

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



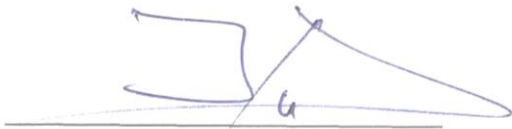
**CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA PRESENTE EN LOS  
SEDIMENTOS DE FONDO EN EL BAJO DELTA DEL ORINOCO, VENEZUELA**

Trabajo Especial De Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central De Venezuela  
por la **Br. Lismar Guevara  
Rodríguez**, como requisito para  
aprobar la asignatura Proyecto  
Geoquímico II y optar al título de  
Licenciada en Geoquímica.

**Caracas, Junio de 2016.**

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS DE FONDO EN EL BAJO DELTA DEL ORINOCO”** presentado por la Br. Lismar Guevara Rodríguez., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.




Prof. José V. Gutiérrez

JURADO



Prof. Santiago Marrero

JURADO



Prof. Carlos Barrios

TUTOR

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por permitirme seguir escalando peldaños luego de duras experiencias.

Al infinito amor de mis padres que sembraron en mí con esmero y dedicación valores y la curiosidad por la búsqueda del conocimiento. A Lizany, mi hermana por su amor y apoyo incondicional. No tengo palabras.

A esta maravillosa “Casa que vence la sombra” que abrió todas sus puertas para hacer de mí una persona integral.

A ti, por ser sinónimos de amor en todo lo que haces. Con amor esto es especialmente para ti.

A Lise y Vicentico por su amor, confianza, comprensión y apoyo incondicional. A ellos con mucho amor y a todas aquellas personas que me dieron cálidamente su apoyo como si fueran mis padres. Están en mi corazón.

Al ICT y profesores que con tesón y su conocimiento invaluable nos formaron cada día.

A mí querido tutor “Carlitos” por su cariño, apoyo y confianza en mí. Gracias totales.

A mis queridos amigos por ser pieza clave en mi vida, son tantos que sería egoísta de mi parte mencionarlos y olvidar alguno. Ellos saben quiénes son. Esto es para ustedes.

A las personas maravillosas de hermosa casa de estudio que me enseñaron el verdadero valor de la academia, que no hay mayor satisfacción que generar y aplicar el genuino conocimiento.

A todos aquellos que se cruzaron en mi camino para dejarme alguna enseñanza.

A la vida. Gracias a la vida que me ha dado tanto.

## RESUMEN

Esta investigación se planteó como objetivo principal caracterizar la materia orgánica presente en los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco, con la finalidad de saber si presenta influencia de las actividades antrópicas productivas, extractivas y comerciales desarrolladas en esta zona.

La metodología empleada consistió en obtener la fracción fina (< 230 mallas) a partir de cuatro muestras proporcionadas por el Instituto de Ingeniería que recolectaron en puntos aleatorios. Las mismas se dejaron secar a temperatura ambiente y luego fueron tamizadas. Así mismo, se llevó a cabo el análisis elemental de Ct por el método de combustión seca, Nt a través de la conversión de nitrógeno a sulfato amonio del método de digestión ácida Kjeldahl; seguidamente, el Pt se obtuvo mediante la reducción del complejo de fosfomolibdato de amonio con ácido ascórbico en presencia de antimonio como indican Watanabe y Olsen; y finalmente St por el método de combustión seca. De igual forma, se realizó la extracción ácido base de Ácidos Húmicos (AH) y Ácidos Fúlvicos (AF). Posteriormente, estas fueron analizadas en el Infra Rojos (IR) para estimar los grupos funcionales presentes en las muestras.

Las concentraciones de Ct, en los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco corresponden a intervalos entre 1,05% correspondiente a Omojana y 2,16% que corresponde a Komaro. Para Nt los sedimentos de fondo presentaron concentraciones entre 0,03% y 0,048%. La correlación de Ct/Nt fue de 41,18 correspondiente a aportes de materia orgánica mixta (marino y terrestre). Las concentraciones de Pt estuvieron entre 0,048% y 0,054%. Todos estos datos fueron asociados a los procesos de humificación ya que al ser comparados con sistemas fluviales de trabajos anteriores los mismos se encontraron en el rango perteneciente a zonas no contaminadas. Aunado a esto la concentración de estas especies

pueden estar siendo afectada por el factor de dilución causado por el caudal del río Orinoco.

En cuanto a las correlaciones Ct/Nt y Ct/Pt los valores obtenidos fueron de 41,18 y 19,2 respectivamente. Estos valores expresan un aporte de la materia orgánica tanto terrestre como marina.

Los espectros IR de los AH y AF presentaron una tendencia similar de grupos funcionales sin embargo sus intensidades diferentes se muestran en las bandas de frecuencia aunado a la homogénea concentración de los grupos funcionales en las dos fracciones. En general, los grupos funcionales identificados en los espectros antes mencionados son: grupos C=O correspondientes a ácidos carboxílicos, amidas, quinonas, ésteres y éteres (estos dos últimos asociados con polisacáridos); grupos O-H relacionados con alcoholes y fenoles; grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> alifáticos y grupos C-H para alquenos y estructuras aromáticas.

## **Contenido**

AGRADECIMIENTOS .....	3
RESUMEN .....	4
INTRODUCCIÓN .....	11
OBJETIVO GENERAL .....	13
OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	13
MARCO TEÓRICO.....	5
1.    Sistemas fluviales .....	5
2.    Sedimentos .....	8
3.    Mecanismo de transporte de los sedimentos .....	8
4.    Materia orgánica en suelos, sedimentos y agua .....	10
5.    Sustancias no húmicas (SNH) .....	13
6.    Sustancias húmicas (SH) .....	14
7.    Ambientes transicionales .....	17
8.    Carga química en los ríos y transformaciones biogeoquímicas de C, N, S y P. 18	
9.    Ciclos biogeoquímicos del C, N, S y P .....	20
10.   Ciclo biogeoquímico del Carbono .....	21
11.   Relación C/N .....	23
12.   Ciclo biogeoquímico del Nitrógeno.....	23
13.   Ciclo biogeoquímico del Fósforo .....	25
14.   Ciclo biogeoquímico del Azufre .....	27
ANTECEDENTES .....	29
ZONA DE ESTUDIO .....	37
15.   Ubicación .....	38
16.   Flora y fauna .....	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	40

17. Etapa de pre- campo.....	40
18. Etapa de campo .....	41
19. Etapa de laboratorio.....	41
19.1 Análisis de las muestras .....	41
19.2 Determinación del carbono total (Ct) .....	41
19.3 Determinación del nitrógeno total (Nt) .....	42
19.4 I Etapa. Digestión de la muestra.....	42
19.5 II Etapa. Destilación de la muestra .....	43
19.6 III Etapa. Titulación ácido base .....	45
19.7 Determinación de azufre total .....	46
19.8 Determinación de fósforo total (Pt) .....	47
19.9 Determinación de fósforo total en solución .....	48
19.10 Extracción de sustancia húmicas (SH) .....	48
19.11 Análisis por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (IRFT). .....	52
DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	55
20. Carbono total (Ct).....	55
21. Correlación Ct/Nt.....	58
22. Análisis de St .....	66
23. Porcentajes de humedad de la muestra.....	69
24. Análisis por espectroscopía IRFT .....	69
25. Análisis de espectros IR de los ácidos fúlvicos .....	73
CONCLUSIONES.....	78
RECOMENDACIONES .....	80
APÉNDICES .....	91

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema fluvial.....	7
Figura 2. Transporte de sedimentos en ríos.....	10
Figura 3. Procesos de transformación de la materia orgánica.....	13
Figura 4. Extracción del material húmico en base de su solubilidad.....	14
Figura 5. Ciclo del carbono .....	22
Figura 6. Ciclo del nitrógeno.....	25
Figura 7. Ciclo del fósforo .....	26
Figura 8. Ciclo del azufre .....	28
Figura 9. Ubicación del bajo delta del Orinoco .....	41
Figura 10. Puntos de muestreo.....	41
Figura 11. Determinación de nitrógeno: Disgestión Kjeldahl .....	43
Figura 12. Determinación de nitrógeno: Destilación Kjeldahl.....	44
Figura 13. Determinación de nitrógeno: Titulación ácido base.....	46
Figura 14. Determinación de azufre .....	47
Figura 15. Esquema de ácidos húmicos.....	51
Figura 16. Extracción de ácidos húmicos.....	51
Figura 17. Espectrómetro FTIR.....	53
Figura 18. Caja gráfica Ct.....	56
Figura 19. Gráfico caja y Bigotes para % de Nt.....	60
Figura 20. Correlación Ct/Nt .....	60
Figura 21. Gráfico caja y Bigotes para % de Pt .....	60
Figura 22. Correlación Ct/Pt.....	65
Figura 23. Gráfico caja y Bigotes para % de S .....	68
Figura 24. Espectro IR de Teko 2.....	71



Figura 25. Esopectro IR de Guayo.....	72
Figura 26. Espectro IR Omojana .....	72
Figura 27. Espectro IR de Komaro .....	73
Figura 28. IR de AF para Teko 2.....	75
Figura 29. IR de AF para Guayo .....	76
Figura 30. IR de AF para para Omojana .....	76
Figura 31. IR de AF para Komaro .....	77

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos que constituyen las plantas maduras(Thompson, 1988) ....	11
Tabla 2. Composición de la materia orgánica del suelo (Thompson, 1988).....	12
Tabla 3. Propiedades químicas de las sustancias húmicas. Tomado de Steveson, 1982.....	15
Tabla 4. Relación C/N con la materia orgánica (Ogrinc, 2008). .....	23
Tabla 5. Relación C/P con la materia orgánica. ....	27
Tabla 6. Reactivos utilizados para extraer SH de suelos y sedimentos. Tomada y modificada de Stevenson (1994). .....	49
Tabla 7. Algunas de las bandas prominentes observadas en espectros IR de AH y AF. Modificada de Manahan (2000).....	54
Tabla 8. Porcentajes de humedad extraídas de los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco.....	69

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Formación de carbonatos a partir de las rocas ígneas.....	22
Ecuación 2. Disolución de carbonatos.....	22

Ecuación 3. Formación de óxido nitroso.....	23
Ecuación 4. Formación de amoníaco.....	24
Ecuación 5. Formación de amonio a partir de nitrógeno orgánico con intervención catalítica del ATP.....	24
Ecuación 6. Amonificación.....	24
Ecuación 7. Nitrificación.....	25
Ecuación 8. Desnitrificación.....	25
Ecuación 9. Oxidación microbiana del Azufre.....	28
Ecuación 10. Digestión de la muestra.....	42
Ecuaciones 11 y 12. Cambio del estado de oxidación del N de pH 4 a 2.....	44
Ecuación 13. Neutralización del borato.....	45

## **APÉNDICES**

Apéndice A. Masas de las muestras de sedimentos húmedas y secas. ....	91
Apéndice B. Cantidades de muestras de sedimentos utilizadas para determinar Carbono total, Nitrógeno total y Fósforo total. ....	91
Apéndice C Porcentajes de Ct. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Carbono total .....	91
Apéndice D. Porcentajes de Nt. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Nitrógeno total. ....	92
Apéndice E. Porcentajes de Pt. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Fósforo total.....	92
Apéndice F. Porcentajes de St. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Azufre total.....	92
Apéndice G. Curva de calibración de Carbono total.....	93
Apéndice H. Curva de calibración de Nitrógeno total. ....	94
Apéndice I. Curva de calibración de Fósforo total. ....	94

## INTRODUCCIÓN

Los ríos son sistemas naturales de máxima dinámica y complejidad, que se encuentran en ajuste permanente en el espacio y el tiempo ante las fluctuaciones de los caudales y el transporte de sedimentos, lo que se traduce en movilidad lateral y vertical. Esta movilidad es un mecanismo de autorregulación y es también el motor de una dinámica ecológica intensa, garante de la riqueza y diversidad de estos sistemas naturales (Ojeda, 2007). Sin embargo, muchas de las actividades humanas tienen alta capacidad de modificación del funcionamiento fluvial lo que ha llevado a graves consecuencias ambientales.

En Venezuela el río más importante es el Orinoco, es el segundo más caudaloso de Sudamérica y el tercero del mundo, superado solamente por los ríos Amazonas y Congo, que como el Orinoco también desembocan en el océano Atlántico. Su extensa cuenca hidrográfica es la principal de la Sudamérica boreal, siendo compartida por Venezuela (60%) y Colombia (30%). Además se comunica naturalmente por vía fluvial con la cuenca Amazónica y Brasil, alcanzando otra salida al Atlántico. Su desembocadura va formando infinidad de caños y canales que se comunican entre sí, dando lugar a un intrincado laberinto acuático de 40.000 Km<sup>2</sup> de superficie. Las islas e islotes que surgen del depósito de sedimentos que el río arrastra, están cubiertas en la zona del "alto delta" por un denso bosque húmedo tropical, mientras que en el "bajo delta" cerca de su desembocadura predominan los manglares y morichales (Silva, 2005). He aquí donde radica su importancia ambiental ya que es el guardián de una amplia biodiversidad.

El delta del Orinoco puede dividirse en tres partes de acuerdo a su evolución, facies sedimentarias y procesos entre los cuales existe una interacción en su formación. Está representado por: el delta superior, delta medio y delta inferior. Este último comprende una franja relativamente estrecha entre el delta medio y la línea de costa, siendo el área de progradación activa actual sujetas a las siguientes variables de formación: descarga de sedimentos, acción de las mareas y la corriente

de Guayana donde un alto volumen de sedimentos permite una progradación del delta, con patrones sedimentarios controlados por la descarga de este material, el cual a su vez es moldeado por la acción de las mareas (Méndez, 2005).

Los recursos naturales que constituyen el bajo delta del Orinoco forman parte de un ecosistema dominado por diversos tributarios, caños, playas y abundantes humedales, donde alberga la mayor diversidad de anfibios, reptiles, aves y mamíferos (Lasso, 2011). Esta dinámica poblacional de especies de fauna silvestre, así como la fragmentación y reducción de su hábitat natural en esta vasta región, son consecuencias con un acelerado crecimiento de las actividades antrópicas productivas, extractivas y comerciales, sumadas a drásticos cambios en los ciclos climáticos (Trujillo, 2010).

Cabe destacar que cifras reportadas por el Instituto Nacional de Estadística en el año 2011, los estados Bolívar y Delta Amacuro que se encuentran bordeando el río Orinoco, incrementaron sus poblaciones en 16,3 % y 68,9% respectivamente lo que influye en la dinámica de este sistema fluvial.

Con lo expuesto anteriormente se destaca la importancia del estudio de los elementos asociados a la materia orgánica (C, N, P y S), igualmente las fracciones correspondientes a los ácidos húmicos y fúlvicos que se depositan en este sistema, ya que permite la movilidad y acumulación de elementos a partir de la formación de complejos que pueden interactuar con la fracción más activa (menor a 230 mallas) de los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco. Estos elementos pueden provenir de fuentes tanto naturales como antrópicas a través del desarrollo de las actividades humanas: mineras, agrícolas y agropecuarias.

De acuerdo a lo reseñado anteriormente la siguiente investigación busca aportar información a través del estudio en el comportamiento de los elementos que se relacionan a la materia orgánica, para verificar si este sistema presenta un equilibrio o de alguna forma está siendo afectado, por tal razón se plantean los siguientes objetivos en esta zona de estudio.

## **OBJETIVO GENERAL**

Caracterizar las fracciones la materia orgánica de los sedimentos de fondo en el bajo delta del Orinoco, Venezuela.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- 1) Determinar las concentraciones de Carbono total, Nitrógeno total, Fósforo total y Azufre total en la fracción más fina de los sedimentos de fondo del bajo Delta del Orinoco, Venezuela.
- 2) Establecer relaciones interelementales de C/N, C/P a partir de las concentraciones obtenidas.
- 3) Identificar los grupos funcionales presentes en las en los ácidos húmicos y fúlvicos y la influencia antrópica en la zona de estudio.

## MARCO TEÓRICO

Los sistemas naturales son dinámicos y mantienen interacciones químicas, físicas y biológicas que permiten el equilibrio de diversas especies. Esta investigación se basa en la caracterización de la materia orgánica que se deposita e interactúa con los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco, con el fin de brindar un aporte en cuanto al origen de la misma, y con ello estimar a través de relaciones interelementales si el equilibrio está siendo afectado por alguna fuente ya sea propiamente natural o bien sea de tipo antrópica. A partir de esto se presenta una base teórica que sustenta el desarrollo de este estudio.

### 1. Sistemas fluviales

Según Méndez (2006), los ambientes sedimentarios constituyen una parte de la superficie de la Tierra que se puede distinguir en áreas adyacentes por parámetros físicos, químicos y biológicos bajo las cuales se depositan los sedimentos. Dentro de estos se encuentran los ambientes fluviales que constituyen uno de los medios sedimentarios continentales de mayor importancia por su amplia distribución geográfica en el presente y a través del tiempo geológico.

De acuerdo a García (1997), los ríos son los principales agentes que transportan los sedimentos a los mares y lagos. Los cursos de agua pueden dividirse en tres grandes grupos, de acuerdo con las características de su trazado: rectos, donde la sinuosidad es imperceptible, existen en pequeñas distancias; ramificados o anastomosados, en los cuales se produce una serie sucesiva de divisiones y reuniones de la corriente, originándose una serie de canales, típicos de abanicos aluviales, llanuras aluviales glaciales; meandriformes, cuando la corriente presenta una serie de inflexiones a lo largo de su cauce.

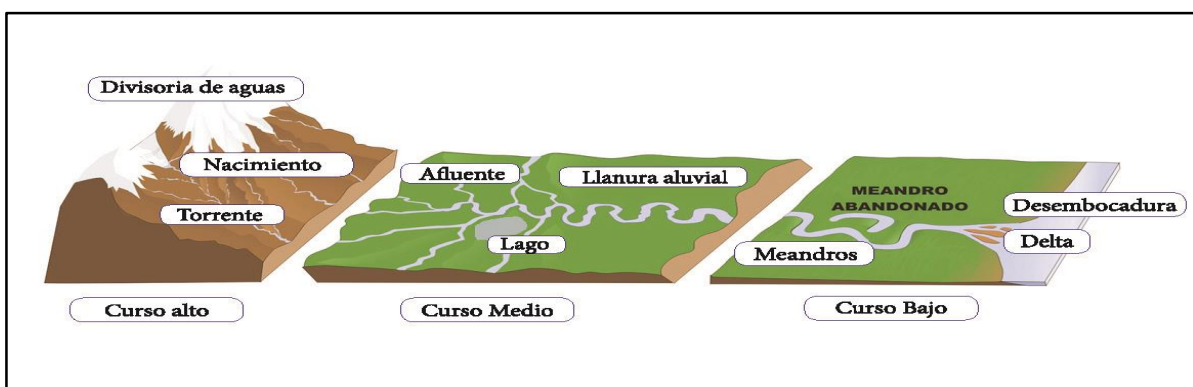
Un río de acuerdo a la fuerza de su corriente y a la densidad de material, es capaz de transportar partículas de diversos tamaños.

Según Méndez (2006), los ríos presentan una serie de características a lo largo de su recorrido las cuales dependen de las condiciones en cuanto al tipo de trazado del canal principal, de la pendiente del terreno sobre la cual fluye el río y de las características de los materiales rocosos que son erosionados por la corriente. Las facies varían, y con ellas, las estructuras sedimentarias y del tamaño de grano, dependiendo del estado del río durante el curso, por lo cual son diferentes en las fases de río joven, maduro y viejo entre las que destacan:

- El canal principal donde el ancho y la profundidad dependen del volumen del líquido transportado, de la pendiente y de la naturaleza de los materiales rocosos que atraviesa el canal. Puede transportar gravas (en el curso alto), arenas, limos y arcillas (en los cursos medios y bajos). El canal es un buen depósito de arenas y cuando es abandonado se rellena con limos y arcillas ricas en materia orgánica hacia el tope.
- Los diques son bandas de material, generalmente en el rango de las arenas y limos, que bordean el canal en ambos lados. Los diques mantienen el flujo de agua en el canal durante las crecidas normales de los ríos, pero en época de inundación, el agua del cauce puede trasvasar los diques y extenderse por las llanuras fluviales.
- Los meandros son inflexiones o curvaturas en el curso del río, principalmente en los cursos con pendiente muy baja y en zonas de llanuras. Son importantes depósitos de arenas.
- Los abanicos de rotura se producen en el dique del canal principal durante las crecidas fuertes de los ríos. El agua con los sedimentos transportados se deposita en la llanura fluvial en forma de un delta y pueden constituir importantes depósitos de arena en la llanura fluvial.

- Las llanuras fluviales o llanuras de inundación están situadas a los lados del canal principal, y separados de éste por los diques. Durante las grandes inundaciones estas zonas pueden ser inundadas por el agua y recibir una gran cantidad de sedimentos finos transportados desde el cauce principal.
- Las islas y barras de canal son depósitos de arena, limo y algo de arcilla que se desarrollan en el canal en forma de islas o de barras, principalmente en las zonas de pendiente muy baja o de ríos anastomosados.

La cantidad de sedimentos que transporta un río dependen en gran medida del cauce y la energía del mismo. La nacimiento el río tiene mayor capacidad de transporte de sedimentos debido a que en esta zona, hay mayor pendiente y por lo tanto mayor energía caracterizado por contener granos gruesos, tipo bloques y gravas. A medida la pendiente disminuye hay menor contenido de las antes mencionadas y aumenta el contenido de arenas y limos. Por último cercano a su desembocadura hay un mayor contenido de limos y arcillas debido que disminuye la energía y la pendiente para transportar sedimentos más pesados. En general los ríos transportan sedimentos de diferentes tamaños producto de la meteorización y erosión de rocas preexistentes (Méndez, 2006).



**Figura 1.** Sistema fluvial.



## 2. Sedimentos

Los sedimentos se definen como la materia orgánica e inorgánica en partículas que son acumulados de manera suelta, sin consolidar. Pueden precipitarse químicamente a partir de una solución, segregada por organismos o transportada por el aire, el hielo, el viento o el agua y luego depositada (De la Lanza, 1999). Los fragmentos, granos o partículas que constituyen los sedimentos provienen de la meteorización y erosión de rocas preexistentes los cuales son continuamente modificados hasta llegar a los lugares de depósito final denominados ambientes sedimentarios (Méndez, 2006).

## 3. Mecanismo de transporte de los sedimentos

De acuerdo a Mason (1966), el agente más erosivo de la Tierra son las corrientes ya que poseen la capacidad de excavar cauces y de transportar enormes cantidades de sedimentos producto de la meteorización y erosión causada por el mismo. La meteorización produce grandes cantidades del material que son liberadas a la corriente por procesos gravitacionales, escorrentía y aguas subterráneas. Estas transportan cargas de sedimentos de tres maneras:

- Carga disuelta
- Carga en suspensión
- Carga de fondo

La mayor proporción de **carga disuelta** es abastecida por aguas subterráneas, de modo que cuando el agua percola por el terreno adquiere los componentes solubles del mismo. A medida que profundiza el agua tiene la capacidad de disolver mayor cantidad de material mineral y una vez con esta carga disuelta alcanza las corrientes fluviales. La carga disuelta depende de los factores climáticos y litológicos, y se expresa como parte del material disuelto por partes por

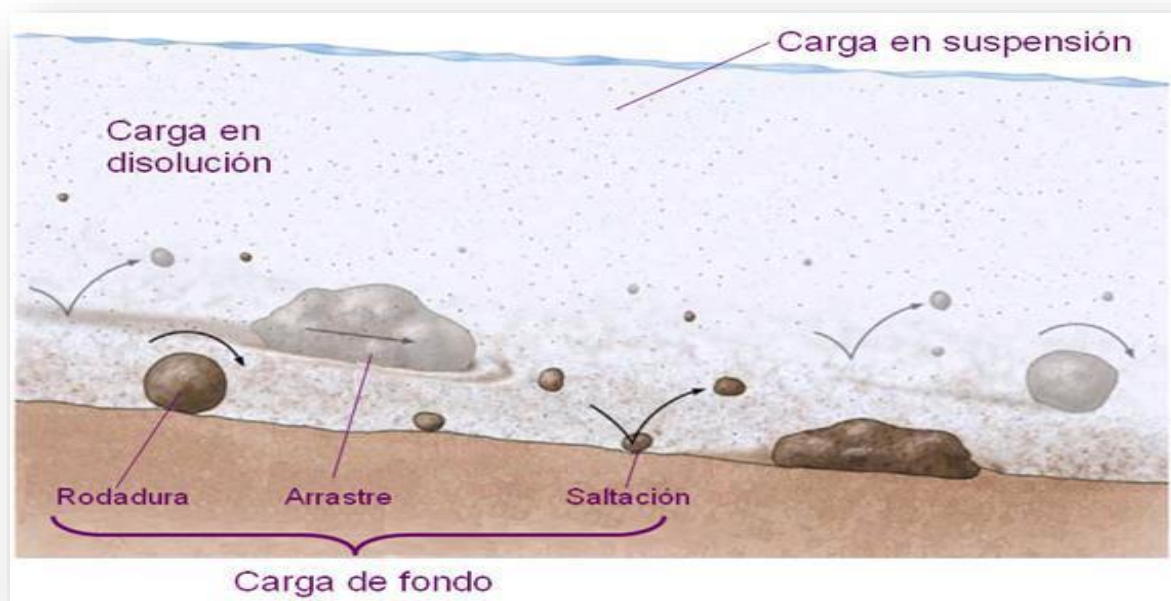
millón de agua o ppm; algunos ríos alcanzan una carga disuelta de 1000 ppm y una media mundial en un intervalo entre 115 ppm a 120 ppm.

