

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



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
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Kamal
Nasser S.** para optar al Título
de Licenciado en Química

Caracas, Octubre de 2012

ACTA

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los Miembros del Jurado Examinador.

Prof. Carlos Barrios

Tutor

Prof. William Meléndez

Tutor

Prof. Carlos Yáñez

Jurado

Prof. Raiza Fernández

Jurado

DEDICATORIA

A mi hermano *Besel Nasser*, este como todos mis logros, es tuyo. Donde quiera que estés, te amo.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por iluminar el camino que decidí escoger y enseñarme que después de la tormenta sale el sol, y que para él no hay imposible.

A mi amada Universidad Central de Venezuela, el universo de conocimientos en un solo lugar, “La Casa que Vence la Sombra”, donde no solo aprendí química, sino también a perseverar y soñar. Ucevista hoy, Ucevista siempre.

A mis amados padres Nayef y Mouna, quienes llegaron a este país con un bolsillo vacío y el otro lleno de esperanzas. No los escogí como padres, pero sin duda no existen otros mejores, ejemplos a seguir. Por ustedes todo y sin ustedes nada.

A mis hermanos José, Sandra y Yulimar. Ustedes muchachos fortalecen cada día las bases que mis padres sembraron. José, gracias por tu buen corazón. Sandra gracias por tu amor y tu ayuda siempre, la mejor hermana que Dios me pudo haber dado. Yulimar gracias por ser el reflejo de que quien quiere algo, lo logra. Los amo.

Mis sobrinos Nayufi, Sonia, Lila, Ámbar, y El Tigre. Ustedes nos dieron una gran lección, mostrándonos a todos que aún quedan razones para luchar, sonrisas que oír, en sus ojos brilla la esperanza que un día se nos fue.

A mis madres Nicomedes y Salome. Nico sencillamente no tengo palabras para ti, para mi eres y representas mucho, responsabilidad, seriedad, carácter, amor... Salome maestra de vida, compañera, madre, amiga, donde quiera que estés, este logro es tuyo, en mi corazón siempre. Gracias a mi familia García.

A mi tutor, amigo y hermano Carlos Barrios. A usted hermano mil gracias por sus consejos e instrucciones, por enseñarme que con humildad todo es posible. Usted representa la esperanza para cada uno de los estudiantes que ingresamos al ICT, la confianza y amabilidad tras el profesor. Usted es grande hermano.

Al profesor Williams Meléndez, mi tutor, por todo su apoyo no sólo en el desarrollo de este trabajo, sino también en las etapas más difíciles de la carrera, usted es el símbolo de la autoridad y respeto.

Mis amigas adoradas Yaifré, Osvelys y Grecelys. Aquí estamos amigas, salimos de Zaraza siendo humildes y sin nada. Hoy regresamos siendo humildes pero con un título en nuestras manos. Lo logramos.

Mi gran amiga Gloria Escalona. Gracias por tu paciencia, cariño y comprensión. Por las voces, por el Aula Magna, por todos tus chinazos, sin ellos ¿Qué hubiera sido de nuestra carrera? Símbolo de paz y respeto. Te quiero amiga.

María Rincón, un día me dijeron que en la universidad no se encontraban amigos, lo creí hasta que te conocí, entre los pocos amigos que tengo tu estas. Incondicional, más ácida que el sulfúrico y más sincera imposible, por ello gracias amiga.

A mi adorada gordita Johanny López, gracias por todo amiga, eres única. A él amigo en quien confiar Luigi Marchisio, a la falsedad hecha persona Cristina Moreau, al malandro vestido de gente Arturo Leu. A mi grupo de campo “five team”, María, Jans y Nayher, con ustedes aprendí mucho chicos, gracias. Nefertiti y Vanessa, las dos llegaron en momento más indicado. Nefer representando la madurez y calma, Vane la picardía, la experiencia y guía. De FQ II, fueron lo único que me quedo. Patricia Guevara, símbolo de seriedad y apoyo en todo momento, gracias “sancocho”. Francis Aliéndres, compañera de lucha, mi negrita, gracias. Jessaid Escobar y Verónica Hergueta por su apoyo y compañía en aquella lucha. Por último a la máxima representante, Victoria García el amor hecho persona, gracias.

Al profesor Santiago Marrero, usted me enseñó no solo lo que son los rayos x, sino que aún existen personas buenas. A la profesora Marylorena Araujo, de usted aprendí que en la unión esta la fuerza. A los profesores Ramón Montero, por su apoyo siempre oportuno. Armando Ramírez por ser representante del espíritu del trabajo. A la profesora Elisa Ochoa, por sus conversaciones, café y té. A los profesores Pedro Sojo, Manuel Martínez, José Vicente Gutiérrez, Luis Feo, Franco Palmioto gracias siempre. Luis Vílchez, símbolo de la alegría y los chistes, gracias por tu ayuda en este trabajo, por tu eficiencia, enseñanzas y sinceridad.

Gracias a la Coordinación de Extensión, allí aprendí que la Voz representa el arte de la ciencia. Shary, Dayana, Esther, Omerín y Prof. Carlos Yáñez, mil gracias.

Al maestro Euro Nava, profesores muchos, maestros pocos, usted es un maestro. Le debo mucho estimado profesor, gracias a usted entendí el significado de cantar, el canto es el alma misma, mi más sincero respeto y admiración.

A todos mis compañeros de la Voz de Ciencias, Yolmarys, Indira, Manuel, Omar, Maira, Miriam, Raibel, Roberto, Luis, Erika, Angelo, Ricardo, Joseph, gracias muchachos, y por supuesto al profesor Harlet Luces.

A mi Centro de Estudiantes 2010-2011, “Ekilibrio Analítico”, especialmente a Kizzy y Yola. Que grande son muchachas... Gracias!

A todos aquellos que no nombre y que se cruzaron en mi camino para dejarme alguna enseñanza... Gracias.

RESUMEN

En el presente trabajo se planteó como objetivo principal determinar la distribución del C, N, P y S en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo del Río Tuy. Para ello se tomaron 31 muestras distribuidas a lo largo de la cuenca de este río y en sus principales afluentes, además se consideraron seis muestras en puntos denominados estratégicos de acuerdo con su ubicación a lo largo del Tuy, en las cuales los elementos anteriormente mencionados se determinaron en todas las clases granulométricas del sedimento.

Las concentraciones de carbono y azufre total fueron determinadas a través de un equipo analizador marca LECO modelos C-144 para carbono total (CT), y SC-432 para azufre total (ST), los cuales están basados en el método de la combustión seca. El carbono orgánico (CO) se determinó por el método de Walkley Black (1934), el inorgánico por diferencia entre el carbono total y orgánico. El nitrógeno total (NT) en las muestras fue determinado por la metodología planteada por Kjeldahl, modificado por Jackson (1976), el cual está basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. Finalmente el fósforo total (FT) se determinó por el método colorimétrico desarrollado por Murphy & Riley (1962).

En la fracción limo-arcilla del sedimento de fondo de la cuenca del Río Tuy las concentraciones de CT, CO, CI, NT, PT y ST, oscilaron entre los siguientes valores: 0,66 - 3,76 %; 0,09 - 3,19 %; 0,21 - 1,18 %; 0,05 - 0,44 %; 315 - 1802 µg/g, y 0,014% - 0,716%, respectivamente. De manera general la distribución de estas especies muestra que las mayores concentraciones fueron encontradas en las zonas correspondientes a la Quebrada Guayas, Río Ocumarito y Quebrada Cúa, zonas que son consideradas como fuertemente intervenidas desde el punto de vista antrópico. Para el CI la concentración más elevada se encontró en la zona correspondiente a Tacata con un valor de 1,18%.

La relación C/N mostró un valor promedio de 6,11; con un máximo de 12,10 para la muestra RT0 < 230 tomada en la Colonia Tovar. Esta relación permitió establecer el origen de la materia orgánica, el cual de acuerdo con los resultados obtenidos se le atribuye a micrófitas, fitoplancton y un aporte antropogénico. Mientras que para la razón C/P se obtuvo un valor promedio de 11,45; encontrándose como punto de máximo valor 25,82 para la muestra RT12 < 230 correspondiente a la Quebrada Cúa, uno de los afluentes más contaminados que drena hacia el Río Tuy.

Por otro lado no se obtuvo una buena correlación entre la materia orgánica encontrada y la acumulación de metales determinado por Henríquez (2011), por lo que la concentración determinada por dicho autor se atribuye entonces a arcillas y oxihidróxidos cristalinos.

Finalmente para los puntos estratégicos se encontró un aumento en la concentración de CO, NT, PT y ST con la disminución del tamaño de grano, lo cual se atribuye al hecho de que la fracción fina del sedimento tiene una mayor área superficial donde la adsorción es mayor, además de el hecho de que en dicha fracción los minerales tamaño arcilla son deficientes de carga, reteniendo así la materia orgánica.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. MARCO TEÓRICO.....	5
3.1. SISTEMAS FLUVIALES.....	5
3.2. SEDIMENTOS.....	6
3.3. ACUMULACION, TRANSPORTE Y SUMINISTRO DE SEDIMENTOS EN RIOS.....	6
3.4. CARGA QUÍMICA EN RIOS. TRANSFORMACIONES BIOGEOQUÍMICAS DE C, N, F Y S.....	8
3.5. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS.....	10
3.5.1. CARBONO.....	12
3.5.1.1. CICLO DEL CARBONO.....	13
3.5.2. NITRÓGENO.....	16
3.5.2.1. CICLO DEL NITRÓGENO.....	17
3.5.3. RELACIÓN C/N.....	20
3.5.4. FÓSFORO.....	20
3.5.4.1. CICLO DEL FÓSFORO.....	21
3.5.5. RELACIÓN C/P.....	23
3.5.6. AZUFRE.....	24
3.5.6.1. CICLO DEL AZUFRE.....	26
4. ANTECEDENTES.....	28
4.1. ANTECEDENTES INTERNACIONALES.....	28
4.2. ANTECEDENTES NACIONALES.....	33

5.	ZONA DE ESTUDIO.....	41
	5.1.1. UBICACIÓN.....	41
	5.1.2. LÍMITES.....	41
	5.1.3. RELIEVE.....	43
	5.1.4. CLIMA.....	43
	5.1.5. VEGETACIÓN.....	43
	5.1.6. GEOLOGÍA.....	43
6.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45
	6.1. RECOLECCION Y SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS A ANALIZAR.....	45
	6.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS RECOLECTADAS.....	47
	6.2.1. CARBONO TOTAL (CT).....	47
	6.2.2. CARBONO ORGÁNICO (Corg).....	48
	6.2.3. CARBONO INORGÁNICO.....	50
	6.2.4. NITRÓGENO TOTAL (NT).....	50
	6.2.5. FÓSFORO TOTAL (PT).....	54
	6.2.6. AZUFRE TOTAL (ST).....	56
	6.3. PRECISIÓN DE LOS ANÁLISIS.....	57
7.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	58
	7.1. CARBONO, NITRÓGENO, FÓSFORO Y AZUFRE EN LOS SEDIMENTOS DEL ÁREA EN ESTUDIO.....	58
	7.1.1. CARBONO TOTAL (CT).....	58
	7.1.2. CARBONO ORGÁNICO (CO).....	63
	7.1.3. CARBONO INORGÁNICO (CI).....	70
	7.1.4. NITRÓGENO TOTAL (NT).....	73
	7.1.5. FÓSFORO TOTAL (PT).....	76
	7.1.6. AZUFRE TOTAL (ST).....	80
	7.2. RELACIONES ENTRE LOS PARÁMETROS ESTUDIADOS CO, NT Y PT.....	86
	7.2.1. RELACIÓN C/N.....	87
	7.2.2. RELACIÓN C/P.....	88

7.3.	RELACIÓN ENTRE C, N, P Y S CON LA CONCENTRACIÓN DE Al, Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn Y Hg DETERMINADA EN EL TRABAJO REALIZADO POR HENRÍQUEZ (2011).....	91
7.4.	ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS TOMADAS POR CLASE GRANULOMÉTRICA, EN LOS PUNTOS CONSIDERADOS COMO ESTRATÉGICOS DENTRO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY.....	93
7.4.1.	CARBONO TOTAL (CT), CARBONO ORGÁNICO (CO) Y CARBONO INORGÁNICO (CI) EN LOS PUNTOS ESTRATÉGICOS.....	93
7.4.2.	NITRÓGENO TOTAL PARA LOS PUNTOS ESTRATÉGICOS.....	98
7.4.3.	FÓSFORO TOTAL (FT) PARA LOS PUNTOS ESTRATÉGICOS.....	100
7.4.4.	AZUFRE TOTAL (ST) PARA LOS PUNTOS ESTRATÉGICOS.....	101
8.	CONCLUSIONES.....	103
9.	RECOMENDACIONES.....	106
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	107
11.	APÉNDICE.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de sedimentación en el flujo de corriente de agua.....	8
Figura 2. Esquema general de los ciclos endógenos y exógenos.....	12
Figura 3. Ciclo del carbono.....	15
Figura 4. Procesos implicados en la fijación del nitrógeno.....	17
Figura 5. Ciclo del nitrógeno.....	19
Figura 6. El ciclo del fósforo en ecosistemas acuáticos y terrestres...	22
Figura 7. Ciclo del azufre.....	27
Figura 8. Cuenca del Río Tuy.....	42
Figura 9. Determinación de CT mediante combustión seca/LECO C-144.....	48
Figura 10. Determinación del Corg por el método de Walkley-Black....	49
Figura 11. Primera etapa para la determinación del NT (digestión).....	51
Figura 12. Segunda etapa en la determinación del NT (destilación).....	52
Figura 13. Etapa final en la determinación del NT (titulación).....	53
Figura 14. Preparación de los patrones de fósforo.....	54
Figura 15. Preparación del reactivo de Murphy & Riley.....	56
Figura 16. Determinación de fósforo total.....	57
Figura 17. Caja gráfica para el CT determinada en la fracción limo arcilla.....	59
Figura 18. Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de CT obtenidos.....	60
Figura19 Distribución de CT en la cuenca del Río Tuy.....	61
Figura 20. Caja gráfica para el CO determinada en la fracción limo arcilla.....	63
Figura 21. Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de CO obtenidos.....	64
Figura 22. Correlación entre la concentración de CT y la concentración de CO.....	67

Figura 23.	Distribución de CO en la cuenca del Río Tuy.....	67
Figura 24.	Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de CI obtenidos.....	70
Figura 25.	Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de CI obtenidos.....	72
Figura 26.	Distribución de CI en la cuenca del Río Tuy.....	72
Figura 27.	Caja gráfica para el NT determinada en la fracción limo arcilla.....	73
Figura 28.	Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de NT obtenidos.....	74
Figura 29.	Distribución de NT en la cuenca del Río Tuy.....	75
Figura 30.	Caja gráfica para el PT determinada en la fracción limo arcilla.....	77
Figura 31.	Gráfico de probabilidad normal para las concentraciones de PT obtenidos.....	78
Figura 32.	Distribución de PT en la cuenca del Río Tuy.....	79
Figura 33.	Caja gráfica para el ST determinada en la fracción limo arcilla.....	81
Figura 34.	Gráfico de probabilidad normal para las concentraciones de ST obtenidos.....	82
Figura 35.	Distribución de ST en la Cuenca del Río Tuy.....	83
Figura 36.	Correlación entre el azufre total y carbono orgánico.....	84
Figura 37.	Relación entre CO, NT y PT en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo del Río Tuy.....	86
Figura 38.	Correlación entre el nitrógeno total y carbono orgánico.....	89
Figura 39.	Correlación entre el fósforo total y carbono orgánico.....	90
Figura 40.	Relación entre el carbono orgánico y los principales metales considerados como indicadores de contaminación.	92
Figura 41.	Gráfico comparativo para los porcentajes de CO por tamaño de grano de sedimento.....	95
Figura 42.	Representación de los resultados reportados por Guillén (1982) y los obtenidos en el presente trabajo, para la muestra correspondiente a la Hacienda Buen Paso.....	96
Figura 43.	Representación de los resultados reportados por García (1990) y los obtenidos en el presente trabajo para la muestra correspondiente al Río Cuira.....	96
Figura 44.	Gráfico comparativo para los porcentajes de CI por tamaño de grano de sedimento.....	97
Figura 45.	Gráfico comparativo para los porcentajes de NT por tamaño de grano de sedimento.....	99

Figura 46.	Representación de los resultados reportados por García (1990) y los obtenidos en el presente trabajo.....	100
Figura 47.	Gráfico comparativo para los porcentajes de PT por tamaño de grano de sedimento.....	101
Figura 48.	Gráfico comparativo para los porcentajes de ST por tamaño de grano de sedimento.....	102

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Contenido en carbono y dióxido de carbono en algunas litologías, agua de mar y aire seco.....	13
Tabla 2.	Concentraciones de nitrógeno en el ambiente.....	16
Tabla 3.	Relación C/N con la materia orgánica.....	20
Tabla 4.	Contenido de fósforo en el ambiente.....	21
Tabla 5.	Relación C/P con la materia orgánica.....	24
Tabla 6.	Concentración de azufre en el ambiente.....	24
Tabla 7.	Los sulfuros más abundantes de las rocas ígneas.....	25
Tabla 8.	Puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi.....	45
Tabla 9.	Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy.....	46
Tabla 10.	Puntos de muestreo estratégicos para el análisis elemental por fracciones granulométricas.....	47
Tabla 11.	Comparación entre los valores para CO obtenidos por Guillén (1982) y los reportados en el presente trabajo.....	68
Tabla 12.	Calculo del porcentaje de CI por cada una de las réplicas realizadas para CT y CO.....	71

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas fluviales constituyen uno de los medios sedimentarios continentales de mayor importancia por su amplia distribución geográfica en el presente y a través del tiempo geológico, su función consiste en la recolección y transporte de sedimentos desde los nacientes, hacia cuencas lacustres y marítimas de mayor tamaño. El material que transportan los ríos depende en gran medida de la fuente de rocas y sedimentos por donde el río mantiene su cauce. En las áreas cercanas a su origen, la corriente está en capacidad de transportar, principalmente por la alta pendiente y durante época de lluvia, gravas y bloques de gran tamaño. A medida que la pendiente disminuye, el porcentaje de gravas también lo hace y aumenta el de las arenas y limos. El ambiente se define por la acción de agua en movimiento, por la energía del agua y por el conjunto de erosión, transporte y sedimentación en el mismo ambiente.

Los sistemas fluviales constituyen uno de los medios continentales de mayor importancia estratigráfica, puesto que en ellos se han acumulado gran cantidad de sedimentos, a lo largo del tiempo geológico, habiendo quedado conservados en el registro sedimentario. Además de su papel como receptores de información geológica valiosa, los depósitos fluviales también son importantes en el aspecto económico, ya que son, desde proveedores de material para la construcción, hasta contenedores de yacimientos minerales y sirven de recarga a los cuerpos de aguas subterráneas ^[1].

Los ecosistemas fluviales están fuertemente conectados con los ecosistemas terrestres adyacentes. Sin embargo, el crecimiento progresivo de los núcleos humanos, el aumento de la densidad poblacional, las actividades ganaderas, el cultivo intensivo de la tierra para satisfacer las exigencias de una población que evoluciona y el desarrollo industrial son las causas principales del aporte de residuos que contaminan estos ecosistemas, destruyendo o modificando la fauna y la flora, rompiendo el equilibrio del ecosistema ^{[2][3]}.

De allí, que sea importante el estudio de los componentes inorgánicos (fases minerales) y componentes orgánicos presentes en los sedimentos depositados en dichos sistemas. Los metales frecuentemente son asociados a las fases cristalinas y amorfas presentes en los sedimentos. Mientras que elementos como el C, N, P y S son los principales constituyentes de la materia orgánica depositada en estos sistemas, estos elementos también pueden jugar un papel importante en la movilidad y acumulación de los metales en los sedimentos.

En Venezuela, una de las cuencas hidrográficas que ha resultado con una fuerte intervención antrópica corresponde a la cuenca del Río Tuy. Dicha cuenca recibe aportes de una amplia gama de desechos generados por el conjunto de actividades agropecuarias, industriales y domésticas provenientes de los asentamientos de población ubicados en los alrededores. En la década de los ochenta fueron realizados una serie de trabajos (Guillen, 1982; Lugo, 1982, Meléndez, 1987) enfocados hacia el estudio de los sólidos suspendidos y sedimentos depositados en el Río Tuy y sus afluentes principales; determinándose cierto grado de contaminación en algunos de los puntos muestreados. Durante los últimos veinte años hubo un vacío de información referente a los niveles de contaminación por ciertos elementos y especies químicas en la cuenca objeto de estudio del presente trabajo, lo que resultaría de gran importancia a la hora de realizar políticas de mitigación del problema ambiental en dicho sistema natural.

Recientemente se ha retomado el estudio de los sólidos suspendidos y sedimentos depositados en la Cuenca del Río Tuy (Henríquez, 2011 y Navarro, 2011) haciendo énfasis en la determinación de metales pesados, encontrando que las concentraciones para los elementos Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, As, Hg y Cd son superiores a los valores promedios esperados para ríos no intervenidos; este hecho ha sido atribuido a las actividades antrópicas y no a la litología adyacente a la cuenca. Además, los autores plantean la asociación de muchos de los metales estudiados con la fase orgánica presente en los sedimentos; sin embargo, no ha sido realizada la determinación de elementos como el carbono, nitrógeno, fósforo y azufre; los cuales están fuertemente vinculados a la materia orgánica presente en el sistema.

