuentra separada del Mar Caribe por una barrera arenosa, que tiene una anchura entre 100 y 300 m en cuyo margen interno existen comunidades de manglares que sirven de refugio a especies marinas, aves y aportan materia orgánica al sistema (Rodríguez y González, 2001). Al este tiene una boca de aproximadamente 200 m de ancho que la comunica temporalmente con el mar, pero es fácilmente obstruida debido a la alta sedimentación, por

lo cual requiere de aplicar dragado, para recuperar la comunicación entre el agua de la laguna y el agua del mar. La profundidad de la laguna es de 0,5 m en época de lluvia, pudiendo en el extremo occidental en época de sequía disminuir hasta volverse casi laminar, producto de una gran sedimentación (López *et al.*, 2006). La comunicación permanente fue lograda después de la construcción de dos espigones en el año 1977 que permitieron el control de cierre de la boca y la regulación de la hipersalinidad que era alcanzada en algunos sectores de la laguna durante la época de sequía. La principal fuente de agua dulce hacia esta laguna es un ramal del río Unare que ingresa por la parte occidental de la laguna, adyacente a la camaronera ubicada en la zona. (Viale-Rigo, 1992). El incremento poblacional en los alrededores; la introducción de nuevos compuestos químicos más persistentes y contaminantes; actividades agrícolas y el aporte de aguas servidas, hace que la calidad ambiental del ecosistema se vea alterada (López *et al.*, 2006).

3.3. Marco geológico

El sistema Unare-Píritu se encuentra en la planicie costera del Edo Anzoátegui de edad probable Holoceno Tardío con depósitos aluvionales cuaternarios, discordantes al sur con rocas terciarias y cretácicas en menor proporción que constituyen la Serranía del Interior Central (González de Juana *et al.*, 1980). En el mapa geológico (figura 6) se presentan rangos estructurales importantes de la región de estudio, como un sistema de corrimiento con mayor interacción hacia la laguna de Unare y un pliegue sinclinal al sur de la Laguna de Píritu. En la laguna de Unare discordantemente aflora la Fm. Quebradón (presenta lutitas mal estratificadas carbonáceas y clastos silíceo arenosos calcáreos), Fm. Guárico (lutitas marinas), mientras que en el morro de Unare aflora el Grupo Guayuta (constituido por la Fm. San Antonio y Fm. Querecual, la primera consta de calizas y lutitas negras con numerosas capas de areniscas tipo chert; y la segunda siendo la roca madre por excelencia de los hidrocarburos consiste en calizas arcillosas-carbonáceas-bituminosas y lutitas calcáreas), el Complejo Chacual (secuencias anormales con predominio de lutitas de la Fm. Vidoño y Fm. Roblecito y unidades más duras como la Fm. Peñas Blanca y Fm. Guárico; complejo que ocupa zonas topográficamente bajas) y más hacia el sur aflora extensivamente la Fm. Quiamare (descrita por arcilitas, areniscas, lutitas carbonáceas y lignito). En tal sentido la Laguna de Píritu se encuentra rodeada de la Fm. Peñas Blancas (caliza), Fm. Vidoño (limolitas calcáreas, lutitas negras silicias y calcáreo arenáceas, con menores capas de arenisca), Fm. Roblecito, Fm. Quebradón y Fm. Quiamare (léxico estratigráfico de Venezuela). En sentido general predominan formaciones de litología calcárea en estos sistemas lagunares.

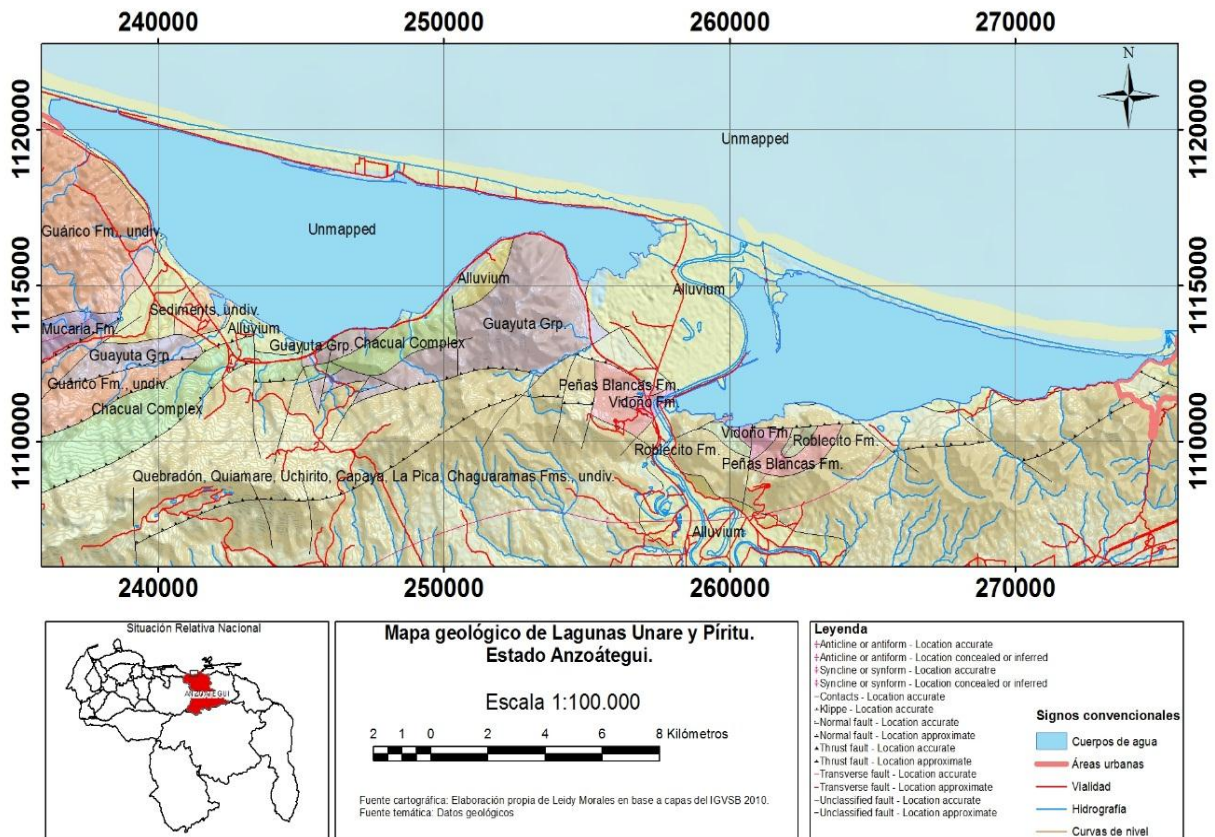


Figura 6. Mapa geológico de las lagunas Unare y Píritu. Edo Anzoátegui

IV. MARCO METODOLÓGICO

La metodología de investigación llevada a cabo para cumplir con los objetivos planteados en el presente proyecto de investigación fue esencialmente desarrollada en cuatro etapas: etapa de pre-campo, etapa de campo (realizadas por Valero (2016) y Umbría (2016), etapa de laboratorio y etapa de tratamiento estadístico, detalladas a continuación.

4.1. Etapa de pre-campo

La primera etapa de pre-campo, abarcó la evaluación inicial de la zona de estudio y la preparación de material bibliográfico. En esta etapa inicial, se realizó una revisión bibliográfica correspondiente a los sistemas de lagunas costeras junto a la recopilación de diversas publicaciones que permitieron conocer las diferentes características del área de estudio. A partir de los mapas topográficos (1:100.000 y 1:25.000) correspondientes al área de estudio y así plantear para el sistema, un muestreo sistemático de tipo mallado para ambos cuerpos de agua, en una sola campaña, siendo este de 2x2 km

para la Laguna de Unare, y de 1,5x1,5 km para la Laguna de Píritu. Éste tipo de muestreo, abarca la mayor parte posible de ambos cuerpos de agua, con el fin de realizar una interpretación más precisa de los datos obtenidos en la etapa de laboratorio.

4.2. Etapa de campo

Las muestras para la realización de este trabajo fueron recolectadas por Umbría (2016) y Valero (2016). Esta etapa consistió en la obtención de los sedimentos, de acuerdo a los criterios anteriormente descritos. En una única campaña de muestreo (Junio, 2016), capturaron un total de 13 muestras para la Laguna de Unare (Figura 7) y 18 muestras para la Laguna de Píritu (Figura 8). Para ello, utilizaron una draga marca Petersen con capacidad para captar aproximadamente 1 kg de muestra (en húmedo). Para localizar e identificar cada uno de los puntos de muestreo, se utilizaron un sistema de posicionamiento global (GPS), y en los mismos se procedió a la medición in situ de los parámetros fisicoquímicos de pH y conductividad a través de una sonda multiparamétrica, marca Thermo Scientific modelo Orion 5 stars previamente calibrada. Las muestras captadas fueron almacenadas en bolsas plásticas debidamente rotuladas e identificadas, fueron refrigeradas y conservadas a bajas temperaturas ($<5^{\circ}\text{C}$) hasta su traslado al laboratorio.



Figura 7. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la Laguna de Unare (Google Earth, 2016) tomado de (Umbría, 2016)



Figura 8. Mapa de ubicación de puntos de muestreo en la Laguna de Píritu (Google Earth, 2016) tomado de (Umbría, 2016).

4.3. Etapa de laboratorio

Esta etapa se subdivide en tratamiento físico realizado en estudios anteriores por Umbría (2016) y Valero (2016) y tratamiento químico que será llevado en el presente proyecto de investigación de la manera siguiente:

4.3.1. Tratamiento físico

En primer lugar procedieron a tamizar en húmedo cada una de las muestras captadas en la etapa de campo, mediante el uso de una malla de 230 ASTM de acero inoxidable, separando las mismas en dos fracciones granulométricas diferentes: la fracción limo-arcilla ($<63 \mu\text{m}$), siendo ésta utilizada en la presente investigación; y una segunda fracción correspondiente a las fracciones de arenas ($> 63 \mu\text{m}$). Una vez separadas las fracciones, colocaron ambas a secar en estufa a una temperatura de 60°C . Luego la fracción limo-arcilla, fue pulverizada y homogenizada en morteros de porcelana, para finalmente, pesar cada fracción, de ésta manera se determina el porcentaje en peso correspondiente a cada fracción granulométrica. Las muestras fueron almacenadas en bolsas plásticas, debidamente rotuladas e identificadas para su posterior análisis químico.

4.3.2. Tratamiento químico

Durante esta etapa se efectuó el análisis de (31) muestras recolectadas entre ambas lagunas 13 para la laguna de Unare y 18 para la laguna de Píritu, estos ensayos involucran la determinación cuantitativa de cada una de las especies químicas (Apéndice 1), atendiendo a las metodologías desarrolladas y recomendadas en la literatura que seguidamente serán descritas.

4.3.2.1. Evaluar el pH y conductividad del sedimento

La determinación del pH y conductividad se realizó con el medidor multiparamétrico (Thermo Scientific-Orion 5 Star). Se utilizó estándares de pH para calibrar el medidor para los sedimentos analizados (pH 4.0, 7.0 y 10.0) y un estándar KCl 0.01M de conductividad 1413us/cm. De acuerdo a Jackson. (1976), se pesó 10 g de fracción limo-arcilla, llevado a fiolas de 125 mL con 100 mL de agua desionizada en relación 1:10, se agitó la suspensión durante 1 hora y dejó reposar durante 30 min. Por último, al sumergir el electrodo de pH y conductividad en el sobrenadante, se registró el pH y conductividad una vez que la lectura es constante.

4.3.2.2 Determinación de las formas extraíbles de Fe, Al y Mn

La determinación de las formas iónicas en la fracción extraíble que incluye las formas intercambiables y no intercambiables se llevó a cabo como se muestra a continuación:

4.3.2.3. Formas extraíbles con oxalato de amonio

En la determinación de las formas extraíbles de los metales, el extractante utilizado fue mezcla de oxalato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,2M y ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que solubiliza óxidos amorfos, óxidos hidratados, aluminosilicatos no cristalinos, carbonatos y materia orgánica (Vázquez, 2014) adoptado de McKeague y Day (1966). Para llevar a cabo la extracción (figura 9) se procedió a pesar 0,25 g de sedimento (fracción limo-arcilla) en una balanza analítica, llevado en un tubo centrifuga de 50 mL, se añadió 10 mL de solución de oxalato de amonio 0,2 M a pH 3, se agitó la mezcla durante 4 h en oscuridad para evitar la descomposición del oxalato de amonio fotosensible. Luego se expone a centrifugación a 3500 rpm por 10 min, se extrae por decantación y de esta manera se llevó la solución resultante a análisis en el equipo de absorción atómica. Por último, se calculó el porcentaje de metal (ecuación 4).

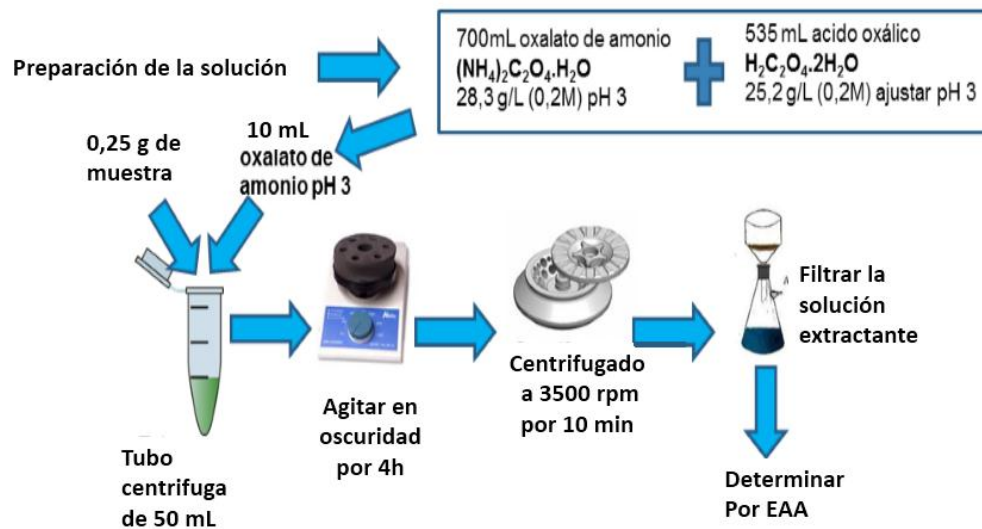


Figura 9. Determinación forma extraíbles de Fe, Al y Mn extractante oxalato de amonio y ácido oxálico. Adoptado por McKeague y Day (1966).

$$\text{Ecuación 4. } \%metal = \frac{\frac{mg}{mL} \text{ de extracto} \times 10 \text{ mL oxalato de amonio}}{0,25 \text{ g muestra} \times 10000}$$

Formas extraíbles con ditionito-citrato

Otro extractante característico (figura 10) que permitirá obtener el constituyente amorfo y a diferencia del oxalato el Fe cristalino. En las formas extraíbles es el ditionito-citrato sódico es un método establecido por el Departamento de Agronomía de los Estados Unidos. Procedimiento que consistió en pesar 0,2g de sedimento seco, llevado a un tubo de centrífuga de 50 mL, se agregó 25 mL de la solución de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,68 M (200 g/L) y aproximadamente 0,4 g de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), se agitó la mezcla durante 16 h, cumplido el tiempo de agitación se retiró, centrifugó a 3500 rpm durante 10 min, se decantó la solución extractante y se almacenó en envases para análisis por Espectrometría de Absorción Atómica. Y por último se calculó el porcentaje de metal (ecuación 5).

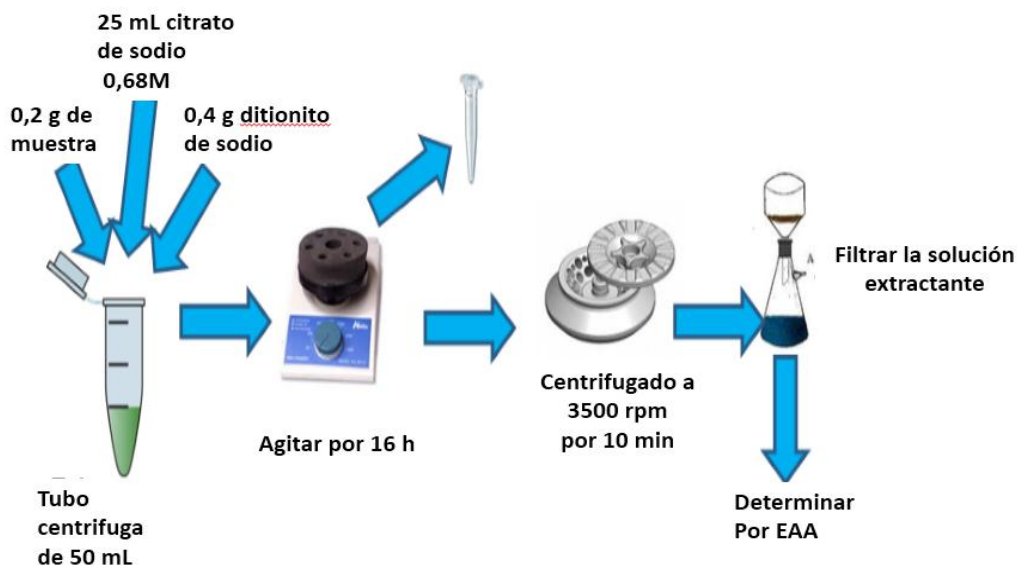


Figura 10. Determinación forma extraíbles de Fe, Al y Mn extractante ditionito-citrato de sodio. Adoptado por el Servicio de Conservación de Suelos, del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (1972).

$$\text{Ecuación 5. } \%metal = \frac{\text{mg de extractox 25mL citrato-ditionito de sodio}}{0,20g \text{ muestra} \times 10000}$$

4.3.2.5. Determinación del índice de adsorción de fósforo de Bache-Williams (IBW)

El procedimiento que se describe a continuación (figura 11) está basado en Bache y Williams (1971) y aplicado por López Hernández (2016). Se pesó 1,00 g de sedimento pulverizado, en un tubo de centrífuga de 50 ml se agregó 20 ml de la solución de fósforo 0,0025M KH_2PO_4 y 0,02M de KCl para mantener la fuerza iónica constante. (Nota: Esto proporciona una relación de 1,55 mg P / 0,001kg de sedimento que representa 1550 ppm). Luego se agregó dos gotas de cloroformo (CHCl_3) para inhibir la actividad microbiana. Se colocaron los tubos en el agitador y se agitó durante 18 horas a 20 ± 1 °C. Al retirar del agitador se centrifugó las muestras a 3500 rpm durante 5 minutos. Se decantó para la obtención del extracto y se almacenó en frascos vacíos con tapa de rosca de 50 ml. Posteriormente para realizar la curva de calibración se mide la concentración de P colorimétricamente mediante Murphy y Riley, 1962.