En cuanto a la **carga suspendida** se trata del sedimento que va suspendido en el agua visiblemente como una nube. Normalmente se suspenden granos de tamaño arena fina, limo y arcilla; aunque en épocas de lluvia e inundación pueden transportar partículas de tamaño mayor. El tipo y la cantidad de material suspendido en un sistema fluvial depende de dos factores principalmente la velocidad del agua y la velocidad de sedimentación del material esta última se define como la velocidad en la que llega al fondo un sedimento a través del fluido inmóvil. Mientras mayor sea la partícula más rápido se deposita en el fondo. Los granos planos se sumergen en el agua más despacio que los esféricos, y los granos densos caen hacia el fondo más rápido que los granos menos densos. Cuanto más lenta sea la velocidad de sedimentación y más fuerte la turbulencia, más tiempo permanecerá en suspensión una partícula de sedimento y más lejos será transportada corriente abajo por el flujo del agua (Mason, 1966).

Existen otros sedimentos que son transferidos como **carga de fondo** moviéndose sobre la base del canal fluvial por procesos de saltación, deslizamiento y rodamiento. El sedimento que se transporta por *saltación* se encuentra en constante movimiento por rebotes a lo largo del lecho de la corriente, esto ocurre cuando las colisiones producto de la corriente impulsan a los granos a saltar por el fondo, hasta que se detiene cuando son transportados corriente abajo, donde hay menor energía ocasionando que la gravedad los contenga. Los granos que son demasiado densos o pesados para ser transportados por saltación o bien se deslizan o ruedan (Mason, 1966).

El transporte de fondo depende de la relación flujo- caudal, del relieve y la temperatura, en la mayoría de los casos la carga de fondo se incrementa con el tamaño de la cuenca (Johnsson, 1990). Estos tienen una importante función como

trampa natural eficiente para diversas sustancias (incluidos los contaminantes) y también como un regulador natural de los procesos que ocurren en los sistemas hídricos. Pueden preservar grandes cantidades de materia orgánica e influyen en el contenido de oxígeno, además constituyen una fuente de nutrientes para la columna de agua, por lo tanto influyen en la productividad primaria (Jorgensen, 1996).



**Figura 2.** Transporte de sedimentos en los ríos

#### **4. Materia orgánica en suelos, sedimentos y agua**

##### **Materia orgánica**

Esta definición de acuerdo con Fassbender (1967), tiene su origen del material que proviene de microorganismos, mesoorganismos muertos y raíces de plantas y de sus productos de transformación, en diferentes estados de descomposición y síntesis sobre el suelo. El índice de maestría (2011), precisa que los restos vegetales son cuantitativamente más importantes que los residuos animales. En

una planta madura los compuestos más importantes varían como se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Compuestos que constituyen las plantas maduras (Thompson, 1988)

Compuestos	%
<b>Lignina</b>	20- 30
<b>Hemicelulosa</b>	10- 28
<b>Grasas, ceras, taninos</b>	1- 8
<b>Compuestos nitrogenados</b>	1- 15
<b>Contenido de agua</b>	50- 95

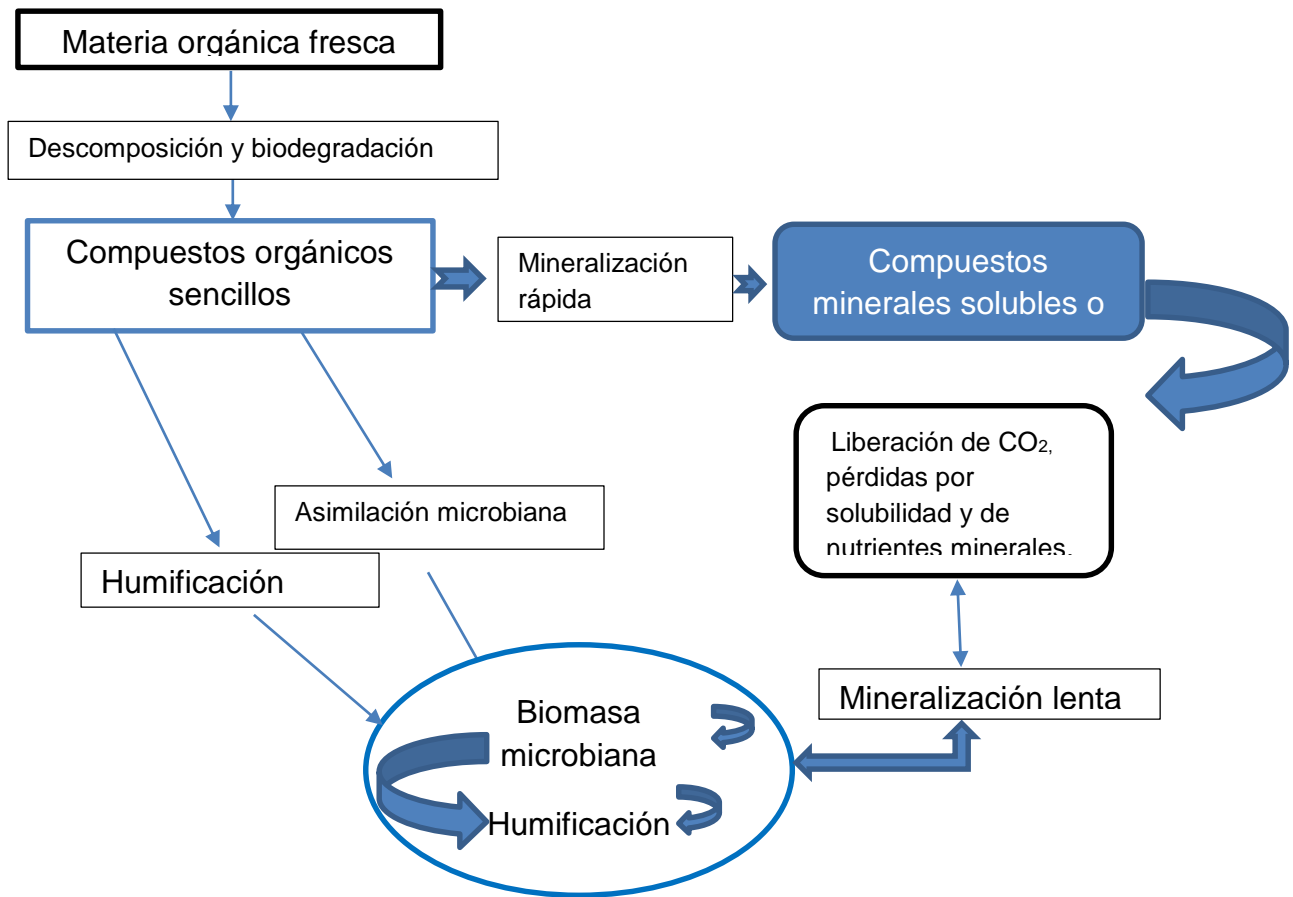
Los elementos que integran estos compuestos son incorporados a la materia orgánica del suelo, C, N, O, S, H. Algunos componentes de la MO, no se originan solamente de los restos vegetales o animales, pudiendo provenir de la atmósfera o de los minerales del mismo suelo. Tales los casos del N que en parte es aportado por la atmósfera; el P totalmente de minerales del suelo, S minerales del suelo y agua de lluvia; Ca, Mg, K y microelementos de los minerales del suelo, agua y polvo atmosférico (Índice de Maestría, 2011). En términos medios, la MO del suelo presenta la siguiente composición (Thompson, 1988) como se indica en la tabla 2.

**Tabla 2.** Composición de la materia orgánica del suelo (Thompson, 1988).

Por su composición elemental	%
• <b>Carbono (C)</b>	50
• <b>Oxígeno (O)</b>	40 %
• <b>Nitrógeno (N)</b>	5 %
• <b>Hidrógeno (H)</b>	5 %
Por los compuestos que la forman:	
• <b>Sustancias húmicas</b>	60-90 %
• <b>Sustancias no humificadas</b>	10-40 %

Cuando se incorpora materia orgánica fresca al suelo el 60-70% de su masa se transforma en un intervalo de unos pocos meses a 2 años (fase de descomposición y mineralización). Simultáneamente, una parte se reorganiza en compuestos más estables, que son los llamados compuestos humificados, que presentan velocidades de mineralización mucho más lentas, 1,5% ó 2% anual (Índice de Maestría, 2011) como se enseña en la figura 3.

Los contaminantes en los sedimentos de fondo bajo en ciertas condiciones pueden ser liberados en el agua o entrar en la cadena trófica. Por lo tanto, los sedimentos de fondo son una fuente de contaminantes en el medio acuático. Estos contaminantes pueden representar a gran escala un alto riesgo para el medio ambiente, por lo que es necesario que sean monitoreados a intervalos regulares, lo que incluye el muestreo y análisis de los sedimentos (IAEA, 2003).



**Figura 3.** Procesos de transformación de la materia orgánica. Tomado y modificado de Índice de Maestría, 2011.

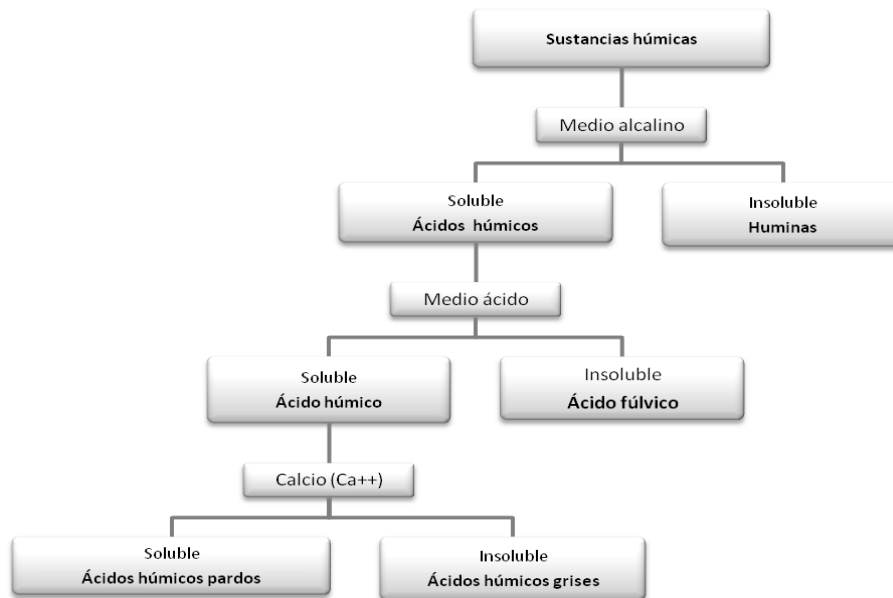
### 5. Sustancias no húmicas (SNH)

Las sustancias no húmicas (SNH) incluyen todo el material orgánico al cual se pueden reconocer sus características químicas como carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, purinas, pirimidinas, ácidos grasos, resinas, pigmentos y sustancias orgánicas de bajo peso molecular. Pueden alcanzar el 30% del humus total y son consideradas de mediana estabilidad asociado al tamaño y complejidad de las moléculas (Schnitzer, 1991).

## 6. Sustancias húmicas (SH)

Son definidas por López (2006) como el producto de la heteropolicondensación y oxidación enzimática de carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina, taninos, y muchos otros materiales de origen biológico.

Según Rodríguez (2003), las SH pueden dividirse en dos grandes grupos: compuestos álcali solubles o álcali insolubles. Correspondientes al primer grupo se incluyen los ácidos fúlvicos, los ácidos húmicos y ácidos himatomelánicos; mientras que en el segundo grupo se encuentra el carbón húmico de carácter esencialmente más inorgánico que los anteriores. Esta distinción se basa en el fraccionamiento tradicional del material húmico sobre la base de su solubilidad, en donde los AF y AH son solubles por extracción alcalina, dejando un residuo de huminas insolubles a cualquier pH (López, 2006), mostrado en la figura 4.



**Figura 4.** Extracción del material húmico sobre la base de su solubilidad

La acidificación del extracto alcalino permite la precipitación de los AH, dejando los AF en solución, ya que los primeros tienen un peso molecular mayor y menor cantidad de grupos funcionales que los AF, lo cual inhibe su interacción con los protones añadidos durante la acidificación (Manahan, 2000; Killops y Killops, 2005; Knödel *et al.*, 2007). Algunas de las características más destacadas de las sustancias húmicas se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Propiedades químicas de las sustancias húmicas. Tomado de Steveson, 1982.



En cuanto a los pesos moleculares se sitúan entre 100 y 1000 dalton, y los correspondientes a los ácidos húmicos son siempre superiores a 100.000 dalton (Rodríguez, 2003). Estas son moléculas multifuncionales constituidas principalmente por cadenas alifáticas, anillos aromáticos sustituidos y grupos funcionales que contienen oxígeno: carbonilo (C=O), carboxilo (C-(OH)=O) e hidroxilo de alcoholes o fenoles (-OH). (López, 2006).

La gran cantidad de estos radicales, da lugar a la formación de numerosos enlaces a través de puentes de hidrógeno, confiriendo a la sustancia un carácter



polimérico y una estabilidad en el agua muy elevada, ya sea por procesos oxidativos o de coagulación (Rodríguez, 2003).

En los suelos, la biota, incluyendo los microorganismos, utilizan los residuos de las plantas y animales derivados de la materia orgánica para alimentarse. A medida que se van descomponiendo tanto los residuos como la materia orgánica, los nutrientes en exceso como Nitrógeno, Fósforo y Azufre son liberados dentro del suelo en formas que pueden ser utilizadas por las plantas (disponibilidad de los nutrientes). La descomposición de la materia orgánica es un proceso biológico que ocurre naturalmente y está determinada principalmente por tres factores: la composición de los organismos del suelo, el entorno físico (oxígeno, humedad y temperatura) y la calidad de la materia orgánica (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], 2014).

De acuerdo con (Marín, 2003) las aguas naturales contienen concentraciones variables de numerosos compuestos orgánicos; incluso el agua de lluvia contiene materia orgánica en concentraciones en torno a 1 mg/L del TOC. La mayor parte del material orgánico está presente en forma disuelta (Carbono orgánico disuelto: DOC), mientras que una mínima parte (aproximadamente el 10%) está en forma coloidal o particulada, la diferenciación entre ambas se hace mediante filtrado (0,45  $\mu\text{m}$ ). Esta materia orgánica natural del agua proviene principalmente del transporte de materia orgánica de los suelos circundantes y de reacciones biológicas, químicas y fotoquímicas por efectos de la descomposición de plantas y animales en el medio acuoso, profundidad, cantidad de oxígeno disuelto en la columna de agua, tasa de sedimentación, bioperturbación y absorción de materia orgánica en las fases minerales.

Rodríguez (2003), estima que la mayor parte de la materia orgánica natural de las aguas superficiales presenta carácter polimérico, cuya contribución principal se debe a las sustancias húmicas. Otros componentes menores en las aguas

naturales son: los carbohidratos, aminoácidos, compuestos carbonílicos e hidrocarburos. (Guiñez, 2010) Esta materia orgánica que se encuentra en la columna de agua y que finalmente es acumulada en los sedimentos marinos, está formada por material orgánico autóctono y alóctono que es sometido a una intensa degradación durante su descenso por la columna de agua y sólo una pequeña fracción (< 10%) alcanza el piso marino.

Las condiciones antes mencionadas se pueden observar en los sistemas de surgencia costera, los cuales son de gran importancia en el océano, porque permiten la renovación de aguas superficiales, donde el contenido de nutrientes disminuye significativamente debido a la productividad primaria (Jorgensen, 1990). El alto flujo de material orgánico, la deficiencia de oxígeno disuelto y escasez de fauna bentónica que caracteriza a los ambientes de surgencia, favorece la preservación de material orgánico en los sedimentos de fondo (Milessi, 2005). El material orgánico que cae hacia los sedimentos juega un rol importante en el ciclo global del carbono, esencialmente por la exportación de carbono orgánico biológicamente fijado hacia aguas más profundas, donde se acumula en los sedimentos. Esta exportación de materia orgánica, tiene como consecuencia que la concentración de oxígeno disuelto disminuya rápidamente con la profundidad, condición que limita los procesos de degradación y favorece la preservación de restos biogénicos (Guiñez, 2010).

## **7. Ambientes transicionales**

Los ambientes transicionales son aquellos que tienen ocurrencia en las áreas circundantes a la costa, la cual varía a través del tiempo y está sujeta a las transgresiones y regresiones marinas, por lo que unas veces pertenecerá al dominio continental y otras al marino. Debido a esto la variedad de condiciones es bastante compleja llegando a desarrollar sistemas de deltas, playas y lagunas. Estos

ambientes transicionales se dividen en: llanuras de mareas o marismas, de playa y deltaicos (García, 1997).

Estos últimos sistemas están representados por los deltas, los cuáles son áreas con predominio de sedimentación, que se desarrollan en las proximidades de un cuerpo de agua donde un río o sistema fluvial pierde competencia y deposita sus detritos los cuales están modelados por fuerzas interactuantes fluviales y marinas. Son definidos como acumulaciones costeras derivadas de ríos adyacentes o cercanos a la corriente de provisión e incluye los depósitos que han sido secundariamente modelados por varios agentes marinos como las olas, corrientes y mareas (Parker, 1992). Representan uno de los ambientes sedimentarios más importantes formados en la zona de transición entre la planicie o llanura costera y el mar. Pocos ríos forman deltas en su desembocadura para ello es necesario la intervención de una serie de factores como: el volumen del material transportado por el río, la profundidad de las aguas en la líneas de costa, magnitud de sistemas de mareas, y corrientes marinas litorales (Méndez, 2006).

Los deltas presentan tres unidades morfológicas: la plataforma o topset, el frente deltaico o foreset y el prodelta o bottomset. La plataforma deltaica constituida por los sedimentos durante el avance del delta o “topset” posee la mayor variedad de facies y se divide en delta superior, delta medio o delta inferior. En el delta superior predominan las facies fluviales determinadas por los caños, ríos o afluentes (canales, meandros, diques naturales, entre otros). El delta inferior está constituido por facies que están controladas por el medio fluvial y marino (Méndez, 2006).

## **8. Carga química en los ríos y transformaciones biogeoquímicas de C, N, S y P.**

Los compuestos químicos son transportados por los ríos a través de dos fracciones: la primera en forma de iones disueltos, procedentes de la interacción de la lluvia y el suelo, una vez que este haya interactuado por medio de reacciones de

intercambio y meteorización química de la roca; la segunda en forma de partículas que corresponden a la erosión y transporte de sedimentos originados en la superficie del suelo. Los ecosistemas fluviales están conectados directamente con la litología adyacente, y al entrar en contacto con el agua ocurren varias transformaciones biogeoquímicas que modifican las concentraciones de C, N y P (Schlesinger, 2000).

La mayoría de los ecosistemas fluviales son heterotróficos, es decir, presentan un exceso de respiración con respecto a la producción primaria neta. Durante su transporte por el río, las formas disponibles de N y P son retiradas del agua y secuestradas en varias formas orgánicas e inorgánicas. En ríos de pequeño caudal, el balance de carbono está dominado por materiales alóctonos, carbono orgánico que llega al río procedente de los ecosistemas terrestres y compuestos orgánicos disueltos que llegan con el drenaje de suelos adyacentes. Entre los compuestos que constituyen el carbono orgánico disuelto (COD) se incluyen los carbohidratos solubles y aminoácidos, provenientes de la lixiviación de hojas y raíces en descomposición, y ácidos húmicos y fúlvicos originados en la materia orgánica del suelo. El movimiento de COD está controlado por la interacción de minerales arcillosos del suelo. En ríos más caudalosos, cuyas aguas se mueven más lentamente, la producción primaria neta del fitoplancton y de macrófitos tiene importancia especial porque pueden ser más fácilmente asimiladas por los organismos de niveles tróficos superiores. No obstante en los grandes ríos la tasa de producción de las plantas está limitada por la turbidez, de manera que en estos sistemas predomina la materia orgánica alóctona (Schlesinger, 2000).

Los ríos transportan bajas concentraciones de nitrógeno inorgánico disuelto ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) y de fósforo ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) porque son absorbidos por plantas y microorganismos. La descomposición de materiales particulados gruesos como las hojas, por ejemplo, en los ríos viene acompañada de un descenso de las relaciones C/N y C/P esto se debe a la inmovilización de estos elementos esenciales en los

microrganismos, responsables de la descomposición de detritos. El fósforo se absorbe a sedimentos y minerales en suspensión. El uso de abonos nitrogenados y detergentes con fósforo han incrementado el transporte de N y P en los ríos (Schlesinger, 2000).

En los sistemas acuáticos el azufre se moviliza en forma de sulfatos que se desplazan disueltos en el agua de los ríos o de las corrientes subterráneas. El sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) se libera a la atmósfera a través de la actividad de las bacterias que habitan en los ecosistemas acuáticos y terrestres. Ahí, este compuesto se oxida al reaccionar con el oxígeno y el vapor de agua atmosférico va produciendo sulfatos que retornan al suelo y a los cuerpos de agua por medio de la lluvia (Valverde, 2005).

(Schlesinger, 2000), expresa la composición promedio del agua de los ríos, a partir de varias mediciones, estimó un transporte disuelto total de  $37,6 \times 10^{14}$  g/año, no todas las sustancias disueltas transportadas por los ríos se derivan por la meteorización de las rocas, una fracción significativa de iones entre los cuales se encuentra el  $SO_4^{2-}$  se deriva de aerosoles marinos que se depositan sobre los continentes. Además las actividades humanas han incrementado la deposición atmosférica de  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ , lo que explica las concentraciones relativamente altas de estos iones en la escorrentía de los continentes industrializados.

## **9. Ciclos biogeoquímicos del C, N, S y P**

En los ecosistemas la energía que está en circulación contribuye con la energía que se necesita en los ciclos de materiales dentro de un sistema. A diferencia de la energía que no puede circular en un ciclo, algunos macronutrientes como el carbono, nitrógeno, azufre y el fósforo pueden ser absorbidos por las plantas, consumido por los animales, y regresado al suelo a través de la acción de

los microorganismos sobre la biomasa muerta y luego ser reabsorbidos por las plantas nuevamente. Estos ciclos de elementos químicos entre el medio biológico y el ambiente físico se conocen como ciclos biogeoquímicos (Hart, 1981).

El carbono, nitrógeno, azufre y fósforo poseen propiedades fisicoquímicas y movibilidades diferentes que le confieren estabilidad en el ecosistema, algunos no pueden desplazarse en la atmósfera y otros en los sedimentos o viceversa. A continuación se presenta la trayectoria de cada uno de estos elementos a través de las geosferas.

### **10. Ciclo biogeoquímico del Carbono**

Según Orozco 2003, las reservas naturales más importantes de carbono se distribuyen en la corteza terrestre (rocas calcáreas) y combustibles fósiles (carbón y petróleo); en el suelo (sustancias húmicas y materia viva vegetal y animal); en los océanos (dióxido de carbono disuelto y formando parte de los caparzones de moluscos) y finalmente como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) atmosférico.

El ciclo del carbono está compuesto por uno corto y otro largo definido por el tiempo en que ocurren los eventos, uno va de días a años y el otro a millones de años en el tiempo geológico.

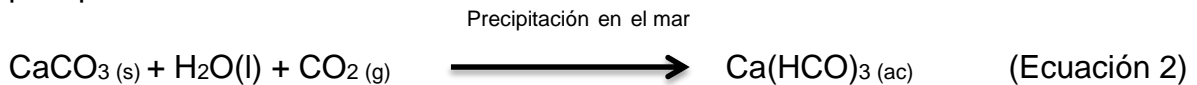
El ciclo largo constituye la fracción del carbono que se fija como petróleo y gas natural, en una cantidad mucho mayor en el querógeno de hidrocarburos, carbón y lignito (millones de años).

El ciclo corto se ampliará más porque es objeto de esta investigación. Es de carácter esencialmente gaseoso. De acuerdo a Manahan (2007) en este el carbono del CO<sub>2</sub> atmosférico constituye una baja proporción con respecto al carbono global. Puede presentarse en forma combinada, como carbonatos en la corteza terrestre, o como tal en la atmósfera y disuelto en agua. En la atmósfera existe una cantidad unas 50 veces mayor que en el agua (Orozco, 2003).

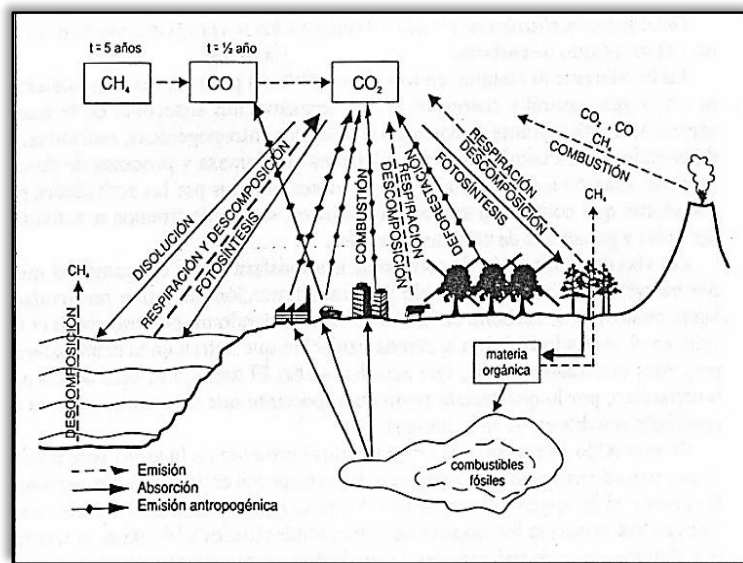
El ciclo inorgánico del carbono representa una cantidad muy pequeña (~0,1%) del carbono transformado por fotosíntesis. Las especies implicadas en el mismo son el grafito, emitiendo CO<sub>2</sub> por oxidación; las rocas ígneas, que se transforman en carbonatos por una reacción con CO<sub>2</sub> como la siguiente:



Y las rocas calcáreas que experimentan procesos de disolución o precipitación:



El C orgánico o biológico (CH<sub>2</sub>O), está contenido en moléculas ricas en energía, que pueden reaccionar bioquímicamente con el oxígeno molecular, O<sub>2</sub>, para regenerar el dióxido de carbono y producir energía. Esto puede ocurrir bioquímicamente en los organismos a través de la respiración. Las algas fotosintéticas son agentes predominantes en la fijación del carbono en el agua, según consumen CO<sub>2</sub> para producir biomasa, aumentan el pH del agua permitiendo la precipitación de CaCO<sub>3</sub> y MgCO<sub>3</sub>.