Es por ello, que el presente trabajo plantea como parte fundamental el estudio de la distribución de C, N, P y S en distintas fracciones de los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy a fin de evaluar la relación de los metales estudiados en trabajos anteriores con dichos elementos, específicamente en con la concentraciones determinadas por Henríquez en 2011 para dichos metales, destacando que en la presente investigación los análisis fueron realizados a partir de las muestras recolectadas por el mencionado autor.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Estudiar la distribución espacial en términos de las concentraciones de C, N, P y S en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar la concentración de carbono (total, inorgánico y orgánico), nitrógeno total, fósforo total y azufre total en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy.
- Establecer la posible relación entre la concentración de C, N, P y S, y la concentración de metales pesados determinados por Henríquez (2011), en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo depositados en la cuenca del Río Tuy.
- Determinar los cambios en las concentraciones de C, N, P y S, en función del tamaño de grano del sedimento.

3. MARCO TEÓRICO

El estudio que aquí se plantea, requiere de la comprensión de ciertos procesos y fenómenos que ocurren en la superficie terrestre, así como también de los parámetros y factores que los controlan. En los siguientes párrafos se resume una serie de aspectos teóricos publicados por diferentes autores que se consideran importantes para la comprensión del trabajo a desarrollar, y que además pueden ser de ayuda a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

3.1. SISTEMAS FLUVIALES

Los sistemas fluviales son las vías para el transporte y almacenamiento a través del tiempo de los productos de meteorización generados desde los continentes hasta los estuarios y por último hacia el océano; dichos productos juegan un papel importante en los distintos ciclos bioquímicos del planeta. Estos procesos naturales y la explotación de recursos naturales desde tiempos prehistóricos hasta la actualidad, tienen un impacto significativo en la hidrología, régimen de sedimentación y contaminación de los ríos del mundo. Los sistemas fluviales se encuentran distribuidos en todo el planeta y en cada zona climática; es por ello que usualmente son clasificados de acuerdo con el clima, como árido, semiárido, temperatura (fresca), temperatura (mediterránea) y del tipo tropical. También pueden clasificarse los ríos de acuerdo con sus regímenes de flujo, como perennes (flujo de corriente a través de todo el año), intermitente (flujo de corriente en una época del año, comúnmente en la época húmeda) y efímeros (flujos ocasionales de corriente) ^[4].

El agua de los ríos transporta los productos de la meteorización en forma de soluciones iónicas o de dispersiones coloidales y de sustancias divididas en partículas. La cantidad de estos productos depende del clima, composición y propiedades físicas de las rocas y de los suelos de la cuenca de recepción ^[5].

3.2. SEDIMENTOS

Los sedimentos son partículas no consolidadas formadas por la meteorización y erosión de rocas, por precipitación química de soluciones acuosas o por secreciones de organismos; estas partículas son transportadas por el agua, el viento o los glaciares. El sedimento tiene dos orígenes principales: 1) El sedimento puede ser una acumulación de material que se origina y es transportado en forma de clastos sólidos derivados de la meteorización mecánica y química; estos depósitos se denominan detríticos. 2) La segunda fuente principal de sedimento es el material soluble producido en gran medida mediante meteorización química. Cuando estas sustancias disueltas son precipitadas mediante procesos orgánicos o inorgánicos, el material se conoce como sedimento químico ^[6]. La meteorización y erosión de las rocas preexistentes origina los fragmentos, granos y partículas que constituyen el sedimento, el cual es transportado y continuamente modificado hasta los lugares del depósito final denominados ambientes sedimentarios ^[4].

El agua y el aire son los principales responsables del transporte y depositación de los sedimentos por flujo de fluidos. La acumulación de sedimentos, su transporte y posterior depositación, por medio de distintos procesos, ocurren cuando las condiciones de fluidos de agua locales o el viento, cambian lo suficiente para ocasionar una disminución en la tensión de fondo, hasta el punto que no puede iniciar y mantener el movimiento de las partículas. Este decrecimiento en la tensión de fondo es causado principalmente por una disminución de la velocidad de flujo ^[7].

3.3. ACUMULACIÓN, TRANSPORTE Y SUMINISTRO DE SEDIMENTOS EN RÍOS

La carga natural de sedimentos en un río es suministrada por el desgaste físico y bioquímico, los cuales a su vez se encuentran determinados por: (a) la mineralogía, estructuras de las rocas y suelos erosionados, (b) precipitación, (c) temperatura y (d) la cubierta vegetal. Finalmente, todos ellos son controlados por el clima, la topografía y el uso de la tierra ^[4].

Las corrientes transportan su carga de sedimentos de tres maneras: (1) en solución (carga disuelta), (2) en suspensión (carga suspendida), y (3) a lo largo del fondo del cauce (carga de fondo) ^[6].

- **Carga disuelta.** La mayor porción de la carga disuelta transportada por la mayoría de las corrientes es suministrada por el agua subterránea. Cuando el agua atraviesa el terreno, lo primero que adquiere son los componentes solubles del suelo. A medida que profundiza más a través de grietas y poros del lecho de roca subyacente, puede disolver más materia mineral. Por último, gran parte de esta agua, rica en especies solubles, llega a las corrientes fluviales. La cantidad de material transportado en solución es muy variable y depende de factores como el clima y el ambiente geológico ^[6].
- **Carga suspendida.** La mayor parte de las corrientes transporta la mayor parte de su carga en suspensión. Normalmente sólo clastos de tamaño arena, limo y arcilla pueden ser transportados de esta manera, pero durante la época de las inundaciones, se transportan también partículas mayores. El tipo y cantidad de material transportado en suspensión están controlados por dos factores: la velocidad del agua y la velocidad de sedimentación de cada clasto ^[6].
- **Carga de fondo.** Las partículas de mayor tamaño comúnmente son transportadas como parte de la carga de fondo. Este tipo de transporte es denominado como tracción, e implica el rodamiento de granos alargados o elongados, desplazándolos unos sobre los otros ^[5]. El sedimento que se mueve por saltación parece saltar o brincar a lo largo del lecho de la corriente. Esto ocurre cuando los granos son propulsados hacia arriba por las colisiones o levantados por la corriente y luego transportados corriente abajo una corta distancia hasta que la gravedad los empuja de nuevo al lecho de la corriente. Los clastos que son demasiado grandes o densos para moverse por saltación o bien ruedan o se deslizan a lo largo del fondo, dependiendo de sus formas. La carga de fondo está en movimiento sólo de manera intermitente, cuando la fuerza del agua es suficiente para mover los clastos más grandes, y por lo

general no suele superar al 10% de la carga total de una corriente ^[6]. En la figura 1 se puede observar el proceso de sedimentación en el flujo de corriente de agua.

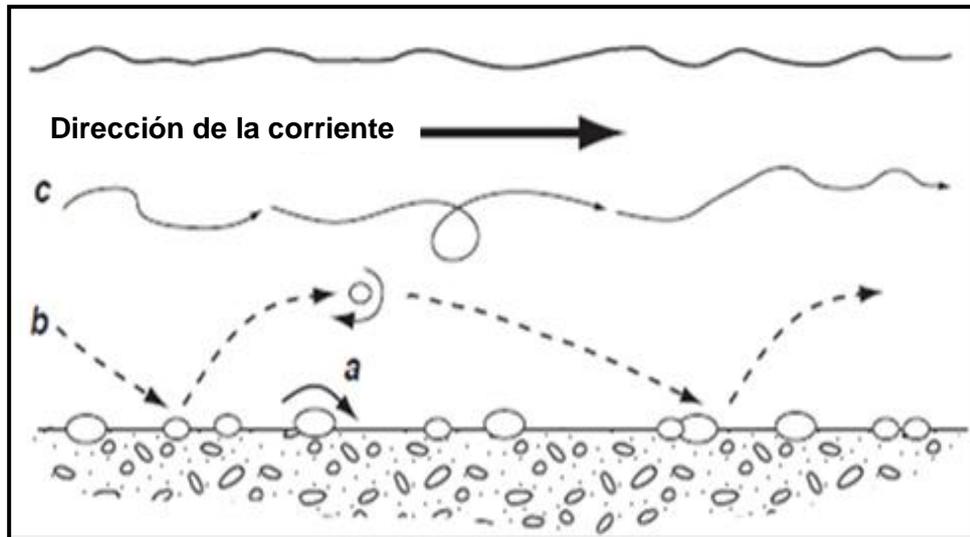


Figura 1. Proceso de sedimentación en el flujo de corriente de agua; a) rodamiento; b) saltación; c) suspensión; **a → b → c** = aumento de la velocidad de flujo cuando los granos son de tamaño uniforme o decrecimiento del tamaño de los granos bajo condiciones de flujo uniforme ^[4].

3.4. CARGA QUÍMICA EN RÍOS. TRANSFORMACIONES BIOGEOQUÍMICAS DE C, N, P, S

El transporte de compuestos químicos por los ríos se suele dividir en dos fracciones: la transportada en forma de iones disueltos y la transportada en forma de partículas. La carga disuelta se deriva en su mayor parte de la lluvia y de la solución del suelo una vez que ésta haya interactuado con las reacciones de intercambio de los componentes del suelo y la meteorización química de las rocas circundantes. La carga particulada, dominada por los productos de la meteorización mecánica, corresponde a la erosión y transporte de sedimentos procedentes de la superficie del suelo. La carga particulada incluye materiales en suspensión en el agua (carga en suspensión) y materiales por el fondo del cauce (carga del lecho) ^[3].

En los ríos de pequeño caudal, el balance de carbono suele estar dominado por materiales alóctonos, es decir, carbono orgánico que llega al río procedente de los ecosistemas terrestres adyacentes. En otros casos, la mayor parte de los aportes alóctonos corresponden a compuestos orgánicos disueltos que llegan con el drenaje de suelos adyacentes. Entre los compuestos que constituyen al carbono orgánico disuelto se incluyen carbohidratos solubles y aminoácidos, que tienen su origen en la lixiviación de hojas y raíces en descomposición y ácidos húmicos y fúlvicos originados en la materia orgánica del suelo. El movimiento de carbono orgánico disuelto hacia el agua de los ríos está fuertemente controlado por interacciones con minerales arcillosos del suelo. Los aportes alóctonos del carbono orgánico se dividen en formas disueltas (42%) y formas particuladas (57%), y la producción primaria neta del fitoplancton y de los musgos representan únicamente un 0,2% del carbono orgánico disponible para ser respirado en el riachuelo ^[3].

La mayoría de los ríos transportan concentraciones bajas de nitrógeno inorgánico disuelto (NH_4^+ , NO_3^-) y de fósforo (HPO_4^{2-}), porque las plantas y microbios del suelo los absorben activamente y los retienen en los ecosistemas terrestres. La producción autóctona de los ríos está limitada por nutrientes, de modo que la adición experimental de fósforo a un río puede hacerlo pasar de la heterotrofia neta a la autotrofia. Durante su transporte por el río, el fósforo se adsorbe a sedimentos en suspensión. Las actividades humanas, tales como el uso generalizado de abonos nitrogenados y detergentes con fósforo, han incrementado considerablemente el transporte global de N y P por los ríos. Estos aumentos no están distribuidos uniformemente por el mundo; están fuertemente correlacionados con la población humana y con el consumo de energía en las cuencas hidrográficas ^[3].

El azufre drenado hacia los ríos y lagos proviene por un lado de la erosión de las rocas y por otro lado de fuentes atmosféricas. En su camino hacia el océano, una proporción del azufre disponible (principalmente sulfato disuelto) es absorbido por las plantas, pasando a lo largo de las cadenas alimenticias y a través de los procesos de descomposición, luego vuelve a estar disponible para las plantas. Sin embargo, en comparación con el fósforo y el nitrógeno, una fracción mucho menor

del flujo de azufre está involucrado en el reciclaje en los ecosistemas terrestres y acuáticos de las comunidades. Por último, hay una pérdida continua de azufre hacia los océanos, principalmente a través de procesos abióticos como por ejemplo la conversión de H_2S , por reacción con el hierro para formar sulfuro de hierro ^[8].

3.5. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS

Los ciclos de la materia, a menudo basados en los ciclos elementales, son de suma importancia para el medio ambiente. Los ciclos geoquímicos pueden considerarse como una perspectiva de varios reservorios, como los océanos, los sedimentos y la atmósfera, conectados por conductos a través de los cuales la materia se mueve continuamente. El movimiento de un tipo específico de la materia entre dos reservorios en particular puede ser reversible o irreversible. Los flujos de circulación de los tipos específicos de la materia varían mucho al igual que los contenidos de la materia en un depósito específico. Los ciclos de la materia se producen incluso en ausencia de vida en la Tierra, pero están fuertemente influenciadas por las formas de vida, sobre todo plantas y microorganismos. Los organismos participan en los ciclos biogeoquímicos, que describen la circulación de la materia, en especial los nutrientes de plantas y animales a través de los ecosistemas. Los ciclos de los materiales se pueden dividir en términos generales entre los ciclos endógenos, que involucran sobre todo a las rocas del interior de la corteza terrestre, y los ciclos exógenos, que se producen en gran medida en la superficie de la Tierra y por lo general tienen un componente de la atmósfera ^[9].

Todos los nutrientes fluyen desde los componentes no vivos hasta los vivos, y luego vuelven a los componentes no vivos del ecosistema siguiendo una vía más o menos cíclica conocida como ciclo biogeoquímico. Hay dos tipos básicos de estos ciclos: gaseoso y sedimentario ^[10].

- **Ciclos gaseosos.** En estos ciclos los principales reservorios del nutriente están en la atmósfera y en disolución en el agua de los océanos. Por tanto, los ciclos gaseosos son de carácter global. Los elementos con fase gaseosa

más importantes para la vida son el nitrógeno, el oxígeno, y el dióxido de carbono. Estos tres gases, en unas cantidades estables de un 78, 21 y 0,03 %, respectivamente, son los componentes dominantes de la atmósfera de la tierra ^[10].

- **Ciclos sedimentarios.** En este ciclo el principal reservorio del elemento está en el suelo, las rocas y los sedimentos. El ciclo del azufre es un híbrido entre el gaseoso y el sedimentario, porque poseen reservorios no solo en la corteza terrestre sino también en la atmósfera. Otros ciclos, como los del fósforo, son completamente sedimentarios; el sedimento se libera desde la roca y se deposita tanto en los sedimentos superficiales como en los sedimentos profundos del mar ^[10].

Los ciclos de los principales elementos biogeoquímicos están conectados a muchos niveles. El P es utilizado para activar una proteína de transcripción que estimula la fijación de nitrógeno en bacterias cuando el aporte de nitrógeno es limitante. En este caso, la conexión entre estos elementos se observa al nivel de la biología molecular. En ecosistemas marinos, la productividad primaria neta se calcula a menudo a partir de la relación de entre C:N:P en la biomasa fitoplanctónica. A cualquier nivel de análisis, desde el nivel molecular al nivel de ecosistemas enteros, los movimientos de N, P, y C están fuertemente ligados a través de su biogeoquímica. La fijación de nitrógeno por bacterias de vida libre está inversamente correlacionada con la relación N/P en el suelo. Además, la tasa de acumulación de N es mayor en suelos con alto contenido de P. En otros aspectos, existen fuertes semejanzas entre los ciclos globales de N y S, el principal movimiento anual del elemento se produce a través de la atmósfera, y una gran parte del movimiento tiene lugar a través de la producción de gases reducidos de N y S por la biota ^[3].

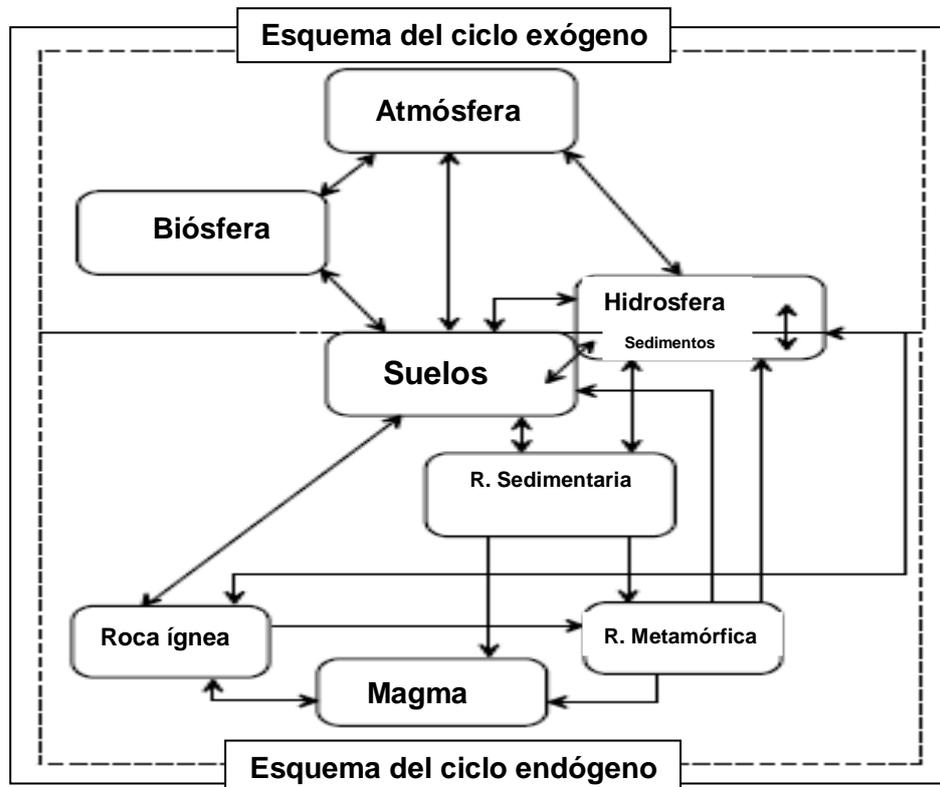


Figura 2. Esquema general de los ciclos endógenos y exógenos ^[9].

A continuación se describirán en detalle los ciclos biogeoquímicos para los elementos C, N, P y S, que constituyen el objeto de estudio del presente trabajo.

3.5.1. Carbono (C)

A pesar de no ser uno de los elementos más abundantes en la tierra (constituye un 0,094% de la corteza terrestre), el carbono juega un papel muy importante, ya que los compuestos carbonados son vitales para cada forma de vida conocida ^[11]. Una pequeña proporción se encuentra como carbono orgánico, mientras que la mayor proporción está como carbonato. Se ha estimado que el 18% del carbono total en las rocas sedimentarias, corresponde a carbono orgánico y el 82% restante se encuentra como carbonato ^[12]. La Tierra contiene unos 10^{23} g de carbono. El carbono inorgánico disuelto del océano constituye la mayor reserva cerca de la

superficie del planeta, y tiene una enorme capacidad para amortiguar cambios en la atmósfera ^[3]. El carbono es un constituyente básico de todos los compuestos orgánicos y está implicado en la fijación de energía por fotosíntesis. El carbono está tan estrechamente relacionado con el flujo de energía que los dos son inseparables. La productividad de los ecosistemas se expresa en términos de gramos de carbono por metro cuadrado y por año ^[10]. A continuación en la tabla 1 se muestra el contenido de carbono en algunas litologías, agua de mar y aire seco.

Tabla 1. Contenido en carbono y dióxido de carbono en algunas litologías, agua de mar y aire seco ^[5].

Materia	CO₂ (g/ton)	C (g/ton)
Rocas ígneas (Clarke, 1924)	1010	280
Areniscas (Clarke, 1924)	50400	13800
Arcillas pizarrosas (Clarke, 1924)	26400	7200
Calizas (Clarke, 1924)	415800	113500
Agua del mar (Noddack, 1937)	50	14
Aire seco (Humphreys, 1940)	460	130

3.5.1.1. Ciclo del carbono

Los principales flujos del ciclo global del carbono son los que conectan el dióxido de carbono atmosférico con la vegetación terrestre y los océanos. La producción primaria terrestre neta se estima en 60×10^{15} g C/año. Si se considera únicamente la vegetación terrestre, cada molécula CO₂ de la atmósfera es potencialmente capturada por la producción primaria neta cada 12,5 años. El intercambio anual de CO₂ con los océanos es algo mayor, de modo que el tiempo medio de residencia global del CO₂ atmosférico es de unos cinco años. Las oscilaciones del contenido de

CO₂ atmosférico son el resultado de la absorción estacional de CO₂ durante la fotosíntesis, y de diferencias estacionales en el uso de combustibles fósiles y el intercambio de CO₂ con el océano. El desprendimiento de CO₂ de combustibles fósiles, que actualmente es de 6×10^{15} g C/año, es uno de los valores mejor conocidos del ciclo global del carbono ^[3].

En la figura 3 (a) y (b) es posible observar la circulación del carbono a través de un ecosistema terrestre. La diferencia entre el carbono que absorben las plantas a través de la fotosíntesis y el que liberan por la respiración es producción neta primaria (en unidades de carbono). La diferencia entre la producción neta primaria y el carbono perdido a través de la respiración de consumidores y descomponedores es la producción neta del ecosistema. Un proceso similar de circulación tiene lugar en ambientes marinos y de agua dulce. El fitoplancton utiliza el dióxido de carbono que se difunde desde la atmósfera en las capas superiores del agua o que esta presente como bicarbonatos y lo convierte en biomasa algal. El carbono pasa entonces desde los productores primarios hasta el resto de la cadena alimenticia acuática. El dióxido de carbono producido mediante la respiración es reutilizado o bien reintroducido en la atmósfera por difusión desde la superficie del agua hasta el aire circundante ^[10]. Un aspecto importante del ciclo del carbono, es que a través de este ciclo la energía solar es transferida a los sistemas biológicos y por último a la biosfera y antropósfera como carbono fósil y combustibles fósiles ^[9].