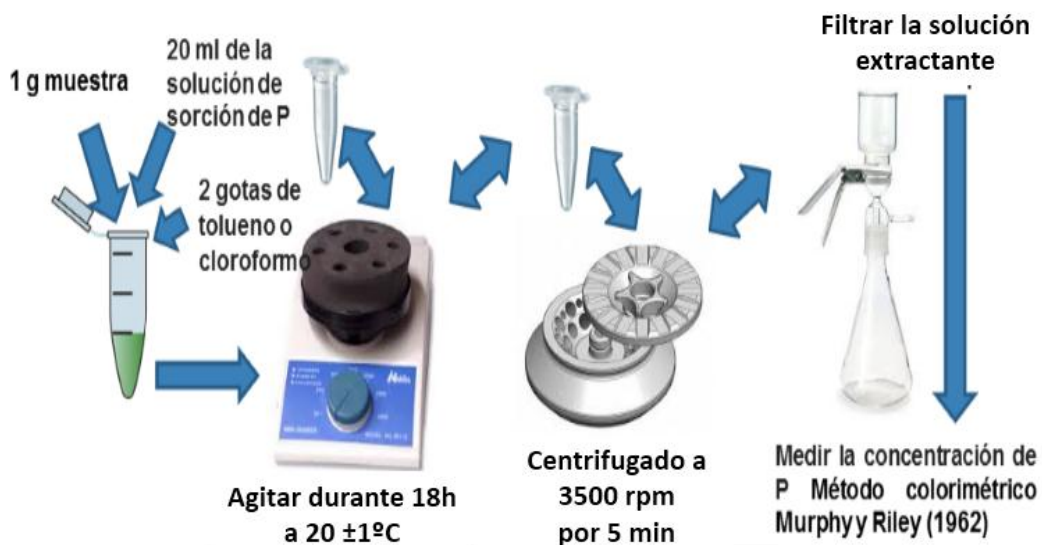


Figura 11. Determinación del índice de P en un punto 1550 ppm (Bache y Williams, 1971)

Curva de calibración

Inicialmente se preparó una solución patrón de fósforo de 25 ppm de la sal fosfato di-acido de potasio (KH_2PO_4). A partir de esta solución se tomaron diversas alícuotas en un rango de concentración 0,25-5 ppm, con el fin de realizar la curva de calibración (apéndice 2) y por regresión lineal obtener la concentración de fósforo a partir de las absorbancias obtenidas por el método colorimétrico Murphy y Riley (1962).

Preparación del reactivo Murphy y Riley

Se utilizó el método colorimétrico de Murphy y Riley (1962) modificado por Watanabe y Olsen (1965) para la determinación del fósforo inorgánico en solución. Para preparar 2L de **reactivo A**: se requirió tomar una alícuota de ácido sulfúrico concentrado al 97% (H_2SO_4) de 148 mL para obtener una concentración 5N del ácido, a su vez, se pesó en la balanza Denver Instrument (laboratorio de absorción atómica ICT) 0,2908g de tartrato antimonio de potasio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb}$) diluido en un balón de 100 mL con agua destilada y 12 g de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en un balón de 250 mL con agua destilada. Todas las soluciones fueron llevadas a un balón de 2L y aforadas con

agua destilada para la obtención del reactivo A, que posteriormente fue almacenado en refrigeración y conservado sin exposición a la luz.

Dado que el reactivo Murphy y Riley comprende de un reactivo A señalado anteriormente y un **reactivo B** que consta de: 200 ml de **reactivo A** más 1,056 g de ácido ascórbico (C_6H_8O) que actúa como agente reductor, este fue preparado en el momento de hacer las determinaciones (figura 12) ya que no es estable más de 24 horas (tiende a descomponerse).

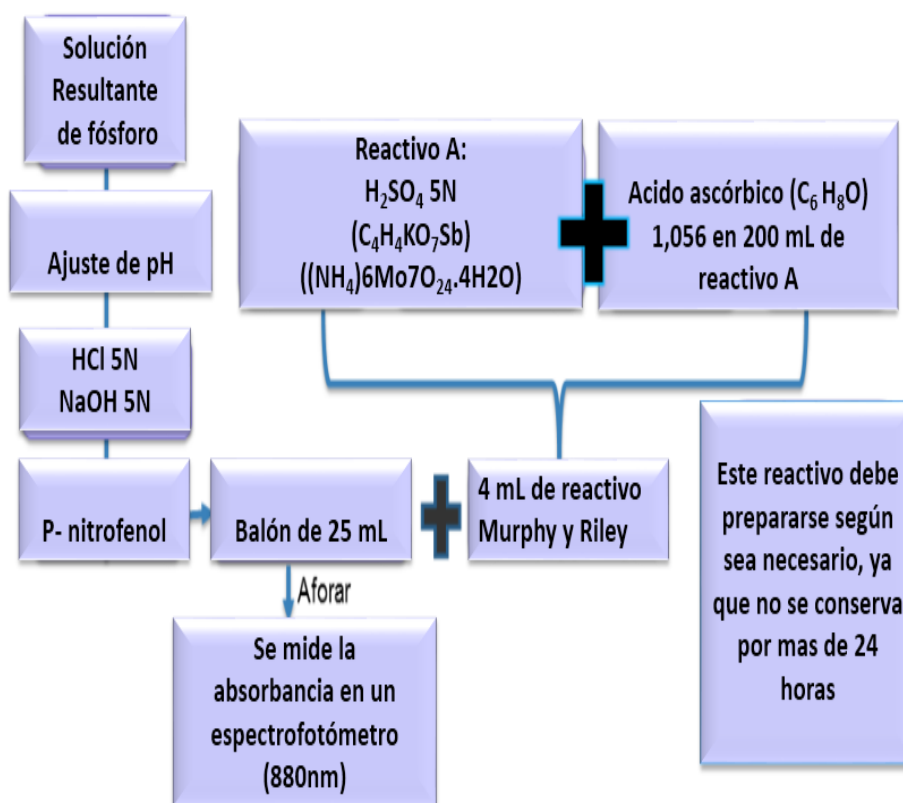


Figura 12. Determinación de concentración de fósforo (Murphy y Riley, 1962).

En matraz volumétrico de 25 ml se añadió 1 ml de extracto de cada una de las muestras de sedimentos de la fracción limo-arcilla, se ajustó el pH con el uso de 2 gotas del indicador p-nitrofenol y una gota de HCL 1N (pasando de un color amarillo a incoloro). Posteriormente se añadió 4 mL de reactivo Murphy y Riley (tornándose un color azul) con la formación del complejo de fósforo de intensidad proporcional a la concentración, pasado 45 min se midió a una longitud de onda de 880nm

en un espectrofotómetro UV-160A (SHIMADZU). (Apéndice 3). Con las absorbancias obtenidas se procedió a calcular los valores del índice de adsorción.

$$IBW = \frac{X}{(\log C)}$$

Donde **IBW** es el índice de sorción, *x* es la sorción (mg P / 100g de sedimento) de una adición inicial de 155 mg P / 100g de sedimento, y *C* (μmol / L) es la concentración de fosfato en equilibrio.

4.3. Etapa de tratamiento estadístico

Se llevó a cabo con el fin de dar confiabilidad y veracidad a los datos obtenidos en la presente investigación, aplicando herramientas pertenecientes a la estadística descriptiva como: la media, mediana, desviación estándar, coeficiente de variación y el uso de la correlación simple de Pearson. Se realizó un duplicado de muestras aleatorias, tratadas y analizadas en condiciones de laboratorio con el fin de determinar la precisión de los diversos métodos aplicados, con ayuda de programas como Excel 2013 y STATISTIC versión 10.

Una vez determinada la correlación del índice de adsorción de fósforo (IBW) con los distintos parámetros (carbonatos, materia orgánica, fracciones extraíbles de Fe, Al y Mn) en la fracción sedimentaria, así como los parámetros pH y conductividad; se registró la variación espacial en el sistema de información geográfica con el uso del programa ARCGIS partiendo de la elaboración de las distintas capas, para ello se transformaron las coordenadas del sistema de coordenadas la Canoa 20N al Sistema Nacional Regven 20N por ser el Datum oficial de Venezuela, en la ubicación de los puntos de muestreo. Estos sitios fueron distribuidos en función de un rango de orden arbitrario en este sistema de información geográfica a partir de la elaboración de un mapa base con datos de concentración registrados y el uso de imagen satelital con el programa SAS planet para mayor detalle de la zona de estudio.

V. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en función del tratamiento químico aplicado en las muestras de las Lagunas Unare y Píritu, Estado Anzoátegui, específicamente en la fracción limo-arcilla de los sedimentos; con el fin de dar a conocer el comportamiento, intensidad y distribución del fenómeno de adsorción de fósforo mediante la determinación del Índice de Bache y Williams (IBW) a lo largo del sistema de estudio, y su asociación a los distintos parámetros fisicoquímicos relacionados como pH, conductividad, metales Fe, Al y Mn extraíble, carbono inorgánico (CI) y materia orgánica (MO). La investigación fue estructurada siguiendo el procedimiento experimental en 4 secciones: **5.1.** Determinación de pH y conductividad en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las Lagunas Unare y Píritu, **5.2.** Evaluación de Índice de Bache y Williams 1971 (IBW), **5.3.** Determinación en términos comparativos de los metales Fe, Al y Mn extraíbles en algunas muestras de las lagunas Unare y Píritu, y **5.4.** Índice de Bache y Williams (IBW) y su correlación con distintos parámetros fisicoquímicos., que serán desarrolladas a continuación. Es importante indicar que, la discusión fue estructurada siguiendo el procedimiento experimental, siendo de igual forma de utilidad para la discusión de los resultados de este trabajo, los datos de concentración de Fe, Mn, MO (materia orgánica) y CI (carbono inorgánico) obtenidos en los trabajos de Umbría (2016) y Valero (2016).

5.1 Determinación de pH y conductividad en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las Lagunas Unare y Píritu.

La tabla 2 presenta los valores de pH de las muestras en la Laguna de Unare. El valor promedio de pH fue de 7,96 y mediana 8,26 con un rango comprendido entre 6,49 y 8,38. Los valores de pH por encima de 8 corresponden casi en su totalidad a muestras ubicadas en el oeste (zona occidental) de la laguna, predominando el carácter básico de las mismas a excepciones de las muestras ubicadas en el este (zona oriental) MSLU11, MSLU12 y MSLU13 que presentan un pH más hacia la neutralidad o ligeramente ácido.

Tabla 2. pH en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Unare.

Muestra	pH	Muestra	pH
MSLU1	8,27	MSLU8	8,19
MSLU2	8,31	MSLU9	8,38
MSLU3	8,38	MSLU10	8,26
MSLU4	8,20	MSLU11	7,06
MSLU5	8,28	MSLU12	7,25
MSLU6	8,32	MSLU13	6,49
MSLU7	8,15		
Máximo (8,38)			
Mínimo (6,49)			
Promedio (7,96)			
Desviación S (0,61)			
%CV (7,66)			
Mediana (8,26)			

Los pH más bajos se encuentran en la interacción de la laguna Unare con la desembocadura del Río Unare, pertenecientes a los puntos MSLU11, MSLU12 y MSLU13 ubicados hacia la zona oriental de la laguna, esto se debe a la entrada en estos puntos del río Unare el cual aporta valores de pH ligeramente ácidos o neutros. La tendencia del resto estos sedimentos es ser alcalinos, se debe a la sedimentación calcárea con evidencia de bioclastos (Márquez *et al.*, 2008; Umbría, 2016) aportados o incorporados por corrientes marinas (Suárez *et al.*, 2016).

En el caso de la laguna de Píritu se presentan valores de pH en la tabla 3, con un rango general que va de 6,03 a 8,47 y en promedio 8,08, en su mayoría se evidencia condiciones o tendencia alcalina en muestras ubicadas alrededor de la zona sur-oriental a excepción de las muestras MSLP3 y MSLP18 que tienden a pH más bajos con tendencias ácido y neutro, respectivamente, siendo la mediana 8,23 en este sistema.

Tabla 3. pH en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Píritu.

Muestra	pH	Muestra	pH
MSLP1	8,41	MSLP10	8,11
MSLP2	8,46	MSLP11	8,16
MSLP3	6,03	MSLP12	8,24
MSLP4	8,47	MSLP13	8,22
MSLP5	8,22	MSLP14	8,18
MSLP6	8,16	MSLP15	8,45
MSLP7	8,39	MSLP16	8,14
MSLP8	8,29	MSLP17	8,30
MSLP9	8,39	MSLP18	6,87
Máximo (8,47)			
Mínimo (6,03)			
Promedio (8,08)			
Desviación S (0,62)			
%CV (7,67)			
Mediana (8,23)			

Las condiciones o tendencia alcalina en la Laguna de Píritu es producto de la sedimentación calcárea y aportes marinos. Por su parte el punto de muestra MSLP18 se encuentra cercano al área urbana, siendo cercano a la boca de entrada con tendencia a la neutralidad (entrada de aguas servidas) y el punto MSLP3 de tendencia ácida hacia el extremo occidental de la laguna, posiblemente influenciado por descargas (provenientes de una industria camaronera en la zona) y afectado por descomposición de materia orgánica, cercano a zona de manglares. Según Reddy y DeLaune (2008) estos sistemas alcalinos son sensibles a los cambios de presión parcial de CO₂ a partir de la formación del ácido carbónico H₂CO₃ y su disociación aportando H⁺ al medio.

La distribución espacial de los valores de pH presenta variabilidad según la ubicación geográfica de las muestras de las lagunas Unare y Píritu, como se muestra en la figura 13. Las condiciones alcalinas son dominantes hacia la región centro occidental de la Laguna de Unare tomando en consideración que su máximo registrado es de 8,38 (MSLU9), mientras que la Laguna de Píritu

domina la región centro oriental, teniendo como referencia que su valor máximo registrado es de 8,47 (MSLP4), donde ambos sistemas son producto de sedimentación calcárea, difiriendo en poca magnitud respecto al promedio, siendo quizás la Laguna de Píritu la que posea la mayor abundancia de sedimentos calcáreos o aporte marino por el ancho de la boca ubicada en la región oriental del cuerpo de agua, presentando un pH promedio de 8,08 respecto al promedio 7,96 de la Laguna de Unare (datos tomados de las tablas 2 y 3). También puede observarse a detalle el registro de pH por interpolación en el apéndice 11.

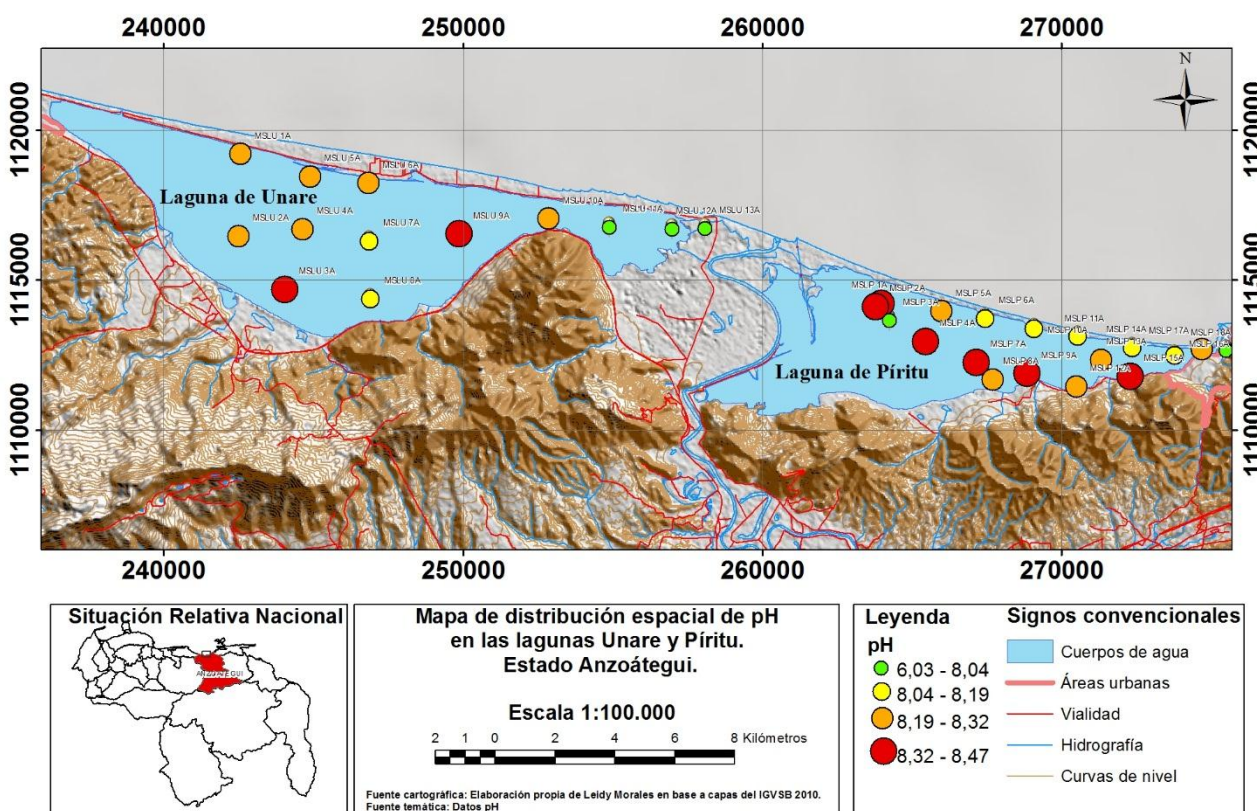


Figura 13. Mapa de distribución espacial de pH en las lagunas Unare y Píritu .