**Figura 5** Ciclo del Carbono. Tomando de Orozco, 2003

## 11. Relación C/N

La acción microbiana puede mineralizar o inmovilizar el nitrógeno. El principal factor que determina cuál de los dos procesos va a ocurrir es la relación C/N (Fig. 1) es decir, indica la disponibilidad de nitrógeno en la materia orgánica (Thompson, 1988).

**Tabla 4.** Relación C/N con la materia orgánica (Ogrinc, 2008).

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

## 12. Ciclo biogeoquímico del Nitrógeno

Como parte del ciclo del nitrógeno, el N<sub>2</sub> atmosférico se fija en la materia orgánica. La atmosfera está constituida en un 78% en volumen por N<sub>2</sub> elemental constituyendo una importante fuente. Aunque el N<sub>2</sub> se encuentra en una menor cantidad en la biomasa con respecto al carbono y el oxígeno es el principal constituyente de las proteínas. Debido a la estabilidad de la molécula de N<sub>2</sub> difícilmente puede ser incorporado en forma de átomos a otras moléculas ya sean orgánicas o inorgánicas. Esto ocurre por procesos muy enérgicos como los relámpagos, cuyas descargas producen óxidos de nitrógeno o por acciones antropogénicas a través de la fabricación de abonos o del proceso de combustión a altas temperaturas:

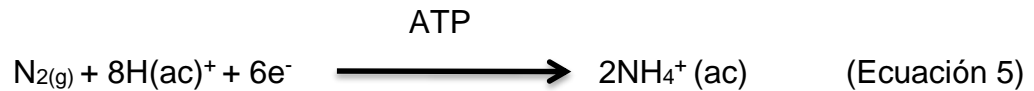




El N<sub>2</sub> elemental se fija por la actividad enzimática que desarrollan los microorganismos. A su vez el nitrógeno biológico se mineraliza a formas inorgánicas durante la descomposición de la biomasa a nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (Manahan, 2007). Se pueden fijar grandes cantidades de nitrógeno a altas temperaturas y presión, de acuerdo a:

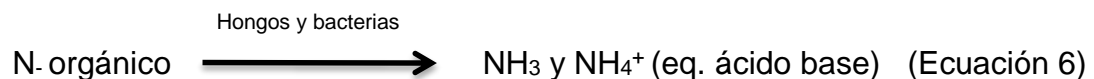


El N<sub>2</sub> orgánico se fija en forma de proteínas y ácidos nucleicos en la materia vegetal. La reacción inicial de fijación transcurre con la intervención catalítica del adenosintrifosfato (ATP) en un proceso de reducción del tipo:

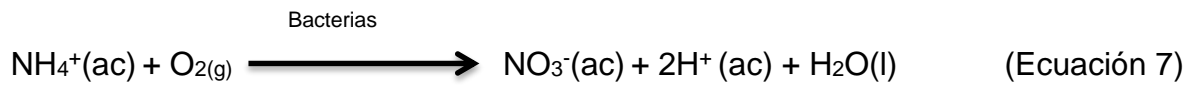


El N<sub>2</sub> es devuelto a la atmósfera por su implicación en la cadena trófica y descomposición en los detritos. De acuerdo a Orozco 2003 el N<sub>2</sub> vegetal es asimilado por los animales y sus productos de desechos los cuales contienen urea, ácido úrico y restos ricos en nitrógeno orgánico a través de los procesos de:

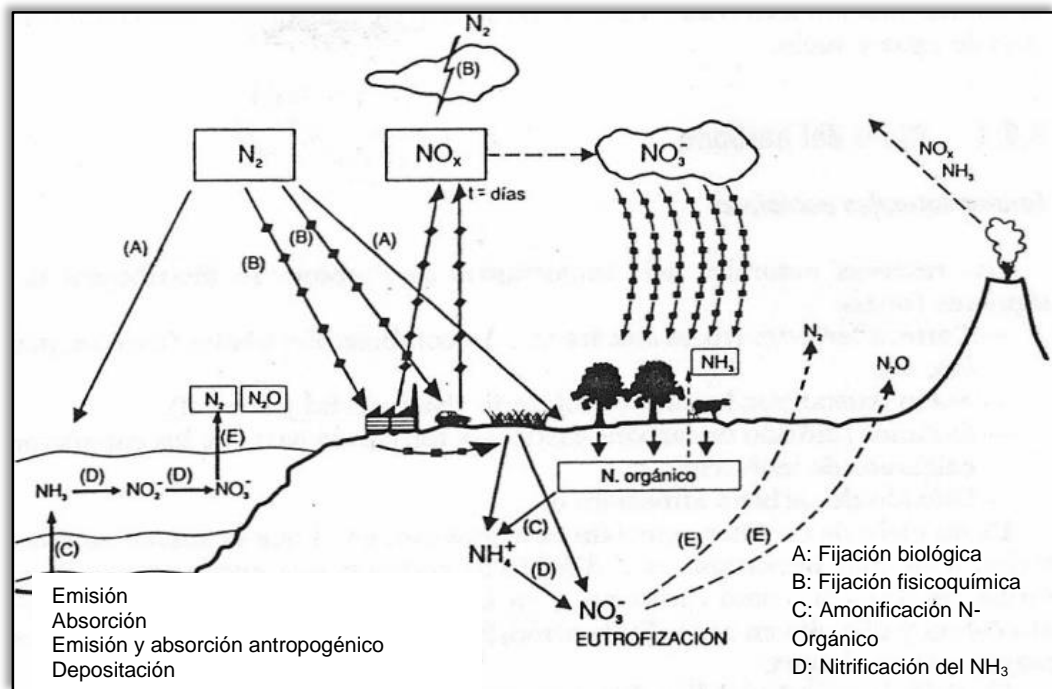
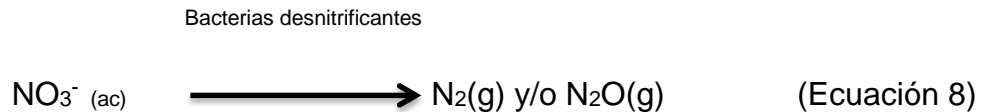
Amonificación del nitrógeno orgánico: comprende los primeros procesos de transformación hasta que las sustancias orgánicas llegan a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.



Nitrificación del amoníaco y del catión amonio: el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> resultante es oxidado pasando primero a formas nitrosas y luego a nítricas.



Desnitrificación de los aniones nitrato: se produce la reducción de nitratos.



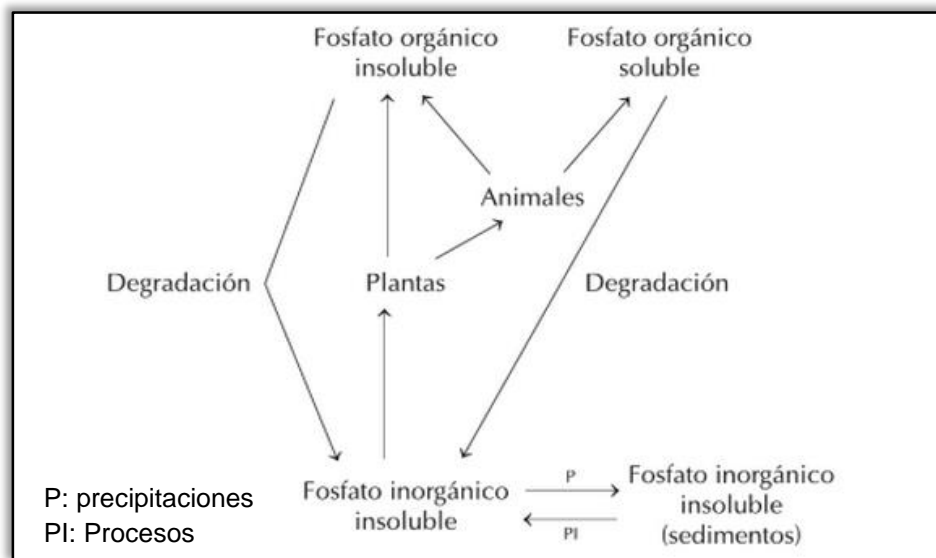
**Figura 6** Ciclo del Nitrógeno. Tomado de Orozco, 2003.

### 13. Ciclo biogeoquímico del Fósforo

El ciclo del fósforo es muy importante, ya que es un nutriente limitado en los ecosistemas. No existen formas gaseosas estables del fósforo, por lo que este ciclo es endógeno. En la geosfera el fósforo es retenido principalmente en minerales poco

solubles como el hidroxapatito, una sal de calcio cuyos depósitos constituyen la mayor reserva de fósforo ambiental. El fósforo soluble de los minerales de fosfato y otras fuentes como los fertilizantes, es asimilado por las plantas e incorporado en los ácidos nucleicos que forman el material genético de los organismos.

La mineralización de la biomasa por la descomposición microbiana regresa al fósforo a la disolución salina, de la que puede precipitar como material mineral. El fósforo se extrae de los minerales de fosfato para fertilizantes, productos químicos industriales y aditivos para alimentos. El fósforo se encuentra en compuestos extremadamente tóxicos como en insecticidas organofosforados y algunos gases militares venenosos.



**Figura 7** Ciclo del fósforo. Tomado de Castillo, 2005.

La relación C/P es un parámetro utilizado en la caracterización del fósforo y su relación con la materia orgánica del suelo. Según el trabajo de Ramírez, los valores de C/P sirven para clasificar el origen de la materia orgánica.

**Tabla 5.** Relación C/P con la materia orgánica.

<b>Fuentes de materia orgánica</b>	<b>C/P</b>
<b>Bacterias</b>	5- 8
<b>Animales</b>	10- 30
<b>Hongos</b>	15- 50

#### **14. Ciclo biogeoquímico del Azufre**

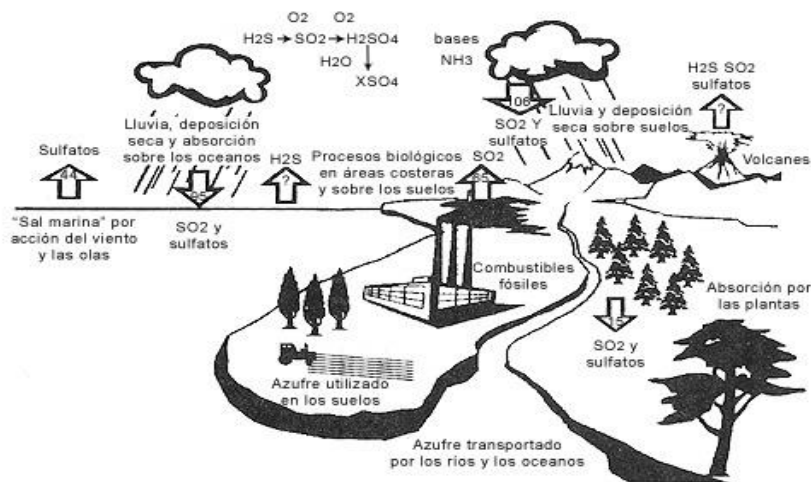
El azufre está constituido por una serie de conversiones químicas del azufre en sus diferentes estados de oxidación. El circuito principal del mismo consiste en la reducción de los iones sulfato ( $\text{SO}_4$ ) hasta sulfuro de hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y la reoxidación de este a sulfato donde el azufre elemental actúa como intermediario entre ambos procesos. Debido a su abundancia, este elemento rara vez es un nutriente limitante del suelo o el agua. Sin embargo, desempeña un papel importante en el metabolismo para generar ATP por parte de las bacterias (Ingraham, 1998).

La mayoría de los microorganismos y las plantas obtienen el azufre a partir de los iones sulfato ( $\text{SO}_4$ ) que tienen una abundancia relativa en el ambiente. En algunos casos transforman los compuestos de azufre orgánico en sulfuro de hidrógeno mediante un proceso denominado desulfurilación (Ingraham, 1998).

Las bacterias reductoras de sulfato se desarrollan en ambientes subóxicos ricos en sulfato. El  $\text{H}_2\text{S}$  que producen origina el olor a huevos podridos de este tipo de ambiente y de color negro característico.

Los desechos de plantas y animales al ser degradados por los microorganismos en mayoría son transformados a sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), el cual es oxidado para producir sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) y de esta forma cerrar el ciclo (Castillo, 2005).

La conversión de (H<sub>2</sub>S) en sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) está medida por dos tipos de bacterias diferentes. Las bacterias quimioautótrofas y autótrofas que oxidan el azufre y generan ATP (sulfato como producto final). La oxidación microbiana del azufre elemental explica por qué se añade azufre a los suelos cuando son alcalinos, ya que la oxidación de este genera ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como se observa en la ecuación 9. (Ingraham, 1998). El desarrollo de este ciclo puede apreciarse claramente en la figura 8.



**Figura 8** Ciclo del Azufre.

## ANTECEDENTES

**Frass M., (1987)** realizó una caracterización geoquímica de los sedimentos finos de fondo y de los sólidos suspendidos del río Orinoco y de sus afluentes en el tramo del río Arauca y el río Caroní. Para ello se efectuó un muestreo en época de sequía y se determinaron las concentraciones de Na, K, Mg, Fe, Mn, Al, Zn, Cu y Ni mediante espectrometría de absorción atómica. Los resultados en los sedimentos de fondo fueron de Na (4900 +/- 2100 ppm), K (2400 +/- 990 ppm), Ca (3260 +/- 2790 ppm), Mg (1720 +/- 1080 ppm), Fe (3,2 +/- 1,6%), Mn (760 +/- 980 ppm), Al (3,6 +/- 1,8%), Zn (318 +/- 300 ppm), Cu (31 +/- 49 ppm) y Ni (77 +/- 155 ppm). En los sólidos suspendidos para Na (7600 +/- 2000 ppm), Ca (37400 +/- 10400 ppm), Mg (3080 +/- 1400 ppm), Fe (4,4 +/- 1,0%), Mn (530 +/- 190 ppm), Al (4,9 +/- 1,7%), Zn (580 +/- 570 ppm), Cu (370 +/- 920 ppm) y Ni (61 +/- 77 ppm). A través de las correlaciones de Spearman se establecieron relaciones entre todos los elementos, siendo los más relevantes: Na- K, Ni- Cu, Fe- Zn en los sedimentos de fondo. Además se obtuvieron correlaciones inversas entre Ca- Mg, Fe- Mg en los sedimentos de fondo del río Orinoco. Las correlaciones directas están asociadas a una fase de transporte común y no se definió para casos inversos. En los sedimentos de fondo hay mayores dispersiones y en los sólidos suspendidos mayor variabilidades.

**Almenara M., et al. (2000)** determinaron las características sedimentológicas y la distribución de facies en el Interior del delta del Orinoco y la línea de costa entre los caños Manamo y Macareo. Para ello se analizaron los factores de vegetación, sedimentación, regímenes de pluviosidad, litología y relieve del área, el cual se encuentra constituido por un sistema depositacional mixto dominado por olas, corrientes y mareas. Hacia zonas más internas hay mayor interacción entre procesos fluviales y de mareas. En la línea de costa y costa afuera hay predominio de facies arenosas representado por sedimentos de grano fino,

buen escogimiento, esfericidad media y redondez angulosa el cual es un indicativo de una energía de medio constante. La sedimentación de los sedimentos de mezcla (arena muy fina, limo ya arcilla) se asocia a ambientes de diques naturales, llanuras de inundación, canales activos, estuarios, pantanos y turba y plataforma del frente deltaico. Se determinaron 4 asociaciones, la primera relacionada a rocas ígneas máficas como fuente de aportes de sedimentos; la segunda corresponde a rocas ígneas; la tercera a rocas metamórficas de la cordillera de los Andes y la cuarta pertenecientes a la Formación Mesa del Pleistoceno del Edo- Monagas. Para los sedimentos en suspensión se proponen como posibles áreas fuentes al río Amazonas, la Cordillera de los Andes y la Cordillera Oriental de Colombia. Finalmente se registran dos tipos de progradaciones en el delta del Orinoco: en la línea de costa y en la isla de los caños.

**Dinelli et al. (2005)** determinaron la fuente de elementos mayoritarios y traza en sedimentos fluviales de fondo en 73 estaciones dentro de la cuenca del río Arno. El estudio se realizó con la finalidad de estinar la contaminación por metales, y para realizar la cartografía geoquímica de los elementos más representativos. Los datos obtenidos presentan una amplia dispersión, encontrándose una relación entre los sedimentos fluviales y las principales unidades geológicas. Para los cuales se puede destacar SiO<sub>2</sub> (32-75% en peso) fue alta en la parte principal del río Arno y en los afluentes del norte, mientras que CaO (1,5 a 27% en peso) se enriqueció en los del sur. Los valores altos de MgO (hasta 5,7% en peso) se relacionaron con la litología. Sin embargo, en las zonas altamente industrializadas al noroeste de Florencia, los valores altos de Cr se asociaron a Cu, Zn y Pb al igual que Cu y S son consecuencia de las prácticas agrícolas de la zona. En cuanto al porcentaje de materia orgánica este fue variable (Corg 0,19-8,97% en peso) con un promedio de C/N de 8,7, lo cual es consistente con otras relaciones C/N de los sedimentos fluviales del mundo. Las relaciones entre Corg y N, S, P y metales pesados representa que la materia orgánica tuvo un origen mixto (industrial, agrícola, urbano)

y que los metales, tanto naturales como antropogénicas entraron en la cuenca del río Arno.

**Marcano B., et al. (2006)** realizaron un estudio geoquímico en los sedimentos recientes depositados en la plataforma continental y el talud deltaico frente al delta del Orinoco con la finalidad de obtener un registro de los cambios climáticos recientes; y estudiar desde el punto de vista económico la potencialidad que presentan las regiones costa afuera como posibles productoras de gas e hidrocarburos líquidos. La distribución de Zn, Pb, Co, Cd, Ni, B, Cu, Y, La, Mg, Fe y Mn está controlada en más de un 60% por las fases de oxhidróxidos y alofanos. Ca y Sr son encontrados en más de un 90% en carbonatos, y en más de un 70% las concentraciones de Al, K, Na, Ba, Cr, Li y V están formando parte de las estructuras de los minerales que forman la fracción residual de los sedimentos, así como Zr y Ti están presentes como minerales pesados (circonio, anatasa e ilmenita); mientras que el P está asociado al apatito. La mayor variabilidad se encuentra en la fase amorfa debido a que los cambios en este componente del sedimento están controlados por procesos en la interfase agua/ sedimento además de factores como: fuente, productividad biológica e hidrodinámica de la región mientras que en los resistatos la fuente parece ser el factor determinante. Las concentraciones de Ba en la fracción lábil corresponden a procesos autigénicos donde esta especie forma parte de los oxhidróxidos de Mn. El mayor aporte de especies a la región de estudio es terrestre con una combinación de fuentes entre las que se destacan el delta del Orinoco y el Amazonas evidenciándose de igual forma en la fracción residual.

**Calva L., et al. (2009)**, en esta investigación se analizó la distribución estacional y espacial de los sedimentos superficiales y el porcentaje de carbono orgánico en ellos. La metodología experimental consistió en determinar carbono orgánico en sedimentos a través del método Gaudette (1974) y la composición del sedimento se evaluó con el análisis de tamizado en húmedo y de pipeteo (Folk, 1974). Los resultados de los mismos no demostraron diferencias significativas de



carbono orgánico de los sedimentos entre las estaciones de sequía y lluvia. La distribución espacial de CO a través de las lagunas mostró los mayores porcentajes en las estaciones 1 (Buena Vista), 3 y 4 (Carretas) mientras que en la 6 (Boca, con influencia marina) fue menor. El promedio de arenas fue de 31,75% y luego de la tormenta tropical Javier (TTJ) el porcentaje decreció hasta 2,85%. Las arcillas se incrementaron 61,40% hacia dentro del sistema lagunar y disminuyó el % de CO en dirección hacia el mar. La textura de los sedimentos es heterogénea. Concluyéndose, que el sistema Carretas- Pereyra tuvo un aporte fluvial de menor impacto en comparación con el sistema Chanuto y los cambios presentados en la textura de los sedimentos y el % de CO fueron a nivel de distribución espacial consecuencia de la TTJ y las subsecuentes rectificaciones de los ríos y labores de dragado.

**Calva L., et al. (2011)**, en esta investigación se analizó la distribución textural de los sedimentos superficiales y el % de carbono orgánico (C.O.) en áreas costeras asociadas a praderas del pasto marino *Thalassia testudinum* en dos ambientes costeros diferentes: sistemas estuarino-lagunares y arrecifes de coral, localizados en los estados de Campeche, Yucatán y Quintana Roo. Para la caracterización de la textura de los sedimentos, a una alícuota de 15 g de sedimento húmedo se le agregó peróxido de hidrógeno (al 30 %) para oxidar la materia orgánica; una vez terminada la reacción, la fracción gruesa (arenas) fue separada de la fina (limo-arcilla) mediante un tamizado en húmedo (con agua miliQ) usando una malla de 0.0625 mm. En cuanto a las arenas, se cuantificaron como fracción total (sin clasificación entre diferentes ángulos). La fracción fina se analizó por medio de la Técnica de Pipeteo, propuesta por Folk (1974) la cual está fundamentada en la velocidad de sedimentación de las partículas, calculada con base en la ley de Stokes. La distribución del tamaño de grano y del C.O. fue heterogénea entre los dos tipos de sistemas costeros. En los ambientes estuarinos se cuantificaron contenidos superiores tanto de las fracciones finas (limos arcillas) como de C.O. En

general, en ambos tipos de ecosistemas costeros se determinó, a partir del análisis granulométrico, que el sedimento predominante fue arena (42% a 92 %). En los ambientes arrecifales predominaron las arenas y porcentajes menores de C.O. Sin embargo, en Xcalak (zona arrecifal) el porcentaje de C.O. promedio (2.72 %) fue similar a los reportados para áreas estuarinas, además de que aquí no se cumplió la teoría de sorción. En Tenabo se determinaron los valores promedio de C.O. más altos (8.37%), de entre todas las localidades estudiadas. Las praderas del pasto marino *T. testudinum* se desarrollaron mejor en áreas someras, protegidas y con poca circulación (exceptuando Champotón), tanto en sedimentos arenosos como lodosos.

**González F., (2009)** determinó la composición química y la distribución espacial en términos de las concentraciones de C, N y P en la fracción fina (<63  $\mu\text{m}$ ) de los sedimentos de fondo depositados en el Golfete de Cuare, edo.- Falcón. Se determinaron las concentraciones de CT, CO y C carbonático a partir del método o de combustión seca por medio de un analizador elemental de C, modelo C- 144 para CT. En cuanto al CO fue determinado por el método de Walkley Black. Para N se aplicó el método Kjendahl y para el P el método colorimétrico desarrollado por Murphy y Riley. Los resultados de CT, CO y CI fueron: 108%- 95,54%, 0,26- 3,49% y 0,48- 3,32% respectivamente. La distribución espacial del CT muestra 2 poblaciones definidas. Las concentraciones de NT para las muestras de sedimentos de fondo fueron 0,07- 0,39% con una distribución similar a la anterior ya que están controlados por la descomposición de la materia orgánica. La relación CO/ NT (7,9) está atribuida a la materia orgánica de origen marino. La concentraciones de PT son de 202 y 835  $\mu\text{m/g}$  con una distribución normal asociada a las fases de oxhidróxidos de Fe y Mn, compuestos amorfos de Al o arcillas y a la alteración química de los minerales de fosfatos de calcio de origen litológico.

**Yossa M., et al. (2012)**, en este estudio se analizó materia orgánica (MO), pH, fósforo disponible, macro y micro en el sedimento superficial de estanques comerciales de tilapia roja durante dos ciclos productivos. Para análisis completo que incluyó: determinación de materia orgánica (MO) por el método de Walkley Black, potencial de hidrógeno proporción 1:1 suelo-agua; azufre (S) por extracción con fosfato monobásico de calcio 0.008M; bases intercambiables calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na) y potasio (K), con acetato de amonio 1 N neutro a pH 7.0; elementos menores, cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), y zinc (Zn) por el método ácido dietilen-triamino-penta-acético (DTPA); aluminio (Al) con KCl 1N; boro (B) en frío con HCl 0.05 M y fósforo disponible (P<sub>d</sub>) con Solución Bray II (APHA, 2005). En ocho de los catorce nutrientes no hubo diferencia significativa ( $P > 0.05$ ) entre ciclos, sin embargo, ocurrió incremento en MO, Ca, Mg, K y Mn, así como disminución en Al, Cu y B durante el segundo ciclo. Aunque el pH aumentó, no hubo diferencia significativa ( $P > 0.05$ ), en cuanto que las concentraciones de P disponible, Na, Fe y Zn aumentaron, con diferencia altamente significativa ( $P < 0.01$ ). Fueron determinadas correlaciones positivas altamente significativas ( $P < 0.01$ ) entre Fe y Zn; así como entre materia orgánica y P con Ca, Fe y Zn. A pesar del constante suministro de aditivos en esta granja para mantener un sistema de aguas verdes, la MO no fue superior a 3% lo que reflejó un adecuado proceso de mineralización; igualmente los valores de macro y micro nutrientes en términos generales estuvieron estables. Este equilibrio en el sistema pudo ser favorecido por el uso de aireadores, la eficiencia de los probióticos y la acción bioturbadora de la tilapia.