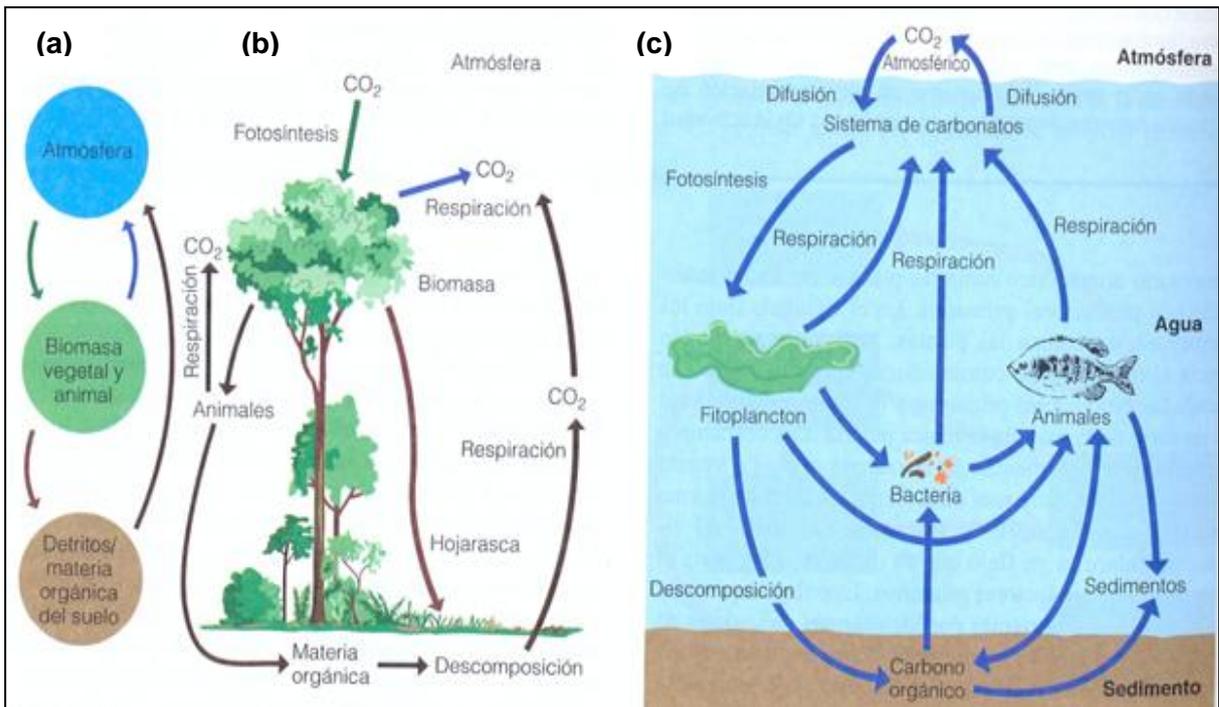


Figura 3. El ciclo del carbono: (a) en forma de diagrama mostrando los reservorios y flujos; (b) en ecosistemas terrestres y (c) en ecosistemas acuáticos ^[10].

El ciclo del carbono en la naturaleza es resumido por De la Lata (2003) de la siguiente manera:

1. **Fotosíntesis.** Las plantas (productores o autótrofos) toman el CO_2 de la atmósfera para efectuar la fotosíntesis ^[13].
2. **Respiración.** Función de todos los seres vivos: plantas, animales, etc., que regresan CO_2 a la atmósfera ^[13].
3. **Acción de microorganismos.** Algunas de las bacterias que participan en este ciclo degradando la celulosa son: Bacillus, Chlostridium, Pseudosomas, etc.; entre los hongos se encuentran: Aspergillus, Penicillum, Rhizopus, etc., y entre las levaduras o actinomicetos están: Neocardia, Streptomices, entre otros ^[13].
4. **Combustión de carbón o hidrocarburos.** El CO_2 , producto de la combustión de estos combustibles fósiles o de incendios, pasa directamente a la atmósfera, de donde lo vuelven a tomar las plantas verdes ^[13].

3.5.2. Nitrógeno (N)

El nitrógeno no es un elemento común en la superficie terrestre; sin embargo, es de suma importancia para el desarrollo de la vida y es uno de los constituyentes principales de la atmósfera, las concentraciones de nitrógeno en el ambiente pueden observarse en la tabla 2 ^[14].

El nitrógeno presenta un comportamiento variado y complejo en el medio natural. Dependiendo de las condiciones oxidantes y reductoras, el nitrógeno puede conseguirse en las aguas naturales como NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y NH_3 . Las especies nitrogenadas desempeñan un papel muy importante en diversos procesos biológicos y muchas veces representan el nutriente limitante. Bajo condiciones reductoras la especie dominante es el NH_4^+ . Sólo cuando los valores de pH son relativamente altos, bajo condiciones reductoras, la especie dominante es el NH_3 . En condiciones de oxidación, el nitrógeno se puede encontrar como NO_3^- o NO_2^- . Exceptuando valores muy ácidos de pH, la carga superficial de muchas partículas (con la excepción de los hidróxidos) es negativa ^[15].

Tabla 2. Concentraciones de nitrógeno en el ambiente ^[14].

Lugar	Concentración
Corteza terrestre	25 ppm
Agua de mar:	
• Superficiales	0,1 ppb
• Océano profundo	0,5 ppm
Aguas dulces	
• No contaminadas	< 0,5 ppm
• Tierras agrícolas	1-100 ppm
Agua potable	11 ppm
Atmósfera	78%
Cuerpo humano	2,5%

El nitrógeno es un constituyente esencial de las proteínas, que son un componente básico de todos los tejidos vivos. Para ser utilizado, el nitrógeno molecular libre ha de ser fijado. Esta fijación ocurre de dos modos: 1) fijación por acción química de alta energía y 2) fijación biológica, tal y como se muestra en la figura 4 ^[10].

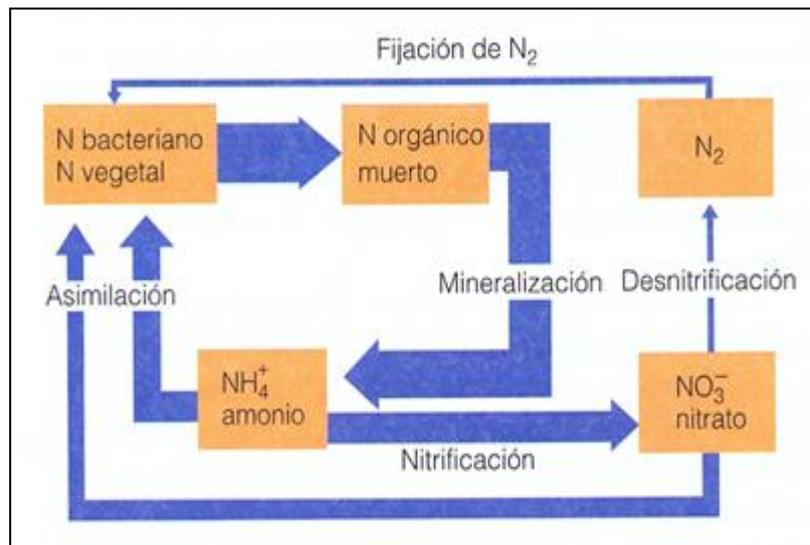


Figura 4. Procesos implicados en la fijación del nitrógeno. El ancho de las flechas representan aproximadamente las tasas relativas de los procesos ^[10].

3.5.2.1. Ciclo del nitrógeno

La mayor parte del nitrógeno en forma de gas natural es el que se libera desde los océanos y la mayor parte del resto es aportado por los procesos que se dan en los suelos de las regiones tropicales. El gas es un subproducto del proceso de desnitrificación biológica en ambientes aeróbicos (rico en oxígeno) y el proceso de la nitrificación en ambientes anaeróbicos (pobre en oxígeno). En la desnitrificación, el nitrógeno completamente oxidado en la forma del ión nitrato, NO_3^- , es reducido principalmente a nitrógeno molecular, N_2 . En la nitrificación, el nitrógeno reducido en la forma del ión amonio o amoniaco, es oxidado principalmente a nitrito, NO_2^- , e iones nitrato ^[16].

Estos procesos tienen lugar bajo ciertas condiciones de temperatura y pH, pero lo esencial es el carácter aerobio de la nitrificación y el carácter anaerobio de la desnitrificación, o como también se le llama, respiración anaerobia de nitratos. Combinando estos procesos básicos y necesarios podemos construir el ciclo del nitrógeno (figura 5). La principal fuente de nitrógeno en condiciones naturales es la fijación biológica del nitrógeno atmosférico a la que se producen adiciones de nitrógeno inorgánico por medio de la lluvia, después de haberse originado con ayuda de los relámpagos y la actividad volcánica. Hay una absorción de amoníaco de la atmósfera por parte de las plantas y el suelo y se produce un aumento de nitrógeno a partir de los aerosoles llevados por el viento, que contienen tanto formas orgánicas como inorgánicas de nitrógeno ^[10].

En ecosistemas terrestres, el nitrógeno es absorbido por las plantas que lo convierten en aminoácidos y proteínas. Los aminoácidos son transferidos a los consumidores, que los convierten en sus propias proteínas. Finalmente, los excrementos de animales, plantas muertas y los tejidos de animales muertos son descompuestos por bacterias y hongos con liberación de amoníaco. El amoníaco puede perderse en la atmósfera como gas, transformarse en NO_3^- , por la acción de bacterias nitrificantes o ser absorbido directamente por las plantas ^[10].

En los ecosistemas acuáticos, el nitrógeno circula de manera similar, excepto porque falta el gran reservorio que hay en el suelo. La vida en el agua aporta materia orgánica y organismos muertos que sufren descomposición, liberando amoníaco que posteriormente es transformado a nitratos o incorporado a la biomasa. En condiciones naturales el nitrógeno perdido por los ecosistemas debido a la desnitrificación, volatilización, lixiviación, erosión y los aerosoles arrastrados por el viento se ve compensado por la fijación biológica y otras fuentes ^[8].

3.5.3. Relación C/N

La relación C/N es un parámetro utilizado en la caracterización del nitrógeno y su relación con la materia orgánica del suelo. Para su cálculo se consideran los valores de N total, que están constituidos hasta en un 98% por la fracción orgánica. Los valores de C/N sirven para clasificar el origen de la materia orgánica ^[17].

Tabla 3. Relación C/N con la materia orgánica ^[18].

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

3.5.4. Fósforo (P)

El fósforo constituye el 0,12% de la corteza terrestre, lo cual lo hace relativamente abundante, además de ser crucial para el medio ambiente. Es un elemento muy reactivo que no existe en forma pura, que al contacto con el aire se convierte en fosfato. En el medio acuático, los fosfatos se protonan para formar HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4 . De manera general, la concentración de fósforo total disminuye con la profundidad del suelo, lo que es explicable por la disminución de la materia orgánica y de los fosfatos orgánicos. La concentración de fósforo en el ambiente se muestra en la tabla 3 ^[17].

El fósforo, al igual que el nitrógeno, es uno de los elementos de mayor importancia para el crecimiento de los organismos acuáticos, principalmente en el ciclo del ácido nucleico y los fosfolípidos de las membranas celulares, mediante los procesos de la actividad metabólica para transferir energía entre moléculas. La fuente principal del P en el sedimento se origina a través de la alteración de las rocas que contienen el mineral apatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$). Aunque también puede estar presente como fosfato de hierro $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (estrenigita) y aluminio $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (variscita),

en forma amorfa, restos orgánicos, fijados por adsorción a partículas como las arcillas y el humus, y disuelta en forma de ortofosfatos (HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-) [19]. Otra forma de presentación del fósforo en los minerales deriva de su propiedad de sustituir al silicio en los tetraedros de silicio-oxígeno de los silicatos, incluso en los tetraedros independientes de $[\text{SiO}_4]$ [5].

Tabla 4. Contenido de fósforo en el ambiente [14].

Lugar	Concentración
Corteza terrestre	1000 ppm
Agua de mar :	
• Aguas superficiales	1,5 ppb
• Aguas profundas	60 ppb
Aguas dulces	Muy bajo
Cuerpo humano :	
• Promedio	1,1%
• Huesos y dientes	7%

3.5.4.1. Ciclo del fósforo

En la figura 6 se pueden observar las distintas interacciones del fósforo. Nótese que no solo se limitan al suelo con las plantas (ecosistema), sino que también participan en la hidrosfera (percolación) y litosfera (mineralización). Las plantas utilizan el ion fosfato, que es incorporado en las sustancias orgánicas. Una parte de las plantas, después de la cosecha, se incorpora nuevamente al suelo; donde los fosfatos orgánicos son mineralizados, liberándose ácido fosfórico en la solución del suelo. A través de la mineralización de las rocas parentales, también se produce la aparición de iones fosfatos en la solución. El ión fosfato puede ser absorbido en la superficie

de partículas coloidales y precipitado en forma de fosfatos de calcio, aluminio y hierro ^[17].

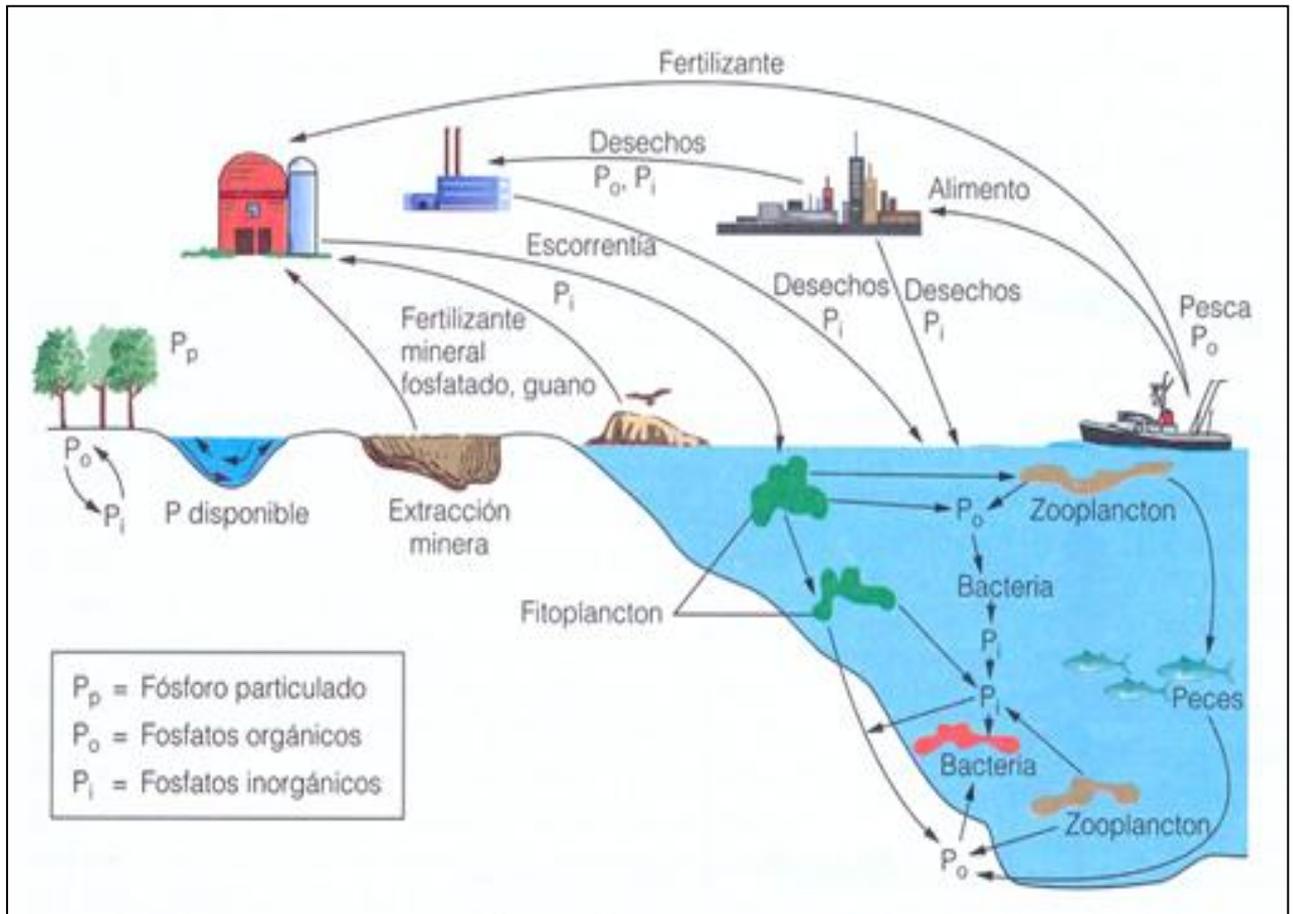


Figura 6. El ciclo del fósforo en ecosistemas acuáticos y terrestres ^[10].

El ciclo global del fósforo es único entre los ciclos de los elementos biogeoquímicos mayoritarios por el hecho de no poseer ningún componente gaseoso. El potencial redox de los suelos es demasiado alto para que pueda producirse gas fosfina, salvo en condiciones locales muy especiales. El flujo global de P en forma de fosfina es probablemente $<0,04 \times 10^{12}$ g/año. El flujo de P por la atmósfera con el polvo y los aerosoles marinos (1×10^{12} g P/año) es también mucho menor que otras transferencias del ciclo global del P ^[3].

Durante la meteorización se desprende gran parte del fósforo de los minerales. Las soluciones que resultan de la meteorización contienen fosfatos alcalinos y fosfato cálcico disuelto o coloidal. Una parte del fósforo reprecipita enseguida en forma de fosfato cálcico, pero la mayor parte es transportada al mar. Una parte considerable del fósforo se queda sin disolver en forma de apatito, monacita, granate y otros minerales que son estables a la meteorización. El contenido de fósforo en los ríos suele ser reducido; es un hecho que el contenido de fósforo en agua dulce no suele exceder de 5-10 mg/m³ (en forma de fosfato), por lo que su determinación se desprecia con frecuencia ^[5].

Los humanos han alterado el ciclo del fósforo, a través de recogida de los productos de desecho y de la aplicación de fosfatos a las tierras de cultivo. Parte de este fosfato aplicado como fertilizante reacciona con el calcio, el hierro y el aluminio del suelo y queda inmovilizado como sales insolubles. Otra parte, se va junto con el producto cosechado. Transportado lejos de su punto de origen, el fósforo en vegetales y granos es liberado como desecho cuando la comida es procesada o consumida. Las concentraciones de fósforo en los desechos de las plantas de procesamiento de alimentos y en las granjas de engorde de animales agregan un exceso de fosfatos a las aguas naturales. Cantidades aun mayores son descargadas en las áreas urbanas; donde los fosfatos se concentran en los sistemas de alcantarillado. El fósforo movilizado por los humanos queda inmovilizado en el suelo o en los sedimentos profundos de los embalses, lagos, y mares ^[10].

3.5.5. Relación C/P

La estrecha relación entre el fósforo inmediatamente disponible para los microorganismos con el contenido de carbono orgánico del sedimento, indica el importante efecto de la materia orgánica sobre la disponibilidad del fósforo. Los compuestos orgánicos en los sedimentos incrementan el fósforo disponible porque recubren los óxidos de hierro y aluminio, formando una cubierta protectora que reduce la adsorción del fósforo o por el reemplazo de los aniones H_2PO_4^- en los

sitios de adsorción por aniones orgánicos tales como citrato, oxalato, tartrato o malato ^[20].

La relación C/P es un parámetro utilizado en la caracterización del fósforo y su relación con la materia orgánica del suelo ^[17]. Según el trabajo de Ramírez y Rose, los valores de C/P sirven para clasificar el origen de la materia orgánica ^[21].

Tabla 5. Relación C/P con la materia orgánica ^[21].

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

3.5.6. Azufre (S)

El azufre es muy abundante en la Tierra, pero la mayor parte se encuentra concentrada en el núcleo, donde su concentración es de aproximadamente 5%, combinada con metales como el hierro y el níquel. Aunque es menos común en la corteza terrestre, como se observa en la tabla 4, posee un grado de versatilidad química que le permite combinarse con muchos elementos y desempeñar un papel fundamental en el ambiente natural ^[14].

Tabla 6. Concentración de azufre en el ambiente ^[14].

Lugar	Concentración
Corteza terrestre	260 ppm
Agua de mar	870 ppm
Aguas dulces	5 ppm
Cuerpo humano	2000 ppm

El azufre se encuentra en estados de valencia que varían entre +6, en el SO_4^{2-} , y -2, en los sulfuros. La reserva inicial de azufre se encontraba en las rocas ígneas, en su mayor parte en forma de pirita (FeS_2) (ver tabla 5). La desgasificación y meteorización de la corteza bajo una atmósfera con O_2 transfirieron una gran cantidad de azufre a los océanos, donde se encuentra en la actualidad en forma de SO_4^{2-} . Una vez asimilado, los organismos reducen el SO_4^{2-} y lo convierten en azufre orgánico, que es el componente esencial de las proteínas ^[3].