La mayor fracción granulométrica en estos sistemas lagunares costeros es la fina, llamada Fracción A (limo-arcilla) por los autores (Umbría, 2016 y Valero, 2016) con un registro de material fino en la Laguna de Unare de 93,72% en promedio y de una Fracción B de 91,05% en la laguna de Píritu, en ambas lagunas hay una menor proporción por el tamaño arena o más gruesa, lo cual está muy relacionado en parte por la litología calcárea que caracteriza la depositación sedimentaria a partir de su formación geológica (Visto en figura 5). Es decir, que este hecho evidencia la influencia litológica sobre el pH de estos sistemas lagunares, que consta de litología calcárea en mayor medida;

tanto en la fracción gruesa como en la fracción fina (figura 14). La energía del medio condiciona la dinámica sedimentaria. Es predominante en estos ecosistemas acuáticos la fracción fina, ya que, requiere de baja energía para ser transportada, siendo importante en la determinación de procesos fisicoquímicos por ser más reactiva.

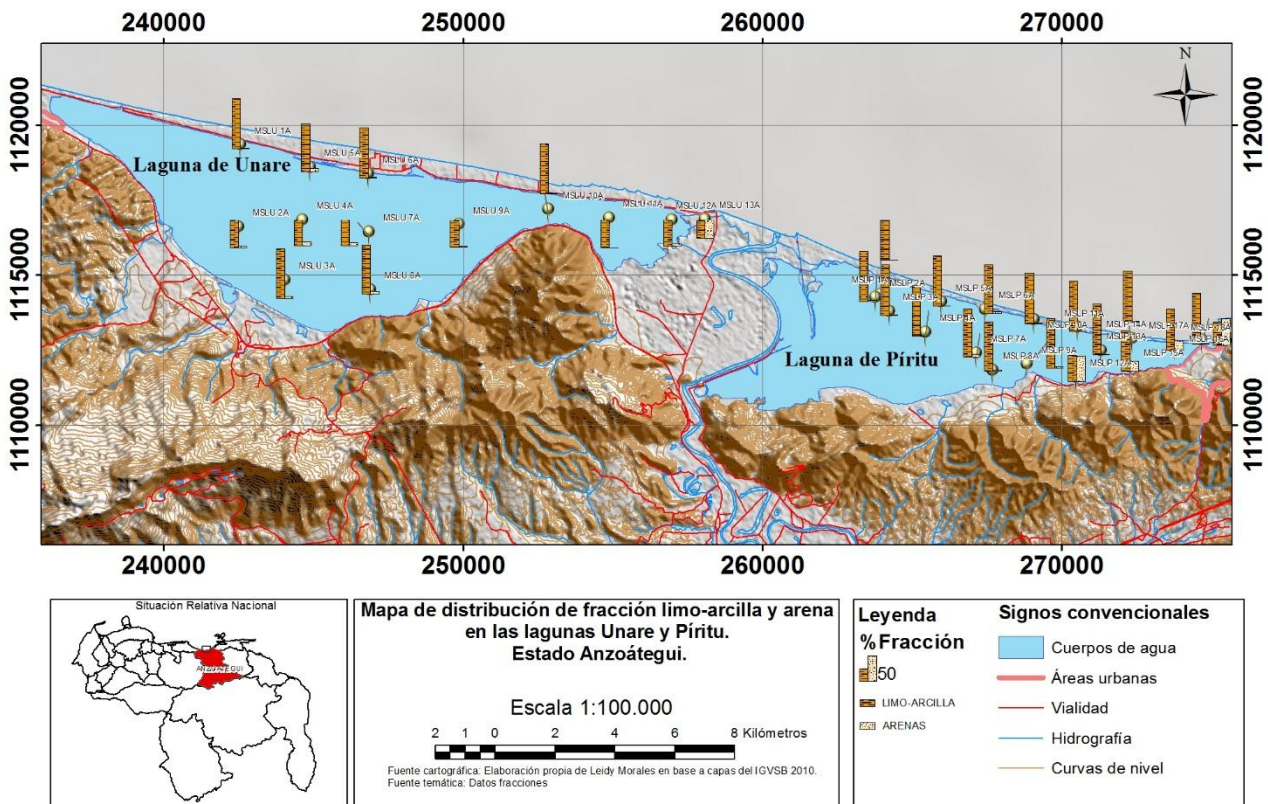


Figura 14. Mapa de distribución espacial de fracción (limo-arcilla) y fracción (arenas) de las lagunas Unare y Píritu.

Los valores de conductividad en la laguna de Unare se encuentra en el rango de datos que va de 3,4 us/cm a 1461 us/cm como se presenta en la tabla 4, ante tal variabilidad o valores atípicos resulta conveniente utilizar una estadística más robusta como es la mediana, la cual es una medida de dispersión media de los datos obtenidos, en este caso se presenta un valor de 8,04 us/cm por lo que se puede establecer como la conductividad media

Tabla 4. Conductividad en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Unare.

Muestra	Conductividad us/cm	Muestra	Conductividad us/cm
MSLU1	5,98	MSLU8	7,81
MSLU2	8,16	MSLU9	8,04
MSLU3	7,96	MSLU10	4,99
MSLU4	8,77	MSLU11	3,40
MSLU5	8,09	MSLU12	1057
MSLU6	7,81	MSLU13	1461
MSLU7	9,62		
Máximo (1461)			
Mínimo (3,40)			
Promedio (199,89)			
Desviación S (477,23)			
%CV (238,70)			
Mediana (8,04)			

La mayor conductividad se encuentra en las muestras MSLU12 y MSLU13 próximas a la boca que da entrada al mar, de igual forma al estar en época de sequía, la evaporación permitió la concentración de iones de aguas las marinas. Es decir, que de acuerdo a la dinámica del agua (influencia fluvial o marina) puede generar diferencias en los valores de conductividad. Es evidente que la desviación estándar es un estadístico más robusto respecto al coeficiente de variación, además de indicar dispersión respecto al promedio, este es afectado por valores extremos o atípicos.

Del mismo modo, se presenta en la tabla 5 los valores de conductividad en la Laguna de Píritu los cuales oscilan entre 4,04 us/cm y 14,48 us/cm con estadístico promedio 10,27 us/cm y mediana 10,49 us/cm, las muestras MSLP1, MSLP2 y MSLP18 presentan las más bajas conductividades ubicadas hacia los extremos occidental y oriental respectivamente del cuerpo lagunar (Ver figura 15).

Tabla 5. Conductividad en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Píritu.

Muestra	Conductividad us/cm	Muestra	Conductividad us/cm
MSLP1	5,27	MSLP10	12,06
MSLP2	4,04	MSLP11	14,22
MSLP3	14,24	MSLP12	10,00
MSLP4	9,54	MSLP13	12,11
MSLP5	12,64	MSLP14	13,85
MSLP6	14,48	MSLP15	7,25
MSLP7	10,99	MSLP16	8,94
MSLP8	10,73	MSLP17	7,98
MSLP9	10,26	MSLP18	6,17
Máximo (14,48)			
Mínimo (4,04)			
Promedio (10,27)			
Desviación S (3,18)			
%CV (31,01)			
Mediana (10,49)			

En el mapa de distribución espacial de conductividad de lagunas Unare y Píritu (figura 15) se observan los aportes salinos determinados en los sedimentos, donde las muestras ubicadas en la zona oriental MSLU12 y MSLU13 resaltan en magnitud de otras muestras con aportes provenientes de Boca de Unare, siendo las que presentan las mayores conductividades respecto a ambas Lagunas Píritu y Unare. En otro sentido, considerando la mediana de la Laguna de Unare 8,04 u s/cm como un estadístico de tendencia central más robusto de conductividad que no considera los valores de las muestras MSLU12 y MSLU13, respecto a una mediana de 10,49 us/cm en la Laguna de Píritu, lo que sugiere un patrón de distribución un poco mayor de conductividad en este último sistema. Es decir, los valores MSLU12 y MSLU13 son anómalos y las lagunas difieren poco en conductividad.

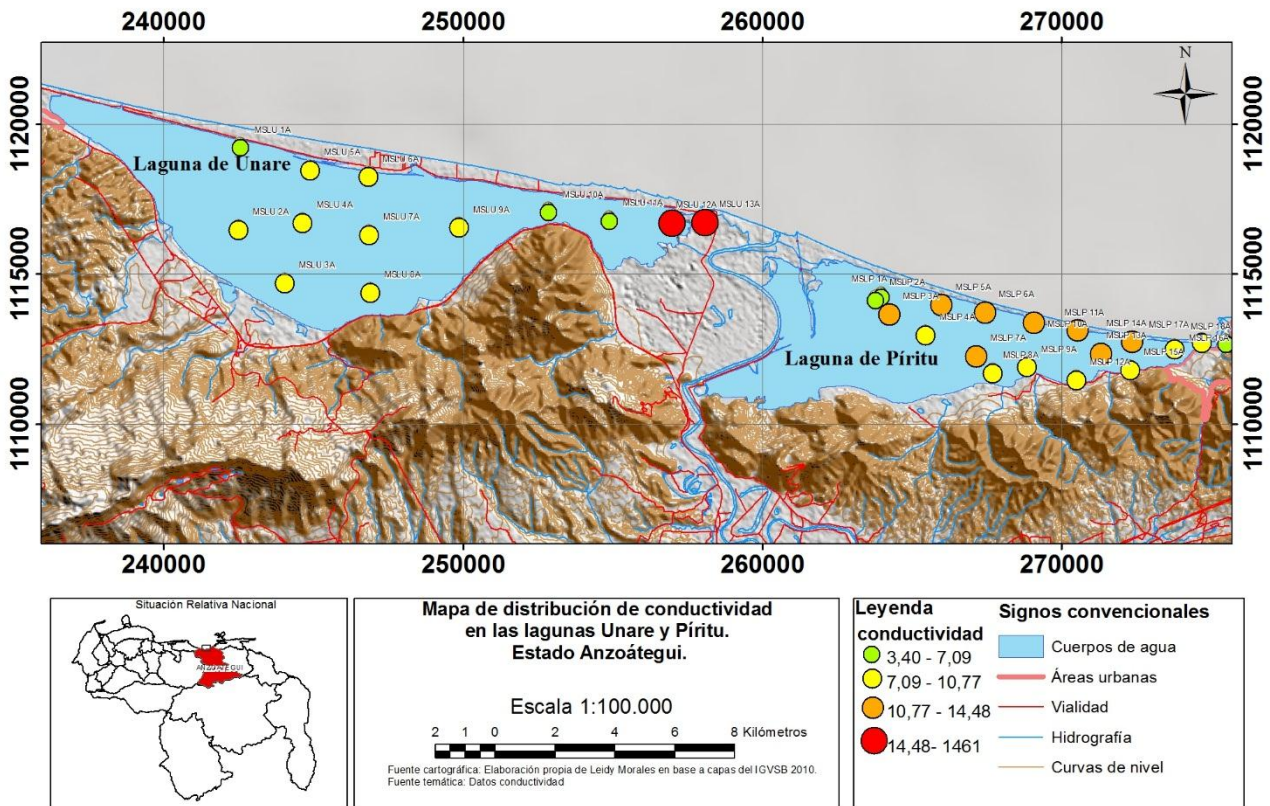


Figura 15. Mapa de distribución espacial de conductividad de las lagunas Unare y Píritu.

Los valores de salinidad reportados para sistemas costeros son más altos por influencia marina en época de sequía y estos son vulnerables a cambios por la dinámica del agua (López *et al.*, 2012). En su mayoría los valores obtenidos de conductividad en este trabajo fueron bajos, un factor posible en la disminución de este parámetro fue el tamizado en húmedo realizado como tratamiento físico previo de las muestras, lo que pudo haber causado la disolución de sales. Como medida es necesario un valor de referencia de conductividad que pueda ser comparable y sirva como guía de la cantidad de sales presente en el sedimento según determinadas épocas.

5.2. Evaluación de Índice de Bache y Williams 1971 (IBW)

Se realizó un análisis por duplicado de IBW respecto a 4 muestras escogidas aleatoriamente del sistema lagunar costero de Unare y Píritu, con el fin de determinar precisión experimental, reproducibilidad, establecer validez en las medidas y sus consecuentes aproximaciones (tabla 6). Esta determinación de índices por duplicado presenta buena reproducibilidad en las medidas de dispersión respecto al promedio, siendo aceptables los coeficientes de variación (0,26-2,92) tomados de la tabla 6, ya que, en el trabajo original de Bache y Williams (1971) reportaron en los procedimientos

utilizados coeficientes de variación inferiores al 6%; es así como Pose *et al.* (2013), realizaron un análisis estadístico de repetitividad del índice de sorción de fósforo (IBW) considerando que al realizar 2 lecturas en 4 muestras simplifica el análisis de laboratorio y se puede considerar como alternativa aceptable en términos de relación costo-beneficio.

Tabla 6. Duplicado de IBW para determinar precisión

Replicas Laguna de Unare	IBW	Promedio	Desviación	%CV	Replicas Laguna de Píritu	IBW	Promedio	Desviación	%CV
MSLU1 R1	22,80	23,09	0,42	1,81	MSLP2 R1	25,98	25,58	0,57	2,23
MSLU1 R2	23,39				MSLP2 R2	25,18			
MSLU5 R1	23,23	23,17	0,08	0,36	MSLP7 R1	37,93	38,68	1,07	2,75
MSLU5 R2	23,11				MSLP7 R2	39,43			
MSLU10 R1	22,96	22,78	0,25	1,10	MSLP11 R1	20,93	20,50	0,60	2,92
MSLU10 R2	22,60				MSLP11 R2	20,08			
MSLU12 R1	9,67	9,69	0,03	0,26	MSLP16 R1	25,62	25,44	0,26	1,01
MSLU12 R2	9,71				MSLP16 R2	25,26			

Los valores obtenidos de IBW se clasifican según Burnham y López Hernández (1982) como se muestra en la tabla 7, y esta fue la referencia para establecer la capacidad de adsorción en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu.

Tabla 7. Clasificación del IBW según Burnham y López Hernández. (1982).

IBW	Rangos de adsorción
Muy bajo	0-10
Bajo	10-20
Medio (preferencia baja)	20-40
Medio (preferencia alta)	40-50
Alto	50-60
Muy alto	>60

Los resultados de índices de adsorción (IBW) en la laguna de Unare, en la fracción limo-arcilla de los sedimentos se presenta en la tabla 8 encontrándose un rango de adsorción entre 9,71-31,34 y un promedio de 21,97, siendo según la clasificación antes descrita un índice medio (preferencia baja), ya que está en el rango de adsorción entre 20-40 de acuerdo a la tabla anterior.

Tabla 8. Resultados de Índice de Bache y Williams (1971) Laguna de Unare

Muestra	IBW	Muestra	IBW
MSLU 1	23,39 (preferencia bajo)	MSLU 8	25,94 (preferencia bajo)
MSLU 2	27,20 (preferencia bajo)	MSLU 9	22,64 (preferencia bajo)
MSLU 3	31,34 (preferencia bajo)	MSLU 10	22,60 (preferencia bajo)
MSLU 4	23,90 (preferencia bajo)	MSLU 11	25,78 (preferencia bajo)
MSLU 5	23,11 (preferencia bajo)	MSLU 12	9,71 (muy bajo)
MSLU 6	27,04 (preferencia bajo)	MSLU 13	16,70 (bajo)
MSLU 7	24,26 (preferencia bajo)		
Máximo	31,34		
Mínimo	9,71		
Promedio	21,97		
Desviación S	5,60		
%CV	25,50		
Mediana	23,11		

Las muestras que presentan menor índice de capacidad de adsorción de fósforo, son las MSLU12 y MSLU13 ubicadas en la zona oriental de la laguna de Unare, con un IBW de muy bajo (9,71) a bajo (16,70) respectivamente, como se muestra en la tabla 8, coincidiendo esto con las muestras que presentan la mayor conductividad, esto puede significar algún tipo de competencia por

los centros de adsorción. De igual forma esta representa una de las zonas de mayor influencia antrópica en la laguna, ya que se desarrollan una variedad de actividades de urbanismo y pesca.

En el caso de la laguna de Píritu se presenta en la tabla 9 un rango entre 19,05-37,93 con un promedio de 27,42 siendo clasificados de igual forma a la laguna de Unare, como un índice de preferencia baja con una adsorción entre 20-40. En este caso las conductividades son similares en casi toda la laguna, por lo que no parece ser un factor que interfiera en los valores de adsorción.

Tabla 9. Resultados de Índice de Bache y Williams (1971) Laguna de Píritu

Muestra	IBW	Muestra	IBW
MSLP1	31,47 (preferencia bajo)	MSLP 10	23,63 (preferencia bajo)
MSLP 2	25,98 (preferencia bajo)	MSLP 11	20,93 (preferencia bajo)
MSLP 3	23,11 (preferencia bajo)	MSLP 12	31,60 (preferencia bajo)
MSLP 4	24,06 (preferencia bajo)	MSLP 13	25,58 (preferencia bajo)
MSLP 5	34,96 (preferencia bajo)	MSLP 14	26,96 (preferencia bajo)
MSLP 6	31,21 (preferencia bajo)	MSLP 15	26,76 (preferencia bajo)
MSLP 7	37,93 (preferencia bajo)	MSLP 16	25,62 (preferencia bajo)
MSLP 8	19,05 (bajo)	MSLP 17	29,06 (preferencia bajo)
MSLP 9	28,27 (preferencia bajo)	MSLP18	25,14 (preferencia bajo)
Máximo			37,93
Mínimo			19,05
Promedio			27,42
Desviación S			5,28
%CV			19,26
Mediana			26,17

Existen trabajos que registran la variabilidad del índice de capacidad de adsorción en sedimentos de sistemas costeros de Venezuela determinados por López Hernández *et al.* (1984) en el estuario tropical del sistema de Maracaibo y López Hernández *et al.* (1985) en la Laguna de Tacarigua con índices globales promedios de adsorción de 17,0 y 50,01, respectivamente, por lo que entran en la clasificación de Burnham y López Hernández. (1982), para el primer estudio como un índice de preferencia baja y para el segundo de preferencia alta, este último valor difiere de los promedios obtenidos en la laguna de Unare 21,97 y Laguna de Píritu 27,42 (ambas media capacidad de adsorción de preferencia baja).