**Nasser K., (2012)** determinó las concentraciones de C, N, S y P en la fracción fina de los sedimentos de fondo del río Tuy y relacionó la concentración de metales determinada por Henríquez (2011). El porcentaje de CT se realizó a través del método de combustión seca a través de un analizador LECO (C- 144) y los valores obtenidos para este fueron de 0,66 y 3,76 %.; la concentración de CO se determinó por el método de Walkley-Black y los datos obtenidos oscilaron entre 0,09

y 3,19 %; el CI se determinó por la diferencia entre las concentraciones de carbono total y carbono orgánico, y los datos para este se encuentran en un rango comprendido entre 0,21 y 1,18 %. Para el NT se utilizó el método de Kjeldahl, Los valores más altos observados para el porcentaje de NT corresponde a la muestra del río Ocumarito, seguida de la de Quebrada Guayas y por último la de la Quebrada Cúa, 0,44; 0,38; 0,36 % de NT respectivamente, similar a la concentración de CO, debido a que las concentraciones de nitrógeno están controladas por la descomposición de la materia orgánica y el uso de fertilizantes. Para el NT se utilizó el método de Kjeldahl los datos arrojados fueron 315 y 1802  $\mu\text{g/g}$ , presentan una similitud con respecto al comportamiento del CT, PT y ST. La determinación del porcentaje de azufre total se efectuó en un analizador LECO SC-432 con valores que van desde 0,014% hasta 0,716%. La relación C/P determinada fue de 3,43 esta expresión indica que la materia orgánica en los sedimentos analizados, se origina a partir de varias fuentes y con una influencia antrópica importante en las zonas estudiadas. Finalmente no hubo correlación entre los metales determinados por Henríquez esto se asocia a las arcillas y oxihidróxidos cristalinos.

**Chacón Y., (2013)** determinó la concentración de C, N y S en los sedimentos suspendidos del río Tuy y establecer relación entre la concentración la concentración de metales pesados determinados por Navarro (2011). La concentración de CT se realizó a través del método de combustión seca a través de un analizador LECO (C- 144), la concentración de CO se determinó por el método de Walkley-Black, el CI se determinó por la diferencia entre las concentraciones de carbono total y carbono orgánico. Para el Nt se utilizó el método de Kjeldahl. La determinación de St fue realizada mediante un analizador de azufre marca LECO modelo SC-432. Los datos obtenidos de Ct fueron uniformes a lo largo de la cuenca, oscilando entre 1,47 y 4,65%, para Corg mostraron variaciones entre 0,63 y 2,93%, las concentraciones de Ci estuvieron comprendidas entre 0,69 y 2,13%. El Nt mostró variaciones entre 0,09 y 0,44%; ubicándose el mayor valor en la muestra

perteneciente a Qda. Guayas con 1,61%. El porcentaje de St se encontró en un rango comprendido entre 0,03 y 0,49%, donde los valores más elevados fueron encontrados en las muestras pertenecientes a Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito con 1,65; 1,42 y 1,19%. Las relaciones C/N oscilaron entre 3,01 y 11,63. Con estos resultados se infiere que la materia orgánica presente en la cuenca del Río Tuy tiene un origen mixto, natural (micrófitas) y antrópico. No se obtuvo correlación entre los metales determinados por Navarro (2011) infiriendo que no existe un control de la materia orgánica sobre la distribución de los metales pesados en la cuenca del Río Tuy.

**Mora A., et al. (2013)** en su trabajo determinó los elementos mayoritarios (Fe y Al), minoritarios (Na, K, Ca, Mg, Mn y Zn) y traza (Cr, Cu, Pb y Cd) en muestras de sedimentos de fondo de los ríos Caura, Apure y Orinoco. La metodología consistió en aplicar digestión ácida con agua regia a las muestras y fueron analizadas bajo espectrofotometría de absorción atómica. Los valores más bajos fueron reportados por los sedimentos del río Caura debido posiblemente a la presencia de arcillas e hidróxidos que a bajos pH disminuye su CIC (caolinita y gibbsita). Los valores más altos están representados por los sedimentos de los ríos Apure y Orinoco en cuanto a elementos mayoritarios, minoritarios y traza debido a la presencia de oxhidróxidos de hierro y arcillas producto de un estado de meteorización intermedia, ya que tienen mayor CIC. Hacia la zona del bajo delta las altas concentraciones de los elementos estudiados en las muestras de sedimentos pueden indicar un incremento en la tasa de sedimentación del material fino aportado por el río Apure, a medida que incrementa la distancia de la confluencia Apure-Orinoco. Los sedimentos del río Orinoco presentaron una abundancia atípica para Fe, Zn, Cr y Pb en las adyacencias de la zona industrial de Matanzas, posiblemente consecuencia de las descargas procedentes de la industria siderúrgica.

## ZONA DE ESTUDIO

El delta del Orinoco, conjuntamente con los deltas del Mississippi y el Amazonas constituye los tres grandes deltas de América. Abarca aproximadamente 40.000 Km<sup>2</sup>. Es un delta controlado y moldeado morfológicamente, en cuanto a sus facies sedimentarias: por el sedimento de fondo y en suspensión acarreado por el río Orinoco, por la acción de las mareas y, por el oleaje y la corriente de Guayana.

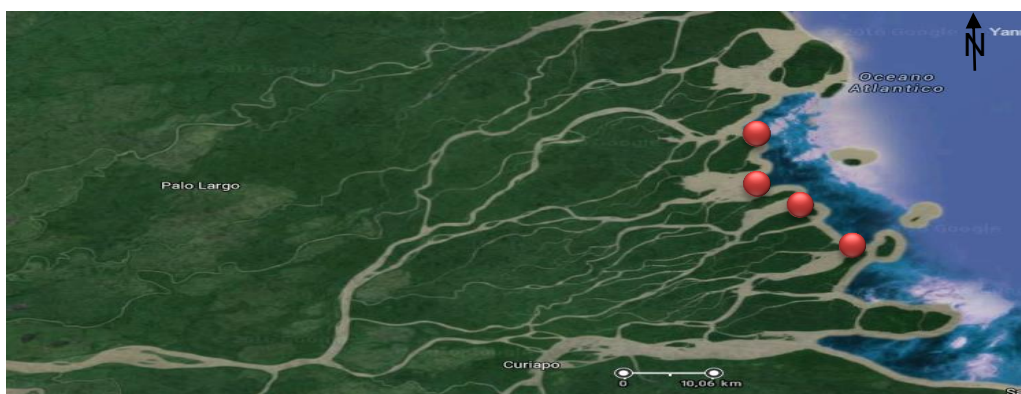
Ocupa todo el territorio geográfico del estado Delta Amacuro y la costa oriental del estado Monagas, así como gran parte de la costa oriental y sur del estado Sucre.

Presenta cuatro grandes caños principales, los cuales son: río Grande, Araguao, Macareo y Mánamo; este último muy disminuido en su caudal de agua debido al cierre parcial del canal por la represa el Volcán (Méndez, 2000). El caudal medio del Orinoco es de 36.500 m<sup>3</sup>/s, registrado en Ciudad Guayana y en Punta Cabrián, a la entrada del delta (Pérez *et al.* 1998).

El delta inferior comprende una franja relativamente estrecha entre el delta medio y la línea de costa, siendo el área de progradación activa actual. Se divide en tres sectores o ambientes: 1) El área de ambientes tipo estuario del río Grande cuyas características morfológicas y sedimentarias son controladas por la descarga de sedimentos y la acción de las mareas; 2) La línea de costa desde el extremo norte en la desembocadura del caño de Araguao hasta la Punta de Capure, dominada por la acción de la corriente de Guayana y el oleaje como factores en el desarrollo de facies de línea de costa; 3) El ambiente estuarino de la bahía de Guanipa, donde la acción de las mareas es el parámetro más importante en la distribución de sedimentos y caracterización de facies, ocasionado principalmente por el cierre parcial del caño Mánamo (Méndez, 2000).

## 15. Ubicación

El delta inferior del Orinoco empieza en los raudales de Ature, donde confluye con el segundo río más caudaloso, el Meta. Entre las confluencias de los ríos Arauca y Apure se forma el gran humedal del bajo delta del Orinoco, el cual discurre por áreas de bajas pendientes recibiendo aportes de grandes ríos de los Andes y Llanos venezolanos por su margen izquierdo como son el Meta, Capanaparo, Arauca y Apure y por su margen derecha, los ríos del Escudo Cuchívoro, Caura y Caroní (Rosales, 2010). En el Delta Medio y en el Inferior, se reconocen dos tipos de aguas superficiales, las transportadas por los principales distributarios de un color marrón claro, debido a la alta carga de sedimentos, los cuales fluyen sobre un basamento de fondo arenoso con ambas márgenes bordeadas por albardones, tanto en el Delta Superior como en parte del Medio, y las denominadas “negras”. Estas últimas, discurren en los caños laterales a los principales, predominantemente en el Delta Medio e Inferior, no poseen sedimentos minerales en suspensión, no existe la presencia de albardones en las orillas de los caños y drenan áreas constituidas por suelos en su mayoría de naturaleza orgánica (Histosoles). El color de las aguas se origina, por la presencia de ácidos húmicos en solución (Van Andel, 2003).



**Figura 9** Ubicación del bajo Delta del Orinoco.

## 16. Flora y fauna

Bio 2010, reporta que la flora y fauna son ricas y variadas, pero poco conocidas, a excepción de los grupos de interés económico como peces, moluscos y crustáceos. En el lecho marino abundan las macroalgas y las praderas de fanerógamas marinas, frecuentemente asociadas a arrecifes coralinos y a manglares. De acuerdo con el Código geológico venezolano, 1997 a lo largo de los estuarios y desembocaduras de los ríos del Delta del Orinoco se encuentran colonias de plantas flotantes como los Lirios de agua (*Eichhornia azurea*) y el Lirio (*Crinum commelyn*). El delta se traslada hacia el este a medida que el gran volumen de sedimentos aportados por los ríos forman bajos, donde las raíces entrelazadas de manglares arraigados contribuyen a detener más sedimentos, los cuales acrecientan las islas existentes o forman nuevas islas. Entre las especies más importantes se destacan el Mangle rojo (*Rhizophora mangle*), el Mangle blanco (*Laguncularia racemosa*), el mangle botoncillo (*Conocarpus erectus*) y el Mangle negro (*Avicennia germinans*).

Biollania 2011, explica que los bosques de pantano en los suelos orgánicos del Delta Inferior presentan mayor abundancia de *Pterocarpus officinalis*. El estrato arbóreo superior presenta una altura media de 20 m, las tres especies de mayor abundancia relativa son *Pterocarpus officinalis*, *Tabebuia insignis var. monophylla* y *Symphonia globulifera*. El segundo estrato arbóreo entre 8 a 12 m está dominado por *Diospyros lissocarpoides*, *Pterocarpus officinalis*, *Symphonia globulifera* y *Euterpe precatoria*. Se reconoce un tercer estrato arbóreo inferior, entre 3 a 6 m, donde la mayor abundancia relativa es de juveniles de *Pterocarpus officinalis*, *Cassipourea guianensis* y *Bactris campestris*. El sotobosque, está conformado por un estrato discontinuo, de *Ischnosiphon arouma* y *Montrichardia arborescens* con una densidad de 8 a 10 individuos por 100 m<sup>2</sup>. En relación con las epifitas solo están presentes como *semiepifitas* *Philodendrum acutatum* y *Monstera adansonii*.



La mayor parte de estos bosques de pantano, presentan cierta importancia económica por la altura que desarrollan los individuos y la alta abundancia relativa de *Symphonia globulifera* y *Virola surinamensis*, especies que tienen una buena aceptabilidad por la calidad de sus maderas en los mercados nacionales e internacionales. El mayor desarrollo estructural de estos bosques está relacionado con una eficiente y densa red de caños de mareas, que producen un rápido recambio del agua intersticial así como las provenientes de las lluvias represadas por la acción de la marea alta, en los dos períodos diarios en que esta última descende. Se ha postulado que dicha red es una consecuencia de la presencia de una antigua comunidad de manglar que fue sustituida gradualmente por los bosques de pantano, a medida que avanzaba el proceso de progradación deltaica hacia el norte y disminuía la influencia de la salinidad (Van Andel, 2003).

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

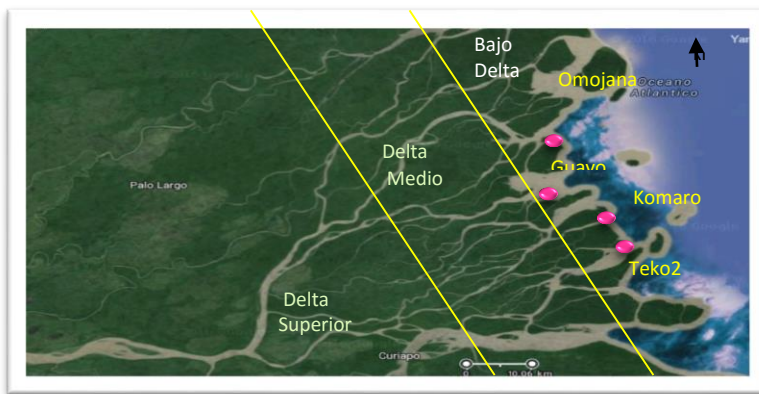
Para poder alcanzar los objetivos propuestos, la metodología seguida en esta investigación fue dividida en tres etapas a saber: pre-campo, campo y laboratorio que abarcó la obtención de las muestras hasta el tratamiento químico de las mismas y la obtención de los resultados.

### **17. Etapa de pre- campo**

Consistió en la recopilación de datos, sustento teórico de la investigación, mapas de la zona de estudio y planificación de la metodología a seguir.

## 18. Etapa de campo

En esta fase fueron suministradas cuatro muestras por el Instituto de Ingeniería que obtuvieron en una salida de campo hecha en el año 2015 y rotuladas con los nombres de los caños: Teko 2, Guayo, Omojana y Komaro (Figura 10). La toma de muestra se realizó con draga en la boca de cada caño en zonas donde la energía de la corriente no es tan elevada.



**Figura 10.** Bajo Delta del Orinoco

## 19. Etapa de laboratorio

### 19.1 Análisis de las muestras

Con la finalidad de obtener las concentraciones de las muestras se procedió a realizar el análisis químico correspondiente para cada elemento como se describe a continuación.

### 19.2 Determinación del carbono total (Ct)

La concentración obtenida de carbono total mediante el método de combustión seca a través del analizador elemental de carbono, modelo LECO (C-144). Para ello se preparó una masa de 0,2 g de la muestra sobre la cual se agregó la misma cantidad de catalizador de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ). Posteriormente la

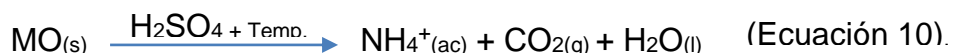
mezcla se introdujo en el horno a una temperatura elevada de aproximadamente 1500°C, el equipo trabaja bajo una corriente de oxígeno de alta pureza (99,5%) y 40 psi siendo los factores que propiciaron la combustión del carbono tanto orgánico como inorgánico se oxidó a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el cual se midió en una celda infrarroja. De acuerdo con Martínez y Martínez, (2012), a partir de las vibraciones “stretching” o de estiramiento del enlace C=O del CO<sub>2</sub>, el sistema computarizado convierte ésta señal en porcentaje de carbono total Ct presente en la muestra a través de la realización de la curva de calibración. Es necesario considerar también que la precisión del método se estimó utilizando 3 patrones certificados de carbono de distinta concentración conocida, (0,63%, 1,26% y 2,77%), los cuales se introducen en el equipo para luego estimar la exactitud del método.

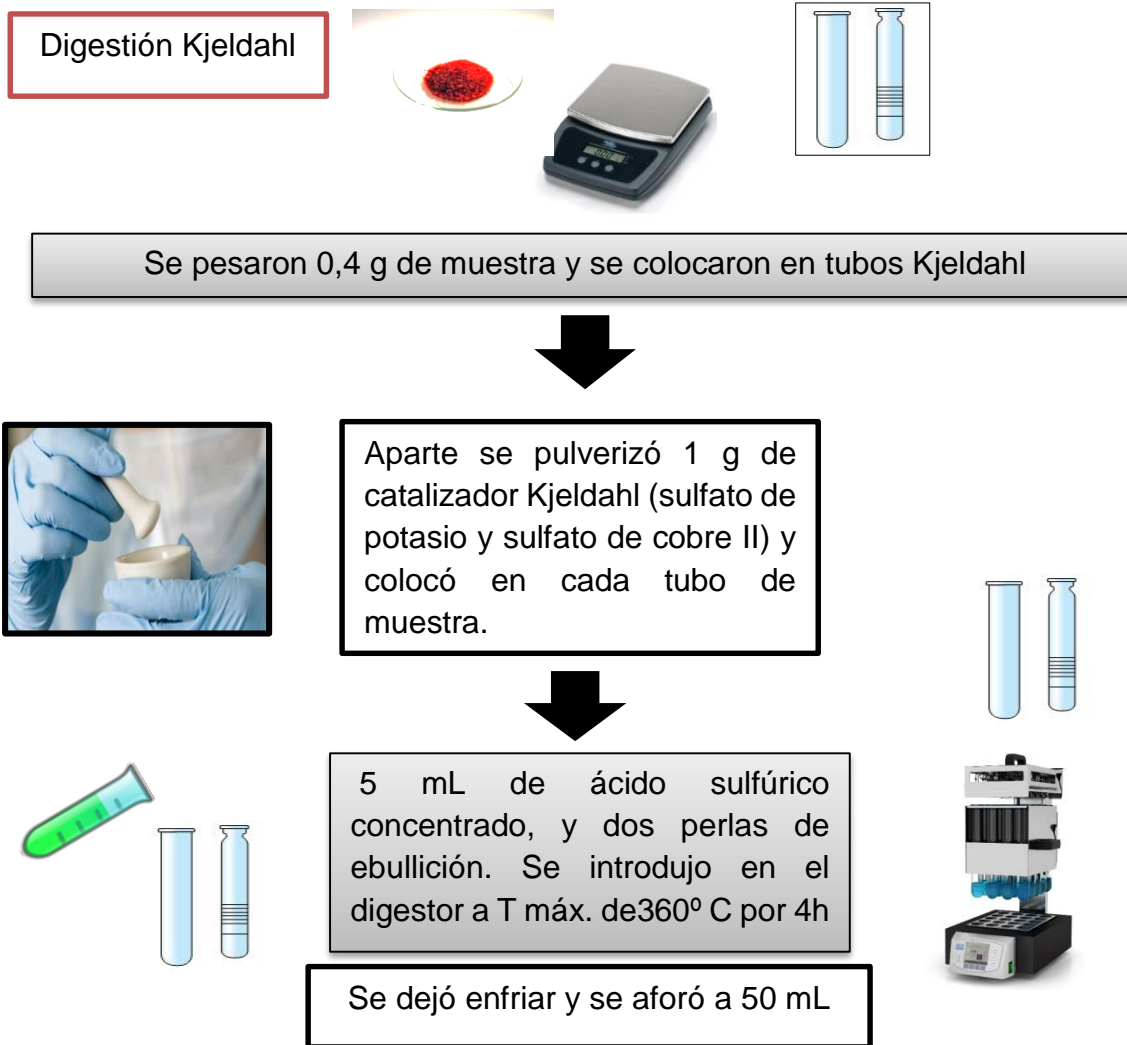
### 19.3 **Determinación del nitrógeno total (Nt)**

Para determinar las concentraciones de Nitrógeno fue utilizado el método de digestión ácida Kjeldahl, el cual consiste en la conversión de nitrógeno a sulfato amonio. Este método se divide en tres etapas:

#### 19.4 **I Etapa. Digestión de la muestra**

Inicialmente se colocaron 0,4 g de cada una de las muestras en tubos de ensayo Kjeldahl más 1,0 g del catalizador Kjeldahl constituido por 93,7% de sulfato de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 6,3% de sulfato de cobre (II) (CuSO<sub>4</sub>) la cual operó como catalizador, así mismo se añadieron 5 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado y tres perlas de ebullición. Seguidamente, los tubos Kjeldahl se colocaron en un bloque para digestión marca TECATOR digestion system 40, aumentando la temperatura progresivamente desde 90°C hasta 360°C durante 4 horas aproximadamente, luego de sacarlos se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez frías las muestras se procedió a separar el sólido residual a través de filtración (Jackson, 1976). El desarrollo de estas etapas se presenta en la figura 11.



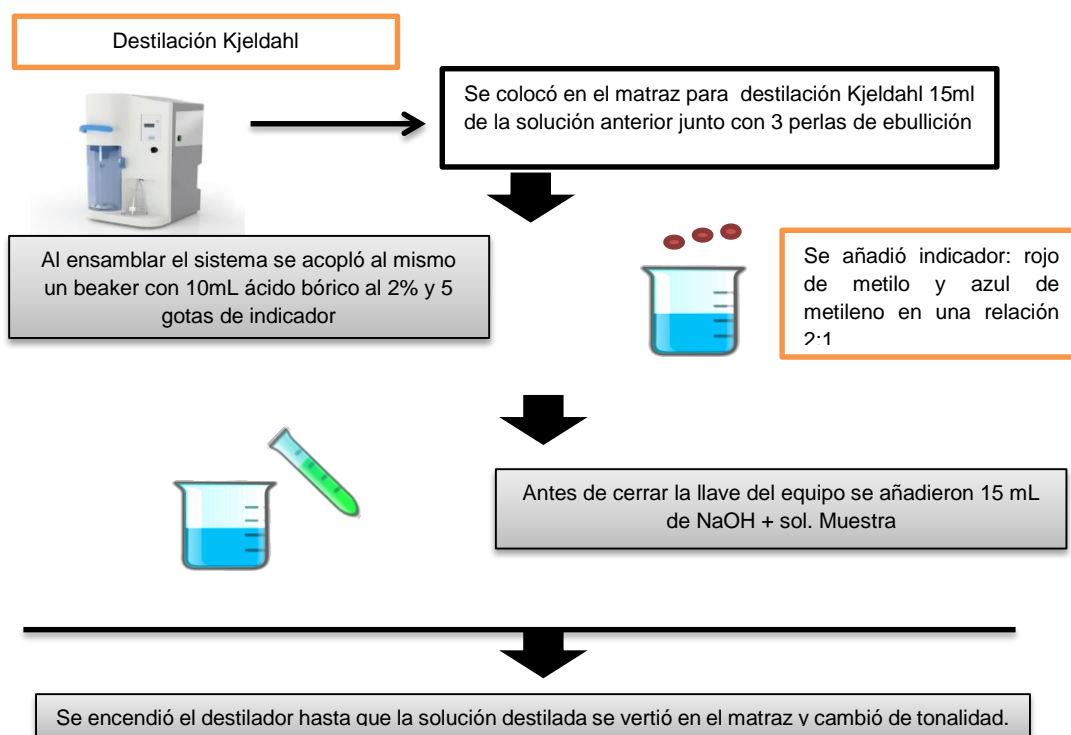
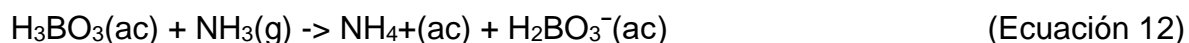


**Figura 11** Determinación de Nitrogeno: Digestión Kjeldahl

### 19.5 II Etapa. Destilación de la muestra

Posteriormente se produjo la destilación en un equipo *Kjeltec system 1002 distilling unit-TECATOR*, donde hubo liberación de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) por destilación de vapor en la presencia de un exceso de álcali ( $\text{NaOH}$ ) preparado al 35%. Para

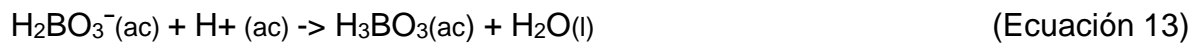
ello se tomó una alícuota de 15 mL de la solución obtenida en la etapa de digestión. Luego, se colocaron en una fiola donde se recolectó el líquido destilado; 3 gotas del indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno en una relación 2:1) y 10 mL de ácido bórico al 2%. La solución fue destilada en ese instante, se ajustó rápida y cuidadosamente el mismo al embudo del equipo. El procedimiento de destilación terminaba cuando la coloración del matraz cambiaba de violeta (pH=4,2) a verde azulado (pH=6,3), donde cada solución ocupó un volumen de aproximadamente 75 mL, se dejó reposar durante 5 min a temperatura ambiente (Jackson, 1976; Sierra, 2007) como se muestra en la figura 12. Los procesos de destilación de amoníaco (NH<sub>3</sub>) en la solución se encuentran representadas en las ecuaciones 11 y 12.