En aguas naturales el azufre existe como cuatro especies acuosas: HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2S , y HS^- . La especie dominante bajo condiciones acidas es H_2S , mientras que la especie HS^- es la dominante bajo condiciones alcalinas ^[15].

Tabla 7. Los sulfuros más abundantes de las rocas ígneas ^[5].

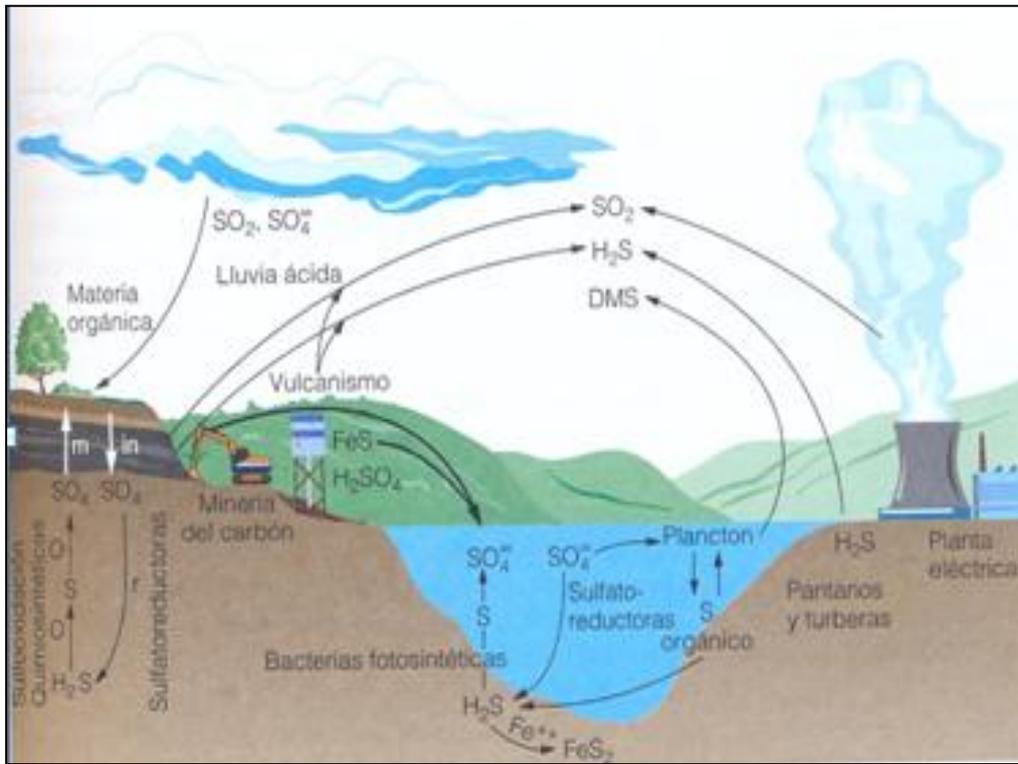
Mineral	Composición	% de Azufre
Pirita	FeS_2	53,5
Pirrotina	$\text{FeS}\cdot\text{Fe}_5\text{S}_6$	35,4-41,8
Calcopirita	CuFeS_9	34,9
Pentlandita	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	32,7-33,4
Bornita	Cu_5FeS_4	25,6

3.5.6.1. Ciclo del azufre

El ciclo del azufre, ilustrado en la figura 7, es relativamente complejo, ya que involucra varias especies gaseosas, minerales poco solubles y varias especies en solución. El azufre está vinculado al oxígeno, con el que se combina para formar dióxido de azufre gaseoso (SO_2) un contaminante atmosférico y el ión sulfato (SO_4^{2-}) [11].

Desde su larga fase sedimentaria el azufre inmovilizado en depósitos orgánicos e inorgánicos, se libera por alteración de los mismos, y es transportado a los ecosistemas terrestres en solución. La fase gaseosa del ciclo permite la circulación del azufre a escala global. El azufre entra en la atmósfera desde diversas fuentes: consumo de combustibles fósiles, erupciones volcánicas, intercambio de compuestos orgánicos de azufre (dimetil sulfuro DMS) en la superficie de los océanos y gases liberados en los procesos de descomposición (H_2S). Principalmente entra en la atmósfera como ácido sulfhídrico (H_2S), el cual interactúa rápidamente con el oxígeno para formar azufre molecular (S^0) y dióxido de azufre (SO_2), que después de ser oxidado, con ayuda de la luz a SO_3 , reacciona con el vapor de agua y es devuelto a la superficie, diluido en el agua de lluvia en forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4) [10].

Los océanos son una gran fuente de aerosoles que contienen SO_4^{2-} , pero su mayor parte se vuelven a depositar en el océano con la precipitación y la deposición seca. El dimetilsulfuro (DMS) es el principal gas biogénico que emiten los mares. El DMS es considerado como la principal fuente natural de azufre para la atmósfera. El tiempo medio de residencia del DMS es de aproximadamente 1 día, debido a que se oxida a SO_4^{2-} . Por lo tanto, la mayor parte del azufre en forma de DMS acaba por depositarse de nuevo en los océanos. Las emisiones derivadas de las actividades humanas constituyen las entradas más cuantiosas de gases de S a la atmósfera. A causa de la gran reactividad de los gases de S en la atmósfera, la mayor parte de la emisión antropogénica de SO_2 se deposita localmente con la precipitación y la deposición seca [3].



Leyenda:
 O = oxidación
 r = reducción
 m = movilización
 im = inmovilización

Figura 7. El ciclo del azufre ^[10].

4. ANTECEDENTES

A continuación se presentan una serie de trabajos publicados a nivel internacional y nacional, los cuales servirán para una mayor comprensión de este escrito, así como para la justificación y soporte del mismo.

4.1. Antecedentes internacionales

A nivel internacional el estudio y caracterización geoquímica de los sedimentos depositados en los sistemas fluviales, ha sido un tema de interés desde hace cierto tiempo, debido a la importancia que estos representan en los distintos procesos como la formación y estabilización de agregados, ciclo de nutrientes, entre otros. En los siguientes apartados se reúnen alguno de ellos:

Meybeck *et al.* (1988) realizaron un estudio de los nutrientes orgánicos como carbono, fósforo, nitrógeno y silicio a lo largo del Río Loire y su desembocadura (Francia). Estos nutrientes fueron estudiados en 13 oportunidades mediante perfiles isocrónicos, desde 1982 hasta 1985, en épocas de marea baja. Los patrones de los nutrientes estudiados (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SiO_2 y $\text{C}_{\text{orgánico}}$) son muy variables dependiendo de la estación, sección del estuario y la descarga del río. Los procesos biológicos son dominantes; en la eutrofización del Río Loire, la alta productividad algal, provoca un severo agotamiento de PO_4^{3-} , SiO_2 y NO_3^- . La enorme biomasa es degradada en la zona de alta turbidez, puesto que la actividad bacteriana es intensa. En consecuencia, hay una regeneración de PO_4^{3-} y SiO_2 , un máximo marcado de NH_4^+ , mientras que la cantidad de NO_3^- es poca o agotada cuando la zona de alta turbidez es anóxica. Los otros procesos asociados que pueden ser considerados como contaminantes son los planes de fertilización que involucran NH_4^+ y PO_4^{3-} y la generada por una planta de energía hidrotérmica. En el estuario exterior donde la turbidez es menor, la cantidad de nutrientes es conservadora ^[22].

King *et al.* (1997) analizaron el carbono total y orgánico, así como el nitrógeno total en partículas oceánicas y sedimentos marinos de la Antártida y el Océano Atlántico. Para ello diez laboratorios diferentes realizaron el análisis correspondiente con sus

respectivas rutinas y así estudiaron las muestras simples de sedimentos marinos, y muestras colectivas de material particulado recolectadas mediante una trampa de sedimentos. El error estándar individual de las medidas para todos los laboratorios fue $\pm 3\%$ para el carbono total y para el nitrógeno total en sedimentos marinos, pero fue $\pm 7\%$ para el nitrógeno total en los sedimentos colectados por la trampa. Grandes errores fueron reportados para el carbono orgánico, tanto en sedimentos marinos como en los sedimentos recolectados a través de la trampa, con un rango de resultados que van desde 5,60 hasta 8,03%. Cuando este rango es comparado con las concentraciones encontradas para el carbono orgánico en diferentes localidades por varios analistas, es evidente que una gran proporción de la variabilidad oceánica observada podría explicarse por las diferencias en las técnicas analíticas usadas. En este trabajo se sugiere que el problema radica en la dificultad de la separación precisa de las fases orgánicas e inorgánicas y discutir los errores de la separación, también se evidencia la pérdida del carbono orgánico durante el tratamiento con ácido, o la remoción incompleta de la materia orgánica durante el tratamiento térmico, todo esto trae como consecuencia el rango de error observado ^[23].

Billón *et al.* (2000) llevaron a cabo la especiación química de compuestos de azufre en la superficie de los sedimentos de tres bahías en el norte de Francia (Fresnaye, Sena y Authie) y la identificación de algunos de los factores que controlan su generación. De modo general, describen que la disolución de compuestos de azufre y la reducción de los sólidos de azufre, han demostrado que la disponibilidad de sulfato de hierro reactivo, la velocidad de sedimentación y probablemente la naturaleza y contenido de materia orgánica, son factores importantes para el control de los procesos de la sulfonación y piritización involucrados en los sistemas sedimentarios estudiados. De esta manera, en los sedimentos recolectados en la bahía del Sena, se ha comprobado que el hierro reactivo neutraliza la mayor parte del sulfuro generado como resultado de una reducción particularmente activa de sulfato por acción bacteriana. En consecuencia, esta precipitación limita la acumulación de compuestos de azufre reducidos, tales como el azufre elemental y los polisulfuros generados en el límite redox. Este proceso se acentúa aún más por

una fuerte velocidad de sedimentación medida en el estuario del Sena. Por el contrario, en la bahía Authie y en menor medida en la bahía Fresnaye, la contribución de la velocidad de sedimentación y/o presencia de hierro reactivo en los procesos sedimentarios de azufre, son más débiles. Esto explica el incremento del azufre reducido en las aguas intersticiales, así como la existencia de azufre elemental y polisulfuros que permiten la conversión de FeS en FeS₂^[24].

Lü et al. (2004) estudiaron las características geoquímicas del nitrógeno en los sedimentos superficiales de la zona sur del Mar Amarillo, China. En este trabajo fueron investigados los roles y la distribución de diferentes formas de nitrógeno en los ciclos biogeoquímicos en los sedimentos superficiales del sur del Mar Amarillo. Para ello el Mar Amarillo fue dividido en tres regiones (I, II, y III) de acuerdo con la proporción de sedimentos de grano fino en >65%, 35-65% y <35%, respectivamente. Las proporciones de las diferentes formas de contenido de nitrógeno entre cada dos de las tres regiones, indicaron que el contenido de nitrógeno aumenta con la proporción del aumento de sedimentos de grano fino. Las cantidades en las distintas formas de nitrógeno en las tres regiones fueron similares, mientras que su tiempo de liberación fue en aumento de la región I a la III, lo que indica que el ciclo del nitrógeno en sedimentos de grano fino es más corto que en los sedimentos de grano grueso. El flujo de nitrógeno depositado también es similar en estas regiones, con una eficiencia creciente desde la región I a la III^[25].

Zhou et al. (2006) determinaron la distribución espacial de C, N, P y S en los sedimentos de la marisma del Estuario Yangtsé en China. Los sedimentos superficiales y tres núcleos de sedimentos se obtuvieron de la marisma del Yangtsé con el fin de examinar dichos elementos y sus distribuciones. Se obtuvo que los niveles de carbono orgánico (0,1–0,7%) y la relación C/N (6-11) en los sedimentos del Yangtsé fueron relativamente bajos comparado con otros sedimentos de marismas de Europa y algunas costas de América del Norte. El carbono orgánico total (COT) y el nivel de la relación C/N de los sedimentos superficiales fueron similares a los de las partículas en suspensión en el Yangtsé, pero eran mucho más bajos que los de las muestras de plantas de la marisma. Estos hallazgos apoyan la

idea de que la materia orgánica en los sedimentos superficiales son en gran parte derivados de las partículas suspendidas y en menor proporción de la vegetación. El fósforo total (PT) muestra una variación irregular en la distribución espacial, mientras que la concentración del carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (NT) y azufre total (ST) fueron más altas en las zonas de alta marisma y más bajas en las áreas planas. Estos patrones se relacionan con la variabilidad espacial del tamaño de grano del sedimento. Finalmente teniendo en cuenta tanto la tasa de crecimiento vertical y la evolución del ecosistema de la marisma, se estima que las contribuciones anuales de COT y NT realizada por la vegetación a la marisma de los sedimentos en el estuario son de $5,8 \times 10^{11}$ g C/año y $2,3 \times 10^{10}$ g N/año respectivamente [26].

Worsfold et al. (2008) realizaron un estudio sobre las mejores técnicas y metodologías para la caracterización del fósforo y nitrógeno orgánico en los componentes de los sistemas acuáticos. Estos investigadores afirman que el estudio del fósforo orgánico y nitrógeno orgánico es precedido por la discusión en la toma de las muestras, extracción, tratamiento, acondicionamiento y preconcentración de los mismos en los sedimentos, partículas suspendidas, sedimentos intersticiales y aguas. Esto es seguido por determinaciones donde se estudian las relaciones P/N. Afirman que las mejores técnicas para el análisis de componentes de fósforo orgánico son la espectrometría de masas, la espectrometría atómica y las reacciones o métodos enzimáticos. Para el nitrógeno recomiendan el análisis y combustión a altas temperaturas, mientras que para los componentes orgánicos del nitrógeno recomiendan la cromatografía de gases o la cromatografía líquida de alta eficiencia, espectrometría de masa y la espectrometría de resonancia magnética nuclear [27].

Ramaswamy et al. (2008) establecieron la distribución y las fuentes de de carbono orgánico, nitrógeno y sus isótopos en los sedimentos del Río Ayeyarwady en Birmania, en un total de 110 muestras. Obtuvieron una baja variabilidad dentro del cinturón de Ayeyarwady, lo que indica una fuente similar. El contenido de materia orgánica tiene una correlación positiva con el tamaño de grano; por otro lado, las

relaciones C/N se ubicaron entre 6 y 9 y no se correlacionan bien con el ^{13}C . Los valores obtenidos para ^{15}N son más bajos que los encontrados típicamente en ambientes marinos, debido probablemente a la entrada de nitrógeno por un alto aporte fluvial y la posible contribución de la fijación del nitrógeno por el fitoplancton marino. La eficiencia de soterramiento del carbono terrestre en zonas de alta turbidez del Golfo de Martaban inhibe la productividad marina ^[28].

Dinakaran et al. (2011) determinaron las variaciones en el carbono orgánico total y la distribución de tamaño de grano en los sedimentos de sistemas fluviales efímeros en el oeste de la India, para ello se realizó un muestreo en cuatro zonas repartidas en la región aluvial y en la zona del estuario. Las concentraciones del carbono orgánico total en dichas zonas osciló entre 0,04 - 0,39 - 0,04 - 0,23%, respectivamente. Se observó que el tamaño de grano difería significativamente en los sitios de la zona aluvial, mientras que para la zona del estuario se consiguió una tendencia uniforme. Los estudios realizados indican que la baja concentración de carbono orgánico total y de las fracciones de granos grueso (arena) en los sedimentos se correlacionaban bien con los registros disponibles de los paleo periodos áridos más débiles, mientras que el aumento de la concentración de carbono orgánico total y las fracciones de tamaño de grano (limo y arcilla) en los sedimentos se correlacionaban bien con los registros de los paleo periodos mayor del río efímero Mahi. Las concentraciones uniformes de carbono orgánico total y partículas de grano fino en los sedimentos de las zonas del estuario son atribuidos al remanso en el sistema, es decir, más sedimentación y/o mayores procesos de descomposición ^[29].

Baird et al. (2011) realizaron un estudio sobre la dinámica de C, N y P en nueve sub-sistemas del ecosistema Bight Sylt-Romo en el Mar de Wadden, Alemania. Los resultados obtenidos en esta investigación muestran una variabilidad sustancial de estos elementos dentro de los nueve su-sistemas y entre ellos, los cuales difieren en la estructura del hábitat, la diversidad de las especies y en las acciones de sus componentes vivos y no vivos. La relación encontrada entre la biodiversidad y los índices de la información y las relaciones, derivadas del análisis de la red ecológica

de los distintos sub-sistemas, es variable y difiere sustancialmente entre ellos. El número medio de ciclos aumenta desde 179 para el carbono, a 16923 para el nitrógeno, hasta 20583 para el fósforo, mientras que el promedio del material reciclado va desde 17% para el carbono, el 52% de fósforo y 61% de nitrógeno ^[30].

Xiang et al. (2011) examinaron las formas de fósforo y su distribución en seis zonas, en los sedimentos del Lago Poyang, China, mediante el uso de métodos de extracción química con el objeto de comprender la liberación y absorción de fósforo. Los resultados obtenidos mostraron que el fósforo en los sedimentos consistió principalmente de especies de fósforo inorgánico, así como las especies orgánicas de fósforo. La distribución espacial de las especies de fósforo en los sedimentos superficiales mostró una tendencia decreciente desde la salida hasta la entrada del lago. El contenido de fósforo total en los sedimentos superficiales osciló en un rango que va de 688,29 a 825,36 mg/kg, mientras que el fósforo inorgánico representó la mayor especie de fósforo encontrada. El fósforo total se correlacionó positivamente con el hierro, aluminio y calcio, mientras que el fósforo orgánico se correlacionó positivamente con el hierro y aluminio pero débilmente con el calcio. Para las seis zonas estudiadas, el contenido de fósforo total y fósforo en formas básicas de los sedimentos, disminuyó con la profundidad, mientras que se enriquecieron de manera sustancial en los sedimentos superficiales. El fósforo total y las formas de fósforo contenido en los sedimentos fueron significativamente mayores en las capas superiores y tenía una tendencia al descenso hacia la parte inferior del núcleo, independientemente de las especies de fósforo ^[31].

4.2. Antecedentes nacionales

En Venezuela se han realizado diversos trabajos tanto en la zona de estudio como en otras zonas geográficas, los cuales están relacionados con el tema de interés. Entre ellos se citan los siguientes:

Lugo (1982) determinó la distribución y abundancia de los elementos Fe, Co, Pb, Zn, As, Ni, Mn, Cd, Hg, Cr y C_{orgánico}, en sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy, en dos épocas principales, una época de sequía y otra de lluvia. Los resultados

indican que la concentración de Pb, Zn, As, Cd, Cu, Hg, Cr y C_{orgánico}, son atribuidos a las actividades domésticas, industriales y agropecuarias, que presentan mayor influencia en época de lluvia; adicionalmente los elementos Fe, Mn, Ni y Co son atribuidos principalmente a la litología de la zona; determinando a su vez, que la mayor concentración de sólidos disueltos está presente en época de lluvia ^[32].

Guillen (1982) estableció el grado de contaminación por los elementos Fe, Co, Pb, Zn, As, Ni, Mn, Cd, Cu, Hg, Cr y C_{orgánico}, en sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, además realizó la caracterización granulométrica, determinando la concentración de los elementos por fracción granulométrica. Los resultados indican que los elementos Fe, Mn, Cr, Ni, y Co son atribuidos a la litología, mientras que los elementos Pb, Zn, As, Ni, Cd, Cu, Hg y C_{orgánico} son atribuidos a fuentes agropecuarias, domésticas e industriales ^[33].

Meléndez (1987) determinó la concentración de C_{orgánico} y Nitrógeno en sedimentos contaminados y no contaminados de la cuenca del Río Tuy en la fracción < 0,125 mm. Los resultados indican que los contenidos de C_{orgánico} y Nitrógeno son mayores en las muestras contaminadas que en las no contaminadas, mientras que la acidez total y el contenido de fenoles en las muestras contaminadas es menor que en lugares no contaminados. El resto de los parámetros no presentaron diferencias significativas entre sitios contaminados y no contaminados. Al estudiar los compuestos provenientes de zonas contaminadas se observó que los ácidos húmicos (A.H.) y los ácidos fúlvicos (A.F.) contaminados presentan menores porcentajes de protones unidos a carbonos (sp²), mientras que los A.F no contaminados presentan mayor porcentaje asociados a grupos oxigenados, que los A.F. contaminados. Además el contenido de protones aromáticos es igual tanto para los A.H. como para los A.F. Finalmente el porcentaje de carbono para A.H. es mayor que el presentado por los A.F ^[34].

Mogollón et al. (1989) determinaron la concentración de metales pesados y C_{orgánico} en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, con el objetivo de establecer influencia tanto del medio natural como de las actividades humanas, en la

abundancia y distribución de los mismos. En el periodo comprendido entre 1979-1986 fueron recolectadas 29 muestras, 13 de ellas en lugares contaminados y 16 en sitios no contaminados. Se encontró que las mayores concentraciones de metales pesados y carbono orgánico en las áreas prístinas estaban en el sur de la sub-cuenca, especialmente en aquellas zonas con mayor precipitación anual y el bosque tropical, lo cual era indicio de una mayor concentración de estos metales en las rocas metavolcánicas ultramáficas que en las rocas metasedimentarias. También se observó que las mayores concentraciones de Cr y Ni se asocian a las rocas ultramáficas. Los resultados obtenidos para los sedimentos recolectados en sitios contaminados mostraron que los elementos Pb, Zn y $C_{\text{orgánico}}$ se enriquecen hasta cuatro veces como resultado de las actividades humanas que tienen lugar en la cuenca ^[35].