Los índices de capacidad de adsorción son variables y están asociados a las propiedades sedimentarias propias de cada sistema, encontrándose mayor coeficiente de variación de 25,50% en

Unare respecto a Píritu de 19,26% (ver tabla 8 y 9). La distribución espacial del IBW de las lagunas Unare y Píritu se muestra en la figura 16. Puede observarse que, la Laguna de Píritu presenta un patrón de distribución de los valores más altos hacia la región noroccidental, con una disminución de adsorción hacia los extremos occidental (efecto erosivo y desechos de industria camaronera) y oriental (zona de urbanismo y pesca) con una influencia marcada de actividad antrópica.

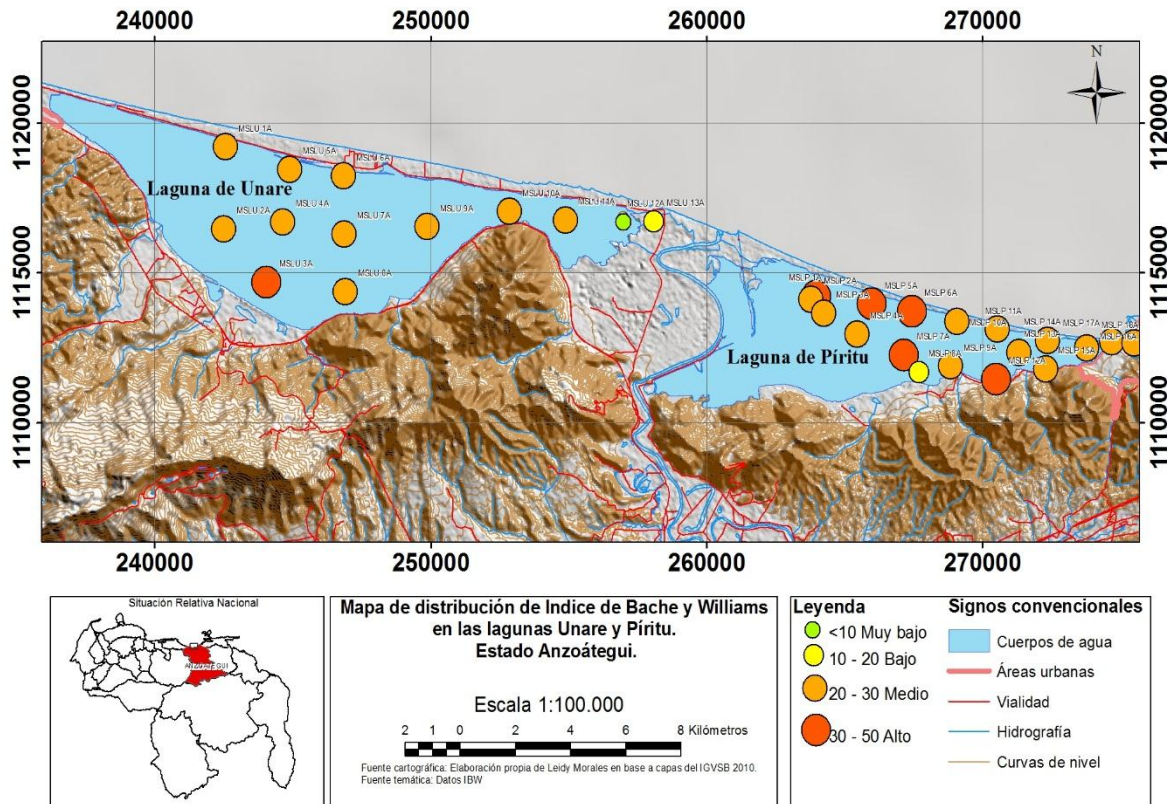


Figura 16. Mapa de distribución espacial del Índice de Bache y Williams en las muestras de sedimentos de la fracción limo-arcilla en las lagunas Unare y Píritu.

El IBW ha sido utilizado en trabajos a nivel internacional como medida comparable en la capacidad de retención de fósforo de los sedimentos en condiciones de anegamiento (López-Hernández *et al.*, 1984). Por otro lado, Gilbert *et al.* (2014) encontraron rangos de adsorción entre 11,41-32,68 (lago Hituelo), en el mediterráneo. Mientras que Gao *et al.* (2014), en los sedimentos del lago costero Rongchen Swan de China reportaron valores en un rango de 7,4-28,9. Puesto que el IBW es una medida comparable se establece una similitud en los rangos hallados para Unare 9,71-31,34 y Píritu 19,05-37,97 respecto a lagos como Hituelo y Swan que entran según la clasificación de Burnham y López-Hernández (1982) en rangos de adsorción bajos a preferentemente bajos.

5.3. Determinación en términos comparativos de los metales Fe, Al y Mn extraíbles en algunas muestras de las lagunas Unare y Píritu.

Por causas logísticas asociada a los costos de los análisis y al bajo presupuesto del proyecto, la determinación de las formas extraíbles de Fe, Al y Mn por espectrometría de Absorción Atómica (EAA) solo se pudo realizar a cuatro puntos de cada laguna, lo que no permitió hacer estadísticas adecuadas, por lo que se procedió a establecer comparaciones aproximadas con datos de la literatura.

Se pueden apreciar para las muestras escogidas aleatoriamente (MSLU1, MSLU5, MSLU10 y MSLU12) de la laguna de Unare las concentraciones porcentuales de Fe, Al y Mn de los extractantes oxalato de amonio (ox) y ditionito citrato sódico (dc) en la tabla 10, siendo más abundante los metales extraídos con el primer extracto respecto al segundo con tendencia $\%Fe > \%Al > \%Mn$. Se puede interpretar que para el caso de Fe y Al, las concentraciones obtenidas estarían asociadas a materia orgánica y a compuestos amorfos de Fe y Al, los cuales se extraen con oxalato, mientras que se observan bajos porcentaje de extracción de fases cristalinas de hierro así como las amorfas (ditionito). Para el caso del manganeso los resultados son similares en ambos extractos, por lo que se deduce su asociación mayoritaria con oxihidróxidos amorfos.

Tabla 10. Concentración de Fe, Al y Mn en algunas muestras de la laguna de Unare con extractantes oxalato de amonio-acido oxálico y ditionito sódico-citrato sódico.

<i>Laguna de Unare</i>	<i>Oxalato</i>			<i>Ditionito-Citrato</i>		
	<i>%Fe</i>	<i>%Al</i>	<i>%Mn</i>	<i>%Fe</i>	<i>%Al</i>	<i>%Mn</i>
<i>Muestra</i>						
<i>MSLU1</i>	0,88	0,192	0,017	0,093	0,060	0,017
<i>MSLU5</i>	0,66	0,193	0,014	0,056	0,054	0,015
<i>MSLU10</i>	1,07	0,182	0,033	0,138	0,050	0,019
<i>MSLU12</i>	0,53	0,063	0,016	0,039	---	0,013
Máximo	1,07	0,193	0,033	0,138	0,0600	0,019
Mínimo	0,53	0,063	0,014	0,039	0,0500	0,013
Promedio	0,785	0,158	0,020	0,082	0,0550	0,016
Desviación S	0,239	0,063	0,009	0,044	0,0050	0,003
%CV	30,4	40,1	43,8	53,9	9,2	16,1
Mediana	0,77	0,187	0,0165	0,0745	0,054	0,016

En tal sentido, se realizó un análisis de precisión por triplicado siendo las medidas reproducibles para la muestra MSLU5 como se presenta en la tabla 11. La mayor variación se encontró en los porcentajes de aluminio.

Tabla 11. Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con oxalato de amonio y ditionito citrato en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Unare.

<i>Laguna de Unare</i>		<i>Oxalato</i>			<i>Ditionito-Citrato</i>		
<i>Muestra</i>	%Fe	%Al	%Mn	%Fe	%Al	%Mn	
<i>MSLU5</i>	0,66	0,196	0,013	0,063	0,072	0,015	
<i>MSLU5</i>	0,67	0,177	0,013	0,061	0,059	0,016	
<i>MSLU5</i>	0,66	0,193	0,014	0,056	0,054	0,015	
Promedio	0,66	0,189	0,013	0,060	0,060	0,020	
Desviación S	0,01	0,01	0,001	0,001	0,01	0,001	
%CV	0,90	5,40	4,30	6,00	15,1	3,80	
Mediana	0,66	0,193	0,013	0,061	0,059	0,015	

Bajo características similares a la laguna de Unare se obtuvieron las concentraciones de Fe, Al y Mn en las muestras (MSLP2, MSLP7, MSLP11 y MSLP16) distribuidas aleatoriamente en la Laguna de Píritu, las mismas se presentan en la tabla 12, se observa que la proporción de las formas extraíbles se repite en la secuencia: %Fe>%Al>%Mn. La interpretación a este comportamiento es similar al descrito anteriormente para la laguna de Unare.

Tabla 12. Concentración de Fe, Al y Mn en algunas muestras de la laguna de Píritu con extractantes oxalato de amonio-acido oxálico y ditionito sódico-citrato sódico

<i>Laguna de Píritu</i>		<i>Oxalato</i>			<i>Ditionito-Citrato</i>		
<i>Muestra</i>	%Fe	%Al	%Mn	%Fe	%Al	%Mn	
<i>MSLP2</i>	0,87	0,094	0,029	0,159	0,047	0,021	
<i>MSLP7</i>	0,48	0,180	0,022	0,114	0,050	0,051	
<i>MSLP11</i>	0,40	0,193	0,009	0,032	0,072	0,008	
<i>MSLP16</i>	0,93	0,192	0,016	0,104	0,071	0,009	
Máximo	0,93	0,193	0,029	0,159	0,072	0,051	
Mínimo	0,40	0,094	0,009	0,032	0,047	0,008	
Promedio	0,670	0,165	0,019	0,102	0,060	0,022	
Desviación S	0,269	0,048	0,009	0,053	0,013	0,020	
%CV	40,1	28,9	44,9	51,4	22,2	90,1	
Mediana	0,675	0,186	0,019	0,109	0,0605	0,015	

El análisis de precisión se realizó por triplicado siendo las medidas reproducibles para la muestra MSLP11 como se presenta en la tabla 13. La mayor variación se encontró en los porcentajes de manganeso para oxalato y aluminio para ditionito citrato.

Tabla 13. Análisis de precisión en la determinación de metales extraíbles con oxalato de amonio y ditionito citrato en la fracción limo-arcilla de la Laguna de Píritu.

<i>Laguna de Píritu</i>		<i>Oxalato</i>			<i>Ditionito-Citrato</i>		
<i>Muestra</i>	<i>%Fe</i>	<i>%Al</i>	<i>%Mn</i>	<i>%Fe</i>	<i>%Al</i>	<i>%Mn</i>	
<i>MSLP11</i>	0,40	0,193	0,009	0,032	0,072	0,008	
<i>MSLP11</i>	0,40	0,212	0,008	0,037	0,086	0,008	
<i>MSLP11</i>	0,38	0,212	0,008	0,035	-nd--	0,008	
Promedio	0,39	0,206	0,008	0,035	0,079	0,008	
Desviación S	0,01	0,011	0,001	0,001	0,010	0,001	
%CV	2,94	5,33	6,93	7,26	12,53	0,000	
Mediana	0,40	0,212	0,008	0,035	0,079	0,008	

nd= no detectado

Es evidente que se presenta mayor extracción con la solución de oxalato de amonio-acido oxálico en relación con el ditionito citrato-sódico, según López-Hernández (1977) este último podría servir cuando existen óxidos de Fe cristalinos y se asocia a minerales como la goethita (FeOOH) y hematita (Fe₂O₃) (Sparks, 1996). Por su parte, los altos valores de metales con ácido oxálico podrían ser indicios de sedimentos poco evolucionados representando las formas de baja cristalinidad (Vázquez, *et al* 2014). Para el caso de las lagunas Unare y Píritu domina una mayor concentración o abundancia porcentual de Fe, Al y Mn extraíbles con oxalato de amonio en su forma de bajo grado (amorfas). Esto se puede explicar debido a que son sedimentos jóvenes, en los cuales las formas amorfas aún no han evolucionado hacia formas más cristalinas.

López-Hernández *et al.* (1985) en los sedimentos de la laguna Tacarigua, Estado Miranda hacia la zona más oriental (zona el Cazote) registró concentraciones porcentuales de %Fe_{ox} 0,04-0,90; %Al_{ox} 0,02-0,24 y %Mn_{ox} 0,001-0,024, siendo estas medidas de la laguna Tacarigua área muy cercana a la zona de estudio, comparables desde el punto de vista químico a pesar de que cada sistema lagunar posee una dinámica propia. Por lo tanto existe una tendencia similar de Fe, Al y Mn extraíbles en sus formas amorfas con la solución de oxalato de amonio-acido oxálico en el sistema de Unare y Píritu.

5.4. Índice de Bache y Williams (IBW) y su correlación con distintos parámetros fisicoquímicos.

En esta sección se establece la correlación existente de los resultados, con la finalidad de derivar la influencia de parámetros físicos y químicos en la capacidad de adsorción de fósforo sobre la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu.

En la tabla 14 se presenta las correlaciones de metales Fe, Al y Mn extraíbles con oxalato de amonio (Ox) y ditionito citrato (Dc) y el índice de capacidad de adsorción de fósforo (IBW) en 4 muestras escogidas aleatoriamente de la Laguna de Unare con tendencia Alox (0,99)> Feox (0,69)>Mnox (0,26) y Aldc (0,96)>Mndc (0,75)> Fedc (0,62), siendo Al>Fe Ox y Al>Mn>Fe Dc.

Tabla 14. Correlación de metales Fe, Al y Mn extraíbles y el IBW. Laguna de Unare.

<i>Laguna de Unare</i>		<i>Oxalato</i>			<i>Ditionito-Citrato</i>	
<i>Muestra/IBW</i>	<i>%Fe</i>	<i>%Al</i>	<i>%Mn</i>	<i>%Fe</i>	<i>%Al</i>	<i>%Mn</i>
<i>MSLU1 (23,39)</i>	0,88	0,192	0,017	0,093	0,06	0,017
<i>MSLU5 (23,11)</i>	0,66	0,193	0,014	0,056	0,054	0,015
<i>MSLU10 (22,60)</i>	1,07	0,182	0,033	0,138	0,05	0,019
<i>MSLU12 (9,71)</i>	0,53	0,063	0,016	0,039	--nd-	0,013
<i>Correlación</i>	0,69	0,99	0,26	0,62	0,96	0,75

La correlación estadística sugiere que la cantidad de Fe y Al extraída con oxalato asociado a compuestos amorfos, está bien correlacionada con la capacidad de adsorción de fósforo, así como, Fe, Al y Mn removidos con ditionito-citrato, siendo el Al extraíble quien domina la relación con el fenómeno de adsorción de las 4 muestras evaluadas en la Laguna de Unare, sin embargo el escaso número de muestras analizadas no permiten hacer un estudio estadístico formal.

De la misma forma, en la tabla 15 se presenta las correlaciones de metales Fe, Al y Mn extraíbles y el IBW de 4 muestras escogidas aleatoriamente de la Laguna de Píritu, donde se tiene correlaciones con tendencia Mnox (0,47)> Feox (-0,17)> Al (0,0029) y Mndc (0,96)> Aldc (-0,63)> Fedc (0,43) con dominio de Mn Ox y Mn>Fe Dc.

Tabla 15. Correlación de metales Fe, Al y Mn extraíbles y el IBW. Laguna de Píritu.

<i>Laguna de Píritu</i>	<i>Oxalato</i>			<i>Ditionito-Citrato</i>			
	<i>Muestra / IBW</i>	%Fe	%Al	%Mn	%Fe	%Al	%Mn
<i>MSLP2 (25,98)</i>		0,87	0,094	0,029	0,159	0,047	0,021
<i>MSLP7 (37,93)</i>		0,48	0,180	0,022	0,114	0,050	0,051
<i>MSLP11 (20,93)</i>		0,40	0,193	0,009	0,032	0,072	0,008
<i>MSLP16 (25,62)</i>		0,93	0,192	0,016	0,104	0,071	0,009
<i>Correlación</i>		-0,17	0,029	0,47	0,43	-0,63	0,96

A diferencia de la correlación estadística obtenida del Al extraíble con la solución oxalato de amonio y ditionio-citrato dominante en relación a la adsorción en las muestras de la Laguna de Unare, se observa como resultado en las muestras de la Laguna de Píritu una relación inversa de Al extraíble con ditionio-citrato (-0,63) que sugiere menor adsorción de fósforo a mayor contenido de Aldc. Sin embargo luego de examinar los datos se sugiere que existe un error en las determinaciones de Fe con oxalato y Al con Ditionito, los cuales no pudieron repetirse por problemas económicos. Sin embargo para el elemento Mn, si existe una buena correlación tanto en el Mn (oxalato) como el Mn (ditionito), por lo que se puede indicar que este elemento es el que domina la relación con el IBW en las muestras evaluadas de este sistema.