**Figura 12.** Destilación Kjeldahl

### 19.6 III Etapa. Titulación ácido base

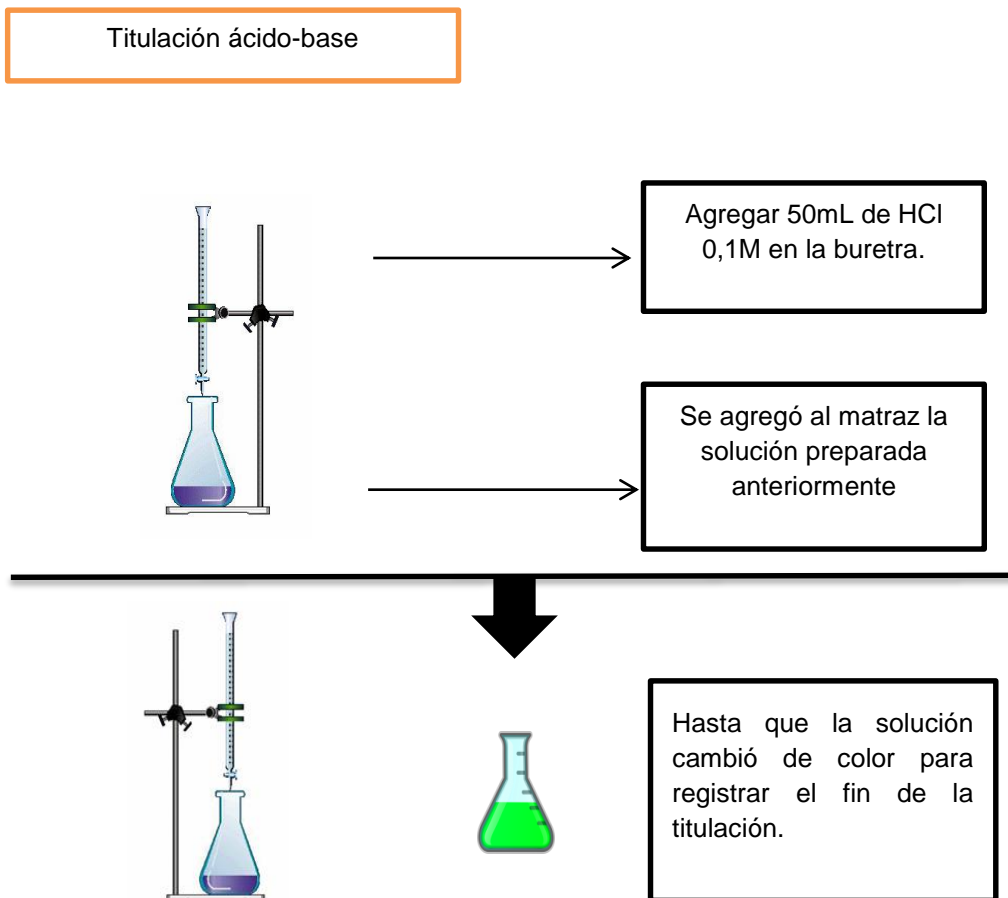
En esta etapa se utilizó ácido clorhídrico (0,0135 M) y se produjo la neutralización del ión borato con los protones del medio formando ácido bórico y cloruro de amonio (Ecuación 13). La cantidad de nitrógeno se obtuvo calculando los moles de ácido clorhídrico consumidos durante la titulación y relacionándolo con la masa inicial de la muestra utilizada (Jackson, 1976) como se muestra en la siguiente ecuación:



$$\%N = \frac{V(\text{L}) \times M(\text{mol/L}) \times 50 (\text{mL}) / 15 (\text{mL}) \times 14,007 (\text{g/mol})}{\text{Masa de muestra (g)}} \times 100$$

Donde:

- $V_{\text{muestra}}$ = volumen de ácido consumido en la titulación (mL).
- $V_{\text{blanco}}$ = volumen de ácido consumido en el blanco (mL).
- $M$ = concentración del HCl (mol/L).
- 14,007= peso atómico del nitrógeno (g/mol).

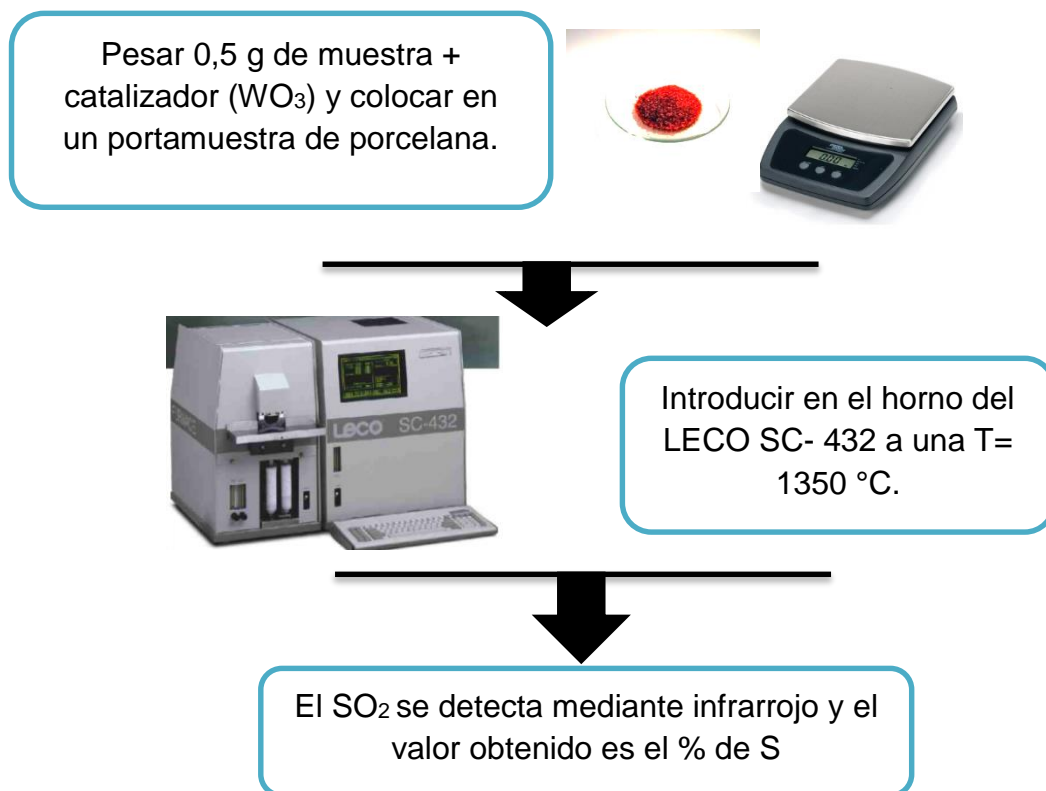


**Figura 13.** Titulación ácido base

### 19.7 Determinación de azufre total

Mediante el uso de un analizador LECO SC- 432 se obtuvo el porcentaje de azufre en la muestra (figura 14). El procedimiento consiste en colocar 0,5 g del analito más un catalizador de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) en un porta muestra de porcelana y se procede a introducir en el horno del analizador a una temperatura de  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . En este sistema ocurre el paso de una corriente de oxígeno que genera la combustión de la muestra y se produce dióxido de azufre ( $SO_2$ ). Este producto fue

a un detector de infrarrojo que medirá la absorción “stretching” o estiramiento del doble enlace (S=O), según (Fragiel, 2006).



**Figura 14.** Determinación de Azufre

### 19.8 Determinación de fósforo total (Pt)

Para la determinación de la concentración del fósforo en solución se utilizó la metodología de (Watanabe y Olsen, 1965), el cual se basa en la reducción del complejo fosfomolibdato de amonio  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$  con ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) en presencia de antimonio. El fosfato se combina con el Molibdato de amonio dando un complejo de color amarillo (fosfomolibdato de amonio). El ácido ascórbico reduce al molibdeno que forma parte del complejo, dando un color azul; el complejo que se forma es estable por 24 horas.



La concentración de fósforo total en las muestras fue determinada en el espectrofotómetro de UV- visible marca Spectronic 20, a una longitud de onda de 880 nm. En este caso se utilizó la digestión total en el Kjeldhal, con el objetivo de que el fósforo presente en las mismas se encontrara en iguales condiciones que el estándar, como anión fosfato (Apéndice B).

#### 19.9 **Determinación de fósforo total en solución**

- Disolución de 12 g de molibdato de amonio  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\cdot\text{H}_2\text{O})$  en un volumen de 250 mL de agua desionizada.
- Disolución de 0,2908 g de tartrato de potasio en 100 mL de agua desionizada.
- Luego se mezclaron ambas soluciones en un 1L de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 M y se aforó hasta 2L (Reactivo A). Con esto se obtuvo el reactivo B.
- Disolución de 1,056 g de ácido ascórbico  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$  y se aforó hasta 200 mL del reactivo A.
- Las alícuotas de las muestras fueron de 10 mL, adicionalmente se agregaron 3 gotas de p- nitrofenol y se ajustó el pH con HCL 5M, luego se incorporó 4mL del reactivo B y se aforó.
- Transcurridos 15 minutos se colocaron las muestras en viales y se realizaron las mediciones en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 880 nm.

#### 19.10 **Extracción de sustancia húmicas (SH)**

En esta sección se procedió a la separación de las fracciones de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) correspondiente a las sustancias húmicas (SH), en la fracción fina de sedimentos de fondo (< 230 mallas). La metodología de extracción se elaboró a partir de muestras húmedas, por lo tanto se determinó el porcentaje de humedad de las cuatro muestras y con ello se estimó su peso en seco, por diferencia de masa.

La extracción de SH con una sola agitación deja una cantidad considerable de estos compuestos en el sustrato, por lo que las extracciones secuenciales con diferentes reactivos separan las SH residuales, lo que se traduce en una estimación más real de la calidad de la muestra (Rodríguez, 2009). El proceso de separación de las sustancias húmicas (SH) inició vertiendo en envases de 300 mL de capacidad un volumen de 100 mL de HCl, en los que se encontraban ya previamente 60 g de muestra y se dejó por un período de 24 horas. De esta forma se aseguró la eliminación completa de algún tipo de carbonato. Posteriormente, se separó el líquido sobrenadante por medio de centrifugación (20 min a 3500 rpm). Luego se añadieron 100 mL de NaOH 0,5 M al sólido residual correspondiente a cada muestra. Se utilizó NaOH como medio básico de extracción porque presenta mayor eficiencia con respecto a otros reactivos como se indica en tabla 6.

**Tabla 6.** Reactivos utilizados para extraer SH de suelos y sedimentos. Tomada y modificada de Stevenson (1994).

Extractante	% de extracción
NaOH	80
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , NaF y sales orgánicas ácidas	30
Acetilcetona	30
Ácido fórmico (HCOOH)	55
Mezcla acetona/ agua/ HCl	20

La solución de cada muestra fue separada del residuo sólido por centrifugación, luego de 24 horas. Esta solución remanente, cuyo valor de pH oscilaba entre 11 y

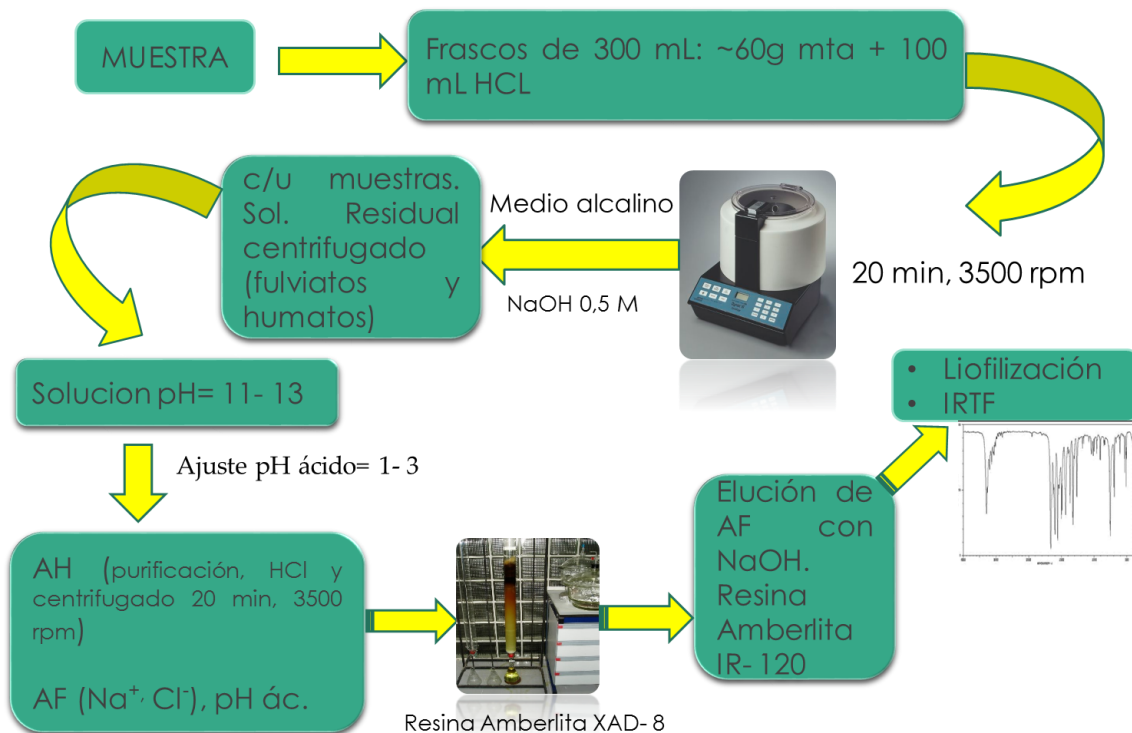
13, se acidificó lentamente con HCl concentrado hasta alcanzar un valor de pH entre 1 y 2, siendo la condición favorable para que los AH empiecen a precipitar, el sistema se dejó en reposo nuevamente por 24 horas. Luego, los AH fueron separados de la solución por centrifugación (Meléndez, 1987).

La purificación de los AH extraídos, se llevó a cabo redisolviendo en 50 mL de solución de hidróxido de potasio (KOH) 0,1 M más 15 mL de solución 0,1 M de cloruro de potasio (KCl) para flocular las arcillas presentes, separándose estas últimas por centrifugación después de 24 horas. Finalmente, la fracción de AH sólida fue obtenida por centrifugación del líquido y acidificación del mismo con HCl concentrado, lavada con agua destilada y se colocó a secar a temperatura ambiente (García *et al.*, 1994; Meléndez, 1987).

En cuanto a la solución obtenida a partir de la precipitación de los ácidos húmicos (AH), donde se encontraba la fracción de ácidos fúlvicos (AF) soluble a valores de pH ácidos y básicos, fue vertida en una columna de resina de adsorción Amberlita XAD-8, la cual es capaz de adsorber especies con características hidrofóbicas de alto peso molecular como las sustancias húmicas, mientras que el resto del material no adsorbido está constituido por especies iónicas y compuestos orgánicos hidrofílicos difíciles de extraer de la solución acuosa. Meléndez (1987), expresa que la fracción de ácidos fúlvicos (AF) adsorbida por la resina, que constituye aproximadamente el 40% de los compuestos orgánicos presentes en la solución, es la fracción de ácidos fúlvicos (AF), analizada en esta investigación, debido a su facilidad de extracción de la fase acuosa.

Los iones  $\text{Cl}^-$  retenidos en la resina fueron eliminados dejando pasar abundante agua destilada a través de la resina, y se corroboró agregando unas gotas de  $\text{AgNO}_3$  (1 M) a la solución. Para producir la elución de los ácidos fúlvicos (AF) se utilizó NaOH 0,1 M, en esta la solución obtenida estaba cargada de fulvatos por lo que tuvo que pasarse por una resina de intercambio catiónico (Amberlita IR-120) en la

quedaron retenidos los iones  $\text{Na}^+$  y se liberaron protones al medio, regenerándose al mismo tiempo la fracción de ácidos fúlvicos (AF) en la solución. Ahora los valores de pH se encontraban entre 2 y 3. En último lugar, la fracción de AF sólida se obtuvo por liofilización mediante un equipo marca LABCONCO de la solución acuosa, la cual previamente se llevó a un volumen de aproximadamente 30 mL mediante rotaevaporación, todo esto se esquematiza en la figura 16.



**Figura 16.** Esquema de la extracción de ácidos húmicos.

### 19.11 **Análisis por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (IRFT).**

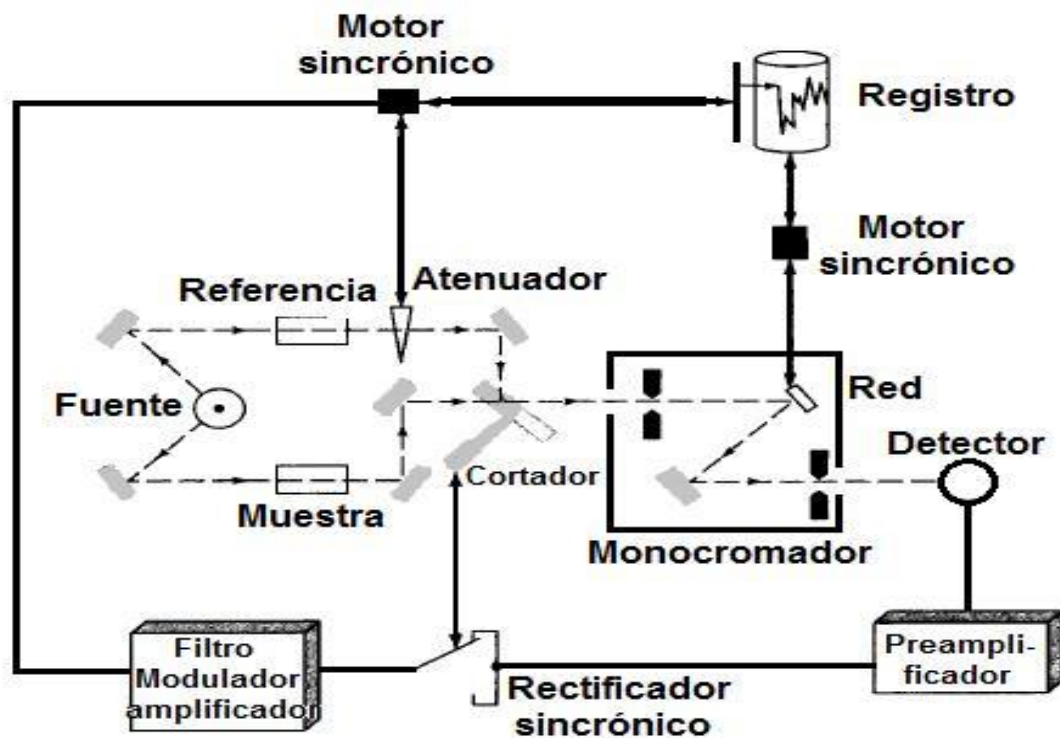
Los métodos espectroscópicos cuantifican la composición química de los AH y AF, la técnica más acertada hasta ahora es el de infrarrojo. Los espectros IR de SH se caracterizan por su simplicidad, en la comparación con los espectros de la estructura definida de compuestos puros. Ésta evidencia resulta de la mezcla compleja de grupos funcionales que existen en una amplia variedad de sistemas fisicoquímicos, cada uno caracterizado por constantes de fuerza diferente, lo que provoca un ensanchamiento de las bandas de IR (MacCarthy y Rice, 1985). La espectroscopia infrarroja proporciona información sobre los grupos funcionales contenidos en la estructura de los AH y AF (Gostishcheva, 2009). La espectroscopia infrarroja es usada en sustancias húmicas para identificar grupos funcionales y la naturaleza de los enlaces entre las unidades estructurales. Pueden reconocerse: grupos O-H, alifáticos, carbonílicos, olefínicos y aromáticos, amidas, álcalis, grupos ArO-CH<sub>3</sub> y estructuras lignina guaiacil, éteres, alcoholes, carbohidratos, entre otros (Almendros, 2008).

De acuerdo con Skoog 1998, estos análisis compilan una variedad de métodos no destructivos de identificación y determinación basados en la absorción o la reflexión, por parte de la muestra, de radiaciones electromagnéticas comprendidas entre 1- 50  $\mu\text{m}$ . Esta banda espectral se divide en IR cercano (1- 2,5  $\mu\text{m}$ ) e IR medio (2,5- 50  $\mu\text{m}$ ). Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, son explicados infiriendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Stevenson 1994, determina que la cantidad de radiación transmitida por la muestra es medida por un detector, transformándose la señal a porcentaje de radiación transmitida por cada longitud de onda en un tiempo de 5 a 20 min,

obteniéndose un gráfico de transmitancia respecto a la frecuencia o longitud de onda.

Los espectrómetros de transformada de Fourier corresponden a un montaje de haz simple que contiene como pieza esencial un interferómetro (generalmente del tipo Michelson) colocado entre la fuente y la muestra. Realizan un análisis simultáneo de toda la banda espectral a partir de medidas interferométricas como se muestra en la figura 17.



**Figura 17.** Espectrómetro FTIR.

Las señales más comunes de un espectro IR de AH y AF se presentan en la tabla 7, al igual que su posible interpretación.

**Tabla 7.** Algunas de las bandas prominentes observadas en espectros IR de AH y AF. Modificada de Manahan (2000).

<b>Bandas de absorción (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación</b>
<b>940-800</b>	Doblamiento fuera del plano de enlaces C–H aromáticos.
<b>1050</b>	Doblamiento O–H y estiramiento C–O en polisacáridos, grupos fenólicos y alcoholes o Si–O de silicatos como impurezas.
<b>1240</b>	Estiramiento C–O y doblamiento O–H de grupos COOH.
<b>1420</b>	Doblamiento O–H de alcoholes, ácidos carboxílicos y fenoles, así como doblamiento de grupos alifáticos CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> .
<b>1540</b>	Estiramiento C=C de grupos aromáticos o doblamiento N–H.
<b>1630</b>	Estiramiento C=C en anillos aromáticos, estiramiento asimétrico de COO <sup>-</sup> , puentes de hidrógeno C=O o estiramiento C=C de alquenos conjugados con grupos carbonilos u otros dobles enlaces.
<b>1640- 1550</b>	Flexión N-H de aminas o amidas.
<b>2720</b>	Estiramiento C=O de grupos COOH y probablemente carbonilos cetónicos.
<b>2870</b>	Estiramiento simétrico de enlaces C–H alifáticos en grupos CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> .
<b>2920</b>	Estiramiento asimétrico de enlaces C–H alifáticos en grupos CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> .
<b>3400</b>	Estiramiento O–H de puentes de hidrógeno de grupos OH fenólicos y alifáticos.
<b>3500- 3100</b>	Tensión simétrica y asimétrica N- H en aminas o amidas.

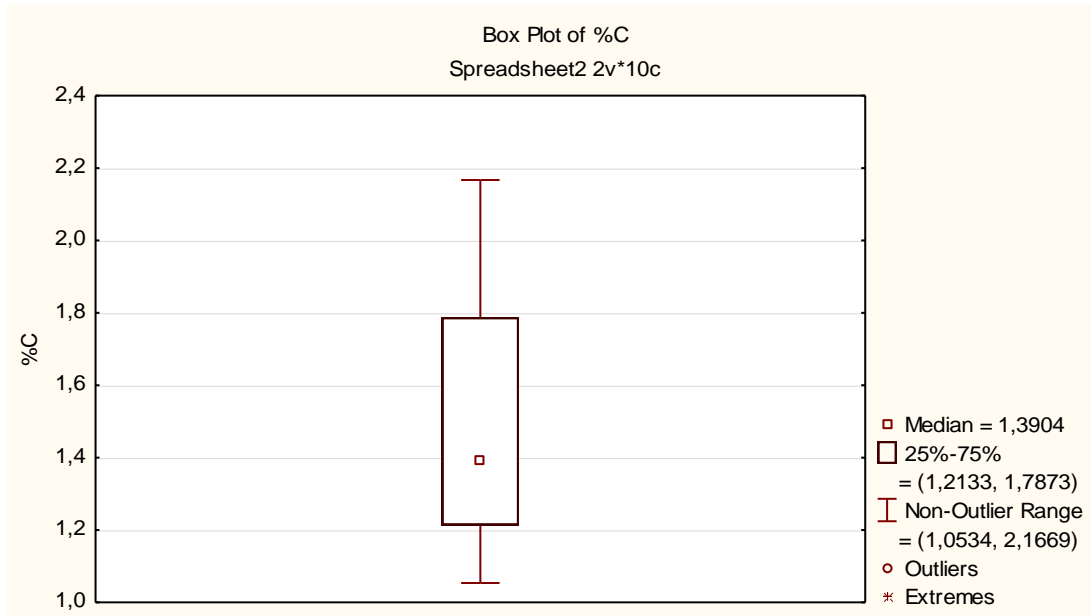
## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este apartado se presenta el análisis de los resultados obtenidos en los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco, constituido por cuatro muestras, que permitieron caracterizar los elementos que influyen en el comportamiento de la materia orgánica. Este fue llevado a cabo a través de la determinación de las concentraciones de Ct, Nt, Pt y de esta forma se establecieron sus correlaciones, de igual forma se obtuvo para St. Luego se presentan los porcentajes de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos extraídos a cada una de las muestras y posteriormente se presenta el análisis de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR), que se efectuó con el propósito de estimar los grupos funcionales característicos presentes, y con ello la obtención de información acerca del origen del humus y el arreglo estructural de los grupos funcionales que contienen oxígeno (López, 2006), basado en la acción coloidal sobre las arcillas, en su elevada capacidad de intercambio catiónico y en la formación de quelatos de macro y microelementos principalmente.

### **20. Carbono total (Ct)**

Las concentraciones determinadas para Ct se reflejan en el apéndice C, estas presentan uniformidad en un intervalo comprendido entre 1,05%- 2,17% con una media de 1,37% y una mediana de 1,39%. A continuación en la figura 18 se muestra la caja gráfica donde se resumen los datos estadísticos obtenidos.





**Figura 18** Caja gráfica de Ct.

Los porcentajes de Ct presentan una distribución uniforme, el valor más alto corresponde a la muestra Omojana con 2,17%, seguida de Komaro 1,40%, Teko 2 con 1,29% y Guayo 1,05% (Apéndice C). No se muestran valores extremos, indicando la presencia de una distribución asimétrica normal.

Estos resultados pueden ser comparados con otros sistemas fluviales de Venezuela, entre ellos la investigación de Nasser (2012) en la cuenca del río Tuy, en el estado Miranda, donde arroja resultados de Ct para zonas no contaminadas que oscilan entre 0,50%- 1,08% con un bajo grado de dispersión asociado a la acumulación reciente de material orgánico terrestre degradado presente en los suelos, siendo la principal fuente las plantas vasculares, producto de la erosión observada de los mismos alrededor del canal o tal vez, a una posible contribución antrópica producto de las descargas de efluentes domésticos y agropecuarios procedentes de zonas cercanas las cuales no fueron suficientemente importantes

para alterar las condiciones de un sistema no contaminado puede ser un indicio del aumento de la materia orgánica en los últimos años.

Los valores obtenidos en este trabajo se encuentran en un intervalo entre 1%- 2% aproximadamente que en base con lo anteriormente expuesto probablemente se debe a los aportes directos de agua dulce, aumentando la energía hidrodinámica del sistema y por ende su concentración de oxígeno, lo cual inhibe la preservación de la MO, obteniéndose valores bajos con respecto a otros sistemas.