Ramírez (1990) estudió la acción de la meteorización química en la cuenca del Río Tuy, para ello el área de drenaje del río fue dividida en dos zonas de acuerdo con la litología y la densidad de población, una zona norte y otra zona sur. Los elementos Na, K, Ca, Mg, Si, Fe y Al fueron determinados mediante las técnicas de absorción atómica y espectrometría de emisión de plasma, mientras que los aniones en las muestras de agua fueron determinadas por cromatografía iónica (Cl^- , SO_4^{2-}) y por valoración acido-base (HCO_3^-). A las muestras de sedimentos les fue analizado carbono carbonatico y azufre total, mediante el Analizador de Carbono Coulométrico y un Analizador de Azufre LECO, respectivamente. Los minerales presentes en las muestras fueron determinados por Difracción de rayos X. Se observó que la frecuencia de meteorización en las zonas norte y sur eran similares; sin embargo, se notó una variabilidad mayor en la zona norte con respecto a la sur, esto de acuerdo con la versatilidad en la litología reportada para estas sub áreas, tal como se observó en la química del agua. Se encontró que las diferencias en las tasas de erosión entre una zona y otra se debían principalmente a la tasa de escorrentía que es la que actúa en la zona sur, mientras que en la norte hay una influencia de esta con factores litológicos. Finalmente, se encontró que la cantidad del material meteorizado presente en los sedimentos suspendidos era baja ^[36].

Bifano et al. (1995) llevaron a cabo un estudio enfocado en la determinación de contaminantes en los sedimentos del Lago de Valencia a través de perfiles metálicos y $C_{\text{orgánico}}$. Para ello, cuantificaron las concentraciones totales extraíbles de Al, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Hg y $C_{\text{orgánico}}$ a lo largo de cuatro núcleos de sedimentos del mencionado lago. Concluyeron que los patrones de distribución de la concentración en función de la profundidad reflejan las concentraciones originales de los sedimentos. Así mismo el mismo año, reportan los resultados de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en las distintas fracciones de tamaño de grano de los suelos, notando un aumento hacia el tamaño de las partículas más finas. ^[37].

Jaffé et al. (1995) estudiaron el efecto de la contaminación del Río Tuy en los componentes orgánicos y metales pesados presentes en *Tivela mactroides* (molusco bivalvo). Cierta cantidad de muestras de bivalvos se recolectaron en siete estaciones de muestreo ubicadas entre la ciudad de Machurucuto y la Bahía de Higuerote, que cubre aproximadamente 70 kilómetros de la costa venezolana. Las muestras fueron recolectadas tanto al este como al oeste de la desembocadura del río Tuy. Hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos fueron detectados y cuantificados en las muestras. Las muestras colectadas al oeste del Tuy presentaron una gran cantidad de hidrocarburos alifáticos, mientras que la zona este carece de ellos, con la excepción de la estación 7. Este resultado muestra una clara influencia de la desembocadura del río en esta zona. Se consiguió que la fracción aromática estaba constituida por hidrocarburos alquilados y no alquilados, que probablemente son productos de combustibles fósiles a través de la actividad humana y fuentes de combustión. Los metales pesados determinados fueron Pb, Cu, Cr, Cd, Ni y Zn, los cuales no mostraron una variación significativa en las zonas estudiadas, a excepción del Cu y Ni. Esto quiere decir que la influencia de la desembocadura del Río Tuy es mínima en la concentración de los metales pesados ^[38].

Paolini (1995) midió la concentración de $C_{\text{orgánico}}$ y el porcentaje de nitrógeno en los sólidos suspendidos a 450 kilómetros de la desembocadura del Río Orinoco, en un período de dos años. Las concentraciones de sedimentos en suspensión mostraron un patrón peculiar de las variaciones temporales: dos máximos (mayo-junio y

noviembre) y dos mínimos (marzo-abril y agosto-septiembre). Las concentraciones de $C_{\text{orgánico}}$ y las concentraciones de nitrógeno fluctuaban con la descarga de agua y los valores más altos fueron observados en las extremidades de los temporales. Se concluyó que la principal contribución de $C_{\text{orgánico}}$ y de nitrógeno encontrados en el Río Orinoco, provienen de la Cordillera de los Andes. Encontró que la relación C/N para el río era en promedio 9,1 lo cual muestra las variaciones estacionales, donde las tasa bajas durante febrero y marzo coinciden con la alta producción primaria en el río. Las mayores proporciones se asocian a épocas de crecida del río, por la entrada de material terrestre y la resuspensión de los sedimentos llevada a cabo ^[39].

Rivas et al. (1998) determinaron los niveles de nitrógeno y fósforo en sedimentos recolectados a lo largo del lecho del Río Catatumbo, hasta su desembocadura en el Lago de Maracaibo. El fósforo total se determinó por digestión con HCl seguido por el método del ácido ascórbico, mientras que el nitrógeno total se realizó por el método estándar de microkjeldahl además de nitrato-nitrito. El amonio, ortofosfato y nitrato se determinaron usando métodos estándar después de las etapas de extracción. Las concentraciones medias determinadas a lo largo del lecho del río se encuentran en un intervalo de 0,035 y 1,492 mg g^{-1} sedimentos secos de nitrógeno, 0,027 y 1,039 mg g^{-1} de sedimentos en seco para el fósforo, con un nivel de confianza del 95%. La relación media molar N / P en el lecho del río se ubicó en 4,42 y 3,46 para las zonas de desembocadura del río hacia el lago, lo que indica que el nitrógeno es el nutriente limitante. Finalmente concluyeron que el Río Catatumbo es una fuente de nutrientes para el Lago de Maracaibo, ya que las concentraciones de dichos nutrientes en los sedimentos estudiados eran mayores en el río ^[40].

Zuloaga (2002) estudió la distribución de carbono orgánico y carbonático en la fracción limo-arcilla de los sedimentos superficiales marinos de la Fachada Atlántica. La autora encontró que la concentración de carbono carbonático en la región, aumenta proporcionalmente con el aumento de la profundidad, debido a la disminución del efecto de dilución. Así mismo, la concentración de carbono orgánico disminuyó con el aumento de la batimetría, producto de la disminución del aporte de las facies siliciclásticas del Río Orinoco y del Río Amazonas ^[41].

Márquez et al. (2007) determinaron las concentraciones de nitrógeno y fósforo en sedimentos recientes de la Laguna Los Patos en el Estado Sucre, además estudiaron la especiación del fósforo presente en ese ecosistema. Los resultados muestran niveles altos de nitrógeno y fósforo total que alcanzan valores de 1380,63 mg/kg y 950,63 mg/kg, específicamente en las inmediaciones de la planta de tratamiento de aguas servidas, situada en extremo sur de la laguna. Esta evidencia cuestiona la eficiencia del tratamiento de las aguas servidas que están siendo descargadas en el interior de la laguna. Se determinó que el fósforo se encuentra principalmente como fósforo orgánico ligado a minerales fosfatados de calcio (48,53%) y en segundo término en orden secuencial como: fósforo muy lábil o absorbido (13,89%), fosfato de hierro (13,54%), fósforo moderadamente lábil (7,35%) y por último en forma refractaria (6,87%). Las relaciones N/P, las cuales alcanzan valores de 9,58, en conjunto con los altos porcentajes de fósforo orgánico, revelan una fertilidad de tipo orgánico dentro de la laguna^[42].

González (2009) estudió la composición química y 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, Estado Falcón. La autora determinó que la relación C/N (7,9) calculada para las muestras captadas en la región podría ser consecuencia de una proporción apreciable de materia orgánica de origen marino, la cual contiene una mayor proporción de proteínas cuando se compara con el material leñoso de plantas terrestres o de manglares. Por otro lado, la concentración de fósforo total para las muestras de sedimento superficial oscilaron entre: 202 y 835 $\mu\text{g/g}$. La distribución espacial del fósforo total a lo largo de la zona estudiada es de una población logaritmo normal, producto de que la concentración de este elemento, de origen litológico, está controlada principalmente por la fracción inorgánica^[43].

Burbano (2010) determinó la distribución espacial de carbono y nitrógeno en los sedimentos superficiales del Lago de Valencia, Estado Carabobo. Las muestras fueron recolectadas a lo largo de todo el lago, para el caso de la determinación del N, se aplicó el método de kjeldahl, mientras que el carbono se determinó como

carbono total, carbono orgánico y carbono inorgánico. Encontró que las fracciones tamaño arcilla y limo fino controla en su mayoría la composición total de los sedimentos en el sistema estudiado, al ser esta la granulometría dominante. La estimación de nitrógeno a través del carbono orgánico presente en la muestras, puede ser aplicada haciendo uso del factor 0,1 para estas muestras de sedimentos; así mismo la estimación de carbono total calculado por adición de carbono orgánico y carbono inorgánico para las muestras de sedimentos, puede ser aplicado para la determinación de carbono total. La autora concluye que el carbono inorgánico en los sedimentos del Lago de Valencia fue acumulado en mayor proporción en los sedimentos de grano grueso, especialmente en las fracciones de arena gruesa, arena muy gruesa y gravas, encontrándose hacia las periferias del lago; mientras que el carbono orgánico, carbono total y nitrógeno en los sedimentos del Lago de Valencia son acumuladas en mayor proporción en los sedimentos de grano fino, especialmente en la fracción menor a 0,045mm ^[44].

Henríquez (2011) llevó a cabo la caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, los cuales fueron analizados en las distintas fracciones granulométricas del sedimento y al mismo tiempo se determinó la concentración de metales pesados en los puntos de muestreo establecidos en la fracción <230 mallas. Los resultados indicaron que aguas arriba del Río Tuy predominan las fracciones más gruesas del sedimento atribuida a la morfología de la pendiente la cual es abrupta, además de la alta energía del río, mientras que aguas debajo de la cuenca predominan las fracciones de arena medias a finas del sedimento, atribuyéndolo a la poca energía del río y a las menores pendientes, lo que trae como consecuencia, que dominen procesos de floculación y sedimentación. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluyó que los elementos están más asociados a la materia orgánica, arcillas y oxihidróxidos cristalinos. Henríquez señala que los ríos Guaire y Caucagua, son afluentes de mayor alteración ambiental que desestabilizan y deterioran al Río Tuy ^[45].

Martínez (2011) caracterizó los elementos C, N y P presentes en sedimentos superficiales de la región marino-costera al norte y sur de la península de Paria, Estado Sucre. Determinó el carbono total mediante la técnica de combustión seca, al igual que el carbono orgánico, mientras que el nitrógeno total y el fósforo total por el método de Valderrama. Se obtuvieron las siguientes relaciones: C/N un promedio de 23,67; para C/P una razón de 48,20 y para N/P un promedio de 2,23. De manera general, se llegó a la conclusión de que la distribución espacial de estos elementos puede estar influenciada por las corrientes marinas y patrones de afloramiento costero, además del efecto causado en la producción, distribución y sedimentación de materia orgánica en el área estudiada, causado por la descarga del Río Orinoco que impacta directamente las aguas y sedimentos superficiales del Golfo de Paria, y las del Río Amazonas a través de la corriente de Guayana. De acuerdo con los resultados obtenidos, pudo deducir que la materia orgánica en los sedimentos de la Plataforma Norte de la Península de Paria es de origen autóctono como consecuencia de la productividad primaria. En el caso del Golfo de Paria, existe una mayor variabilidad de materia orgánica, ya que posee diversas fuentes, como las marinas y continentales ^[46].

Navarro (2011) realizó un estudio geoquímico de los metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy. Determinó los elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Ni, Mn, Pb y Zn, a través de la técnica de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplada, a excepción del Hg, el cual fue determinado por un equipo del tipo DMA-80, en muestra total. Los resultados obtenidos indican que las concentraciones determinadas fueron superiores al valor promedio de referencia para ríos no intervenidos. Los afluentes como Quebrada Cúa, Quebrada Ocumarito, Río Cauagua, Río Guaire, entre otros, introducen una importante carga de metales pesados al río principal. En general, se observó que la carga de metales pesados en el Río Tuy ha aumentado en las dos últimas décadas por el crecimiento de las actividades agropecuarias, domésticas e industriales ^[47].

5. ZONA DE ESTUDIO

La cuenca del Río Tuy presenta una longitud aproximada de 260 Km, desde su nacimiento en la parte sur de la Serranía del Litoral cercano al pico Codazzi, en el estado Aragua, atravesando los Valles del Tuy alto y medio, y la llanura de Barlovento, hasta su desembocadura en Boca de Paparo, en el estado Miranda, esta cuenca posee un área aproximada de 6600 km² (ver figura 8) ^[48].

Entre los principales afluentes, que drenan hacia el Río Tuy, se encuentran los siguientes: Río Guaire, Río Tarma, Río Ocumarito, Río Sucuta, Río Guare, Río Taguacita, Río Caucagua, Río Taguaza, Río Panaquirito, Río Cuirá, Quebrada Yaguapo, Quebrada Urba y Quebrada Sapo, las cuales presentan una contribución significativa sobre la composición química del Río Tuy, que es la corriente principal de esta cuenca hidrográfica ^[45].

5.1. Ubicación

La cuenca del Río Tuy está ubicada, en la región nor-central de Venezuela, la cual comprende la parte centro oriental del estado Aragua y la parte central del estado Miranda. Su nacimiento se encuentra en la vertiente sur de la Serranía del Litoral a unos 2400 metros de altura sobre el nivel del mar, al norte de la Colonia Tovar, estado Aragua, luego cambia su rumbo a oeste-este, la cual es afectada por la falla de la Victoria, para finalmente desembocar en Boca de Paparo, estado Miranda ^[49].

5.1.2. Límites

Al norte con la Fila Maestra de la Serranía del Litoral Central, la cual es divisoria de agua de la cuenca del Río Tuy (flanco norte), con la del Litoral Caribe Central; al sur, se encuentra la Fila Maestra de la Serranía del Interior, divisoria de agua de la cuenca del Río Tuy (flanco sur), con la cuenca de los llanos; al este limita con el Mar Caribe y al oeste, la divisoria de aguas de la cuenca del lago de Maracaibo y del Río Tuy ^[48].

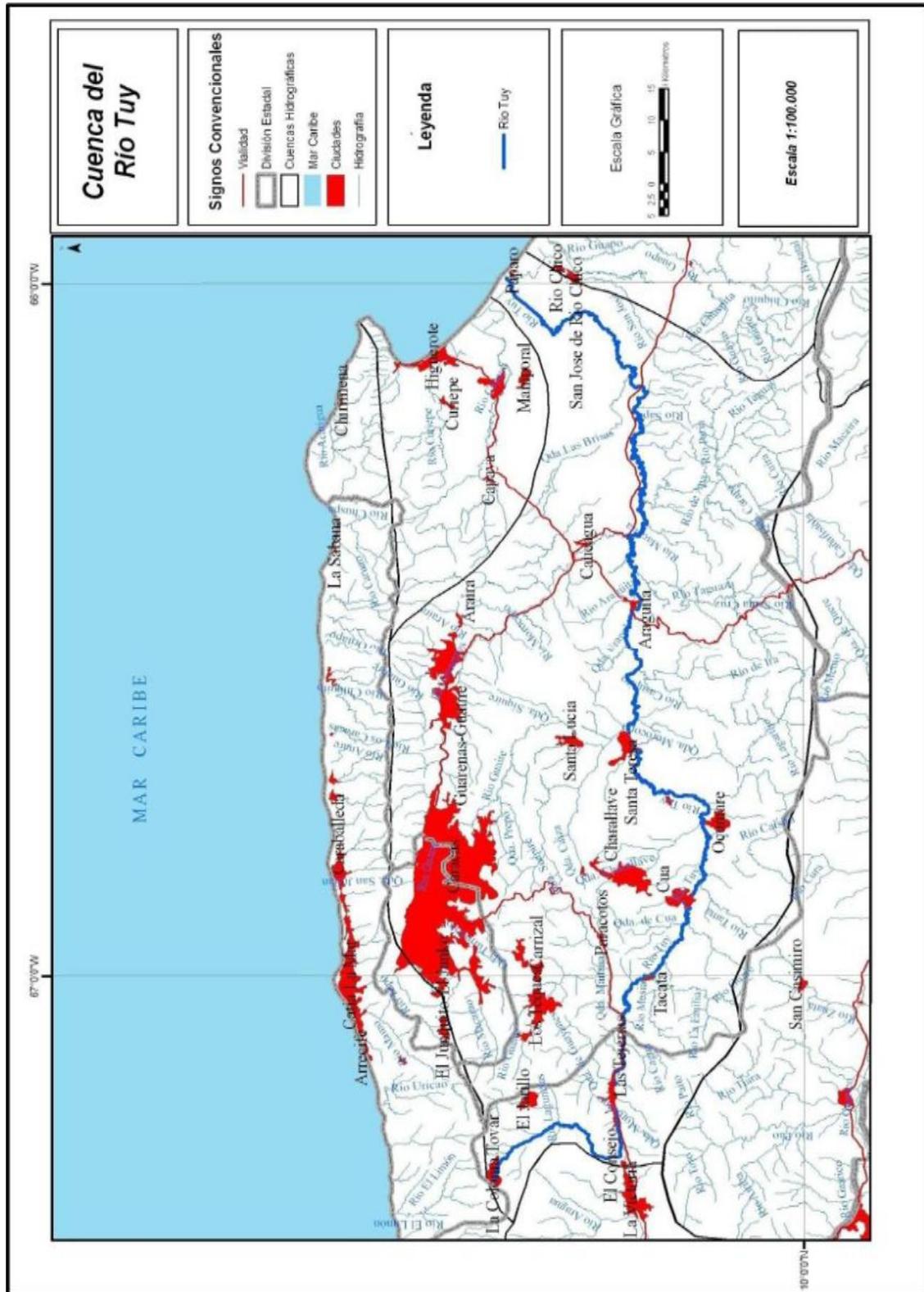


Figura 8. Cuenca del río Tuy [45].

5.1.3. Relieve

Se caracteriza por poseer una topografía heterogénea, encontrándose áreas de relieves bajos entre 0 y 200 metros sobre el nivel del mar, referidas a las subregiones llanura de Barlovento (entre 0 y 100 metros), y las Serranías del Interior Central y Litoral (100 y 200 metros), donde predominan lomas y colinas que rodean a la llanura de Barlovento; además están presentes áreas de relieves medianos, las cuales comprenden alturas que varían entre 200 y 1000 metros sobre el nivel del mar. Por último, las áreas de alto relieve que comprenden la serranía del litoral y las serranías del interior, desde 600 hasta 2700 metros sobre el nivel del mar ^[48].

5.1.4. Clima

Comprende dos épocas principales, un período lluvioso, enmarcado entre los meses de mayo a octubre y un período de sequía, entre los meses de noviembre y abril. Las temperaturas promedio en esta cuenca van desde 25 °C hasta 30 °C ^[45].

5.1.5. Vegetación

La vegetación es de tipo herbácea, donde dominan las actividades agropecuarias, referidas a zonas de cultivos (Hacienda Buen Paso, Hacienda Santa Teresa, Panaquire y Los Galpones). Además está presente la vegetación del tipo arbórea, en las zonas montañosas de la Serranía del Litoral y las Serranías del Interior ^[45].

5.1.6. Geología

En el marco geológico local, el Río Tuy se encuentra asociado a las siguientes formaciones:

- **Formación Las Mercedes:** la formación es una serie de esquistos principalmente calcáreos, con zonas arenosas, grafitosas y localmente micáceas, de tinte rosado característico en sus afloramientos; abundan los filones de calcita blanca y marrón. En superficie fresca los esquistos son grises con zonas blancas; el color rosado de meteorización se debe a la

oxidación de la pirita, muy abundante en la formación, además se menciona la presencia de grafito, mica y cuarzo. En su parte superior, la formación contiene abundantes vetas de cuarzo, en su mayoría paralelas a la esquistosidad, como lentes intensamente deformados en el esquisto. Las abundantes capas de caliza en la unidad puede ser delgadas y esquistosas, o gruesas y macizas, de textura uniforme y color gris a negro; todas son lenticulares, por lo cual no constituyen estratos guías ^[49].

- **Formación El Caño:** la unidad se compone de metatobas laminadas, filitas tobáceas, conglomerados volcánicos, metalavas y sills hipabisales, y se extiende a lo largo de la Serranía del Interior en los estados Carabobo, Aragua, Miranda y Guárico ^[50].
- **Formación Tuy:** esta formación se caracteriza por una intercalación de conglomerados líticos, mal consolidados, con arcillas, lutitas y cantidades menores de margas y areniscas; las capas son de espesores variables, generalmente de 1 a 3 metros con estratificación mal definida, los conglomerados suelen presentar estratificación cruzada ^[49].
- **Formación Siquire:** consiste de areniscas bien estratificadas, intercaladas con limolitas y lutitas laminares, con algunos conglomerados y una caliza. Las areniscas y conglomerados son líticos de cemento calcáreo y colores entre gris verdoso, gris rosado y crema; las capas individuales tienen espesores entre 20 y 60 centímetros. Son frecuentes las limolitas laminares y lutitas grises astillosas y laminares ^[50].
- **Formación Aramina:** conformada por conglomerados basales que van de 30 a 50 metros, que incluyen algunas capas de calizas impuras con fragmentos angulares de esquistos, seguidos de lutitas de color gris verdoso y areniscas con escasas calizas limosas intercaladas en la parte inferior ^[50].
- **Formación Cumaca:** se encuentra enmarcada dentro de la Quebrada La Cumaca, subtributario del Río Tuy, que cruza el camino a Aragüita 7 Km al suroeste de Caucagua. La litología consiste en lutitas grises verdosas, marrones y negras, y un porcentaje relativamente pequeño de areniscas ^[50].