Dado el escaso número de muestras escogidas en nuestro estudio para la determinación de Fe y Mn extraíble no fue posible lograr un estudio estadístico concluyente; sin embargo, Valero (2016) realizó un estudio completo de las muestras de las lagunas Unare y Píritu mediante la metodología propuesta por Tessier para el fraccionamiento de metales pesados. En la misma se diferencian las fracciones: fracción 1 de metal asociado a especies amorfas y carbonatos y la fracción 2 de metal asociado a oxihidróxidos, sulfuros, materia orgánica y arcillas. Esta información se procedió a correlacionarla con el IBW. , siendo de utilidad para la discusión de los resultados de este trabajo, los datos de concentración obtenida en trabajos anteriores por Umbría (2016) y Valero (2016) denotados como (a) y (b) respectivamente, debido a eso se mostrarán sus datos para las 13 muestras de la Laguna de Unare (tabla 16) y los datos de 18 muestras (tabla 17) de la Laguna de Píritu.

Tabla 16. Datos proporcionados y medidos por Umbría (a) y Valero (b) en el año 2016 de CI, MO, Fe1, Mn 1 (asociado a especies amorfas y carbonatos), Fe2, Mn 2 (asociado a oxihidroxidos, sulfuros, materia orgánica y arcillas) en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de Unare.

Muestra	%CI (a)	%MO (a)	%Fe1 (b)	%Fe2 (b)	mg/kg Mn1 (b)	mg/kg Mn2 (b)
MSLU 1	0,83	13,5	1,56	1,82	294	123
MSLU 2	0,90	12,4	1,66	1,53	231	160
MSLU 3	0,86	13,4	1,72	1,63	264	184
MSLU 4	0,82	15,3	1,54	1,54	208	184
MSLU 5	0,84	16,1	1,22	1,95	264	190
MSLU 6	0,96	13,5	1,24	1,55	303	183
MSLU 7	0,81	15,4	1,6	1,63	210	198
MSLU 8	1,01	16,1	1,63	1,78	227	216
MSLU 9	0,94	16,0	1,37	2,01	227	203
MSLU 10	0,59	12,8	1,77	1,89	379	86
MSLU 11	0,49	9,5	1,61	1,96	377	85
MSLU 12	0,28	5,9	1,05	1,57	227	76
MSLU 13	0,59	7,0	1,58	1,99	316	103
Máximo	1,01	16,1	1,77	2,01	379	216
Mínimo	0,28	5,9	1,05	1,53	208	76
Promedio	0,76	12,84	1,50	1,76	271,31	153,15
Desviación S	0,21	3,40	0,22	0,19	58,93	50,97
%CV	27,87	26,48	14,40	10,74	21,72	33,28
Mediana	0,83	13,5	1,58	1,78	264	183

Tabla 17. Datos proporcionados y medidos por Umbría (a) y Valero (b) en el año 2016 de CI, MO, Fe1, Mn 1 (asociado a especies amorfas y carbonatos), Fe2, Mn 2 (asociado a oxihidroxidos, sulfuros, materia orgánica y arcillas) en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de Píritu.

Muestra	%CI (a)	%MO (a)	% Fe1 (b)	% Fe2 (b)	mg/kg Mn1 (b)	mg/kg Mn2(b)
MSLP1	0,83	9,5	1,59	1,55	466	137
MSLP 2	0,67	8,4	1,37	1,40	349	109
MSLP 3	0,82	13,4	1,36	1,75	193	171
MSLP 4	1,03	21,5	1,79	1,09	240	129
MSLP 5	1,06	19,4	0,89	1,65	414	157
MSLP 6	1,54	21,4	0,75	1,38	214	128
MSLP 7	1,33	15,6	1,24	1,76	127	165
MSLP 8	1,14	19,4	1,2	1,59	105	135
MSLP 9	1,09	10,5	1,13	2,04	414	142
MSLP 10	1,34	14,1	0,73	1,94	116	145
MSLP 11	0,89	10,9	0,82	2,10	143	168
MSLP 12	0,85	10,8	1,65	1,86	383	118
MSLP 13	0,78	15,4	1,09	2,00	225	152
MSLP 14	0,66	14,5	1,20	1,89	181	127
MSLP 15	0,63	10,6	1,21	1,72	231	109
MSLP 16	0,59	10,8	1,63	1,48	203	48
MSLP 17	0,8	9,6	1,51	1,67	229	66
MSLP18	0,75	13,5	1,46	1,62	83	80
Máximo	1,54	21,5	1,79	2,1	466	171
Mínimo	0,59	8,4	0,73	1,09	83	48
Promedio	0,93	13,85	1,26	1,69	239,78	127,00
Desviación S	0,27	4,20	0,32	0,26	116,96	34,47
%CV	28,99	30,29	25,39	15,34	48,78	27,15
Mediana	0,84	13,45	1,225	1,695	219,5	132

Correlaciones entre los diferentes parámetros y el IBW en la laguna de Unare

En la tabla 18 se puede observar las correlaciones entre los diferentes parámetros y el IBW en la laguna de Unare, donde los resultados conductividad, Fe2 (asociado a oxihidróxidos, sulfuros, materia orgánica y arcillas), Mn1 (asociado a especies amorfas y carbonatos) presentan correlaciones no significativas, mientras que los parámetros pH, carbono inorgánico, materia orgánica, Fe1 (asociado a especies amorfas y carbonatos), Mn2 (asociado a oxihidróxidos, sulfuros, materia orgánica y arcillas) presentaron correlaciones significativas al 95% de confianza establecido ($p < 0,05$).

Tabla 18. Correlación de pH, conductividad, MO, CI, Fe 1, Fe 2, Mn 1, Mn 2 y el IBW en la Laguna de Unare.

Parámetro Unare	Valor r	Valor p	< 0 >		R ²
				Valor α	
pH	0,6051	0,0284	<	0,05	0,3632
Conductividad atípica	-0,7900	0,0013	<	0,05	0,6241
Conductividad	0,1172	0,7316	>	0,05	0,0137
MO	0,6455	0,0172	<	0,05	0,4167
CI	0,7246	0,0051	<	0,05	0,5250
Fe 1	0,5586	0,0472	<	0,05	0,3120
Fe 2	-0,1379	0,6532	>	0,05	0,0190
Mn 1	0,0574	0,8522	>	0,05	0,0033
Mn 2	0,5638	0,0448	<	0,05	0,3179

P > α No significativa, evidencia no concluyente sobre la asociación entre variables

P < α significativa al 95% de confianza

La laguna de Unare se caracteriza por poseer una importante fracción limo-arcilla en toda su extensión lagunar siendo más abundante hacia el interior y menos abundante a los bordes de este cuerpo acuático específicamente en la desembocadura del río Unare. Diversos trabajos asocian la fracción fina a la mayor retención de fósforo por poseer cargas en sus superficies y mayor área superficial (Tang *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2014). Si bien, los pH de los sedimentos son de carácter calcáreos asociados a la litología y aportes de bioclastos (Márquez *et al.*, 2008, Umbría, 2016), la

correlación entre los carbonatos (expresado como carbono inorgánico CI) y el IBW con un coeficiente de Pearson ($r=0,72$) significativo, demuestra que se favorece la adsorción del fósforo en presencia del carbonato de calcio (CaCO_3), que podría provenir de compuestos como los caparzones de organismos calcáreos (Oraná *et al.*, 2012) donde los iones ortofosfatos (HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-) son precipitados por el calcio a $\text{pH}>7,5$, siendo los iones fosfatos adsorbidos a las superficies del CaCO_3 (Reddy y DeLaune 2008). Esto concuerda con lo reportado por López - Hernández, 1979, en relación con la dependencia de los índices de adsorción con el calcio en suelos calcáreos, en relación con la dependencia de los índices de adsorción con el calcio en suelos calcáreos así como también los trabajos de Xue *et al.*, 2013 en superficies de calcita

De igual forma en el presente trabajo, el carbono inorgánico asociado a especies carbonáticas, se encontró fuertemente relacionado con el índice de capacidad de adsorción e interrelacionado con la MO ($r=0,84$, apéndice 5); en este ambiente se podría encontrar saturación de carbonato de calcio en la época de sequía por efectos de evaporación, así como una actividad importante de especies algales con la posible precipitación de carbonato de calcio, debido a la actividad fotosintética de estos organismos, donde varían las condiciones al disminuir el CO_2 y aumentando el pH. Esto indica que la MO también puede aportar Ca para la formación de carbonatos. En efecto, Rodríguez *et al.* (1993) definieron características de la comunidad bentónica con correlaciones positivas entre los más abundantes organismos foraminíferos, ostrácodos y gasterópodos, y el contenido de materia orgánica lo cual asociaron a los hábitos detritívoros en este sistema.

Los procesos de descomposición de materia orgánica según Flores *et al.* (2002) se pueden asociar a áreas cercanas a manglares y este puede servir como entrapamiento de fósforo (predominante en la región occidental de Unare). En vista de una correlación positiva de IBW con la MO en la fracción limo-arcilla, la gran reactividad de esta fracción puede enlazar compuestos orgánicos por interacciones de Van der Waals (Reddy y DeLaune, 2008), con la MO natural o antrópica que proviene de descargas de la barra habitada y las diversas actividades que se desarrollan en la zona como la agricultura y la pesca. Además, ocurre la influencia de la vegetación arbórea ubicada en las orillas del sistema con una extensión de 296,66 ha o 2,96km² (Apéndice 10) como aporte de materia orgánica natural; siendo las condiciones para la fecha de muestreo (Junio 2016 según Umbría, 2016) un ambiente con abundante matorral seco proveniente de actividades agrícolas. López - Hernández (1977) para efectos del fenómeno de retención de fósforo expone el papel ambivalente que puede desempeñar la MO, ya que, puede adsorber fosfatos o bloquear sitios de adsorción en las

superficies de las partículas inorgánicas como (arcillas, carbonatos, óxidos metálicos). En este sentido, genera un efecto contribuyente en la laguna de Unare, y el estado en que se encuentre la MO bien sea descompuesta mejora la retención de fósforo por humificación y formación de quelatos con metales, o mineralizada sin descomponer lo cual no puede retener cantidades apreciables de fosfatos, si bien determina las concentraciones de fosfatos en el sistema lagunar.

Información semejante a la laguna de Unare es presentada en investigaciones que enmarcan la correlación positiva de la MO en la retención de P, en los lagos Hituelo y Honda en Europa por Gilberth *et al.* (2014). De igual forma Xiao *et al.* (2015) obtiene resultados similares en partículas de sedimentos finos, mientras que Hadam *et al.*, 2012 en su estudio sugieren el secuestro de fósforo vinculado a la humificación. Asimismo, Shao *et al.* (2009) demuestran la correlación positiva con MO y Ca en el humedal Yeyahu de China como fuente estable de fósforo inorgánico.

Por otra parte, se encontró correlación con la fracción de Fe1 (fracción de metal asociado a carbonatos y amorfos) con el fenómeno de retención de fósforo, y con Mn2 (fracción de metal asociado a oxihidróxidos, MO y arcillas). Posiblemente, las fracciones Fe1 y Mn2 juegan un papel secundario en el fenómeno de retención de P en la laguna de Unare, además el Mn2 está interrelacionado con la MO y el CI lo que demuestra la dependencia y la influencia de estos últimos en el fenómeno de retención.

Correlaciones entre los diferentes parámetros y el IBW en la laguna de Píritu

A diferencia de la laguna de Unare las correlaciones en Píritu fueron en su mayoría no significativas con los parámetros CI, MO, Fe1, Fe2, Mn2, pH y conductividad, únicamente se correlacionó con la fracción de Mn 1 (asociado a amorfos y carbonatos) al 95% de confianza establecido con un ($p < 0,05$) y un coeficiente de Pearson ($r=0,47$).

De la misma manera en la laguna de Píritu se determinaron sedimentos calcáreos a partir de pH alcalinos y una gran proporción de material fino de constituyentes limo-arcilla. Además este sistema presentó variaciones en el muestreo por condiciones de acceso a la zona de estudio, donde en época de sequía una barrera de material sedimentario y vegetal cerró el acceso a la zona occidental.

Tabla 19. Correlación de pH, conductividad, MO, CI, Fe1, Fe2, Mn 1, Mn 2 y el IBW en la Laguna de Píritu.

Parámetro Píritu	Valor r	Valor p	< o >	Valor α	R ²
pH	0,2753	0,2689	>	0,05	0,0758
Conductividad	-0,0657	0,7957	>	0,05	0,0043
MO	0,2619	0,2937	>	0,05	0,0686
CI	0,0288	0,9097	>	0,05	0,0008
Fe 1	0,0221	0,9307	>	0,05	0,0005
Fe 2	-0,0503	0,8427	>	0,05	0,0025
Mn 1	0,4652	0,0517	<	0,05	0,2164
Mn 2	0,0672	0,7911	>	0,05	0,0045
P > α No significativa, evidencia no concluyente sobre la asociación entre variables					
P < α significativa al 95% de confianza					

De acuerdo a Umbría (2016) la tendencia gradual es que las mayores concentraciones de carbonatos se encuentran en el área central con una disminución a los extremos del sistema lagunar, asociado a infiltración de material marino a través de la barrera. Si bien en la laguna de Unare ocurre la mayor adsorción de fósforo asociada a la litología calcárea, producto de la liberación de carbonatos por actividad de microorganismo, es posible que la laguna de Píritu difiera y ocurran los procesos de precipitación de CaCO₃, lo que por conduce a posibles pérdidas de fósforo al sistema. Los sedimentos pueden diferir entre las diferentes condiciones hidrológicas (Gao, 2012), dada la variabilidad particular de cada muestra.

La laguna de Píritu difiere apreciablemente de la laguna de Unare, con una correlación no significativa ($r=0,029$) entre los parámetros materia orgánica e IBW, a pesar de poseer una gran extensión de vegetación arbórea de 406,81ha equivalente a 4,07 km², de acuerdo a la imagen satelital Bing 2019 (Apéndice 10). La mayor concentración de materia orgánica en este sistema fue encontrada en la zona central relacionada al material fino, parte interna que según el trabajo de Umbría (2016) demuestra alta productividad y condiciones de preservación de material orgánico. Posiblemente, la variabilidad propia de adsorción de cada muestra y el papel ambivalente de la materia orgánica, antes

descrito, de bloquear los sitios de adsorción, puede generar un efecto de enmascaramiento por aportes de materia orgánica antrópica y sin descomponer en la Laguna de Píritu. Es evidente que en este sistema no existe asociación estadística lineal entre las variables estudiadas, lo que asemeja al trabajo de López-Hernández (1984) en el lago de Maracaibo en el cual no existe correlación de MO con el IBW, otros trabajos exponen el efecto de la materia orgánica en la adsorción, tal es el caso de Huang *et al.* (2016) quienes determinaron las características de adsorción de fósforo en el lago Dongting (China) el cual está conectado a un río, resultando afectada la tasa de adsorción por el contenido de MO.

Por su parte, López (2002) en Márquez *et al.* (2008) explican que el manganeso en el sedimento presenta una alta capacidad de adsorción en forma de óxidos coloidales lo cual contribuye en el comportamiento de otros elementos en los sistemas acuáticos. En la Laguna de Píritu se registró la mayor influencia del manganeso en el fenómeno de adsorción de fósforo, asociado a la fracción amorfa; lo que puede variar las condiciones oxido-reductoras y ser perjudiciales para los organismos como los peces de la laguna. Para la fecha se ha encontrado mortalidad de especies de peces en función de la disminución del oxígeno, en zonas restringidas de este ecosistema acuático, esto debido a los efectos de la influencia antropogénica, desarrollada en las cercanías derivadas de actividades agrícolas, urbanas e industriales, así como un reducido intercambio de agua de permanencia sin reposición (López *et al.*, 2006).

En vista de lo anteriormente expuesto se encontró mayor contribución de los parámetros evaluados en la capacidad de adsorción de fósforo en la laguna de Unare que en la Laguna de Píritu, esto puede quizás ser debido a el factor geográfico propio de cada laguna, distribución de las muestras, biodiversidad, el tamaño o extensión, entradas de intercambio de aguas por escorrentía y corrientes marinas que incluye el material disuelto y suspendido, la profundidad mayor en Unare respecto a Píritu genera mayor proceso de resuspensión de sedimentos en esta última que tiene que ver posiblemente con el tiempo de residencia del material por flujos de entradas y salidas.

El efecto marcado de las actividades humanas acelera el fenómeno de eutrofización en estos ecosistemas como resultado de la saturación de especies químicas y la acumulación en los sedimentos, que luego de ser perturbados genera procesos adversos y perjudiciales en áreas específicas que pueden ser propagadas desde los sedimentos hacia la columna de agua, biota y comunidades aledañas.

VI. CONCLUSIONES

Partiendo de los resultados y discusión realizada en función de la influencia de pH, conductividad, contenido de C inorgánico, materia orgánica y de los metales Fe, Mn, Al extraíbles sobre la adsorción de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de las lagunas Unare y Píritu, Edo Anzoátegui, se alcanzaron las siguientes conclusiones.

- ❖ Se determinó un rango de pH de 6,49-8,38 con promedio de 7,96 en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de la Laguna de Unare., mientras que en la Laguna de Píritu arrojó un rango de 6,03-8,47 con promedio de 8,08, siendo ambas lagunas caracterizadas por sedimentos de litología con predominancia calcárea.
- ❖ Los valores de conductividad en la laguna de Unare se encontraron entre 3,4us/cm-1461us/cm siendo la mediana por valores atípicos de 8,04 us/cm. Por su parte en la laguna de Píritu oscilaron entre 4,04 us/cm-14,48 con promedio de 10,27 us/cm.
- ❖ El IBW presentó un rango de adsorción en la laguna de Unare de 9,71-31,39 con promedio de 21,97., mientras que en la laguna de Píritu se encuentra en un rango de 19,05-37,93 y promedio de 27,42. El promedio de ambas lagunas se encuentra clasificados como un índice de adsorción preferentemente bajo.
- ❖ Las concentraciones de metales Fe, Al y Mn extraíbles a partir de 4 muestras escogidas aleatoriamente en las lagunas Unare y Píritu, generó una tendencia %Fe>%Al>Mn siendo más abundante las formas asociadas o extraídas con oxalato de amonio (amorfos y MO) respecto a ditionito citrato., lo que da indicio de muestras de sedimentos poco evolucionados.
- ❖ La correlación del IBW con los metales extraíbles de las muestras aleatorias es una aproximación del comportamiento de los metales en el proceso de adsorción, mas no es evidencia concluyente de todo el sistema Unare y Píritu por el escaso número de muestras.
- ❖ En la fracción limo-arcilla de la laguna de Unare se correlacionó significativamente el índice de adsorción (IBW) con el carbono inorgánico ($r=0,72$), materia orgánica ($r=0,65$), fracción Mn2 ($r=0,56$) asociada a oxihidroxidos, sulfuros, materia orgánica y arcillas y fracción de Fe1 ($r=0,56$) asociada carbonatos y especies débilmente sorbidas amorfas. Por su parte, en la laguna de Píritu solo se presentó significancia con la fracción de Mn 1 asociada carbonatos y especies amorfas débilmente sorbidas ($r= 0,47$), lo que generó evidencia de la distinción por zonación y variabilidad por efecto de ubicación geográfica.
- ❖ En las lagunas Unare y Píritu se establecen marcadas diferencias en el fenómeno de retención, al comparar los parámetros asociados a la adsorción de P. En la laguna de Unare el carbono

inorgánico el cual se encuentra interrelacionado con la materia orgánica domina el fenómeno de capacidad de adsorción de fósforo, siendo las fracciones Fe1 y Mn 2 contribuyentes como parámetros secundarios, mientras que en la Laguna de Píritu quien domina el fenómeno es la fracción amorfa de Mn1.