En trabajos como el de González, 2009 realizó el estudio geoquímico C, N y P de los sedimentos de fondo en el Golfete de Cuare en el estado Falcón permiten sustentarlo ya que reportó % de Ct entre 1,37% y 10,2% que asoció a la ubicación del sistema en una zona de manglares en el que la entrada de caños de agua dulce y salada proveniente del mar permite una mayor oxigenación y por lo tanto una menor preservación de la materia orgánica para las concentraciones más bajas (~1%- 3%) y las superiores (~3%- 5%) como consecuencia de las actividades agrícolas y ganaderas, relacionadas con el uso de fertilizantes, abonos y desechos del mantenimiento del ganado porcino, que contienen compuestos orgánicos, así como de los desechos orgánicos generados desarrolladas en esta zona.

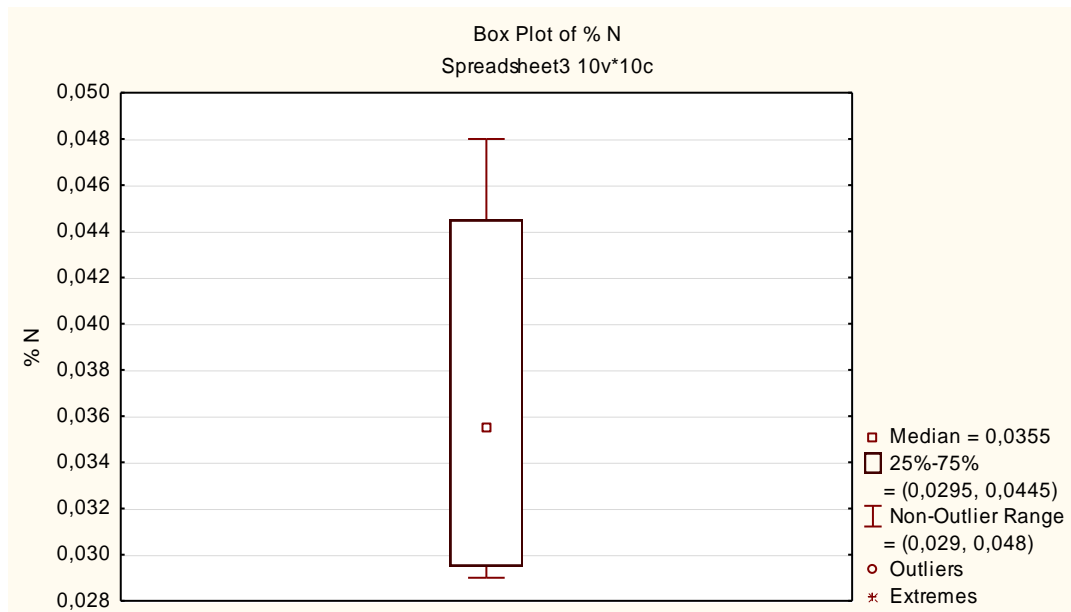
Otras investigaciones como de la Burbano, 2010 en el Lago de Valencia, Estado Carabobo, halló valores más altos para la concentración de carbono total, los cuales oscilan entre 1,94% y 15,2 % producto de las actividades antropogénicas llevadas a cabo en este sistema.

El delta del Orinoco recibe aproximadamente 200 millones de toneladas de sedimentos (predominantemente finos) de los cuales cerca de la mitad se queda en el delta y un estimado de 75 millones Ton/año salen a la costa Atlántica (Warne, 2002), permitiendo que haya material tanto autóctono como alóctono y por ende una mayor descomposición de la materia orgánica consecuencia de una alta

concentración de oxígeno disuelto, así como una mayor acumulación de material orgánico e inorgánico de biomasa por la acción de la alta marea o por desborde de los caños durante el período de lluvia (González, 2011).

## 21. Correlación Ct/Nt

A continuación se presenta un gráfico de caja y bigotes para % de Nt (Figura 19) este presenta una distribución normal asimétrica, con un valor mínimo de 0,03% y un máximo de 0,05% en el rango intercuartílico. Entre el primer y el tercer cuartil se posiciona la mediana (0,03%) más cercana al Q1, lo que indica que las muestras ubicadas en este intervalo (Guayo y Omojana) son más homogéneas entre sí respecto a las otras dos (Teko 2 y Komaro). Las concentraciones de Nt se presentan en el apéndice D.



**Figura 19.** Gráfico de caja y bigotes para % de N.

Las concentraciones de Nt reportadas en esta investigación se pueden comparar con las estimadas como línea base por Meléndez (1987) en su trabajo realizado acerca de la caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, el valor obtenido por este fue de 0,12% para zonas consideradas no contaminadas. Sin embargo, en este caso las concentraciones se encuentran por debajo de este rango indicando así que estas concentraciones de Nt podrían estar asociadas a la energía hidrodinámica del bajo delta del Orinoco el cual recibe aportes de numerosos afluentes que permiten el aumento de la cantidad de oxígeno presente en el medio, lo que genera un ambiente oxidante, capaz de degradar más fácilmente la materia orgánica (García *et al.*, 1994). Aunado a los elevados caudales de agua del Río Orinoco que incrementan el factor de dilución en el sistema fluvial.

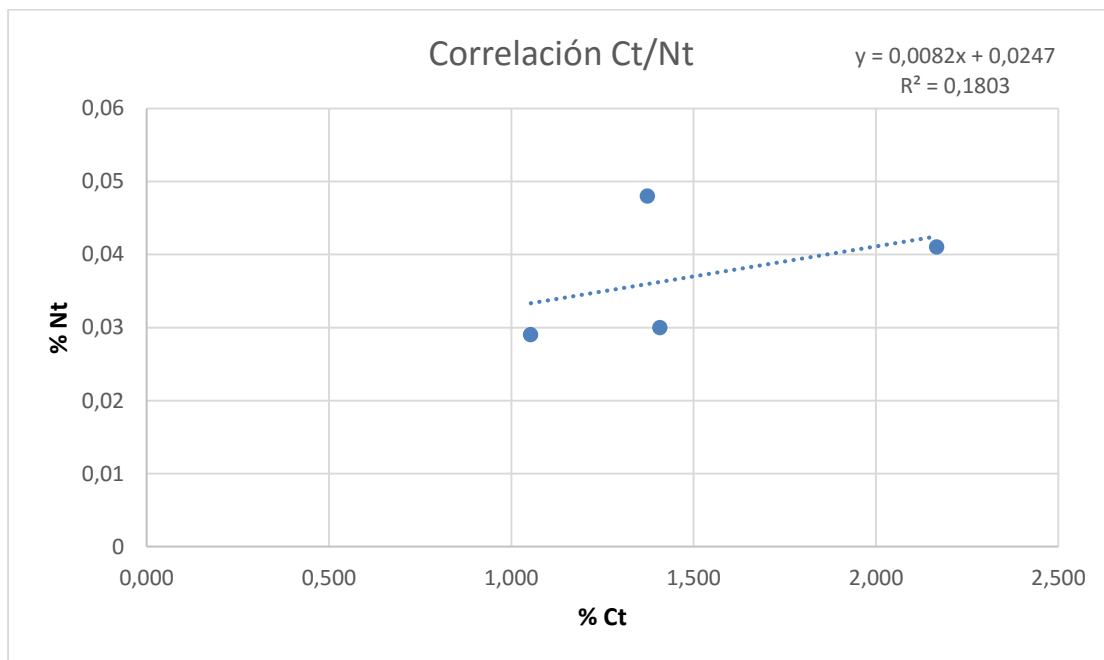
Por esta razón, es importante destacar que la materia orgánica es la principal fuente de Nitrógeno, el cual es liberado por la acción de los microorganismos que la componen y al disminuir su acumulación disminuye la concentración de Nitrógeno (Brun, 2013).

De acuerdo a Dinelli (2005) y colaboradores quienes trabajaron en la cuenca del río Arno en Italia, reportaron variaciones entre 0,01%- 0,45% para Nt. Estas concentraciones coinciden con los obtenidos en este trabajo debido a que el delta del Orinoco, recibe el aporte de numerosos afluentes, los cuales presentan mayores cantidades de oxígeno disuelto que produce la descomposición de la materia orgánica lo que disminuye el Nt en los sedimentos de fondo transportados en este sistema hidrológico.

Las correlaciones entre Ct y Nt (Figura 20), son un parámetro utilizado para caracterizar Nitrógeno determinando su relación con la materia orgánica en suelos (Fassbender y Bornemisza, 1987), y que posteriormente fueron utilizadas por Dinelli *et al.* (2005) para establecer el origen de la materia orgánica en sistemas fluviales

contaminados. Tiempo después fue aplicada a sistemas hidrológicos no contaminados.

Las relaciones Ct/Nt se encuentran en el intervalo de 28,6% (Teko 2) y 52,8% (Komaro) con un promedio de 41,2%.



**Figura 20.** Correlación Ct/Nt.

La correlación Ct/Nt del presente estudio, fue comparada con la obtenida por Ongric *et al.* 2008, la cual vincula la relación C/N con el origen de la Materia orgánica (Tabla 4), indicando que para el promedio de las muestras (41,2) pertenece a micrófitos y plantas terrestres, lo que permite inferir que la zona de estudio recibe aporte abundante de plantas superiores que por procesos de humificación que pueden incorporarse a los sedimentos provenientes del río Amazonas a través del

transporte de la corriente de Guayana Eisma *et al.* (1978). Por su parte Martínez 2009, destaca que valores entre 11,8 y 33,3 son característicos de sedimentos carbonatados que son transportados, en los cuales los compuestos nitrogenados no son preservados como materia particulada, lo que implica que la degradación de estos compuestos es acelerada.

La materia orgánica presente en el sedimento tiene dos orígenes, uno procedente del fitoplancton (origen autóctono) y el otro de las plantas superiores (origen alóctono). Un valor elevado de la relación C/N se debe al aumento de la entrada de materia orgánica por parte de los manglares y su alta velocidad de sedimentación, en condiciones hidrodinámicas bajas (Martínez, 2009). Esta energía es muy influyente, ya que en época de lluvia el aporte de agua es mayor lo que propicia un aumento en la concentración de oxígeno disuelto y consecuentemente se genera oxidación de la materia orgánica (Brun, 2013,) asociado igualmente al factor de dilución por el enorme caudal del río Orinoco.

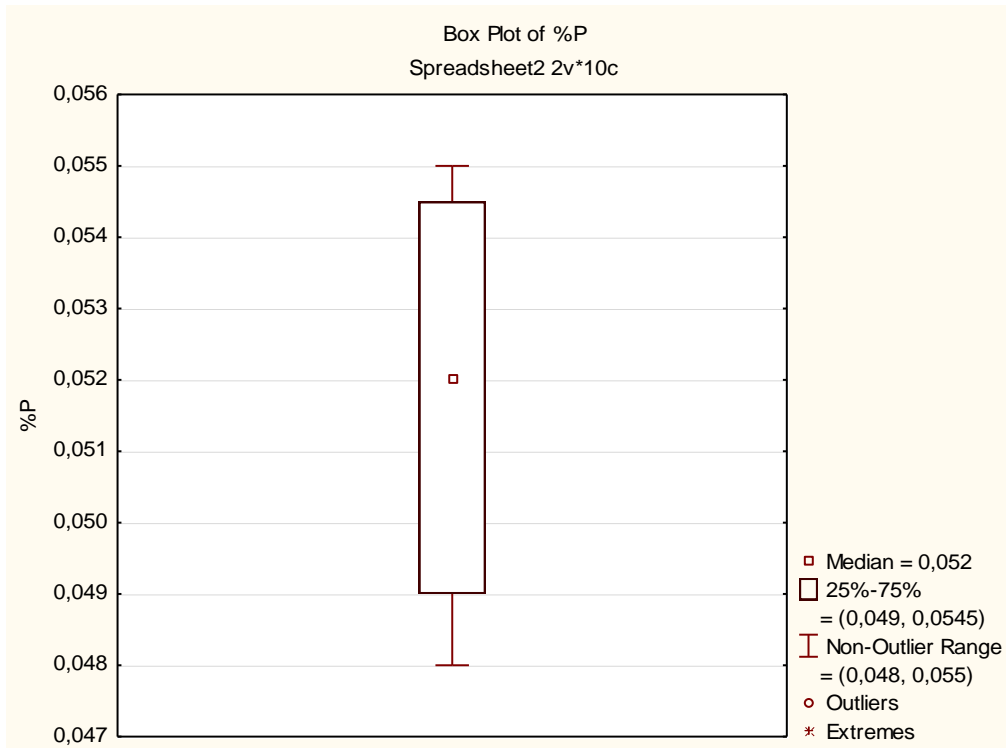
Es importante destacar que estudios realizados sobre el crecimiento de algas bajo diferentes condiciones de limitación de nutrientes, sugieren que puede ser equivocado realizar una interpretación estricta dentro de estos intervalos, especialmente cuando existen restricciones en la disponibilidad de N. Por otro lado, el estudio realizado por Hecky *et al.* (1993) sugieren nuevos intervalos en función de la limitación de N, como se observa a continuación: valores de  $C/N < 8,3$ ; cuando existe un crecimiento algal en un intervalo donde el N no es un limitante fisiológico; valores entre  $8,3 < C/N < 14,6$ ; indica un grado moderado de N y  $C/N > 14,6$ ; indica una limitación importante de N. Estos intervalos definidos en función de la limitación de N, difieren con el significado y los intervalos propuestos en la clasificación convencional anteriormente descrita. No obstante, en esta investigación el N actúa como un nutriente limitante, por lo que puede estar siendo liberado a través de procesos de desnitrificación o que la materia orgánica tenga otra fuente.

Del mismo modo, las concentraciones de Nt observadas en esta investigación, pueden compararse con las obtenidos por Gao *et al.* (2012) quienes estudiaron los sedimentos superficiales de la Bahía costera Bohai en China, donde las concentraciones de nitrógeno oscilaron entre 0,03% y 0,47%, evidenciando que su distribución espacial está asociado con la misma fuente y que la mayor concentración de materia orgánica está relacionada con la fracción limo-arcilla (<230 mallas).

Para evaluar la dispersión de los datos en la población fue calculado el coeficiente de variación a partir de la desviación estándar (Apéndice C y D), este indica heterogeneidad entre los datos debido a que la muestra correspondiente a Teko 2; se aleja de la correlación promedio en comparación a las otras tres muestra de estudio lo que genera una dispersión no lineal y poco homogénea entre los datos. Para determinar la exactitud, a través de la comparación con el valor verdadero o aceptado como tal (Skoog, 1988) se utilizó un patrón certificado de NH<sub>4</sub>Cl (Apéndice D)

### **Correlación Ct/Pt**

Los valores de Pt se muestran en el (Apéndice E) y se encuentran en orden creciente de la siguiente manera: 0,04% Omojana; 0,05% Teko 2 y Komaro; y 0,06% Guayo. No se observan diferencias apreciables por lo tanto se puede asumir que Pt proviene de una única fuente como se demuestra a continuación.



**Figura 21.** Gráfico de caja y bigotes para % de Pt.

En la caja gráfica puede observarse la distribución del % de Pt (Figura 21), representado por un valor mínimo de 0,04% y un máximo de 0,05% del intervalo intercuartílico. La media calculada para este conjunto de datos es de 0,05% indicando una distribución normal simétrica dentro de los límites de prolongación, es decir; las muestras tienen una configuración homogénea y el valor tanto mínimo como máximo no están alejados de la tendencia central mostrando buena reproducibilidad de los datos. La misma no presenta valores anómalos o atípicos lo que coincide una vez más con que la contribución a la zona de estudio proviene de la humificación de la materia orgánica.

Los porcentajes de Pt obtenidos en este trabajo no se encuentran asociados a sistemas influenciados por actividades antrópicas, los resultados adquiridos para



la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco fueron comparados con los determinados por Dinelli et al. (2005). Se observa que estos se encuentran empobrecidos y son incomparables con respecto a la data obtenida en el río Arno (Italia), estos autores presentan valores de 212ppm a 3282 ppm, las principales anomalías las obtuvieron en el río Arno aguas abajo de Florencia y en los afluentes Bisenzio y Ombrone, es decir no sólo en la desembocadura de la cuenca, sino también en la sección superior de los ríos (naciente del río). Estas anomalías son producto de las actividades industriales, agropecuarias y domésticas que se realizan cercanas a este sistema.

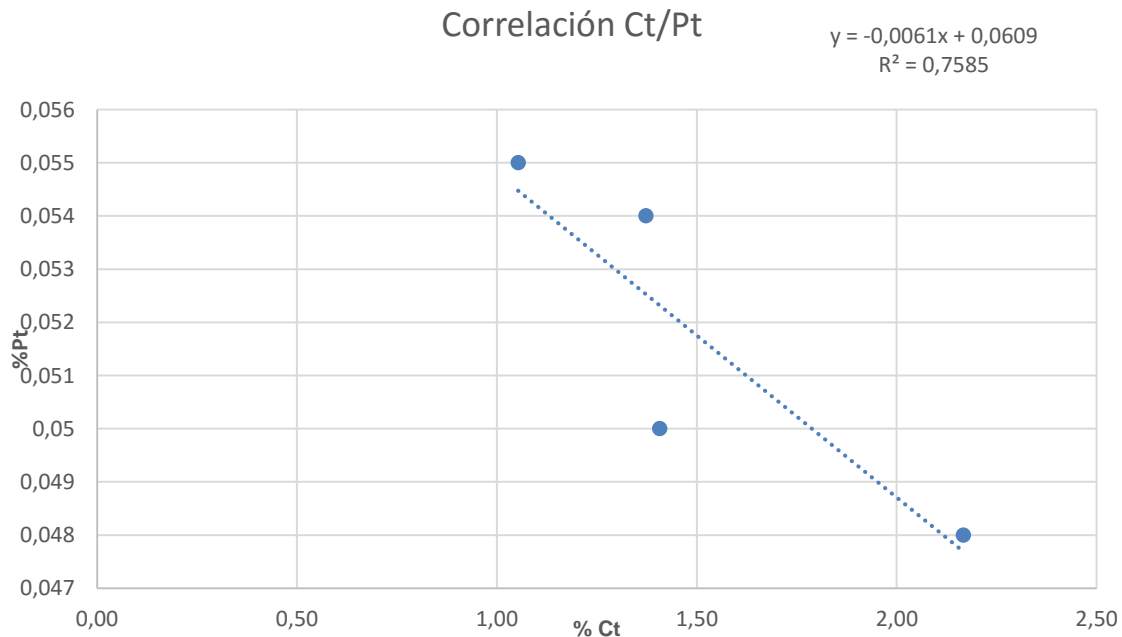
Es importante resaltar que el fósforo en sistemas de humedales puede estar asociado a litología con más del 20% ( $P_2O_5$  o calizas fosfáticas con 1%- 15%) de rocas fosforitas del sistema que pueden liberar fósforo por procesos de meteorización (González, 2009). En este caso, los valores de fósforo no superan el 1% y están en un factor hasta de 20 veces por debajo con respecto a los % de Ct indicando que la mayor contribución está relacionada a la materia orgánica a través, de la incorporación de las concentraciones inorgánicas de productos de oxidación y reducción microbiana como la fosfina ( $PH_3$ ), fosfuro de hidrógeno ( $P_4H_2$ ) y fosfito ( $PO_3^{3-}$ ); y orgánicas como ATP, ácidos nucleicos y fosfolípidos (Flores, 1989).

El parámetro de correlación Ct/Pt permite establecer la génesis y la relación que existe entre el fósforo y la materia orgánica. La relación Ct/Pt para las muestras analizadas es de 29,4 (Figura 22).

Ramírez, 1990 precisa que la materia orgánica se puede originar a partir de bacterias si la relación C/P varía entre 5 y 8, es de origen animal si dicho valor está entre 10 y 30 y puede ser de origen vegetal (hongos) si la relación está dentro del rango 15 a 50. A partir de esto se puede deducir que el origen de la materia orgánica en esta investigación tiene una génesis vegetal y esto se confirma con la relación

obtenida anteriormente e indica que la incorporación de fósforo proviene de la degradación bacteriana.

La desviación estándar y el coeficiente de variación obtenidos permitieron establecer parámetros de precisión, mostrando mayor homogeneidad entre las muestras lo que corrobora que esta correlación está concatenada a la materia orgánica que se deposita en el sistema. El coeficiente de variación reportado ( $R^2=0,75$ ) parecido al reportado por Dinelli *et al.* 2005 quienes relacionaron el P principalmente a la materia orgánica. Con el cálculo de la desviación estándar se evaluó la precisión analítica a través del análisis por triplicado a su vez de tres muestras seleccionadas aleatoriamente. Los valores obtenidos permitieron certificar la reproducibilidad del método (Apéndice I).



**Figura 22.** Correlación Ct/Pt.

## 22. Análisis de St

En el apéndice F se muestran los porcentajes de St obtenidos en los sedimentos de fondo del delta del Orinoco. Los mismos se encontraron en un rango comprendido entre 0,04% para Omojana y Komaro; 0,05% Guayo y 0.09% Teko 2 de St.

Al comparar estos valores con los reportados en otras investigaciones la tendencia se mantiene por debajo de los niveles encontrados en otros sistemas fluviales, como la data obtenida por Dinelli *et al.* (2005) en la cuenca del río Arno en Italia donde se establecieron intervalos de 0,01%- 0,44% de concentraciones de este elemento y lo vincularon a los procesos de humificación de la materia orgánica presente. Trabajos como el de Nasser 2012, estimó valores de St en un intervalo de 0,014%- 0,716% con una mediana de 0,209% que discriminó de la siguiente manera: Quebrada Guayas (RT5 < 230), Río Ocumarito (RT10 < 230), y Quebrada Cúa (RT12 < 230), cuyos valores obtenidos son: 0,716; 0,424 y 0,528 %; respectivamente y la menor concentración para el azufre se halla en la muestra RT14 < 230 que fue la tomada en el Río Sucuta, uno de los afluentes del Río Tuy, considerado como no contaminado. Cabe destacar que Chacón 2013 encontró variaciones en las concentraciones de St que estuvieron comprendidas dentro del intervalo de 0,03 y 0,49% similares a los determinados por Dinelli *et al.* (2005), con una mediana de 0,15 asociado a los procesos de humificación de la materia orgánica y valores anómalos para los afluentes Qda. Cúa, Qda. Guayas y Qda. Ocumarito obtuvieron las mayores concentraciones con 1,65%, 1,42% y 1,19% de St, respectivamente ligado al gran impacto que ejercen las actividades industriales, domésticas y agropecuarias.

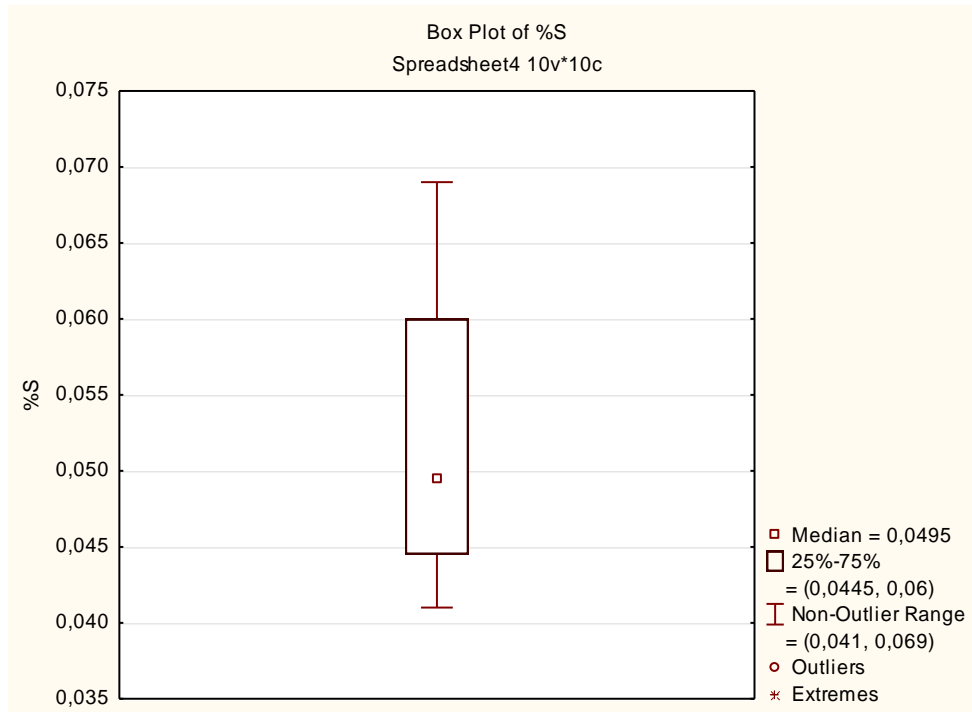
El coeficiente de variación de  $r^2 = 0,11$ , es decir; hay mayor dispersión de los datos que pudiera estar relacionado al pequeño número de muestras. Sin embargo,

la distribución de los % de St posee similitudes entre sí indicando que está relacionado a procesos de humificación de la materia orgánica del sistema.

Tomando en cuenta el ambiente subóxico en la zona de estudio el azufre en estas condiciones se encuentra entre 85% y el 90% en la materia orgánica en forma de sulfuros y polisulfuros (Díaz, 2011) ya que el sulfato en condiciones reductoras, reacciona para formar sulfuros (Brun, 2013). El sulfato en el bajo delta proviene de los caños, afluentes y aguas de escorrentías que al conectarse con las mareas y puede ser una fuente de sulfatos, además es uno de los principales constituyentes disueltos de la lluvia y de los residuos industriales.

Las bajas concentraciones de azufre total obtenidas pueden ser explicadas en este sistema por la poca interacción en la columna de agua con la materia orgánica y con ello una disminución de los procesos de sorción para generar compuestos organosulfurados, donde la incorporación de azufre es relativamente baja y con ello la degradación bacteriana o puede estar relacionado a un elevado factor de dilución ya que el delta del Orinoco recibe aporte de numerosos afluentes (González, 2011).