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1. Recolección y selección de las muestras a analizar

La recolección de las muestras de sedimentos de fondo fue llevada a cabo durante el lapso comprendido entre los meses julio, agosto y septiembre de 2010, y está representada por 16 puntos de muestreo a lo largo de la cuenca del Río Tuy y 15 puntos de muestreo referidos a los principales afluentes del mismo. La ubicación de los puntos de muestreo, la distancia entre estos en relación al Pico Codazzi, y los afluentes tomados en cuenta, es presentada en las tablas 5 y 6 ^[45].

Tabla 8. Puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi ^[45].

Punto de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia (km)	Efluentes
Colonia Tovar	Los molinos	687341E; 1150771N	2,0	Agropecuaria
Hda. Buen Paso	San francisco	694500E; 1138000N	20,6	Agropecuaria y doméstica
Hda. Torre Casa		693200E; 1138200N	26,7	Agropecuaria
Hda. Santa Teresa	Sabaneta-Los Cerritos	692600E; 1132900N	30,0	Agropecuaria y doméstica
El Consejo	Sabaneta	690668E; 1132710N	34,2	Agropecuaria y doméstica
Guayas	Curiepe-Las Tejerías	702800E; 1134100N	39,9	Industrial principalmente
Boca de Cagua	Río Cagua	707639E; 1132550N	44,1	Agropecuaria y doméstica
Tacata	Tacata-Piedras Azules	719300E; 1128800N	59,0	Doméstica
Cúa	Cúa-Los Claveles	730500E; 1123400N	70,2	Agropecuaria e industrial
Aeropuerto Metropolitano	Aeropuerto Metropolitano	743900E; 1121000N	85,7	Agropecuaria y doméstica
Lagartijo	Embalse Lagartijo	750000E; 1129500N	102,7	Doméstica e industrial
Santa Teresa del Tuy	Santa teresa del Tuy	756500E; 1131800N	113,3	Doméstica e industrial
Araguita	Araguita	779500E; 1131800N	144,1	Doméstica
Panaquire	Panaquire	802900E; 1131600N	185,8	Agropecuaria y doméstica
Los Galpones	San juan-Anzuelo-Hoyo	823300E; 1140900N	228,0	Agropecuaria
Boca de Paparo		829000E; 1150500N	262,0	Desembocadura

Tabla 9. Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy ^[45].

Afluente	Coordenadas U.T.M	Ubicación	Distancia (km)
Qda. Guayas	702822E 1123300N	Las Tejerías	39,4
Río Guare	719300E 1128400N	Tacata	58,5
Qda. Cúa	730900E 1127200N	Cúa	70,7
Río Tarma	734000E 1121100N	Vía Cúa-Colonia Mendoza	75,8
Río Ocumarito	741800E 1119400N	Ocumare del Tuy	83,3
Qda. Charallave	742700E 1122000N	Charallave	85,3
Río Sucuta	746700E 11220100N	Vía Ocumare- Lagartijo	89,7
Río Guaire	757800E 1133500N	Mopia en Santa Teresa	116,7
Río Taguaza	782000E 1123900N	Las Delicias –La Pastora	151,3
Río Caucagua	789100E 1133200N	Mendoza	160,7
Río Cuira	793900E 1128600N	El Oro	170,5
Río Panaquirito	803300E 1130300N	Panaquire	187,3
Qda. Yaguapo	805700E 1128700N	Las Sábilas	193,0
Qda. Urba	807300E 1128600N	Hueco Oscuro	193,0
Qda. Sapo	809500E 1130500N	Hueco Oscuro	197,4

Por otro lado, el procedimiento experimental se dirigió al análisis de 6 muestras recolectadas en lo que se denominaron puntos estratégicos, los cuales se consideran como representativos de la zona de estudio, ya que los mismos están ubicados cerca de la naciente, en la parte media y en la desembocadura del Río Tuy, lo cual permitió evaluar de manera general el comportamiento de las especies determinadas a lo largo del sistema. A estas muestras se les realizó el estudio elemental en cada fracción granulométrica obtenida, estas son: gravas, arenas muy gruesa, gruesa, media, fina y muy fina (>2 mm, 1-2 mm, 0,50-1 mm, 0,25-0,50 mm, 0,125-0,25 mm, 0,0625-0,125 mm, respectivamente). Estos puntos de muestreo estratégicos pueden visualizarse en la tabla 7.

Tabla 10. Puntos de muestreo estratégicos para el análisis elemental por fracciones granulométricas ^[45].

Río Tuy	Afluente
Hacienda Buen Paso	Río Guare
Santa Teresa del Tuy	Río Cuira
Boca de Paparo	Río Guaire

6.2. Análisis de las muestras recolectadas (etapa de laboratorio)

Para alcanzar los objetivos propuestos en el presente trabajo se llevó a cabo el estudio y determinación del C, N, P y S a través de diferentes técnicas analíticas, las cuales se describirán a continuación.

6.2.1. Carbono Total (CT)

El porcentaje de carbono total en las muestras se determinó con un equipo analizador marca LECO (modelo C-144) cuyo fundamento principal es el método de combustión seca ^[46]. Para ello se colocó cerca de 200 mg de muestra pulverizada en un crisol de porcelana, agregando una pequeña cantidad (200 mg aproximadamente) de trióxido de tungsteno (WO_3), el cual actúa como un catalizador acelerando la combustión. Esta mezcla se introdujo en el horno a una temperatura de 1500°C, presión de gas 40 psi y una corriente de 19 amp. Esto provocó la oxidación de carbono a dióxido de carbono (CO_2), este fue detectado mediante una celda infrarroja. Un detector mide la absorción correspondiente a la vibración de “stretching” o estiramiento del doble enlace C=O a partir de esta absorción el sistema computarizado convierte el resultado de la absorción en porcentaje de carbono total presente en la muestra ^[44] ^[46]. A continuación, en la figura 9, se presenta un esquema de la secuencia utilizada en la determinación del CT.

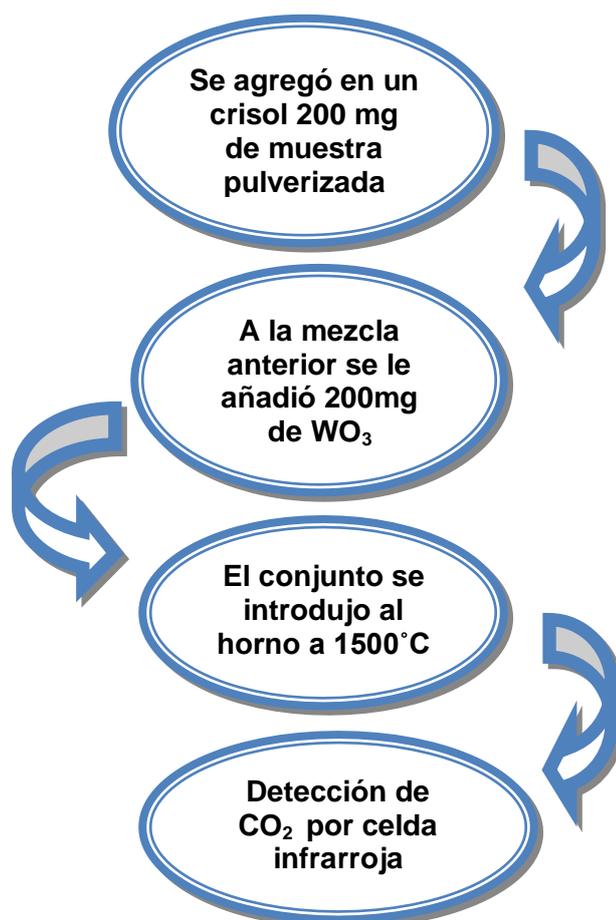


Figura 9. Determinación de CT mediante combustión seca/LECO C-144.

6.2.2. Carbono orgánico (Corg)

La concentración de carbono orgánico se determinó por el método de Walkley-Black, el cual es fundamentado en la oxidación del carbono orgánico con dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) en presencia de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). La cantidad de carbono oxidada es equivalente a la cantidad de iones dicromato reducida, determinando estos últimos mediante una titulación con una solución de sulfato ferroso amónico o sal de Mohr (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) ^[43]. El método se fundamenta en la siguiente reacción:



Para la determinación del Corg el procedimiento que se siguió es el siguiente: se pesaron 0,5 g de muestra en un beacker, se agregaron 10 mL de dicromato de

potasio y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, esto produjo la oxidación de la muestra, esta solución se dejó en reposo por 30 minutos, fue enrasada a 100 mL con agua destilada y dejada nuevamente en reposo 12 horas. Finalmente la solución de cada muestra se valoró por retroceso con sulfato ferroso amónico previamente estandarizado utilizando como indicador gotas de ferroina ^[43]. En la figura 10 se resumen cada uno de estos pasos.

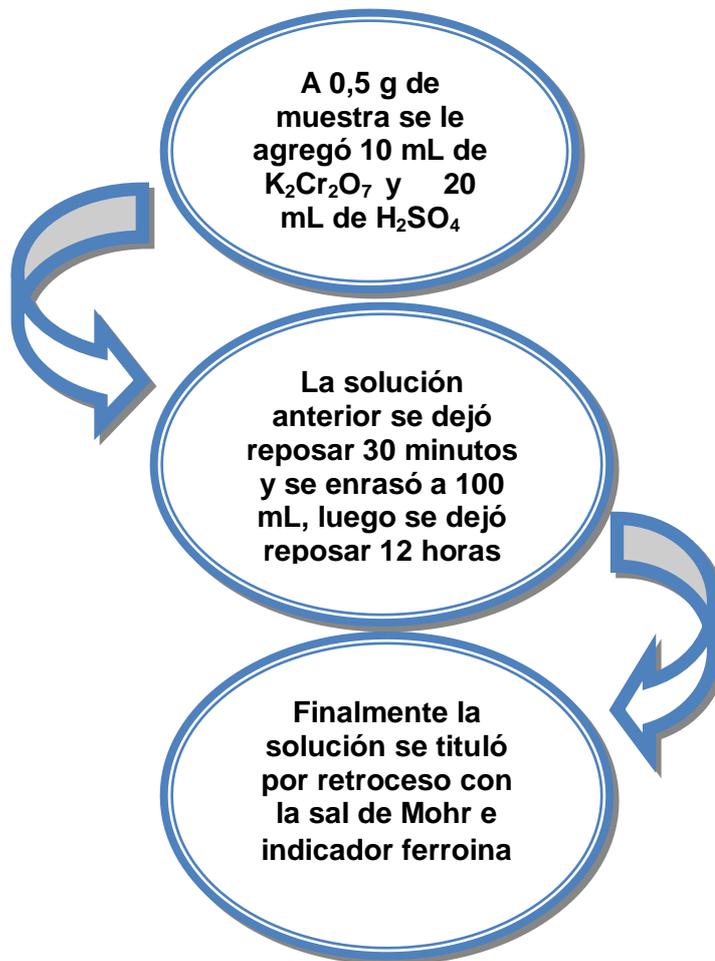


Figura 10. Determinación del Corg por el método de Walkley-Black.

Finalmente se aplicó la siguiente ecuación para calcular el Corg:

$$\% \text{ Corg} = \frac{(\text{meq de } K_2Cr_2O_7 - \text{meq de } FeSO_4) \times 0,336}{\text{Muestra (g)}}$$

6.2.3. Carbono inorgánico

El carbono inorgánico se determinó por la diferencia entre las concentraciones de carbono total y carbono orgánico, según la siguiente relación:

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

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

6.2.4. Nitrógeno Total (NT)

Para la determinación del nitrógeno se utilizó el método de Kjeldahl, modificado por Jackson (1976), el cual está basado en la conversión de nitrógeno a sulfato de amonio. Este método se puede dividir en tres etapas: 1) Digestión de la muestra; 2) Destilación y 3) Titulación ^[51].

- **Digestión de la muestra.** Este proceso consistió en agregar en los tubos de Kjeldahl 0,2 g de muestra, en nuestro caso sedimentos; luego se pulverizaron varias pastillas del catalizador Kjeldahl (sulfato de potasio y sulfato de cobre II). Una vez pulverizados se agregaron 2 g del catalizador a cada uno de los tubos digestores. Luego se añadió 3 mL de ácido sulfúrico concentrado junto con dos perlas de ebullición. Seguidamente los tubos de digestión se colocaron con la trampa para humos en el bloque para digestión marca *TECATOR digestion system 40*, el cual se ubicó en una campana de extracción, el digestor se encendió con el programa "0", el cual aumentó la temperatura gradualmente desde 90 hasta 360 °C, con una duración de cuatro horas aproximadamente, al transcurrir este tiempo los tubos fueron dejados a temperatura ambiente hasta enfriar. Finalmente las muestras se diluyeron con agua destilada, se filtraron y enrazaron a un volumen de 50 mL ^[51]. En la figura 11 se puede distinguir el proceso seguido.

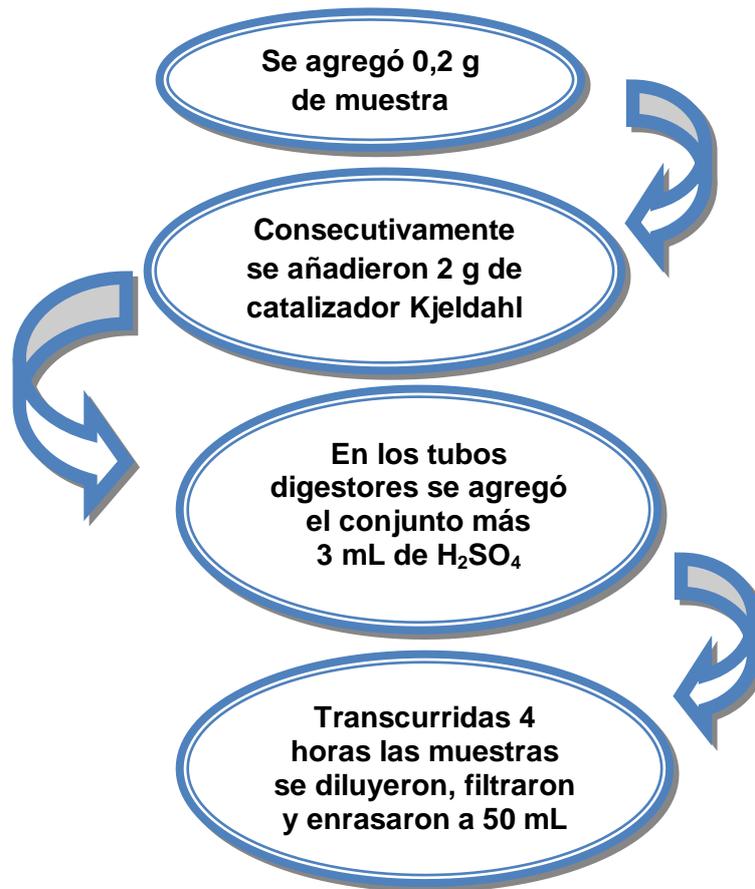


Figura 11. Primera etapa para la determinación del NT (digestión).

- **Destilación.** La destilación se llevó a cabo en un equipo *Kjeltec system 1002 distilling unit-TECATOR*. A través de este, el amoníaco libre es liberado de la solución por destilación de vapor, en presencia de exceso de álcali (NaOH). Primeramente se tomó una alícuota de 15 mL de la solución obtenida en la etapa de digestión y se colocó en el matraz Kjeldahl de destilación junto con tres perlas de ebullición, se ensambló el aparato de destilación conectando el matraz con el tubo de destilación, acoplando un embudo y un beacker, este ultimo contuvo 10 mL de ácido bórico al 2% y cinco gotas de indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno en una relación 2:1). Una vez realizado el montaje para la destilación, se cerró la llave del embudo y se agregaron 15 mL de hidróxido de sodio, se tapó el embudo y se encendió una manta de calentamiento que permaneció debajo del matraz de destilación. El hidróxido

de sodio se dejó caer gota a gota. La destilación terminó cuando la coloración del beacker cambió de morado a verde, se dejó reposar cinco minutos y se transfirió de inmediato a un beacker receptor para el siguiente paso, estos pasos son resumidos en la figura 12 ^[51].

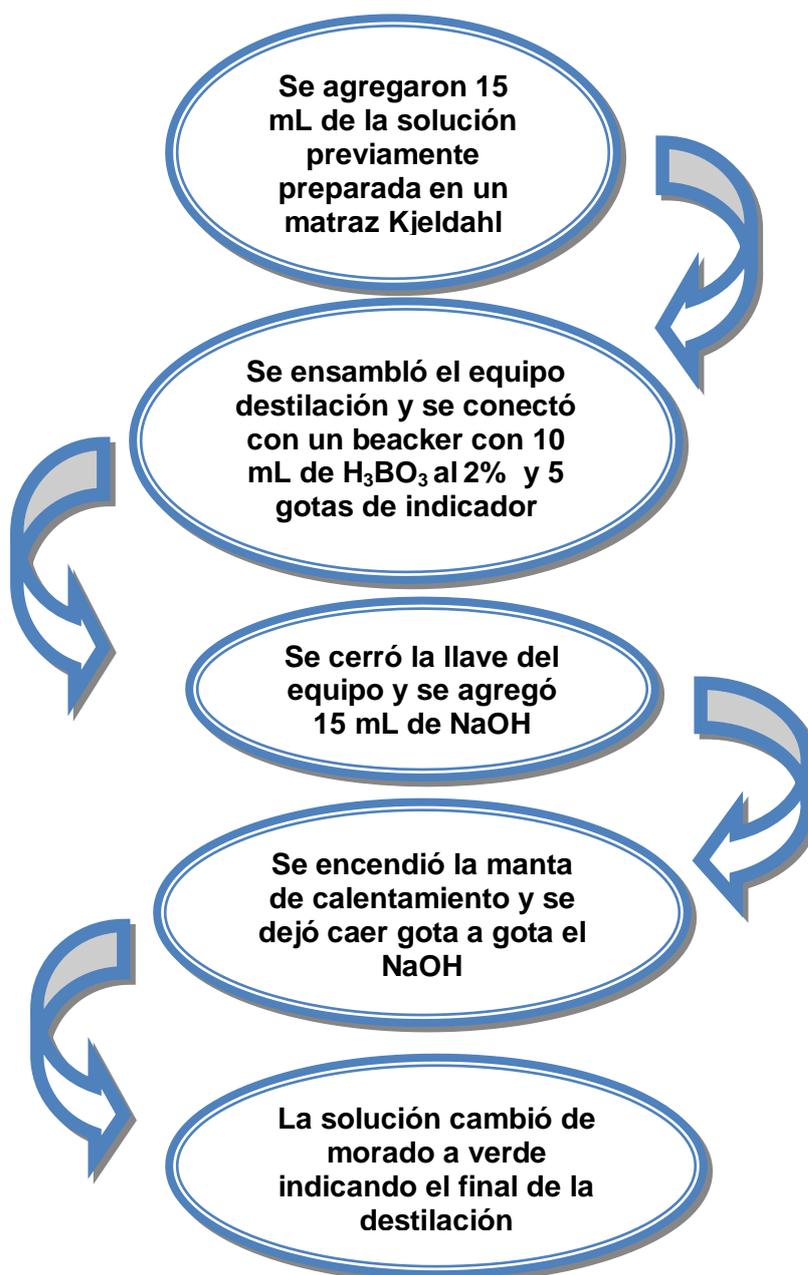


Figura 12. Segunda etapa en la determinación del NT (destilación).

- **Titulación ácido-base.** Para esta última etapa se llevó a cabo una titulación ácido-base empleando ácido clorhídrico estandarizado 0,01M, en la que el ión

borato fue neutralizado con los protones del medio, formándose ácido bórico y cloruro de amonio, mediante esta titulación se determinó la cantidad de nitrógeno en la muestra directamente calculando los moles de ácido clorhídrico consumido durante la titulación y relacionándolo con la masa inicial de la muestra utilizada, esta relación se muestra en la siguiente ecuación ^[51]:

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

Donde:

V: volumen de ácido consumido en la valoración

M: concentración del ácido clorhídrico en mol/L

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

14,007 g/mol: es el peso molecular del nitrógeno

A continuación, en la figura 13, se muestra de manera esquematizada este proceso.