- ❖ Al establecer la distribución del IBW en las muestras de ambas lagunas, la laguna de Unare registró los menores índices de adsorción hacia la zona oriental debido a la influencia del río Unare y diversas actividades antrópicas cercanas a la zona (influencia de factores internos y externos). Por otro lado, la laguna de Píritu presentó los menores índices de adsorción hacia los extremos de la zona oriental y occidental (zona de urbanismo y pesca)

VII. RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar la captación de un mayor número de muestras de manera sistemática de sedimentos y a su vez de aguas asociadas en la interfase con el sedimento, para establecer mayor precisión en la eutrofización, a través del papel que representa la interfase sedimento-agua en el sistema lagunar Unare-Píritu.
- ❖ Realizar determinación de metales Fe, Al, Mn y Ca extraíbles en la totalidad de las muestras y así obtener resultados representativos de los mismos en el sistema Unare-Píritu.
- ❖ Realizar estudios de %S en estos ecosistemas acuáticos y correlacionar el índice de adsorción con el mismo, en función de la contribución o no que pueda ejercer en el sistema Unare-Píritu, en vista de condiciones anegadas y olor característico de muestras.
- ❖ Es conveniente hacer determinaciones de los parámetros evaluados en las aguas y ser relacionados con la capacidad de adsorción de fósforo.
- ❖ Determinar el comportamiento de fósforo, a través de comparaciones batimétricas en el sistema de estudio.
- ❖ Es necesario un valor de referencia de conductividad que pueda ser comparable y sirva como guía de la cantidad de sales presente en el sedimento según determinadas épocas.
- ❖ Realizar un monitoreo constante de descargas al ecosistema acuático y generar un plan de mitigación en las comunidades adyacentes.

VIII. REFERENCIAS

- ❖ Abarca, F. (2002). Técnicas para la evaluación y monitoreo del estado de los humedales y otros ecosistemas acuáticos. En Sánchez, O., Herzig, M., Peters, E., Márquez, R y Zambrano, L (Eds). (2007). *Perspectiva sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México*. Instituto Nacional de Ecología. Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo. México, DF, 121-127pp.
- ❖ Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. New York. Springer-Verlag, 866pp.
- ❖ Alberéde, F. (2009). *Geochemistry and introduction*. New York. Second Edition. Cambridge University Press. Cap 13.
- ❖ American Public Health Association, APHA. (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*: 20th ed. Choice Reviews Online, 37(05), 37-2792pp.
- ❖ Bache, B.W., y Williams E.G. (1971). *A phosphate sorption index for soils*. J. Soil Sci. (22), 289-301pp.
- ❖ Bird, E. (1994). Chapter 2: *Physical Setting and Geomorphology of Coastal Lagoons*. En Kjerfve, B. (1994). *Coastal Lagoon Processes*. Países bajos. Elsevier Science B. V, 9-39pp.
- ❖ Botté, S., Marcovecchio, J., Fernandez-Severini, M., Negrin, V., Panebianco, M., Simonetti, P., Buzzi, N., Delucchi, F. (2013). Capítulo 10. *Ciclo de metales pesados*. En Marcovecchi, J., y Freije, R. (2013). (Comps). *Procesos químicos en estuarios*. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. ISBN: 978- 987-1896-16-5.
- ❖ Burnham, P.C., y López-Hernández, D. (1982). *Phosphate retention in different soil taxonomic classes*. Soil Science, 134 (6), 376-380pp.
- ❖ Cao, X., Liu, X., Zhuc, J., Wang, L., Liu, S., y Yang, G. (2016) *Characterization of phosphorus sorption on the sediments of Yangtze River Estuary and its adjacent areas*. Marine Pollution Bulletin, 1-7 pp.
- ❖ Carter, M., y Gregorich, E. (2006). *Soil sampling and methods of analysis*. Second Edition. Canadian society of soil science. CRC. Press Taylor y Francis Group 1205 p.
- ❖ Cerón, L., y Aristizábal F. (2012). Dinámica del ciclo del nitrógeno y fósforo en suelos. *Revista Colombiana Biotecnológica* Vol XIX : 285-295pp.
- ❖ Complejos de esfera interna y externa.(s,f) .Consultado en línea el 18 de Junio de 2019 en <https://www.slideserve.com/norah/adsorci-n-a-partir-de-soluciones-electrol-ticas>.

- ❖ Centro Nacional del Medio Ambiente (CENAM). (2010). *Análisis de la composición físico química de los sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua*. Gobierno de Chile. 14pp. Consultado en línea el 20 de diciembre de 2018 en <http://documentos.dga.cl/CQA5191v2.pdf>.
- ❖ Chester, R. (1990) *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, Ltd. London, 141pp.
- ❖ Del Río, F., Herrero, C., Turrión, M., Juez, L., Tejedor, C., y Bravo, F. (2013). *Evaluación de hierro y aluminio en suelos bajo eucaliptales de Cantabria*. Madrid. Congreso forestal español. Palencia, España.: 6CFE01-022.
- ❖ Flores, F., Agraz, C., y Benitez, D. (2002). *Ecosistemas acuáticos costeros: importancia, retos y prioridades para su conservación*. En Sánchez, O., Herzig, M., Peters, E., Márquez, R., y Zambrano, L (Eds). (2007). *Perspectiva sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México*. Instituto Nacional de Ecología. México, DF. Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo. 147pp.
- ❖ Fonseca, A. (2004). *Variacao sazonal e especial das características hidroquímicas, dos fluxos de nutrientes e do metabolismo na interface agua-sedimento da Lagoa da Conceicao (SC, Brasil)*. Tese de Doutorado, Universidade de Sao Paulo, Brasil, 200 pp.
- ❖ Gao, L. (2012). Phosphorus release from the sediments in Rongcheng Swan Lake under Different pH conditions. *Procedia Enviroment Sciences*. 13, 2077-2084pp.
- ❖ Gao, L., Zhang, L., y Shao, H. (2014). *Phosphorus Bioavailability and Release Potential Risk of the Sediments in the Coastal Wetland: A Case Study of Rongcheng Swan Lake, Shandong, China*. *Clean Soil Air Water*, 42, (7), 963-972pp.
- ❖ Gilbert, J.D., Guerrero, F., de Vicente, I. (2014). *Sediment desiccation as a driver of phosphate availability in the water column of Mediterranean wetlands*. *Science of the Total Environment*. 466, 965-975pp.
- ❖ González, F. (1982). *Introducción a la geoquímica*. Secretaría General de los Estados Americanos. Washington, D.C, 139pp.
- ❖ Gutiérrez Boem, F., Alvarez, C., Cabello, M., y Fernández, P. (2008). *Phosphorus retention on soil surface of tilled and no-tilled soils*. Buenos Aires, Argentina *Soil Sci. Soc. Am. J.* (72), 1158-1162pp.
- ❖ Hadam, R., El-Rifai, H., Cheesman, A., Turner, B., Reddy, K., y Cooper, W. (2012). *Linking Phosphorus Sequestration to Carbon Humification in Wetland Soils by ³¹P y ¹³C NMR Spectroscopy*. *Environmental Science and Technology*. 46, 4775-4782pp.

- ❖ Hakanson, L., y Jansson, M. (1983). *Principles of Lake Sedimentology*. Springer- Verlag, Germany, 314 pp.
- ❖ Hernández, J., y Meurer, E. (1997) *Óxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo*. Agrocencia. Vol I. N° (1), 1-14pp
- ❖ Holland, H. D., y Turekian, K. (2003), *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Pergamon, Vol. 1, 5155pp.
- ❖ Huang, W., Wang, K., Du, H., Wang, T., Wang, S., Yangmao, Z., y Jiang, X. (2016). *Characteristics of phosphorus sorption at the sediment-water interface in Dongting Lake, a Yantze-connected lake*. Research hydrology. Academy of Environmental Sciences, 1-13pp.
- ❖ Jackson, M. L. (1976) *Análisis químico de suelos*. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, 78-79pp.
- ❖ Jiménez, M. (2008). *Transferencia de nutriente entre la columna de agua y el sedimento bajo condiciones anaeróbicas en el embalse de Beniarrés (Alicante)*. Tesina Master. Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Valencia, 16pp.
- ❖ Kjerfve, B. (1994). Chapter 1: *Coastal Lagoons*. En: Kjerfve, B. (1994). *Coastal Lagoon Processes*. Netherlands. Elsevier Science B. V, 1-8pp.
- ❖ Kovar, J., y Pierzynski. (Comp). (2009). *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and water*. Second Edition. Southern Cooperative Series Bulletin N° 408. 118pp.
- ❖ Léxico Estratigráfico de Venezuela. (s,f). Ministerio del Poder Popular para Desarrollo Minero Ecológico. Consultado el 03 de diciembre de 2018 en <http://lev.desarrollo.gob.ve>
- ❖ López-Hernández, D. (1977). *La química del fosforo en suelos ácidos*. Ediciones de la Biblioteca. Caracas, Venezuela, 36,37, 56-57pp.
- ❖ López-Hernández, D. (2016). *Soils with hardened laterites are they really high Psorbing?* Ciencia 24(4), 178-186pp.
- ❖ López-Hernández, D., y Burnham, C. P. (1974). *The covariance of phosphate sorption with tropical soils other soil properties in some British and tropical soils*. Journal of Soil Science, Vol. 25, No. 2, 196-206pp.
- ❖ López-Hernández, D., Domínguez, J. R., y Duarte, N. A. (1985). *Parámetros que controlan los niveles de fósforo en aguas y sedimentos de una laguna costera (Laguna de Tacarigua)*. Bol. Inst. Oceanográfico. Univ. Oriente, 24, (1-2), 225-236pp.
- ❖ López-Hernández, D., Flores, D., Siegert, G., y Rodríguez, J. (1979). *The effect of some organic anions on phosphate removal from acid and calcareous soils*. Soil Sci. 128, 321-326pp.

- ❖ López-Hernández, D., Herrera, T., y Rotondo, F. (1984) *El proceso de adsorción en relación a la eutroficación por fósforo en un estuario tropical (Sistema de Maracaibo)*. Acta Científica Venezolana (35), 278-284pp.
- ❖ López, F. (2002). *Estudio geoquímico de la laguna de Píritu, Estado Azoategui, Venezuela*. Instituto Oceanográfico. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Oriente. 109pp.
- ❖ López, F., Senior, W., Fermín, I., Márquez, A., y Martínez, G. (2006). *Fraccionamiento de los metales pesados Fe, Cd, Cr y Pb en los sedimentos superficiales de La Laguna de Píritu, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Boletín del Instituto de oceanografía. 45 (1), 51-60pp.
- ❖ López Jiménez, M., Monks, S., Serrano, A., Pulido, G; Gaytan, J., y López, M. (2012). *Dinámica de las variables fisicoquímicas del sedimento de la laguna de Tampamacho, Veracruz, México*. Revista Científica UDO Agrícola. 12(4). 965-972pp.
- ❖ Machado, A., y Castillo, M. (2009). *La importancia de las lagunas costeras*. Acta Biológica Venezolana. Vol. 29. (1-2) pp.
- ❖ Manahan, S. (2001). *Frontmatter: Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: Editorial CRC Press LLC. 993pp.
- ❖ Márquez, A., Senior, W., Fermín, I., Martínez, G., Castañeda, J., y González, A. (2008). *Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la laguna de Unare, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Revista Científica, FCV-LUZ. Volumen XVIII (1), 73-86pp.
- ❖ Martínez, M. (2002). *Especiación de metales pesados en columnas de sedimentos de las lagunas de Píritu y Unare, estado Anzoátegui, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Oriente, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumaná, 58 pp.
- ❖ Martínez, V. (2008). *Efecto de la maduración de la turba sobre su capacidad de adsorción de metales pesados*. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 94 pp.
- ❖ McKeague, J., y Day, J. (1966). *Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils*. Can. J. Soil Sci. 46, 13-22pp.
- ❖ Mackenzie, F., May Ver, L., Sabine, C., Lane, M., Lerman, A. (1991). *C, N, P, S Global biogeochemical cycles and modeling of global change, NATO ASI Series*. Vol 14, 1-61pp.
- ❖ Méndez, J. (2006). *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 363pp.

- ❖ Meng, J., Yao, Q., y Yua, Z. (2014). *Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size*: Ecological Engineering (70), 140–145 pp.
- ❖ Moreta, J. (2008). *La Eutrofización de los Lagos y sus Consecuencias*. Ibarra, 2008. Tesina. Facultad de Ciencias de Salud. Tecnología en Saneamiento Ambiental. Universidad Técnica del Norte. Ecuador, Guayaquil, 21-26pp.
- ❖ Murphy, J.; y Riley, J. (1962). *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Analytical Chemical Acta (27), 3-36pp.
- ❖ Nichols, G. (2009). *Sedimentology and Stratigraphy. Capítulo 2: Sedimentos clásticos terrígenos*. Segunda Edición. United Kingdom. Willey-Blackwell, 419pp.
- ❖ Norton, S., Coolidge, K., Amirbahman, A., Bouchard, R., Kopáček J., y Reihardt R. (2008). *Speciation of Al, Fe, and P in recent sediment from three lakes in Maine, USA*, Science of the Total Environment. 404, 276-283pp.
- ❖ Oroná, C., Duarte, O., y Faz-Ferreiro, J. (2012). *Comportamiento del fósforo de una masa de agua dulce (Río Primero) a otra salada (Laguna de Plata), Córdoba, Argentina*. Universidad Nacional de Córdoba. Estudios en la zona no saturada del suelo. Vol. XI. 205-208pp.
- ❖ Páez, F., y Osuna, J. (1990). *Heavy metals distribution in geochemical fractions of surface sediments from the lower Gulf of California. México*. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad nacional abierta de México NAM. No. 686.
- ❖ Pose, N; Cendoya, MG; y Zamuner, E. (2013). *Análisis estadístico de repetitividad del índice de sorción de fósforo (ISP)*. En IV Encuentro Iberoamericano de Biometría. Mar de Plata Buenos Aires. Argentina. La Plata: Grupo Argentino de Biometría. Researchbate, 53-55pp.
- ❖ Pose, N., y Zamuner, E. (2016). *Índice de sorción como estimador de la capacidad de retención de fósforo en suelos*. Agrociencia Uruguay. Vol. (202), 86-94pp.
- ❖ Protazio, L., Tanaka, S., Cavalcante, P. (2004). *Análisis de procedimientos de extracción secuencial de fósforo en sedimentos*. Revista analítica n. 8, 35-41pp.
- ❖ Rayner Canham, G., (2000). *Química inorgánica Descriptiva*. México: Editorial Prentice Hall. Second edition, 595pp.
- ❖ Reddy, K., y DeLaune, R. (2008). *Biogeochemistry of wetlands*. New York: CRC Press Taylor y Francis Group. 806pp.
- ❖ Reeve, R. (2002). *Introduction to environmental analysis*. Charter 5: Analysis of Land, Solids and Waste. England: Editorial John Wiley y Sons LTD Offices West Sussex, PO19 1UD, 293pp.

- ❖ Rivas, C., Núñez, O., Longoria, F., y Gonzalez, L. (2014). *Isoterma de langmuir y freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃*. *Saber*, 26(1), 43-49pp.
- ❖ Roa Morales, P. (1990). *La transgresión Flamenca y la Evolución de la Laguna de Unare, Venezuela*. *Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela. Univ. Oriente*. (29) (1 y 2), 11-25pp.
- ❖ Rodríguez, C., Villamizar, E., y Rodríguez, J. (1993). Caracterización de la Comunidad Bentónica en la Laguna de Unare (Venezuela). En VI Congreso de Investigación. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad de Carabobo. Venezuela. Tomo I, 128-131pp.
- ❖ Rodríguez, J., y González, D. (2001). *Estudio Ambiental de las cuencas del rio Unare y las lagunas Unare y Píritu*. CENAMB, cuaderno N°5, Universidad Central de Venezuela.
- ❖ Rodríguez, J. (2009). *Estudio de la capacidad de adsorción de los elementos U, Sb, Co y Ni sobre las turbas del Golfete de Cuare, estado Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, 17-19pp.
- ❖ Rubio, B., Gago, L., Vilas, F., Nombela, M., García, S., Alejo, I., y Pazos, O. (1996). *Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra*. *Thalassas* 12. 137-152pp.
- ❖ Ryding, S., y Rast, W. (1992). *El control de la eutrofización en lagos y pantanos*: Ediciones. Pirámide S.A. Madrid, 375pp.
- ❖ Senior, W., Castañeda, J., y Martínez, G. (1999). *Estudio oceanográfico y calidad de agua y sedimentos al nororiente de Venezuela: Caso del sistema lagunar de Unare-Píritu*. Informe Del Instituto Oceanográfico. Universidad de Oriente, 70 pp.
- ❖ Selim, M., y Kingery, W. (2003). Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils. Chapter 4. *Effect of structural charges on proton adsorption at clay surfaces*: London. New York Washington, D.C: Editorial. CRC Press LLC, 354pp.
- ❖ Shao, W., Zhu, J., Teng, Z., Zhang, K., Liu, S., y Li, M. (2019). *Distribution of inorganic phosphorus and its response to the physicochemical characteristic of soil in Yeyahu wetland, China*. *Process Safety and Environment Protection*. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.pscp.2019.02.025>.
- ❖ Siegel, F. (2002): *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. New York: Springer. 218pp.
- ❖ Skoog, D.A., West, D.M., Holler, J.F., y Croudi, S.R. (2001). *Química Analítica*. Mexico. Séptima Edición: Editorial McGraw-Hill, 795 pp.