Para establecer la precisión del método se calcularon la desviación estándar y el coeficiente de variación (Apéndice F), indicando buena reproducibilidad y homogeneidad entre los valores reportados para % de St. En el gráfico de caja y bigotes la figura 23 presenta una distribución asimétrica para St.



**Figura 23.** Gráfico de caja y bigotes para % de S.

La distribución de caja y bigotes para % de St (Figura 23) expresa un valor mínimo de 0,04%, uno máximo de 0,06% y un promedio de 0,05% lo que significa una distribución normal a lo largo del rango intercuartílico. Aunque, en el primer cuartil se observa una distribución más compacta respecto al tercero debido a que las muestras representadas para este (Omojana y Komaro) son más homogéneas (Apéndice F). De igual forma, la distribución es normal asimétrica y no existen valores atípicos o anómalos dentro del mismo y esto confirma que los procesos que dominan en el sistema están siendo dominados por la humificación de la materia orgánica.

### 23. Porcentajes de humedad de la muestra.

En la tabla 8 se presentan los porcentajes de humedad del proceso de las muestras que se obtuvieron por gravimetría, y forman parte de los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco. (Las cantidades extraídas se muestran en el apéndice A).

**Tabla 8.** Porcentajes de humedad, ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco.

Muestras	Peso húmedo de muestras (+/- 0,0001g)	Peso seco de muestras (+/- 0,0001g)	% de humedad	%AH	%AF
Teko 2	9,33	0,99	10,7	0,206	9,336
Guayo	9,40	0,93	9,96	0,270	9,408
Omojana	10,2	1,12	11,0	0,384	9,971
Komaro	9,32	0,99	10,7	0,291	5,478

Los especímenes mostraron porcentajes de humedad similares, es decir, cuando los pesos de las muestras alcanzaron un valor constante al desprender las moléculas de agua que estaban incorporadas en estas. Es importante destacar que cuanto menor es el nivel de humectación de los suelos más sensibles son a los cambios de humedad los procesos relacionados con la dinámicas del Nitrógeno y el Fósforo determinando así la concentración de estos nutrientes en los mismos (Guntiñas, 2009).

### 24. Análisis por espectroscopía IRFT

El análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se realizó con el objetivo de determinar los principales grupos funcionales que constituyen las

muestras de ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de las muestras de sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco, debido a que los espectros de infrarrojo presentan bandas que son el reflejo directo de su estructura molecular y proporciona información clave acerca de la naturaleza del humus, de su actividad y del arreglo estructural de los grupos funcionales que contienen oxígeno (López, 2006).

En los cuatro espectros de AH (Figuras 24, 25, 26 y 27) se identificaron varias frecuencias de grupo: banda ancha de absorción alrededor de  $3600-3400\text{ cm}^{-1}$  (O-H de puentes de H, grupos fenólicos o alifáticos), que pueden reducirse con la meteorización, ya que los grupos del tipo -OH fenólicos se transforman fácilmente a quinonas y posteriormente a grupos carboxílicos, mediante el rompimiento de anillos aromáticos (Calemma, 1994), bandas entre  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifáticos, estiramientos simétricos y asimétricos), banda o pico alrededor de  $1720\text{ cm}^{-1}$  a excepción de la muestra Guayo (estiramiento C=O de grupos carboxílicos y cetónicos). Esta banda tiende a ser más débil al incrementar la intensidad del color de las sustancias húmicas, lo que a su vez indica una disminución de grupos COOH y un incremento del peso molecular (polimerización) de la muestra (Calemma, 1994), bandas de  $1650-1640\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C=O atribuidos a quinonas y grupos amida, banda de amida I), banda a  $1540-1510\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C=C de grupos aromáticos, doblamiento N-H y estiramiento C-N de grupos amida, banda de amida II) a diferencia de la muestra Komaro, bandas entre  $1450$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  (doblamiento C-H de grupos metílicos), bandas poco pronunciadas entre  $1300$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C-O de alcoholes, fenoles, ésteres y éteres o Si-O de silicatos como impurezas), indicando que la mayor parte del oxígeno, en esta fracción, se encuentra formando parte del núcleo o de la estructura central, en uniones del tipo éster o éter (López, 2006), y bandas de frecuencia entre  $900-600\text{ cm}^{-1}$  (grupos aromáticos en nitrocompuestos).

En estos espectros de IR para AH no se observaron diferencias apreciables en cuanto a la localización de las bandas de frecuencia. En general, presentan una

tendencia similar que se encuentra intrínsecamente ligado a la concentración de los grupos funcionales.

La presencia de grupos alifáticos C-H ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) en las cuatro muestras es indicativo de una proporción considerable de estructuras cíclicas. Existe predominio de la banda asignada a vibraciones de estiramiento C=O de grupos carboxílicos y cetónicos ( $1690\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ ), que adjunto a la banda O-H ( $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ) y C-O ( $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ ) demuestra mayor concentración de ácidos carboxílicos en AH, y que puede corroborarse con la similitud de la banda N-H que está coligada a grupos de amidas I y quinonas ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) en los grupo C=O. Se puede mencionar que la región que abarca las señales fuerte ( $\sim 900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ) se relacionan a aromáticos que se encuentran fuera del plano de flexión y formando parte de nitrocompuestos.

Los AH de Guayo y Omojana evidenciaron bandas de grupos Si-O- Si, la cual se afín principalmente con minerales de arcilla que se combinaron con los AH precipitados que no fueron posiblemente extraídos en su totalidad durante el proceso de purificación indicado en la etapa experimental.

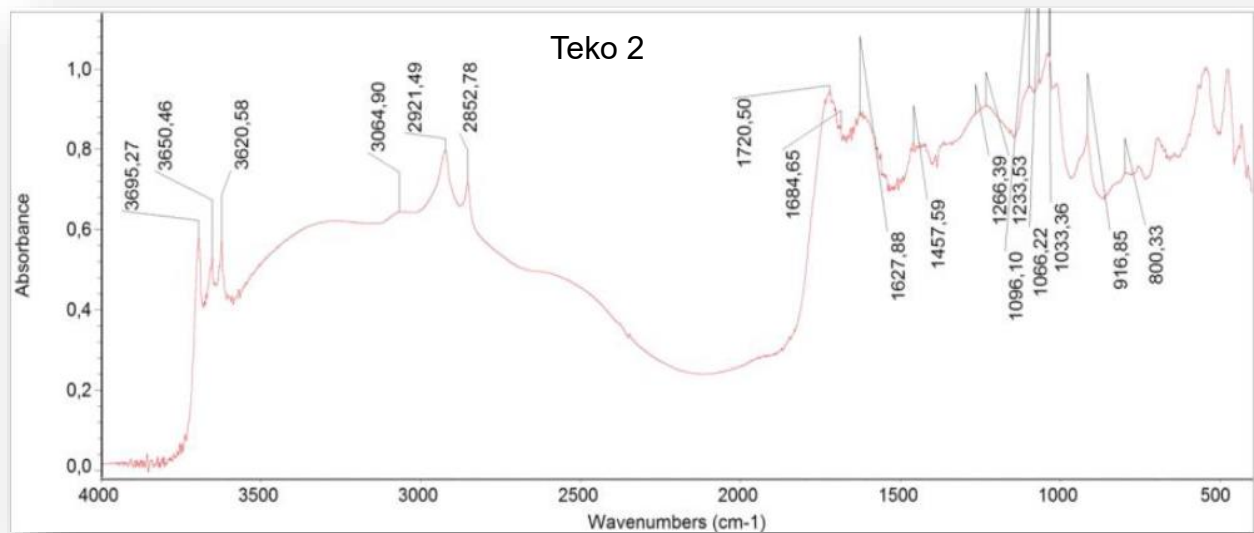


Figura 24. Espectro de IR de Teko 2.



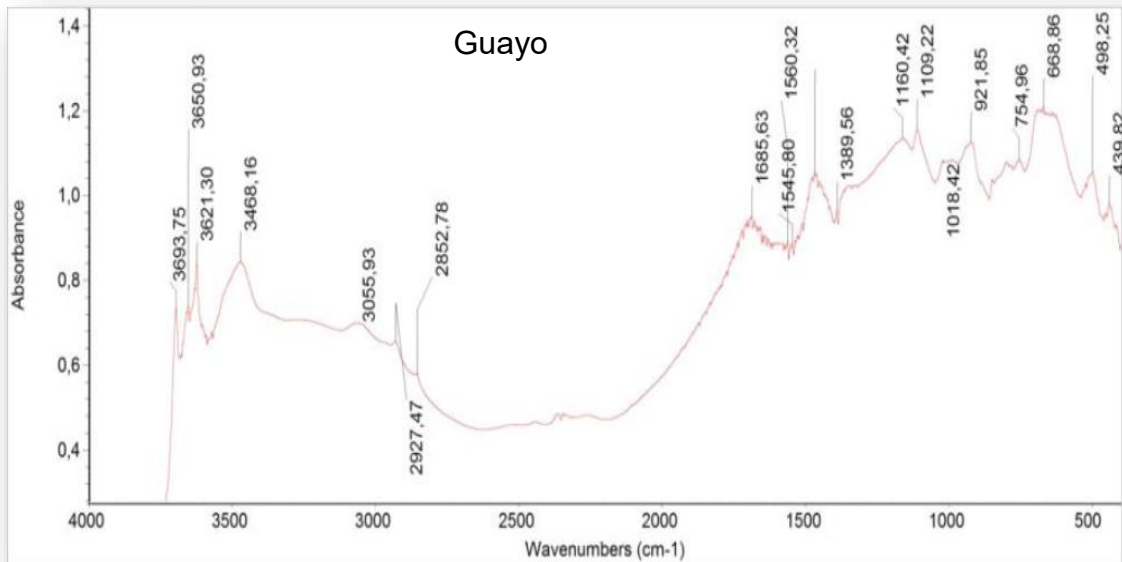


Figura 25. Espectro de IR de Guayo.

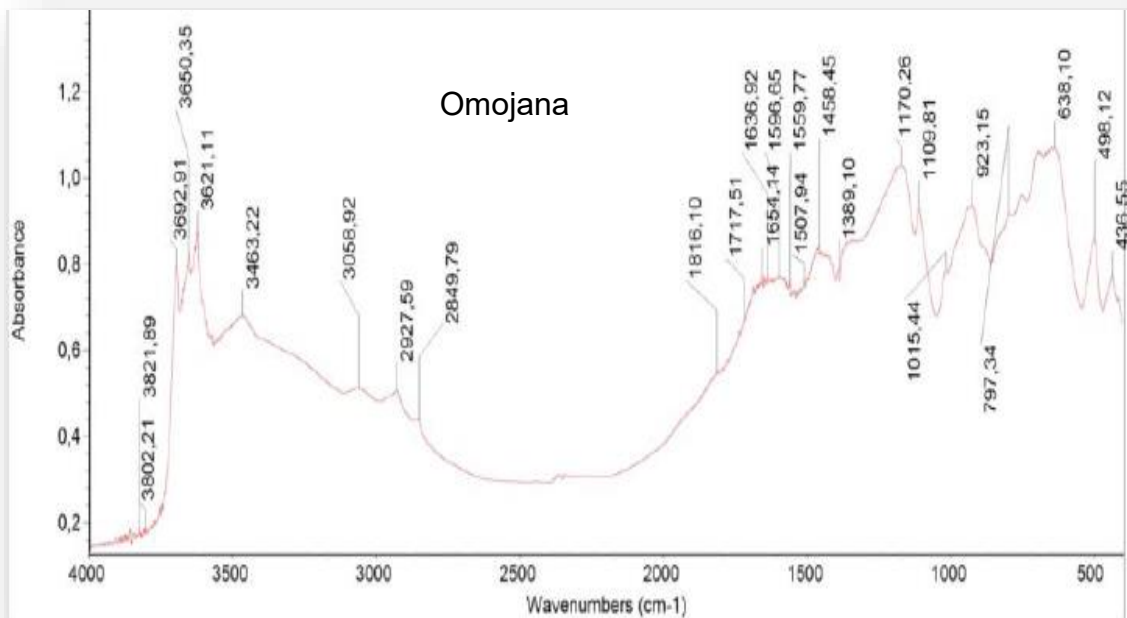
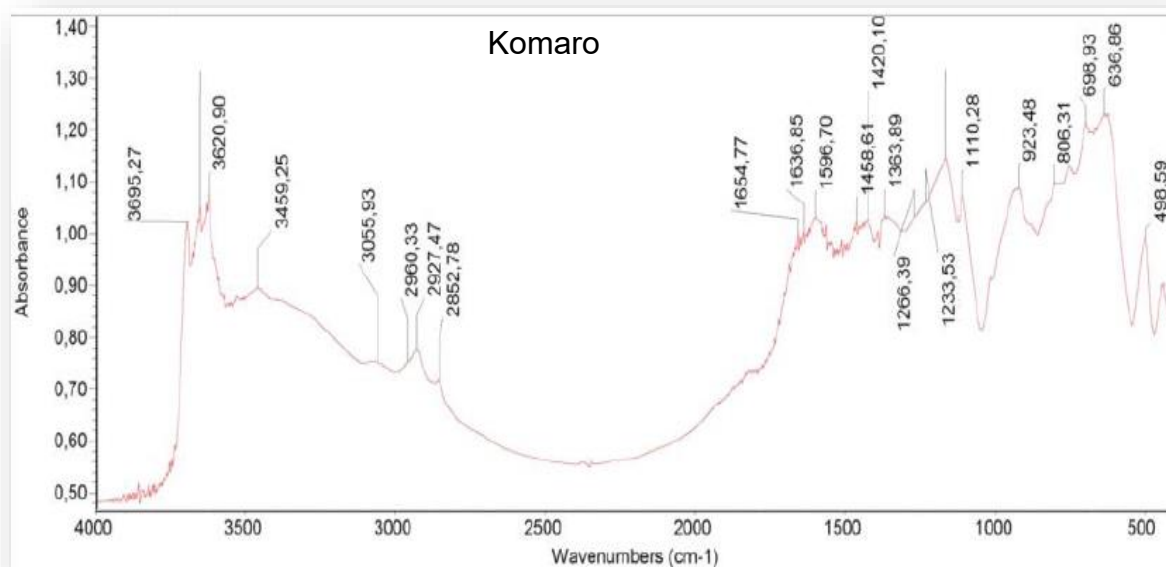


Figura 26. Espectro de IR de Omojana.



**Figura 27.** Espectro IR de Komaro.

## 25. Análisis de espectros IR de los ácidos fúlvicos

Los espectros IR de las figuras 28, 29, 30 y 31 correspondientes a los ácidos fúlvicos presentan las bandas más características alrededor de 3400, 1600, 1300 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , las mismas pertenecen a grupos funcionales esperados que incluyen grupos OH en fenoles, alcoholes y polisacáridos, grupos C=O y COOH, C=C en compuestos aromáticos y N-H; además, hay evidencia de aromaticidad y de uniones covalentes en unidades alifáticas lo que permite suponer que hubo mayor reacciones de heteropolicondensación y oxidación enzimática que se traduce en una mayor transformación y evolución de la materia orgánica (López, 2006).

En general las muestras presentaron los siguientes grupos de frecuencias: una acentuada banda ancha en la región de 3000- 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos O-H de puentes de hidrogeno en grupos fenólicos y alifáticos. Para las muestras Guayo, Omojana y Komaro se observan picos entre 2800 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a estiramientos tanto simétricos como asimétricos de enlaces C-H alifáticos en grupos metilos. Para estas mismas muestras se observan en  $\sim 1700$

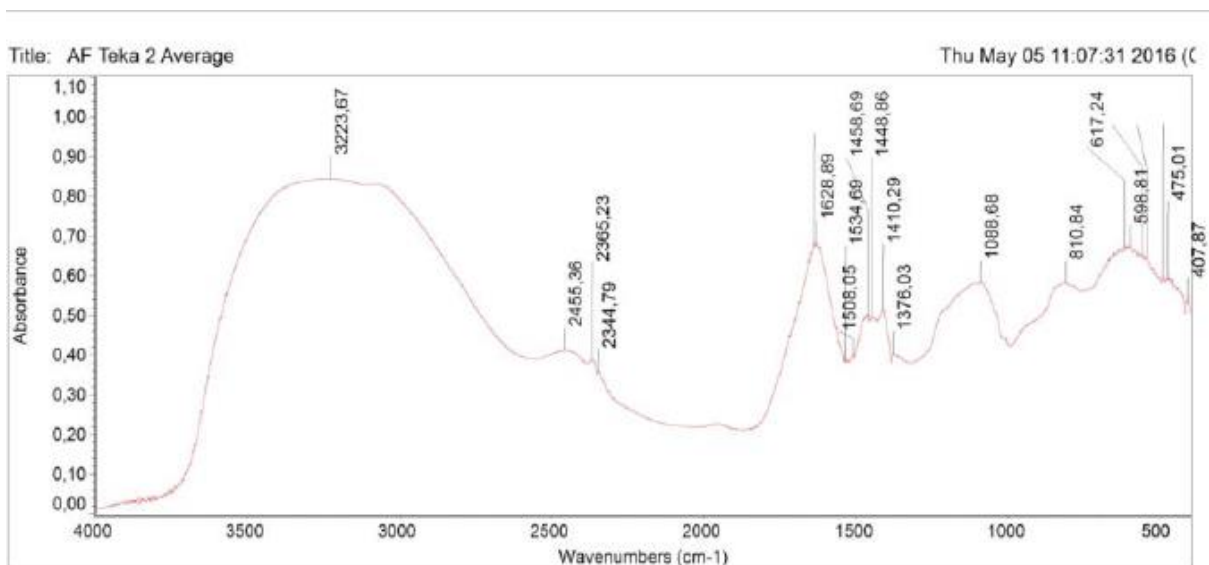
$\text{cm}^{-1}$  estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  de grupos carbonilos o cetónicos. Todas las muestras exhiben en  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  picos pronunciados de estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  en anillos aromáticos atribuidos a quinonas y grupos amida, banda de amida I, estiramiento asimétrico de carbonilos  $\text{COO}^-$ , puentes de hidrógeno  $\text{C}=\text{O}$  o estiramiento  $\text{C}=\text{C}$  de alquenos conjugados. En picos de  $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$  se observaron estiramientos  $\text{C}=\text{C}$  característico de aromáticos o de posible doblamiento  $\text{N-H}$  y estiramiento  $\text{C-N}$  de grupos amida, banda de amida II. En las frecuencias de  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ , representada por bandas poco pronunciadas de doblamiento  $\text{O-H}$  de alcoholes, ácidos carboxílicos y fenoles, así como doblamiento de grupos alifáticos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . Las muestras Omojana y Komaro presentan bandas poco pronunciadas en  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  de estiramientos  $\text{C-O}$  y doblamiento  $\text{O-H}$  de grupos carboxílicos, éteres o estéres. Todos los especímenes mostraron picos poco acentuados en  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  de doblamiento  $\text{O-H}$  y en estiramiento  $\text{C-O}$  en polisacáridos, grupos fenólicos y alcoholes o de enlaces  $\text{Si-O}$  como impurezas. Finalmente, en el intervalo entre  $900$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$  comprende doblamiento fuera del plano de enlaces  $\text{C-H}$  aromáticos de bandas atenuadas.

En general, los espectros de los ácidos húmicos y fúlvicos presentan una tendencia similar de los grupos funcionales en cuanto a la localización de bandas de absorción como señala Meléndez, 1987. Sin embargo, no se pudieron observar diferencias apreciables en cuanto a la intensidad de las bandas al comparar los espectros de cada una de las fracciones antes mencionadas lo cual está directamente relacionado a la proporción de los grupos funcionales en los AH y AF (López, 2013).

Se puede destacar que los AH en contraste a los AF presentan bandas de frecuencias pronunciadas a los grupos funcionales asociados a Nitrógeno, ya que probablemente hubo una mayor preservación de los grupos amida por policondensación y estabilización de grupos  $\text{O-H}$  por la formación de puentes de

hidrógeno en estructuras cíclicas durante los procesos de humificación de los AH (Schnitzer y Khan, 1972).

Otro pico asentado corresponde a los de  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a las vibraciones C-H de grupos  $\text{CH}_2$  en estructura cíclicas para AH y de la banda en la región en esta misma zona asociada a vibraciones C-H de grupos  $\text{CH}_3$  para AF, lo cual es concordante ya que los AH poseen estructuras más condensadas y de menor contenido de grupos  $\text{CH}_3$  respecto a los AF (Silverstein, 2006).



**Figura 28** IR de AF para Teko 2

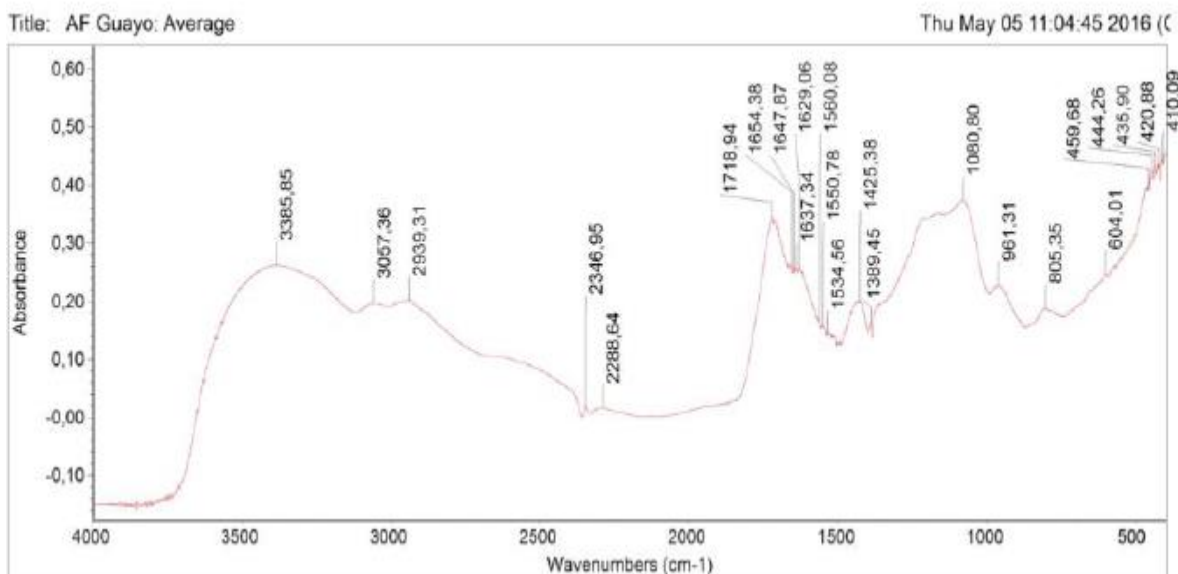


Figura 29. IR de AF para Guayo.

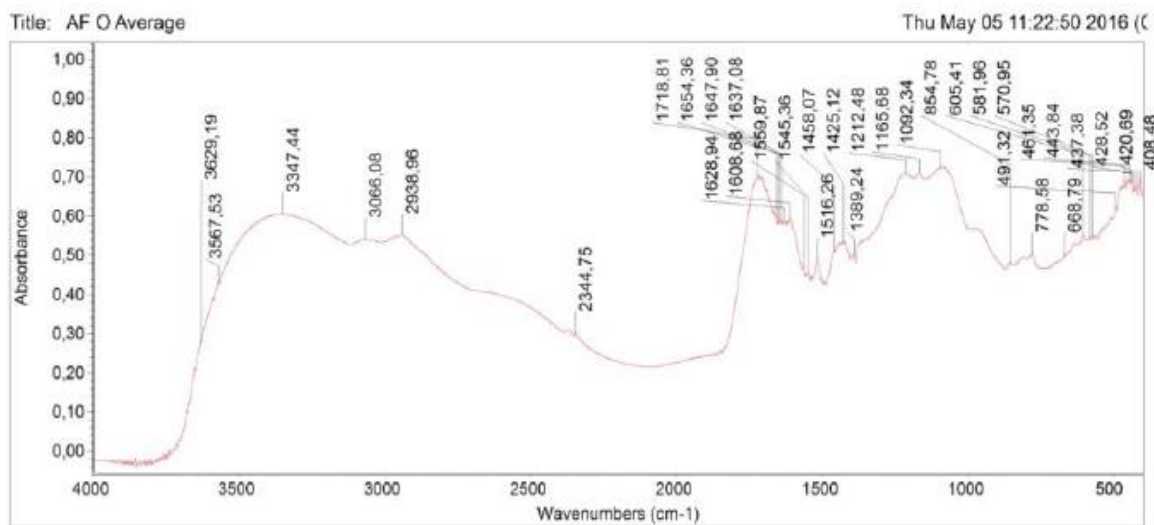


Figura 30. IR de AF para Omojana.

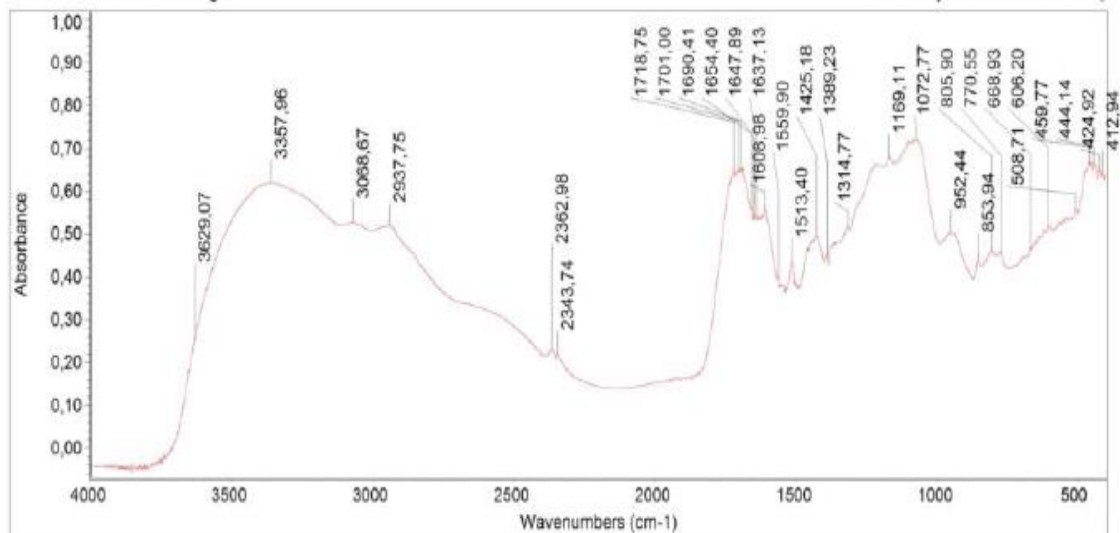


Figura 31. IR de AF para Komaro.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos y de los análisis llevados a cabo en esta investigación para dar respuesta a los objetivos planteados, se generaron las siguientes conclusiones.