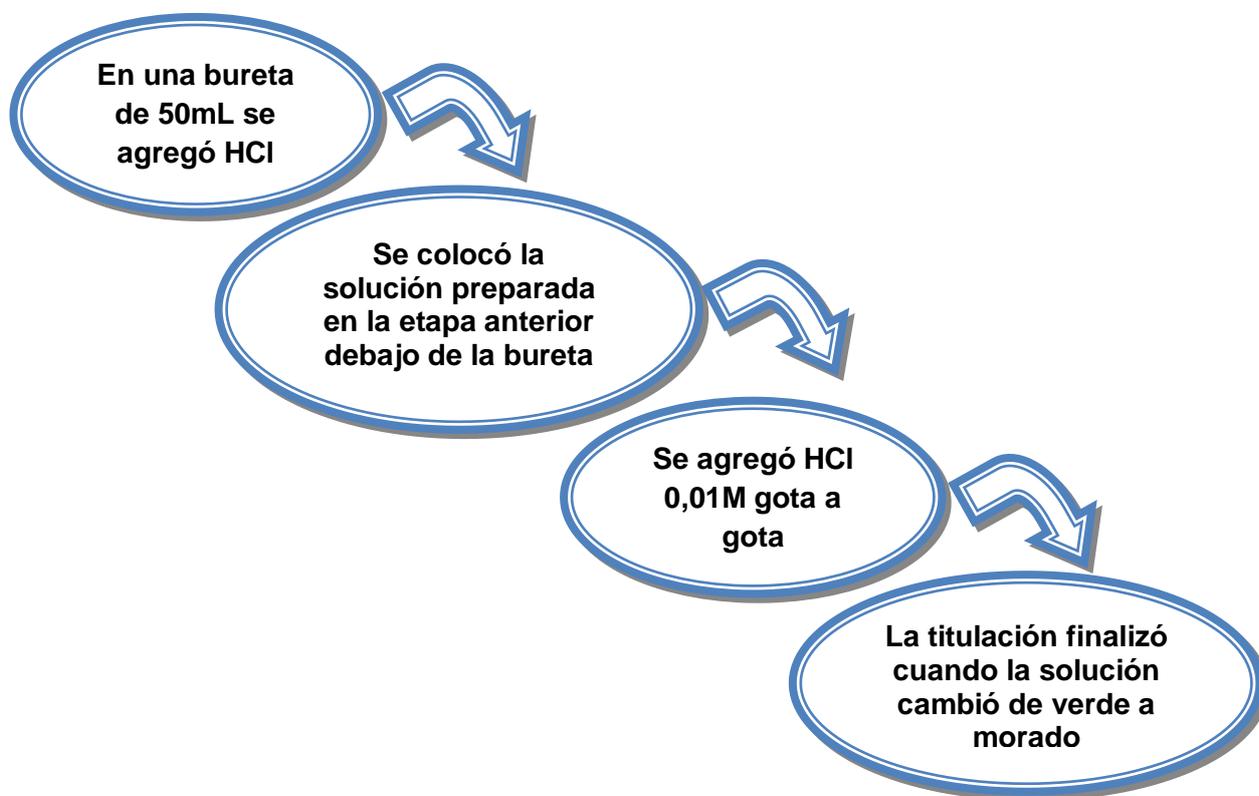


Figura 13. Etapa final en la determinación del NT (titulación).

6.2.5. Fósforo Total (PT)

Para la determinación del fósforo se utilizó el método colorimétrico desarrollado por Murphy y Riley (1962) ^[52].

Inicialmente se preparó un patrón de fósforo, para el cual se pesó 4,394 gramos de la sal fosfato di-ácido de potasio (KH_2PO_4) y se disolvió en 1 litro de agua destilada, de esta manera se obtuvo un patrón de 1000 mg/L. A partir de esta solución patrón se realizaron las diluciones necesarias para la curva de calibración. En la figura 14 se muestra la preparación de los patrones realizados.

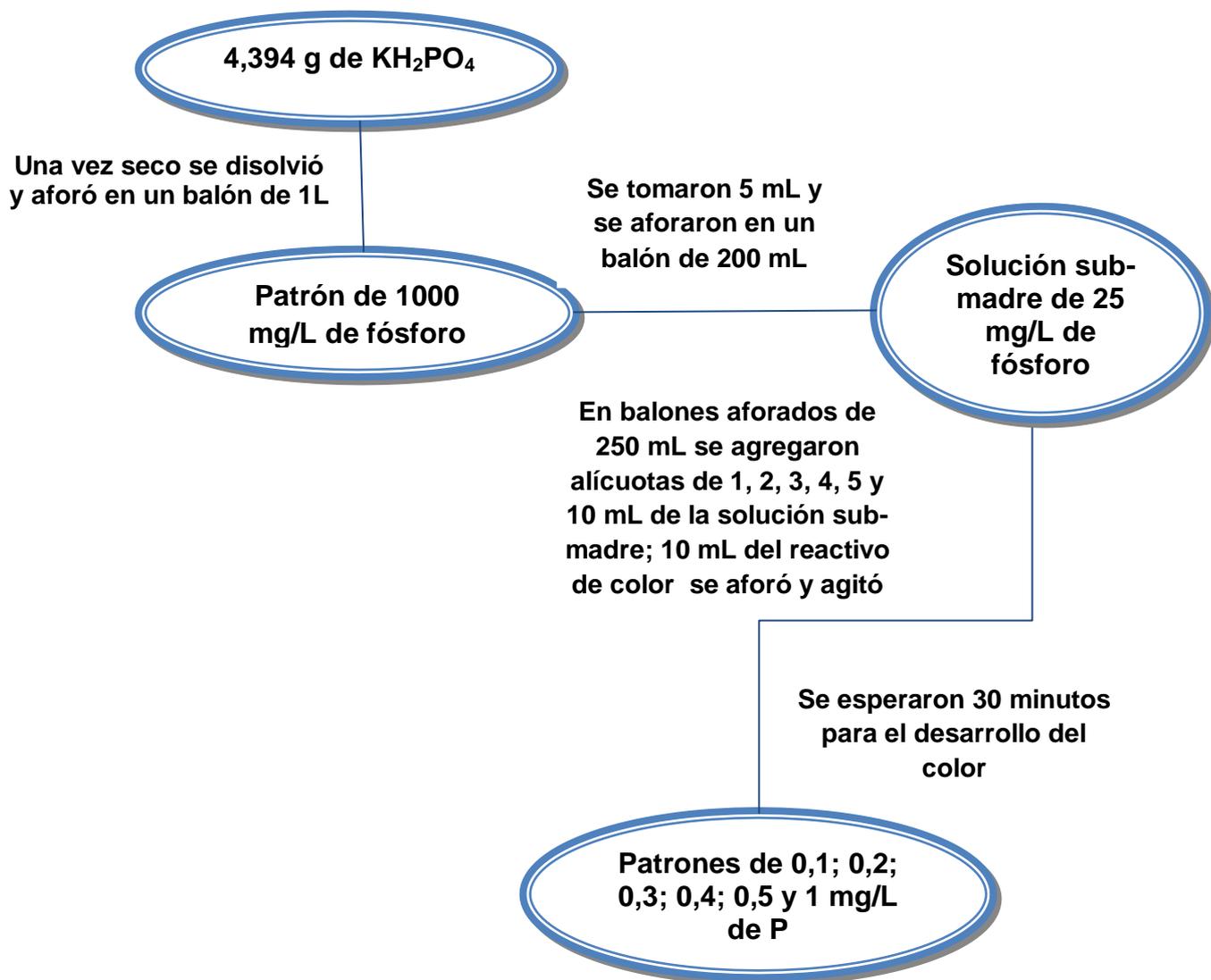


Figura 14. Preparación de los patrones de fósforo.

En primer lugar se realizó el proceso de digestión, el cual consistió en agregar en tubos digestores 1 g de muestra. Luego en cada tubo digestor se añadieron 2 mL de una solución binaria, cuya preparación radicó en lo siguiente: en un beacker de 2 L se adicionaron 800 mL de ácido sulfúrico concentrado al 98 – 99%. La solución fue colocada en una plancha de agitación dentro de una campana de extracción, luego se agregaron 0,16 g de pentóxido de vanadio y por último 200 mL de ácido perclórico concentrado al 60% [52].

La agitación se llevó a cabo por un lapso comprendido entre 12 y 24 horas hasta que se obtuvo una coloración amarillenta. El digestor consiste en un equipo marca *TECATOR digestion system 40*, en el cual la temperatura se graduó a 180°C, por un tiempo aproximado de 2 horas, una vez finalizado este tiempo, se dejó reposar y enfriar por 20 minutos. Luego las muestras fueron diluidas con agua destilada, filtradas y enrasadas a 50 mL [52].

A las digestiones se les ajustó el pH con HCl 5N y NaOH 5N, en presencia del indicador p-nitrofenol, agregando 8 mL del reactivo de Murphy & Riley, el cual contiene molibdato de amonio, tartrato de potasio antimonio, ácido ascórbico y ácido sulfúrico, que permitieron la formación de un complejo azulado, indicando la presencia del fósforo, la preparación de este reactivo es ilustrada en la figura 15. Finalmente la mezcla se aforó a 25 mL y se dejó en reposo hasta que se tornó coloreada.

La absorbancia se midió en un espectrofotómetro de doble haz a 880 nm, marca *Varian Techtron, serie S – 634*, con un rango de longitud de onda entre 180 y 1100 nm, a partir de una curva de calibración elaborada desde un patrón primario de fósforo de 25 mg/L [52].

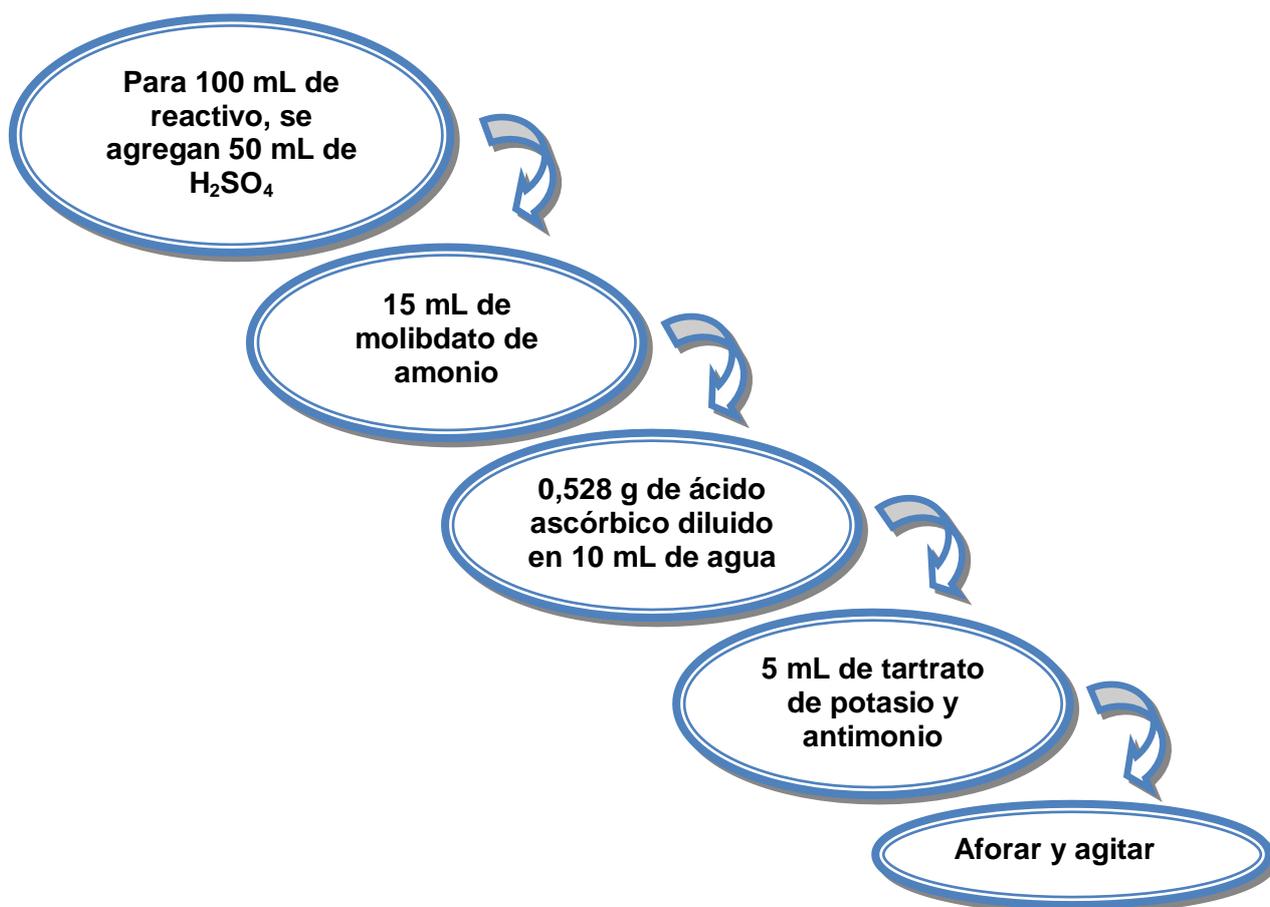


Figura 15. Preparación del reactivo de Murphy & Riley.

6.2.6. Azufre Total (ST)

La determinación del porcentaje de azufre total se efectuó en un analizador LECO SC-432. Para ello alrededor de 0,50 g de la muestra se agregaron en una navicilla de porcelana, la cual se introdujo en el horno del analizador a una temperatura de $1350^{\circ}C$. Como catalizador de la reacción se agregó trióxido de tungsteno (WO_3). Mediante una corriente de oxígeno tuvo lugar la combustión total de la muestra y el dióxido de azufre (SO_2) generado pasó por una serie de sólidos en los que se produjo la absorción de agua y de sólidos suspendidos. El SO_2 que sale fue llevado a un detector de infrarrojo que midió la absorción correspondiente a la vibración de “stretching” o estiramiento del doble enlace $S=O$. Un procesador convirtió la señal en

forma digital y el resultado directo fue el porcentaje de azufre (%S) ^[53]. En la figura 16 se puede observar el esquema seguido de manera simplificada.

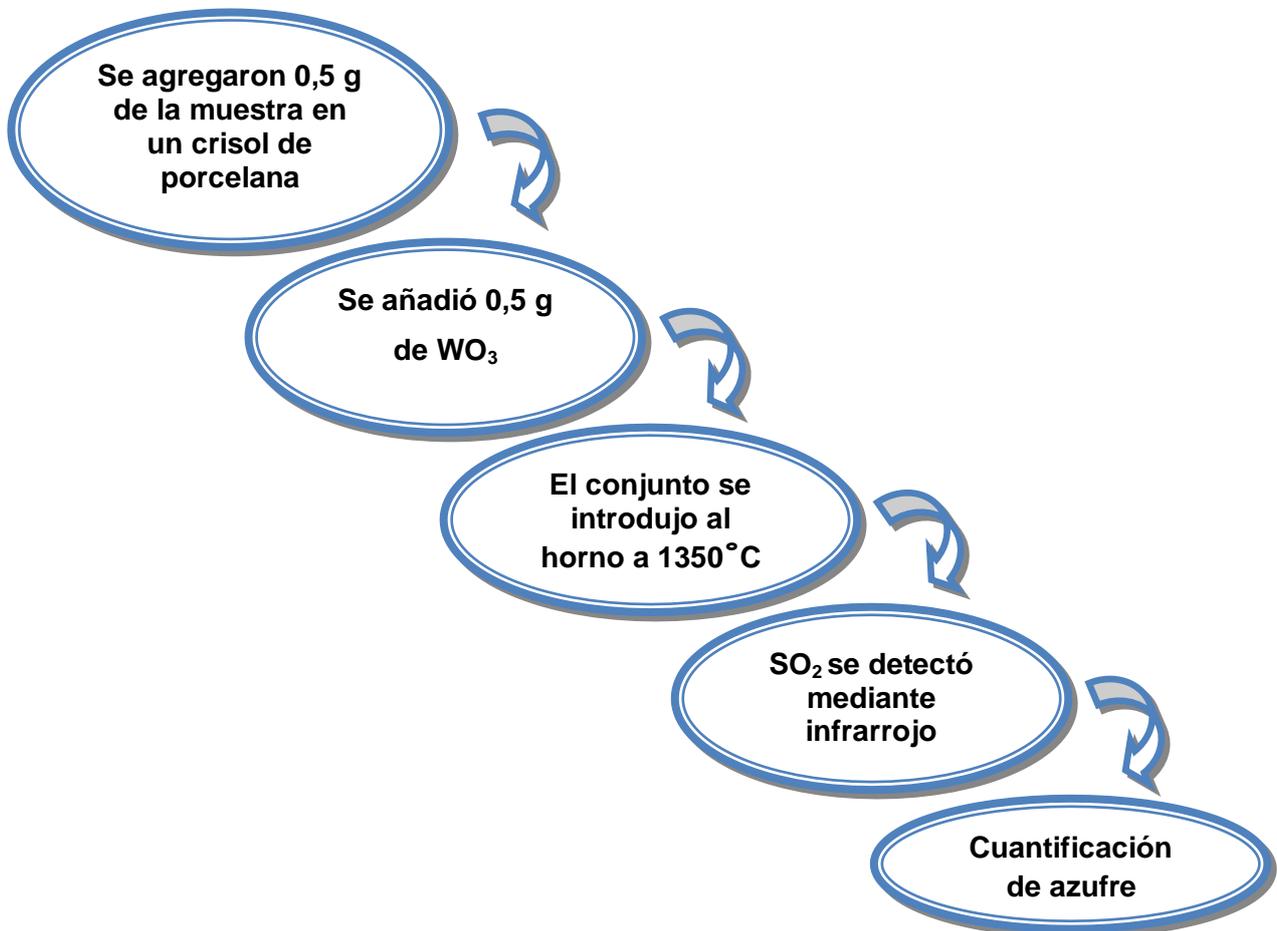


Figura 16. Determinación de fósforo total.

6.3. Precisión de los análisis

Finalmente se realizó el análisis por triplicado de tres muestras escogidas aleatoriamente, para de esta manera establecer la reproducibilidad y grado de confianza de los métodos analíticos utilizados, mientras que la precisión analítica de los resultados obtenidos fue evaluada a través del cálculo del promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de las muestras escogidas. También se analizó una muestra de un patrón certificado para cada uno de los elementos estudiados.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos en los análisis realizados a la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo depositados en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes. De igual forma se incluyen los resultados obtenidos del análisis de las distintas fracciones granulométricas de los seis puntos considerados como estratégicos dentro del marco del presente trabajo. Estos resultados fueron organizados de la siguiente manera: en primer lugar se consideran las concentraciones de carbono total (CT), carbono orgánico (CO), carbono inorgánico (CI), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT) y azufre total (ST), así como las correlaciones entre ellos y la concentración de los metales pesados determinadas en el trabajo llevado a cabo por Henríquez (2011). En segundo lugar se llevó a cabo el estudio de las concentraciones de CT, CO, CI, NT, PT y ST, por clase granulométrica en los sedimentos de fondo recolectados en los puntos considerados como estratégicos.

7.1. Carbono, nitrógeno, fosforo y azufre en los sedimentos del área en estudio

A continuación son presentados y discutidos los resultados obtenidos para cada una de las especies estudiadas en la presente investigación.

7.1.1. Carbono Total (CT)

Las concentraciones de las distintas formas de carbono determinadas en el presente trabajo se muestran en el apéndice D. El porcentaje de CT osciló entre 0,66 y 3,76 %, con un promedio igual al 1,44%, y una mediana de 1,32%. A continuación en la figura 17 se muestra la caja gráfica donde se resumen los datos estadísticos obtenidos.

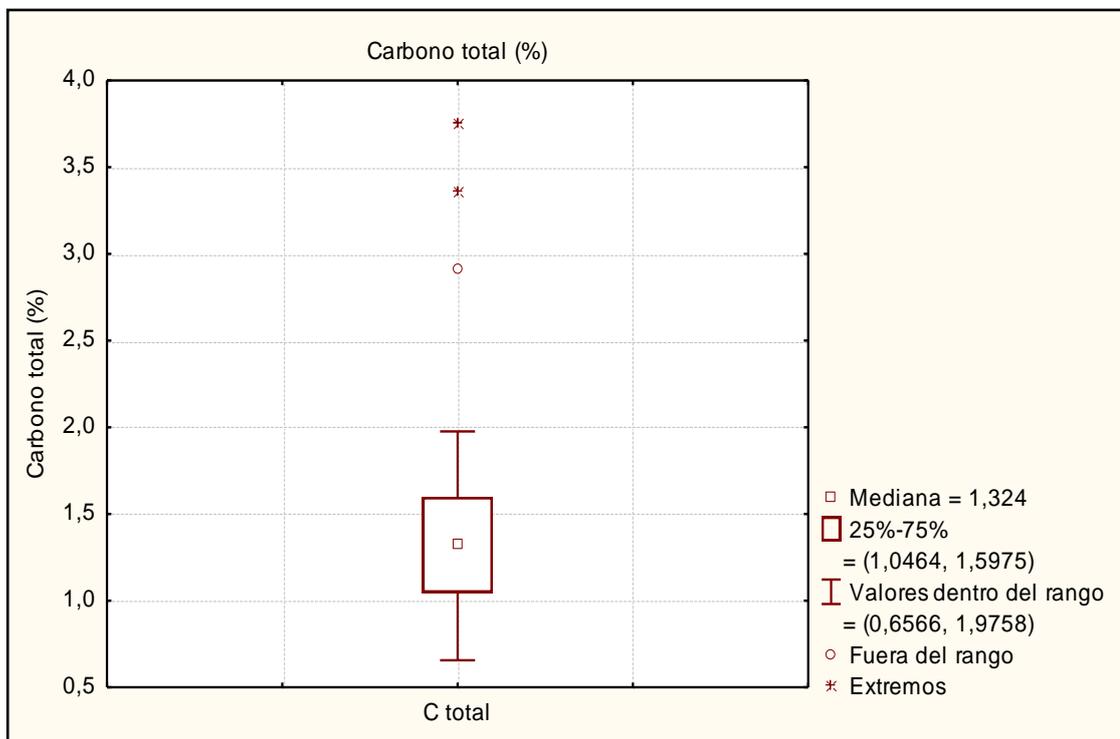


Figura 17. Caja gráfica para el CT determinada en la fracción limo arcilla.