- ❖ Sparks, D.L. (1996). *Methods of Soil Analysis: chemical methods*. Part 3. Soil Sci. Soc. Am. Book Series No. 5. ASA-SSSA, Madison, WI, 57pp.
- ❖ Smith, N. (1994). Chapter 4: *Water. Salt and Heat Balance of Coastal Lagoons*. In: Kjerfve, B. (1994) *Coastal Lagoon Processes*. Netherlands: Elsevier Science B. V, 69-101pp.
- ❖ Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture. (1972). *Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples*. Soil Survey Investigations Report No. 1 (revised), U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- ❖ Soria, J.M. y Sahuquillo, M. (2009). *Lagunas costeras*. En: Bases ecológicas preliminares para la conservación de los tipos de hábitat de interés comunitario en España. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, 303pp.
- ❖ Suárez, C. (2016). *Uso y abuso de las lagunas costeras venezolanas*. Revista de Investigación, 40(87), 053-086pp. Recuperado en 03 de junio de 2019, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S101029142016000100005&lng=es&tlng=es
- ❖ Tang, X., Wu, M., Dai, X., y Chai, P. (2014). *Phosphorus storage dynamics and adsorption characteristics for sediment from a drinking water source reservoir and its relation with sediment compositions*. China. Ecological Engineering (64): 276-284 pp.
- ❖ Tarbuck, E., y Lutgens, F. (2005). *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física*. Octava edición. Nueva Jersey: Pearson Prentice Hall, 686pp.
- ❖ Umbría, K. (2016). *Estudio geoquímico de C, N, P en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Píritu, Edo. Anzoátegui*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- ❖ Valdés, D., y Real, E. (1994). *Flujos de amonio, nitrito, nitrato y fosfato a través de la interfase sedimento-agua en una laguna costera tropical*. Ciencias Marinas, 20(1), 65- 80 pp.
- ❖ Valero, A. (2016). *Estudio de Cu, Fe, Mn, Ni, Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Píritu, Estado Anzoátegui*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- ❖ Vázquez, J., Vázquez, F., y Menjivar. (2014). *Formas de hierro y aluminio en suelos con diferentes usos en la zona norte del departamento de Magdalena, Colombia*. Acta Agronómica (63), 352-360pp.
- ❖ Viale-Rigo, M. (1992). *Distribución y caracterización espectral de los hábitats de flamenco y del coro coro rojo en las lagunas costeras de Tacarigua, Unare y Píritu, usando imágenes Lansat*

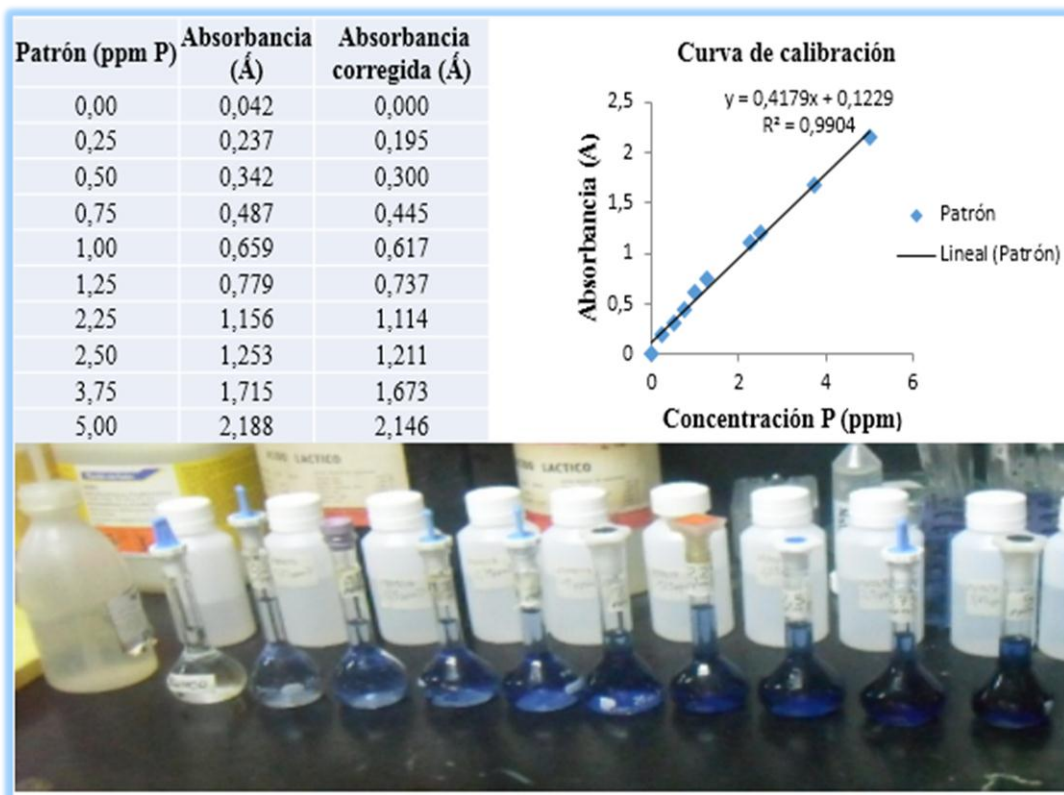
TM. Tesis Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 92pp.

- ❖ Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., Liu, R. (2009). *Adsorption of phosphorus in sediments from Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions*, Journal of Hazardous Materials. 162, 92-98 pp.
- ❖ Watanabe, F., y Olsen S. (1965). *Test of an Ascorbic Acid Method for Determining Phosphorus in Water and NaHCO₃ Extracts from Soil*. Soil Science Society Proceedings, 29, 677-678pp.
- ❖ White, M. (2003). *Geochemistry*. International mine water association, 700pp
- ❖ Xiao, Y., Cheng, H., Zhu, X., y Tang, H. (2015). *Experimental Study on Adsorption of Phosphorus on Sediment Components with Different Particules Sizes*. Environmental Engineering and Management Journal. Vol 14. N°10, 2493-2499pp.
- ❖ Xue, Q., Lu, L., Zhou, Y., Qi, L., Dai, P., Liu, X., Sun, C., y Lin, X. (2013). *Deriving sorption indices for the prediction of potential phosphorus loss from calcareous soils*. Environ. Sci. Pollut. Res 21. 1564-1571pp.
- ❖ Zhang, R., Wu, F., Liu, C., Fu, P., Li, W., Wang, L., Liao, H., Guo, J. (2008). *Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China*. Environmental Pollution. 152, 366-372pp

IX. APÉNDICES



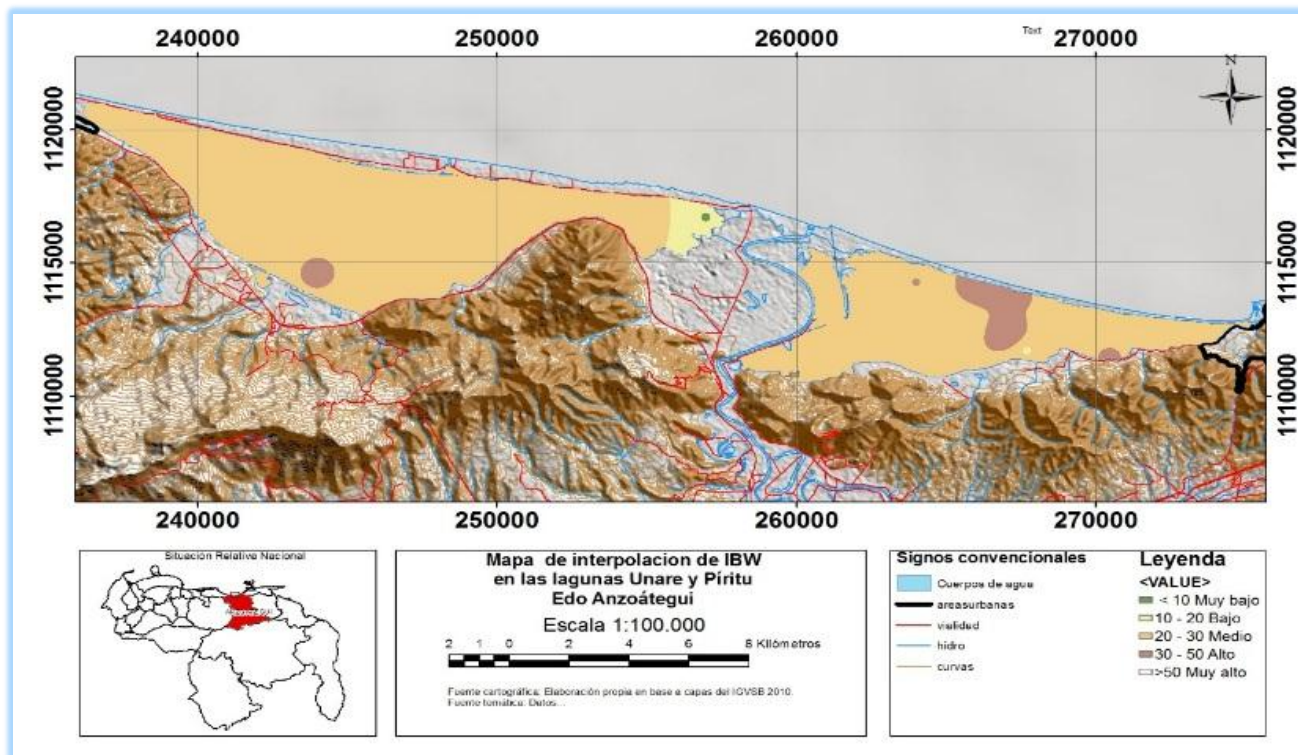
Apéndice 1. Experimentación para análisis químico



Apéndice 2. Curva de calibración y soluciones patrones.



Apéndice 3. Espectrofotómetro UV-160A (SHIMADZU) del laboratorio de ambiental de IZET



Apéndice 4. Mapa de interpolación del índice de capacidad de adsorción de fósforo (IBW).

Parámetros Laguna de Unare	IBW	%CI	%MO	%Fe 1	%Fe 2	%Mn1	%Mn2	pH
%CI	0,7246	---						
%MO	0,6461	0,8444	---					
%Fe 1	-0,5586	0,2123	0,1872	---				
%Fe 2	-0,1379	-0,1274	-0,0218	0,0999	---			
%Mn1	0,0574	-0,3864	-0,3670	0,2786	0,5042	---		
%Mn2	0,5638	0,8840	0,8398	0,0036	-0,2147	-0,6509	---	
pH	0,6051	0,7344	0,8484	0,1075	-0,3190	-0,3545	0,6652	---
conductividad	0,1172	0,7666	0,7683	-0,2872	-0,5497	-0,9103	0,8952	0,6781

Apéndice 5. Asociación entre parámetros analizados en la Laguna de Unare.

Parámetros laguna de Píritu	IBW	%CI	%MO	%Fe 1	%Fe 2	%Mn1	%Mn2	pH
%CI	0,2619	---						
%MO	0,0286	0,6222	---					
%Fe 1	0,0221	-0,5373	-0,2763	---				
%Fe 2	-0,0503	-0,0495	-0,3776	-0,4735	---			
%Mn1	0,4652	-0,1486	-0,2776	0,2228	-0,0826	---		
%Mn2	0,0672	0,4679	0,3293	-0,5152	0,3871	0,0572	---	
pH	0,2753	0,1479	0,0027	-0,0595	-0,0819	0,3318	-0,0895	---
conductividad	-0,0657	0,4521	0,5153	-0,6050	0,3992	-0,3121	0,5769	-0,2154

Apéndice 6. Asociación entre parámetros analizados en la Laguna de Píritu.

Laguna	Muestras Zona occidental	Muestras Zona Central	Muestras Zona Oriental
Laguna de Unare	MSLU (1 hasta 6)	MSLU(5 hasta 10)	MSLU (8 hasta 13)
Laguna de Píritu	MSLP (1 hasta 6)	MSLP (7 hasta 12)	MSLP (13 hasta 18)

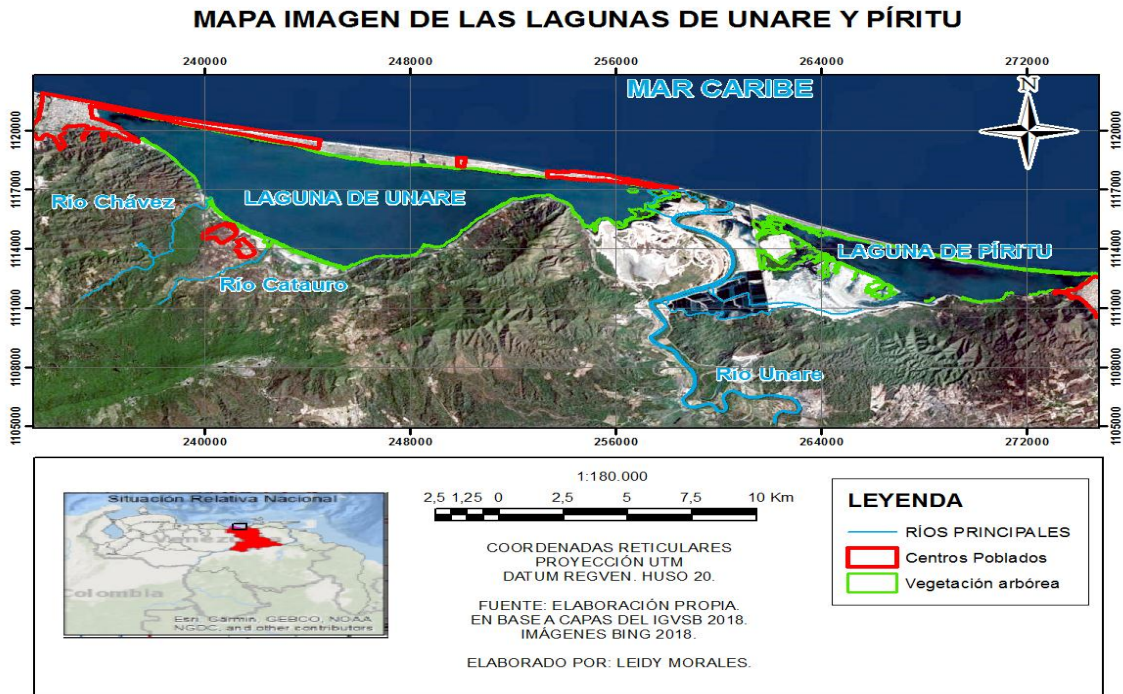
Apéndice 7. Análisis de variabilidad de 6 muestras por zona.

IBW Correlación Laguna de Unare	Zona occidental	Zona Central	Zona Oriental	General
pH	0,8460	-0,2156	0,4659	0,6051
Conductividad	0,2103	0,2855	-0,8219	0,1172
CI	0,4409	0,6197	0,6701	0,7246
MO	-0,5952	-0,1255	0,7508	0,6455
Fe 1	0,4938	-0,1987	0,7621	0,5586
Fe 2	-0,5147	-0,8206	0,5905	-0,1379
Mn 1	0,0697	-0,1434	0,3184	0,0574
Mn 2	0,2748	0,4026	0,4895	0,5638

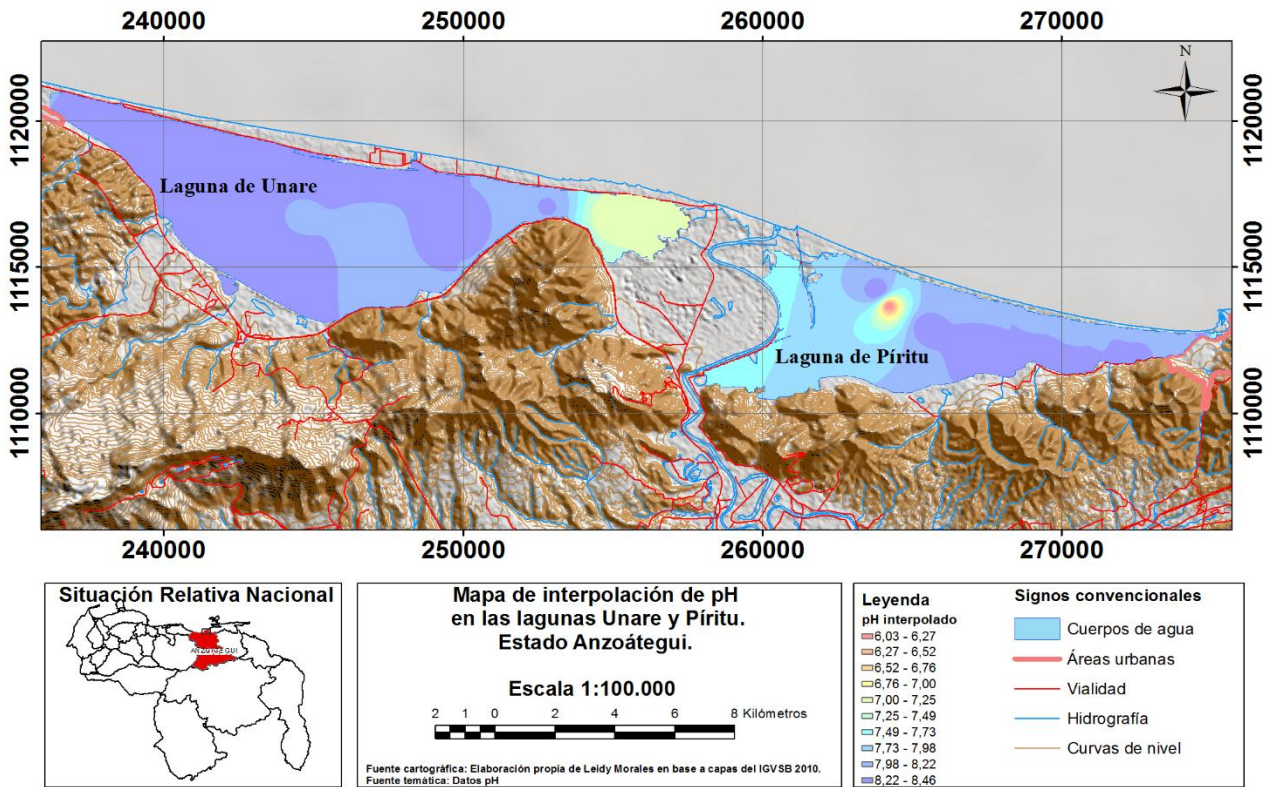
Apéndice 8. Correlación por zona occidental, central y oriental con IBW. Laguna de Unare.