- Las concentraciones de Ct, en los sedimentos de fondo del bajo delta del Orinoco corresponde a las muestras Teko 2. 1,29%; Guayo, 1,05%; Omojana 2,16% y Komaro, 1,40% respectivamente. Estos valores no indican influencia antrópica y están asociados a los procesos de humificación de la materia orgánica de la zona.
- Para Nt los sedimentos de fondo presentaron las siguientes concentraciones: Teko 2; 0,05%; Guayo, 0,03%; Omojana, 0,04% y Komaro 0,03%. Estos porcentajes se encuentran en un intervalo asociado a los procesos de humificación de la materia orgánica.
- La correlación de Ct/Nt fue de 41,2 correspondiente a aportes de materia orgánica mixta (marino y terrestre).
- Las concentraciones de Pt fueron para Teko 2, 0,05%; Guayo, 0,05%; Omojana, 0,04% y Komaro 0,05%. Las concentraciones fueron bajas comparadas con otras zonas de estudio reportadas como contaminadas encontrándose vinculadas a poca preservación de la materia orgánica producto de una mayor concentración de oxígeno disuelto en el sistema y factor de dilución por el caudal del río Orinoco.
- De acuerdo con la correlación Ct/Pt el valor obtenido es de 19,2 y la materia orgánica corresponde a una génesis vegetal y este es incorporado en los sedimentos una vez más por procesos de humificación y es utilizado por algunos microorganismos en sus funciones metabólicas.

- Las concentraciones de St obtenidas son para Teko 2, 0,09%; Guayo, 0,04%; Omojana, 0,04% y Komaro 0,05% relacionado a la energía hidrodinámica del sistema que genera mayor oxigenación del sistema y por la tanto produce una mayor oxidación de la materia orgánica. Los espectros de IR para los AH y AF presentaron similares bandas de absorción y en grupos funcionales. Los picos más resaltantes destacan en  $3600\text{ cm}^{-1}$ -  $3400\text{ cm}^{-1}$  asociados a O-H;  $2800\text{ cm}^{-1}$  de enlaces C-H alifáticos; bandas en  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C=O de grupos carboxílicos y cetónicos, en  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  de C=O referidas a grupos amidas y quinonas; bandas  $1540\text{ cm}^{-1}$ -  $1510\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento C=C de grupos aromáticos; picos poco pronunciados entre  $1300\text{ cm}^{-1}$ -  $1000\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento C-O de alcoholes, fenoles, ésteres y éteres; y bandas comprendidas entre  $900\text{ cm}^{-1}$ -  $600\text{ cm}^{-1}$  de grupos aromáticos en nitrocompuestos



## RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo una campaña de muestreo que incluya un mayor número de muestras realizando un muestreo tanto en períodos de sequía como de lluvia.
- Determinar las concentraciones de Carbono, Nitrógeno y Fósforo orgánico e inorgánico, con la finalidad de discriminar el aporte de cada uno.
- Realizar estudios de RMN para obtener un análisis cuantitativo de los compuestos que constituyen la materia orgánica.
- Establecer diferencias del comportamiento de la materia orgánica de la zona de estudio en período de lluvia y sequía.
- Determinar las concentraciones de metales en el sistema con la finalidad de evaluar su interacción con la materia orgánica presente.

## BIBLIOGRAFÍA

Almenara, M y Ochoa, S. (2000). *Características sedimentológicas y distribución de facies en el delta inferior y la línea de costa entre los caños Mánamo y Macareo, Venezuela*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

Almendros, G. (2008). *Revisión analítica de sustancias húmicas en suelos y compost*. II Conferencia Internacional sobre eco- biología del suelo y el compost. España. 239-253 pp.

Burbano, A. (2010). *Distribución espacial de Carbono y Nitrógeno en los sedimentos superficiales del Lago de Valencia, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado no publicado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas.

Brun, M. (2013). *Estudio geoquímico de los elementos C, N y S en los sedimentos de fondo provenientes del parque nacional Laguna de Tacarigua, Edo- Miranda*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

Biodiversidad biológica. Fundación La Salle de Ciencias Naturales (2010). [Documento en línea]. Disponible: Biodiversidad esencia de la vida. <http://www.fundacionlasalle.org.ve/userfiles/RevistaBio2010.pdf>.

Calemma, V; Iwanski, P; Rausa, R; Girardi, E. (1994). Changes in coal structure accompanying the formation of regenerated humic acids during air oxidation. *Fuel*, Vol 73(5), 7000pp.

Calva, L. Torres, R. Cruz, J. (2009). Carbono orgánico y características texturales de los sedimentos del sistema costero lagunar Carretas- Pereyra,

Chiapas. *Red de revistas científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*. Hidrobiológica. Volumen 19. Número 1. p- 33- 42.

Calva, L. Torres, R. (2011). Carbono orgánico y características texturales de los sedimentos en las áreas del pasto marino *Thalassia testudinum* en ecosistemas costeros del sureste del Golfo de México. *Red de revistas científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*. Universidad y ciencia. Volumen 27. Número 2. p- 133- 144.

Castillo, F., Roldán, M., Blasco, R., Huertas, R., Caballero, F., Moreno, C. y Luque, M. (2005). *Bioteología ambiental*. Madrid: Tébar ediciones. p- 616.

Chacón, Y. (2013). Estudio de la distribución espacial de Carbono, Nitrógeno y Azufre en los sólidos suspendidos de la cuenca del río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

De la Lanza, E. y Lozano, H. (1999). Comparación fisicoquímica de las lagunas de Alvarado y términos. *Hidrobiológica*. Volumen 9. Número 1 .p- 15- 30.

Díaz, G. (2011). Una revisión sobre los manglares, México. *Red de revistas científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*. Volumen 7. Número 3. p- 355- 369.

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

Eisma, D., Van Der Gaast, S. J., Martin, J., M y Thomas, A. J. (1978) Suspended matter and bottom deposits of the Orinoco delta: turbidity, mineralogy and elementary composition. *Netherlands Journal of Sea Research*. Volumen 12. p- 224- 251.

Fassbender, H. y Bornemisza, E., (1987). Química de los suelos con énfasis en suelos de América Latina. Segunda edición. Editorial IICA. 420 p.

Flores, J., Agraz, C. y Benitez, D. (1989). Ecosistemas acuáticos costeros: importancia, retos y prioridades. [Documento en línea]. Disponible: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/533/ecosistemas2.pdf>.

Frass M., (1987). Caracterización geoquímica de los sedimentos finos de fondo y de los sólidos suspendidos del río Orinoco y de sus afluentes en el tramo del Río Arauca y Caroní. Instituto de Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela.

García, B., Mogollón, J., López, L., Rojas, A. y Bifano, C. (1994). Humic and fulvic acid characterization in sediments from a contaminated tropical river. *Chemical Geology*, Volumen 1. Tomo 4. Número 118. p- 271-287.

García, P. Sour, F. y Montellano M. (1997). *Paleontología*. Instituto de Geología UNAM. Coordinación de servicios editoriales UNAM. México: Primera edición. p- 105.

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

González, F. (2009). *Estudio geoquímico de los elementos de C, N y P en los sedimentos de fondo depositados en el Golfete de Cuare, edo- Falcón, Venezuela*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

González, V. (2011). Los bosques del delta del Orinoco. Caracas: *BioLLania*. Edición Esp. 10: 197- 240.

Gostishcheva, M., Belousov, V., Yusubov, M., Ismatova, R. y Dmitruk, S. (2009). Comparative IR spectral characteristics of humic acids from peats of different

origin in the Tomsk area. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. Volumen 43. Número 7. 44- 47 pp.

Guiñez, M., Vadés, J. y Sifeddine, A. (2010). Variabilidad espacial y temporal de la materia orgánica sedimentaria, asociada a la Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO), en un ambiente costero del norte de la corriente de Humboldt, bahía de Mejillones, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*. Volumen 38. Número 2. p- 242-253.

Hart, R. (1981). *Agroecosistemas: conceptos básicos*. Costa Rica: Editorial Turrialba. p- 26.

Hecky, R.E.; Campbell, P. y Hendzel, L.L. (1993). *The stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans*. *Limnol. Oceanogr.* 38; 709-724.

Ingrham, J., e Ingraham C. (1998). *Introducción a la microbiología*. Barcelona: Editorial Reverté. p- 698.

International Atomic Energy Agency (2003). Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements. [Documento en línea]. Disponible: [http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te\\_1360\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1360_web.pdf) [Consulta: 2015, Septiembre 25].

Índice de Maestría (2011). Materia orgánica. [Documento en línea]. Disponible:<ftp://ftp.at.fcen.uba.ar/maestria/SUELOS/MaterialDeLectura/MAT-ORG.pdf>.

Instituto Nacional de Estadística (2014). *Demografía. XIV Censo nacional de población y vivienda. Resultados por entidad federal y municipio del Estado Bolívar*. Gerencia general de estadísticas demográficas. p- 94- 96.

Jackson, M. (1976). *Análisis químico de suelos*. Barcelona: Omega.

Johnsson, M. y Meade, R. (1990). Chemical weathering of fluvial sediments during alluvial storage: The Macupanim Island point bar, Solimoes river, Brazil. *Journal of sedimentary petrology*. Volumen 60. Número 6. p- 827- 842.

Jorgensen, B., M. Bang & T. Blackburn. (1990). Anaerobic mineralization in marine sediments from the Baltic Sea-North Sea transition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, Volumen 59. Número 39. p- 54.

Jorgensen, B., (1996). Material flux in the sediment. Coastal and estuarine studies. *American Geophysical. Union*. p- 115 -135.

Killops, S. y Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry* Segunda edición. Londres: Blackwell Publishing.

Knödel, K., Lange, G. y Voigt, H. (2007). *Environmental geology: handbook of field methods and case studies*. Berlín: Springer.

Lasso, C., Rial, A., Matallana, C., Ramírez, W., Señaris, C., Díaz, A., Corzo, G. y Machado, A. (2010). Biodiversidad de la cuenca del Orinoco. Áreas prioritarias para la conservación y uso sostenible. [Documento en línea]. Disponible: [http://www.bdigital.unal.edu.co/6639/1/BIODIVERSIDAD\\_DE\\_LA\\_CUENCA\\_DEL\\_ORINOCO.pdf](http://www.bdigital.unal.edu.co/6639/1/BIODIVERSIDAD_DE_LA_CUENCA_DEL_ORINOCO.pdf).

López, L. (2006). *Análisis y caracterización de ácidos fúlvicos y su interacción con algunos metales pesados*. Trabajo de Grado. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. México.

López, L. (2006). *Geoquímica orgánica: sustancias húmicas*. Caracas: Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra.

MacCarthy, P. y Rice, J. A. (1985). Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. *Wiley-Interscience*, New York. 527- 559 pp.

Manahan, S. (2007). *Environmental chemistry*. Séptima edición. Florida: Lewis publishers. p- 725.

Marcano, B. y Norca, I. (2006). *Estudio geoquímico de los sedimentos recientes depositados en la plataforma continental y el talud deltáico frente al delta del Orinoco, Venezuela*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Marín, R. (2003). *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas*. España: Ediciones Díaz de Santos. p- 54- 61.

Mason, B. y Moore, C., (1982). *Principles of Geochemistry*. Tercera edición.

Martínez M. (2009). *Geoquímica de C, N y P en sedimentos superficiales de la región marino-costera al norte y sur de la Península de Paria, estado Sucre, Venezuela*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Martínez, M. y Martínez, G. (2012). Organic carbon, phosphorus and nitrogen in surface sediments of the marine-coastal region north and south of the Paria Peninsula, Venezuela. *Environmental Earth Sciences*. Volumen 65. Número 2. p- 429-439.

Meléndez, W. (1987) Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

Méndez, B. J. (2000). *PDVSA. El delta del Orinoco. Frente Atlántico Venezolano, investigaciones geoambientales*. [Documento en línea]. Disponible: <http://cbm.usb.ve/sv/assets/Uploads/Libros/FAV-Ciencias-de-la-tierra.pdf>.

Méndez, J., (2006). *Petrología*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.

Milessi, A., Sellanes, V., Gallardo y Langue, C. (2005). Osseous skeletal material and fish scales in marine sediments under the oxygen minimum zone off northern and central Chile. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. Volumen 64. p- 185- 190.

Mora, A. Baquero, J. Handt, J. Helga, Y. (2013). Elementos mayoritarios y traza en muestras de sedimentos del medio y bajo río Orinoco, Venezuela. *Red de revistas científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*. Volumen 29. Número 3. pp 165- 178.

Nasser, K. (2012). *Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, Venezuela*. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.

Ojeda, L., Ballarín, D., Díaz, E., Mora, D., Sánchez, M., Acín, V., Echeverría, M., Granado, D., González, A., Sánchez, L. y Sánchez, N. (2008). Un índice hidrogeomorfológico (IHG) para la evaluación del estado ecológico de sistemas fluviales. *Asociación iberoamericana de limnología*. *Limnetica*. Volumen 27. Número 1. p- 171-188.

Ogrinc, N. Markovics, R. Kanduc, T. Walter, L. y Hamilton, S. (2008). Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Applied geochemistry*. Volumen 23. p- 3685- 3698.



Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura [FAO], 2014. *Conservación de los recursos naturales para una agricultura sostenible: Materia orgánica y actividad biológica*. [Documento en línea]. Disponible: [http://www.fao.org/ag/ca/training\\_materials/cd27-spanish/ba/organic\\_matter.pdf](http://www.fao.org/ag/ca/training_materials/cd27-spanish/ba/organic_matter.pdf).

Orozco, C. Pérez, A. González, M. Rodríguez, F. y Alfayate J. (2003). *Contaminación ambiental: Una visión desde la química*. España: Primera edición. Editorial Thomson. p- 216.

Parker, G., y Marcolini, S. (1992). Geomorfología del Delta del Paraná y su extensión hacia el río de la Plata. *Revista de la asociación geológica argentina*. Tomo 2, número 47. 244 p.

Pees, S. T., Banks, L. M y Segovia, A. (1968) Petroleum geology of the Territory Federal Delta Amacuro, Venezuela. *Bol. Informativo. AVGMP*. Volumen 11. Número 4. p- 93- 122.

Pérez. D, y López J. (1998). *Algunos aspectos relevantes de la hidrografía del río Orinoco. En el río Orinoco. Aprovechamiento sustentable*. Trabajo especial de grado no publicado. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.

Ramírez, A. (1990). Chemical weathering on the Tuy River basin, Venezuela. *Geochemistry of the Earth's surface and of mineral formation. Second International Symposium. France*. 122 – 123 p.

Rodríguez, F. (2003). *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*. España: Ediciones Díaz de Santos. p- 65.

Rodríguez, M., Venegas, J., Angoa, M. y Montáñez, J. (2009). Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de ácidos húmicos de diferentes

composts y su efecto sobre el cultivo del trigo. *Bioagro*. Barquisimeto. Volúmen 21. Número 3. p- 1316- 3361.

Roldán, G. (1997). *Fundamentos de Limnología Neotropical*. Editorial Universidad de Antioquia. Medellín. p- 189-311.

Rosales, J. (2010). *Vegetación ribereña y fitoambientes asociados en los corredores ribereños de la Orinoquia Guayanesa*. Documento en línea]. Disponible: [http://www.cidar.uneg.edu.ve/DB/bcuneg/EDOCS/TESIS/TRABAJOS\\_DE\\_ASCEN\\_SOS/TASTDR68G662010RosalesJudith.pdf](http://www.cidar.uneg.edu.ve/DB/bcuneg/EDOCS/TESIS/TRABAJOS_DE_ASCEN_SOS/TASTDR68G662010RosalesJudith.pdf).

Schnitzer, M. y Khan, S. (1972). *Humic substances in the environment*. New York: Marcel Dekker.

Schlensinger, W. (2000). *Biogeoquímica: Un análisis del cambio global*. Barcelona: Provenca. Primera edición.

Skoog, W. (1988). *Química analítica*. España: McGraw- Hill. Cuarta edición. p- 725.

Silva, G. (2005). La cuenca del río Orinoco: visión hidrográfica y balance hídrico. *Revista geográfica venezolana*. Volumen 46. p- 75- 108.

Silverstein, R. y Webster, F. (2006). *Spectrometric identification of organic compounds* (6a. ed). Wiley India Pvt. Limited.

Stevenson, F., (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. Segunda edición. New York: University of Illinois.

Tarbutck, E.J. y Lutgens, F.K., (1999). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física*. Sexta edición. Editorial Prentice Hall. 616 p.

Thompson, G. y Turk, J. (1998). *Introduction to physical geology*. Saunders College. Florida: University of California. p- 432.

Thompson, L y Troeh, F (1988). *Los suelos y su fertilidad*. Barcelona: Cuarta edición. Editorial Reverté. 639 p.

Trujillo, F., Beltrán, M., Díaz, A., Ferrer, A. y Payan, E. (2010). *Mamíferos. Biodiversidad de la cuenca del Orinoco*. [Documento en línea]. Disponible: [http://www.panthera.org/sites/default/files/Mamiferoscapitulo\\_Biodiversidaddelacuenca-del-orinoco\\_0.pdf](http://www.panthera.org/sites/default/files/Mamiferoscapitulo_Biodiversidaddelacuenca-del-orinoco_0.pdf).

Valverde, T., Meave, J., Carabias, J. y Cano Z. (2005). *Ecología y medio ambiente. Que son los ecosistemas y como intercambian materia y energía*. México: Pearson educación. Capítulo 6. Primera edición. 240 p.

Van Andel. (2003). *Floristic Composition and diversity of three swamp forests in northwest Guyana*. Plant Ecology. Número 167. 293-317 p.

Warne, A., Meade, W., White, A. Aslan., A., Guevara, J., Gibeaut, R., Smyth y Tremblay. T. (2002). *Regional controls on geomorphology, hydrology, and ecosystem integrity of the Orinoco Delta, Venezuela*: Geomorphology 44: 273-307.

Watanabe F, and Olsen R, 1965. Test of an ascorbic acid method for determining P in water and sodium bicarbonate extracts from soil. Journal: Soil Sci Soc 29:677-678.

Yossa, M. Hernández, G. y Vásquez, W., (2012). *Composición nutricional del sedimento en estanques con tilapia roja. Orinoquia suplemento*. Colombia: Volumen 16. Número 2. 144 p.

## APÉNDICES

### Apéndice A. Masas de las muestras de sedimentos húmedas y secas.

Muestras	Peso húmedo de muestras (+/- 0,0001g)	Peso seco de muestras (+/- 0,0001g)	% de humedad
Teko 2	9,333	0,996	10,70
Guayo	9,401	0,937	9,960
Omojana	10,20	1,124	11,00
Komaro	9,322	0,998	10,70

### Apéndice B. Cantidades de muestras de sedimentos utilizadas para determinar Carbono total, Nitrógeno total y Fósforo total.

Muestras	Ct (+/- 0,0001g)	Nt (+/- 0,0001g)	*Pt (+/- 0,0001g)
Teko 2	0,18	0,40	0,40
Guayo	0,18	0,40	0,40
Omojana	0,17	0,40	0,40
Komaro	0,16	0,34	0,34
R1	0,18	0,40	0,40
R2	0,16	0,40	0,40
R3	0,19	0,40	0,40

\*Se utilizó la misma cantidad de muestra para Nitrógeno y Fósforo debido a que fue tomada de la solución utilizada en la Digestión Kjendahl.

### Apéndice C Porcentajes de Ct. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Carbono total

Patrón certificado C	%Ct	Promedio	Desv. Estándar	Coef. De Variación (%)
----------------------	-----	----------	----------------	------------------------

0,63%	Teko 2: 1,29	1,47%	+/-0,05	4,30%
1,26%	Guayo: 1,05			
2,77%	Omojana: 2,16			
	Komaro: 1,40			

**Apéndice D.** Porcentajes de Nt. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Nitrógeno total.

%Nt	Promedio	Desv. Estándar	Coef. De Variación (%)
Teko 2: 0,05 Guayo: 0,03 Omojana: 0,04 Komaro: 0,03	0,04%	+/- 0, 0008	2,040%

**Apéndice E.** Porcentajes de Pt. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Fósforo total.

%Pt	Promedio	Desv. Estándar	Coef. De Variación (%)
Teko 2: 0,05 Guayo: 0,06 Omojana: 0,05 Komaro: 0,05	0,05%	0,0003%	0,64%

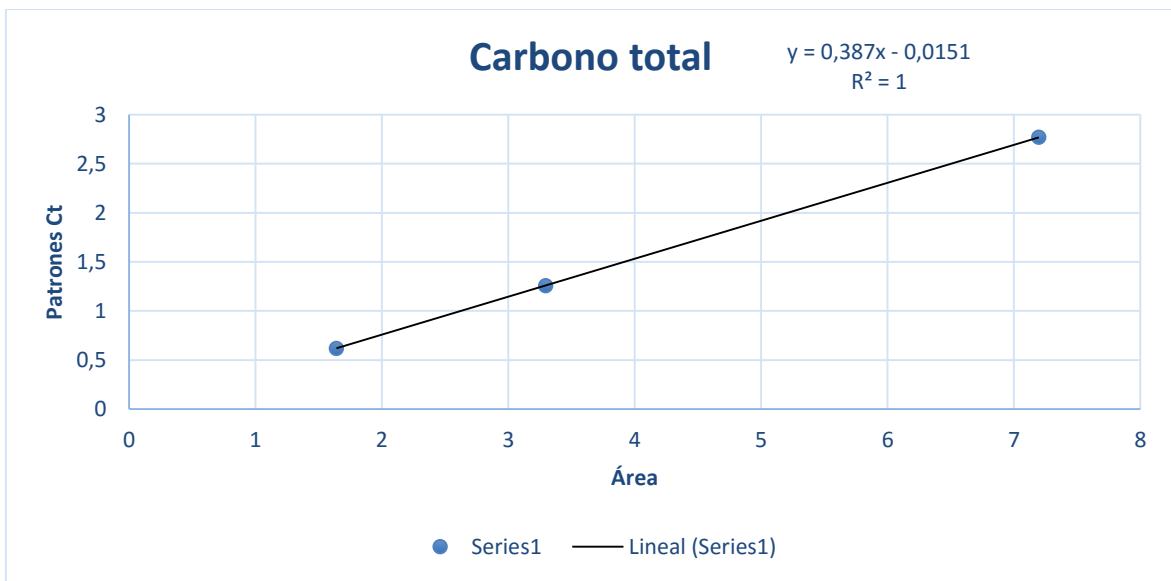
**Apéndice F.** Porcentajes de St. Análisis de precisión y exactitud para los análisis de Azufre total.

%St

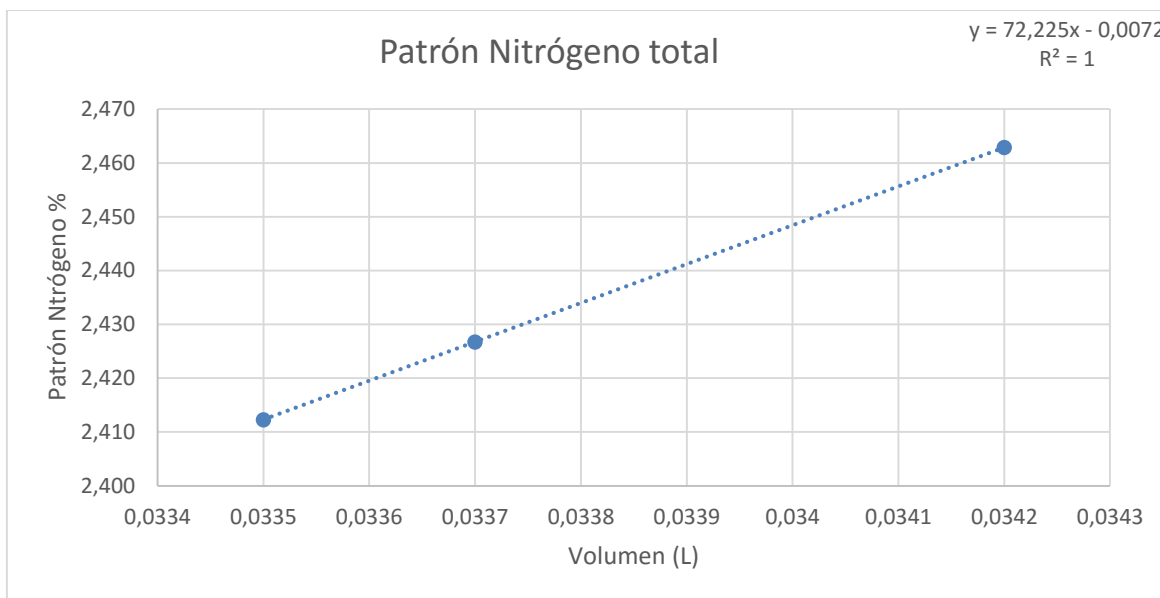
Teko 2: 0,09  
 Guayo: 0,06  
 Omojana: 0,04  
 Komaro: 0,05

**Apéndice G.** Curva de carbono total.

Área	Patrón (%)
1,63	0,63
3,29	1,26
7,19	2,77



**Apéndice H.** Curva de calibración de Nitrógeno total.



**Apéndice I.** Curva de calibración de Fósforo total.