IBW Correlación Laguna de Píritu	Zona occidental	Zona Central	Zona Oriental	General
pH	0,4605	0,5727	0,5253	0,2753
Conductividad	0,0867	-0,4734	0,0074	-0,0657
CI	0,4152	0,2019	0,2807	0,2619
MO	0,1808	-0,2066	-0,5536	0,0288
Fe 1	-0,6252	0,5338	0,0966	0,0221
Fe 2	0,2712	-0,0645	0,0286	-0,0503
Mn 1	0,6369	0,3349	0,5107	0,4652
Mn 2	0,0529	0,0460	-0,1660	0,0672

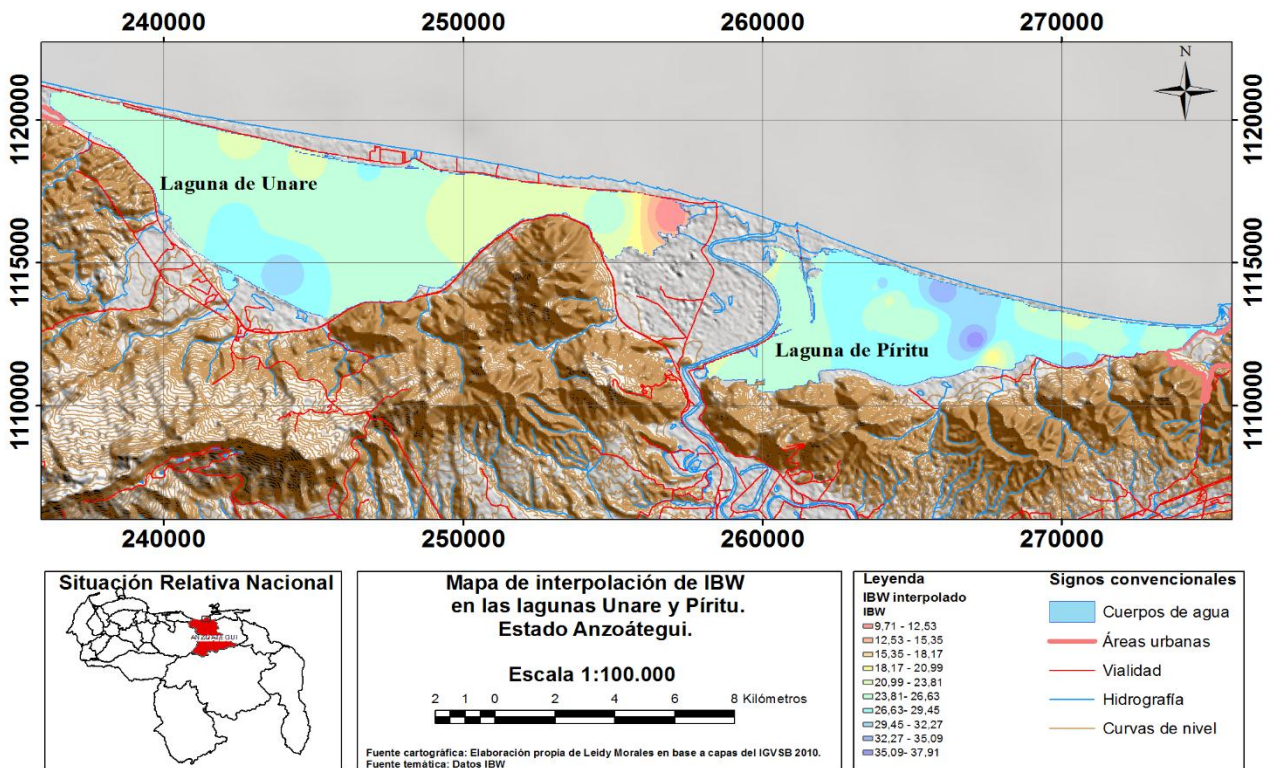
Apéndice 9. Correlación por zona occidental, central y oriental con IBW. Laguna de Píritu.



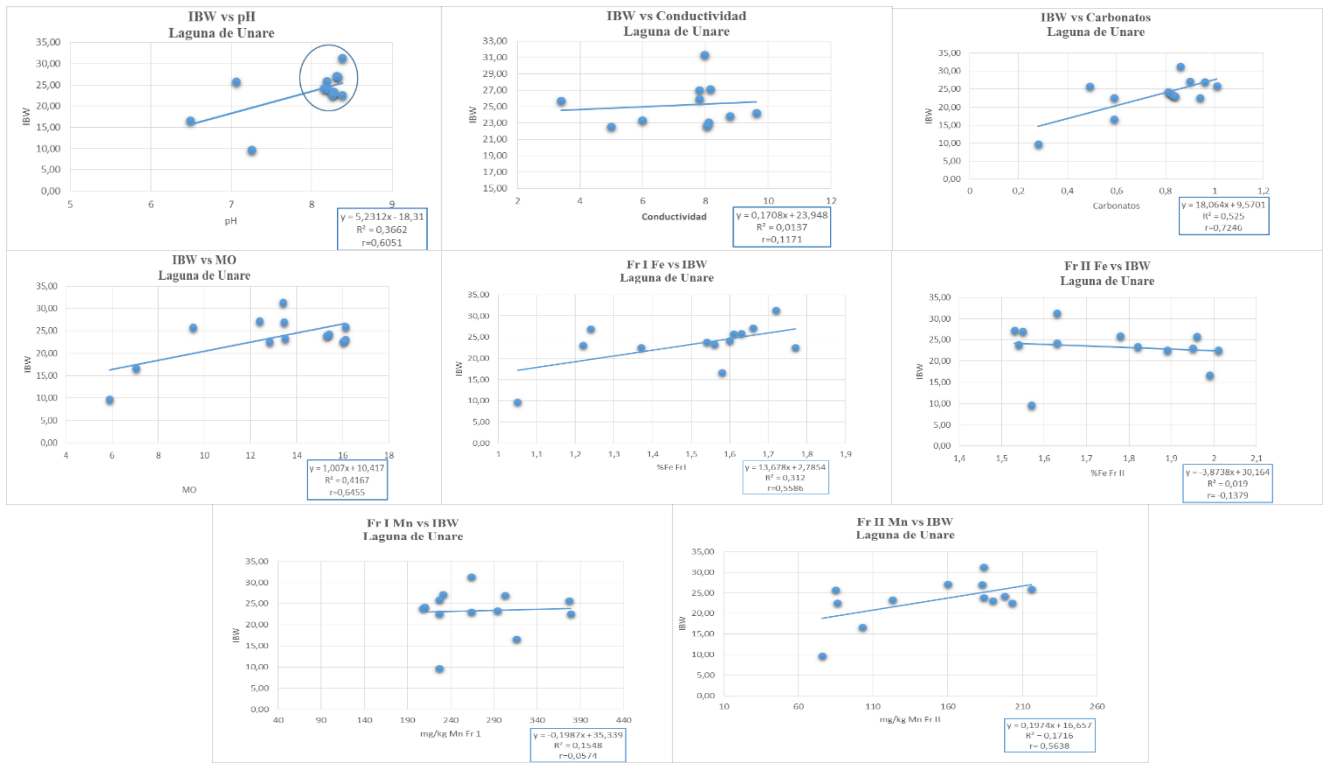
Apéndice 10. Imagen del satélite Bing (2019) proyección UTM Datum Regven 20N.



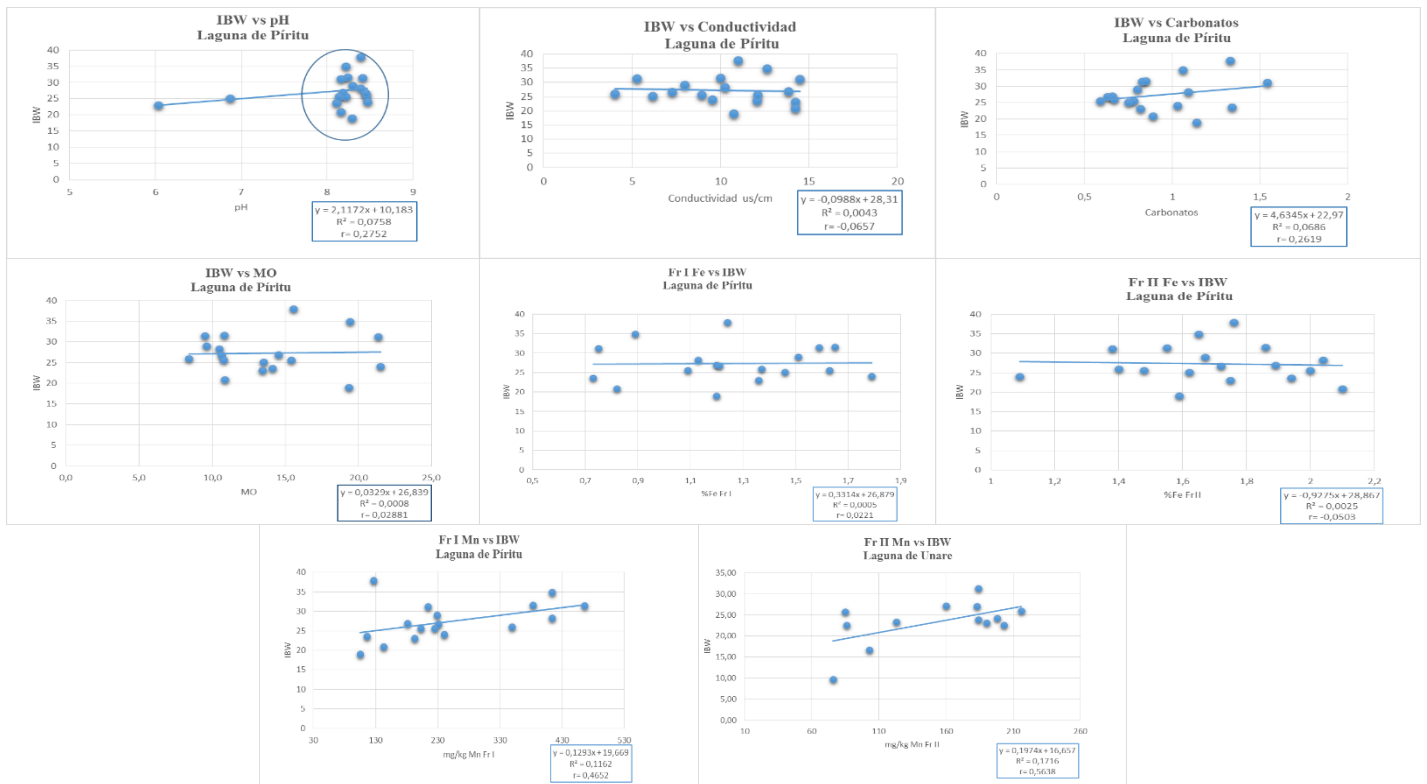
Apéndice 11. Interpolación de pH aumentando el rango espacial de concentración.



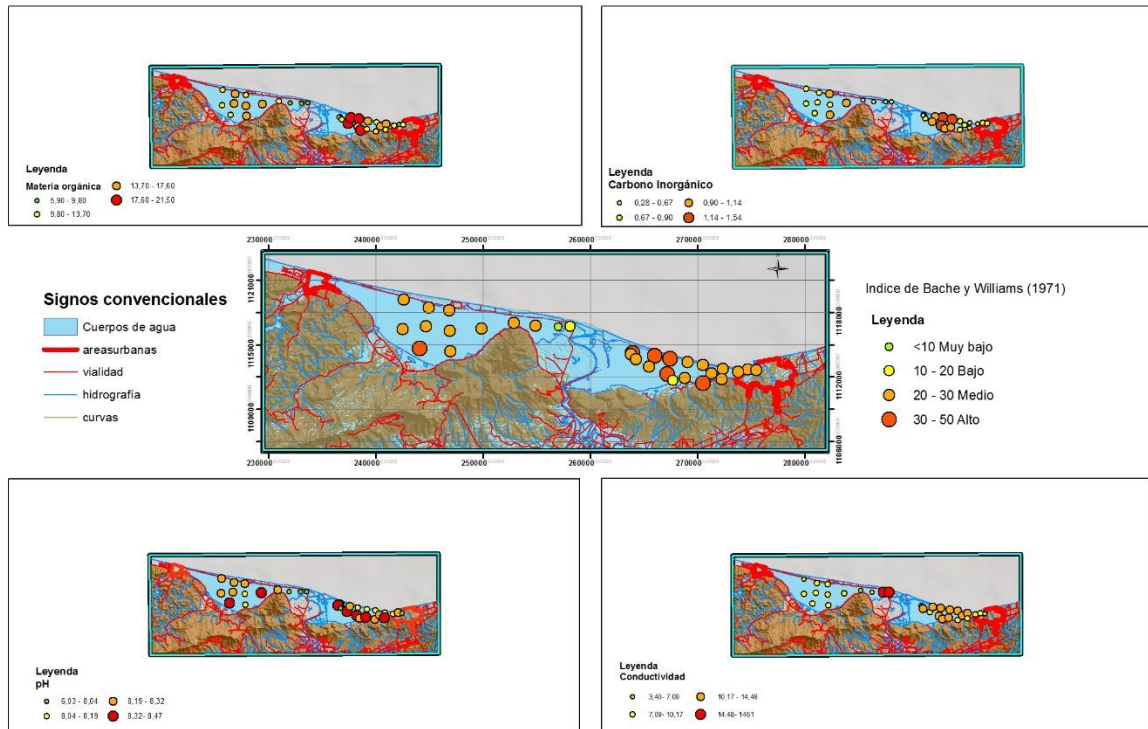
Apéndice 12. Interpolación de IBW aumentando el rango espacial de concentración.



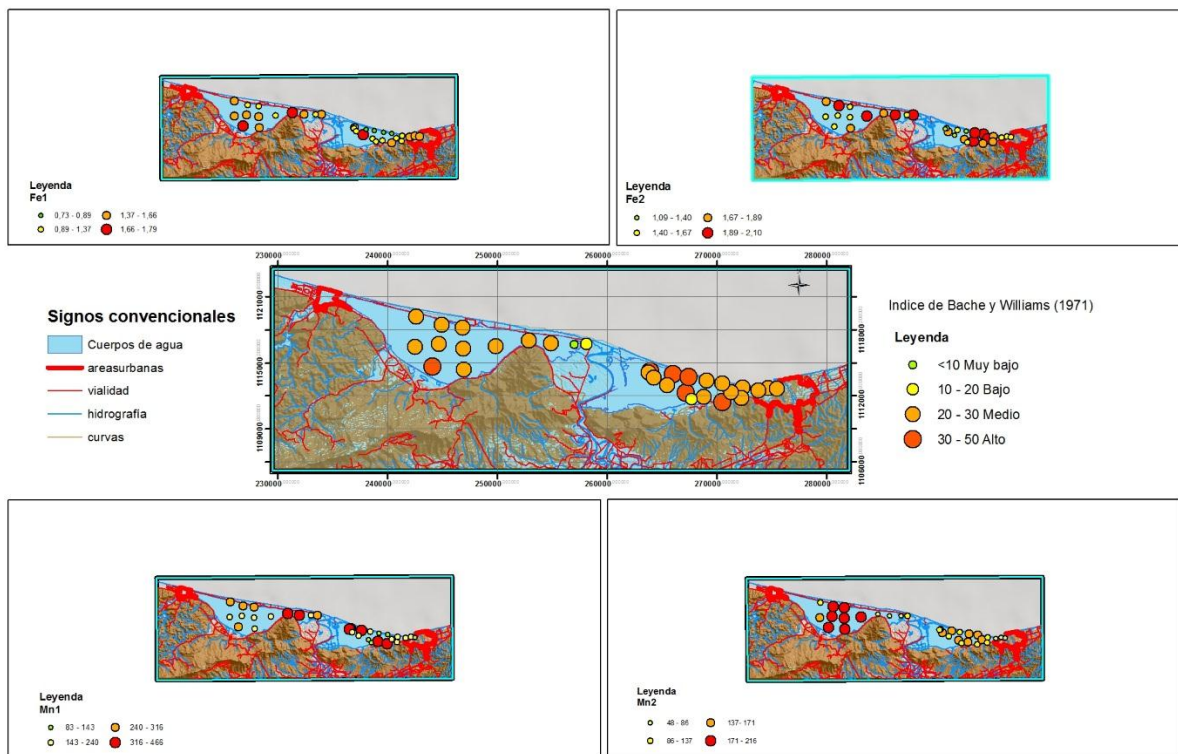
Apéndice 13. Gráficos de Dispersión Laguna de Unare



Apéndice 14. Gráficos de Dispersión Laguna de Píritu



Apéndice 15. Distribución de IBW en relación a pH, Conductividad, carbono inorgánico y materia orgánica en las lagunas Unare y Píritu.



Apéndice 16. Distribución de IBW en relación a Fe1, Fe2, Mn1 y Mn2 en las lagunas Unare y Píritu.