El porcentaje de carbono total se mostró uniforme a lo largo de toda la cuenca del Río Tuy, el valor más alto es el encontrado en la muestra recolectada en la Quebrada Cúa (RT12) 3,76%, y los valores más bajos fueron los determinados para varios puntos cercanos entre sí, desde el Río Cuira a 170,5 km de la naciente hasta la Quebrada El Sapo ubicada a 197,4 km de la naciente del Río Tuy. Estos valores son: 0,66% para el Río Cuira, 0,658% en la Quebrada El Sapo y 0,76% en la Quebrada Urba.

Los resultados obtenidos para la concentración de carbono total en la fracción lodo para los sedimentos estudiados pueden ser comparados con otros valores determinados en distintos sistemas de Venezuela, entre ellos el estudio realizado por Martínez (2009) en la región marino-costera al norte y sur de la Península de Paria, en el Estado Sucre, donde se obtuvieron valores comprendidos entre 0,65 y 5,99% de CT con un valor promedio de 1,64%; además González (2009) encuentra

similares resultados en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Estado Falcón, cuyos valores para CT oscilaron entre 1,08 y 5,54 %, respectivamente. Es importante destacar la investigación hecha por Burbano (2010) en el Lago de Valencia, Estado Carabobo, quien encontró valores más altos para la concentración de carbono total, los cuales oscilan entre 1,94 y 15,24 %. Estos elevados valores reportados en esta investigación, atienden al alto grado de contaminación por la intervención antrópica que posee el sistema, donde recibe aportes del tipo industrial, agropecuarios y domésticos.

A través de un gráfico de probabilidad normal (figura 18) es posible observar cinco poblaciones de datos claramente definidas para los porcentajes de carbono total, donde los valores con un quiebre de pendiente más notable son los correspondientes a las muestras RT5 < 230, RT10 < 230, RT12 < 230 (Quebrada Guayas %CT=2,92; Río Ocumarito %CT=3,37; Quebrada Cúa %CT=3,76, respectivamente), a continuación en la figura 18 se muestran las referidas poblaciones de los valores obtenidos para dichas concentraciones.

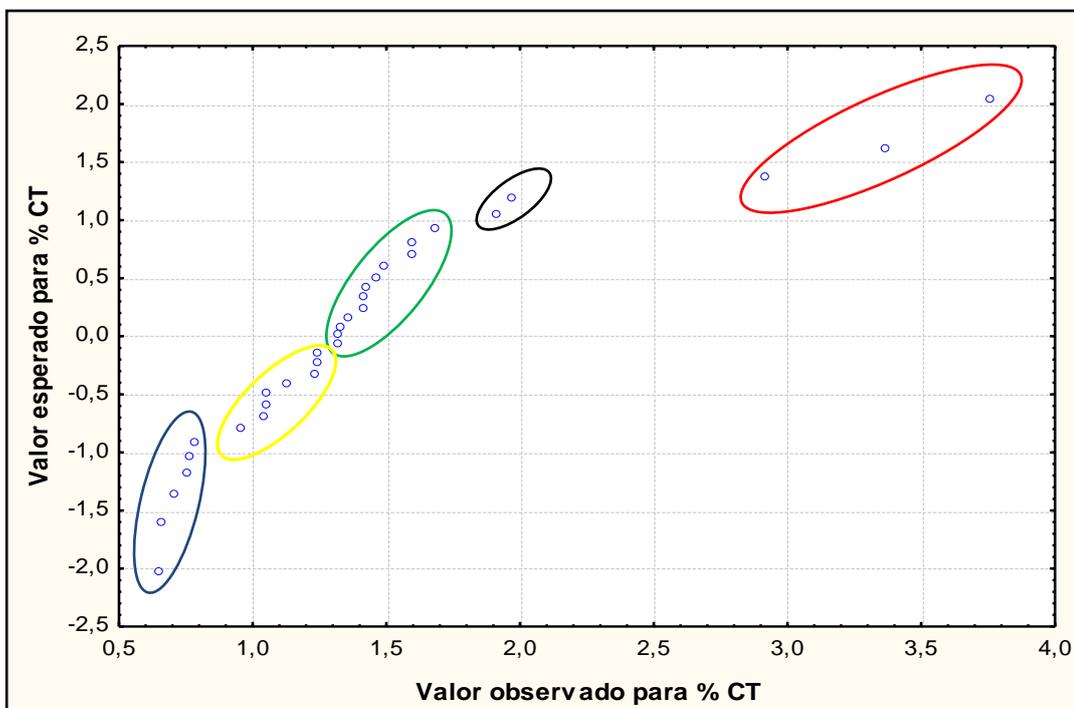


Figura 18. Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de CT obtenidos.

Estas poblaciones y la distribución del CT en la cuenca del Río Tuy y sus afluentes, puede observarse claramente en la figura 19, donde se muestra la distribución de este elemento. Nótese que las tres muestras con valores más altos para los porcentajes de carbono total (de 2,92 a 3,76 % de CT), son aquellas donde el quiebre de la pendiente fue mayor en el gráfico de probabilidad normal presentado antes y se ubican en lugares donde la población oscila entre cien mil hasta un millón de habitantes, alrededor de zonas industriales y de cultivo, por lo que se pudiera deducir que existe un control antropogénico del sistema en esa zona. Sin embargo, pareciera que el ingreso de los afluentes considerados como contaminados no influye en la concentración de CT en el Río Tuy, probablemente debido a que la contribución en volumen de los mismos hacia el sistema no sea lo suficientemente grande. Por otro lado, se reflejan los cinco grupos principales de familias de datos, donde la mayoría de ellos se ubican entre 1 y 2 % de CT.

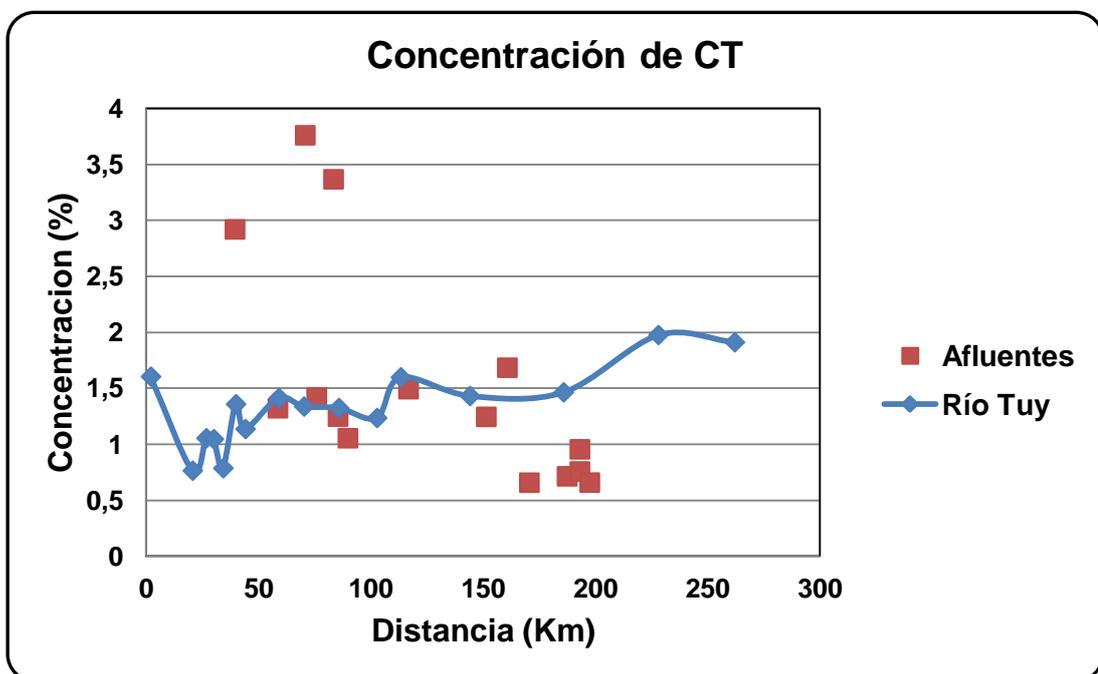


Figura 19. Distribución de CT en la cuenca del Río Tuy.

7.1.2. Carbono Orgánico (CO)

Los valores para el CO variaron entre 0,09 y 3,19 %, con un valor promedio que se ubica en 0,83% y una mediana de 0,68%. En la figura 20, que se presenta a continuación, se muestran los valores obtenidos para esta especie determinada.

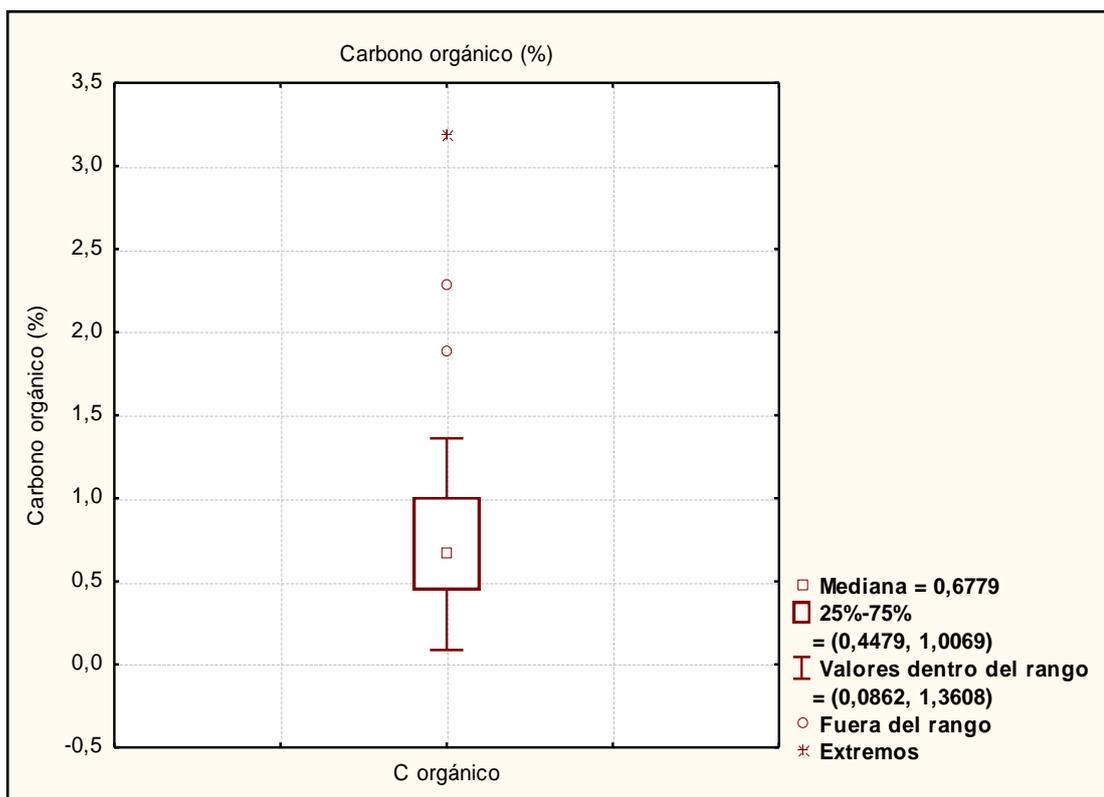


Figura 20. Caja gráfica para el CO determinada en la fracción limo arcilla.

Al igual que en los valores observados para el carbono total, en el % CO se tiene una uniformidad en los porcentajes obtenidos, con un valor extremo en la muestra tomada en la Quebrada Cúa (RT12 <230) 3,19%, la cual se ubica a unos 70,7 km de la naciente del Río Tuy. Al realizar un gráfico de probabilidad normal (figura 21) se observan varias familias principales de datos para la concentración de carbono orgánico, al igual que lo observado en el gráfico de probabilidad normal para el carbono total, llama la atención un cambio de pendiente abrupto para la familia de

datos correspondientes a las muestras recolectadas en la Quebrada Guayas (RT5 < 230), Río Ocumarito (RT10 < 230), y Quebrada Cúa (RT12 < 230). Cuyos valores obtenidos para la concentración de carbono orgánico son: 1,89; 2,29 y 3,19 %; respectivamente.

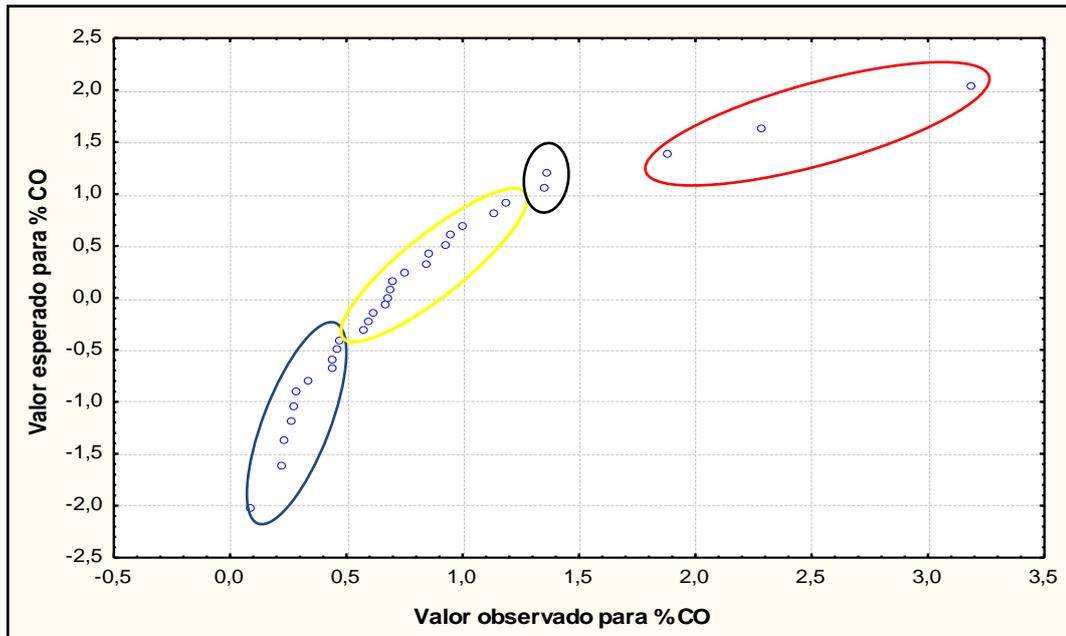


Figura 21. Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de CO obtenidos.

La concentración de carbono orgánico conseguida en la Quebrada Cúa se explica de acuerdo a la fisiografía de la zona; el río entra en una llanura aluvial, donde las aguas presentan menor energía, lo que favorece la sedimentación del material que transporta. Aunado a ello las actividades agropecuarias e industriales que allí se desarrollan, tienen gran impacto en la concentración observada para la estación referida. Los resultados encontrados en la zona de estudio concuerdan con los reportados por Meléndez (1987), quien reportó para la Quebrada Cúa el valor más alto de CO (1,49%), tomando en cuenta que este autor realizó su trabajo en la fracción arena muy fina del sedimento (<0,125mm).

Por otro lado, en el Río Ocumarito ubicado en las adyacencias de la ciudad de Ocumare del Tuy, se observa el segundo valor más alto en cuanto a la contaminación orgánica entre los sitios estudiados. Según los estudios realizados por García (1990) sobre los parámetros fisicoquímicos (pH, Eh y concentración de oxígeno disuelto) y el factor de enriquecimiento antrópico obtenido para la zona que fue 3,4; (tomando como valor de referencia 1,3 que se calculó a partir de siete zonas consideradas como de baja influencia humana) ^[54]. Estos valores obtenidos para la concentración de CO coinciden con la interpretación dada a dichos parámetros, atribuyendo su grado de contaminación a las actividades agro-industriales de la región. Por otra parte, se suman las observaciones de campo realizadas por Henríquez (2011) en la zona de estudio, donde la coloración de agua y su olor reflejaban una clara evidencia de contaminación proveniente de fuentes antrópicas. Por las razones antes mencionadas y el elevado valor obtenido para el CO en la zona, se considera que el papel que desempeñan las actividades antrópicas tienen un impacto severo en el sistema natural objeto de estudio.

En las cercanías de Guayas también se observó un valor alto para el porcentaje de CO, esto también coincide con la interpretación realizada a partir de los parámetros fisicoquímicos (pH, Eh y concentración de oxígeno disuelto) determinados por Meléndez (1987), García (1990) y Henríquez (2011), quienes indican que es un sitio muy contaminado. Su valor menor al de las estaciones inmediatamente siguientes (Río Ocumarito y Quebrada Cúa), se atribuye a las constantes lluvias en los últimos años, que pudo haber desplazado la zona de acumulación de ésta especie aguas abajo de Guayas, probablemente hasta Cúa, donde se observó un incremento notable en la concentración de CO.

El elevado porcentaje para CO encontrado entre las estaciones Santa Teresa del Tuy (1,01%) y Araguaita (0,68%) se puede asociar con las aguas servidas que provienen de la ciudad de Caracas y que son incorporadas al Río Tuy aguas arriba de este punto, desde el Río Guaire. Estas aguas podrían contener grandes cantidades de ácidos grasos, detergentes no biodegradables, entre otros, que al

entrar a la llanura aluvial de la zona comienzan a sedimentarse y acumularse. El Río Taguaza considerado como un afluente no contaminado presenta un valor de 0,96% de CO, dicha concentración se atribuye a que esta zona se encuentra dentro bosque húmedo, donde el aporte de materia orgánica por parte de la vegetación es alta. El contenido de CO disminuye levemente aguas abajo de Araguaita, esto se explica en virtud de que el río atraviesa el Parque Nacional Guatopo (Estados Miranda y Guárico), donde recibe el aporte de algunos afluentes no contaminados. Sin embargo, en la zona del Río Caucagua hay un aumento considerable del CO, debido a los aportes que recibe el río principal por parte de este afluente, que transporta los efluentes industriales, agrícolas y domésticos de las poblaciones cercanas (Guarenas, Guatire y Cagua). Estos resultados coinciden con los reportados por Guillén (1982), Meléndez (1987) y García (1990).

La disminución de CO desde Panaquire hasta Río Cuira desde un 0,85% hasta 0,45%, respectivamente, es debido a la baja energía con la cual el río se desplaza en esta zona, habiéndose quedado sedimentado gran parte del material suspendido en el tramo anterior, por lo que el material que el río transporta es menor, y por lo tanto el contenido de carbono orgánico en el sedimento debe ser menor.

A través un gráfico de correlación entre carbono total y carbono orgánico, se puede notar que el CO controla directamente la concentración de CT, es decir, que la mayor parte del carbono presente en las muestras de sedimentos analizadas se encuentra como carbono orgánico (figura 22). Mientras que en un gráfico de distribución normal realizado para el CO (figura 23) se pueden observar el comportamiento de las muestras a lo largo del Tuy. Dicho comportamiento es parecido al observado para el CT, en este caso se observa un comportamiento similar al de los valores para el porcentaje de CO en las muestras recolectadas en los afluentes principales como en el Río Tuy. De igual manera se aprecian cuatro grupos de familias principales, donde los valores más altos para el porcentaje de CO se encuentran en las mismas muestras donde se obtuvo el valor mayor para el CT.

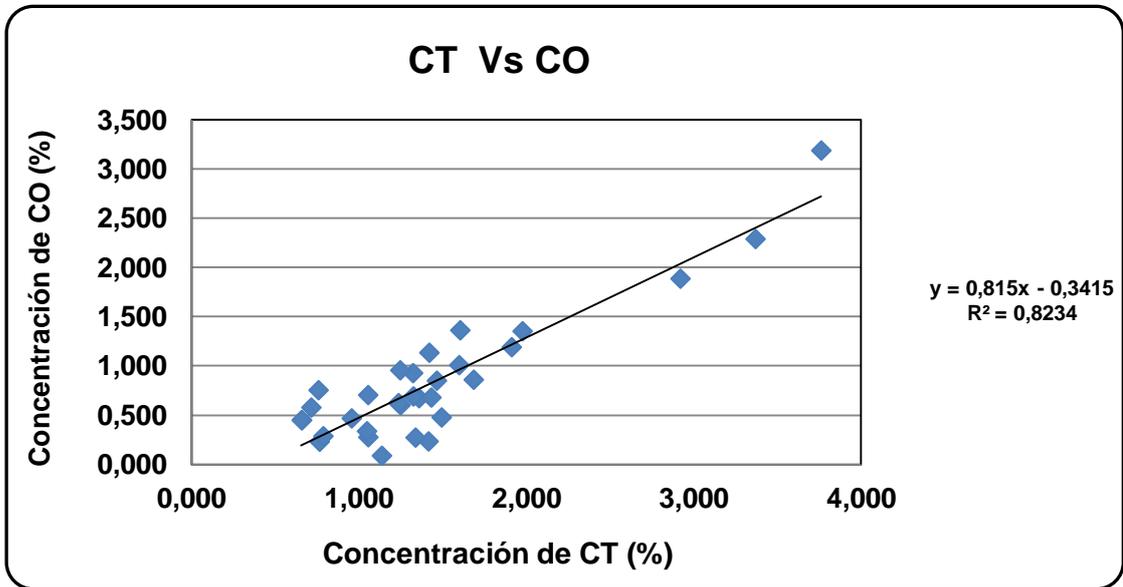


Figura 22. Correlación entre la concentración de CT y la concentración de CO.

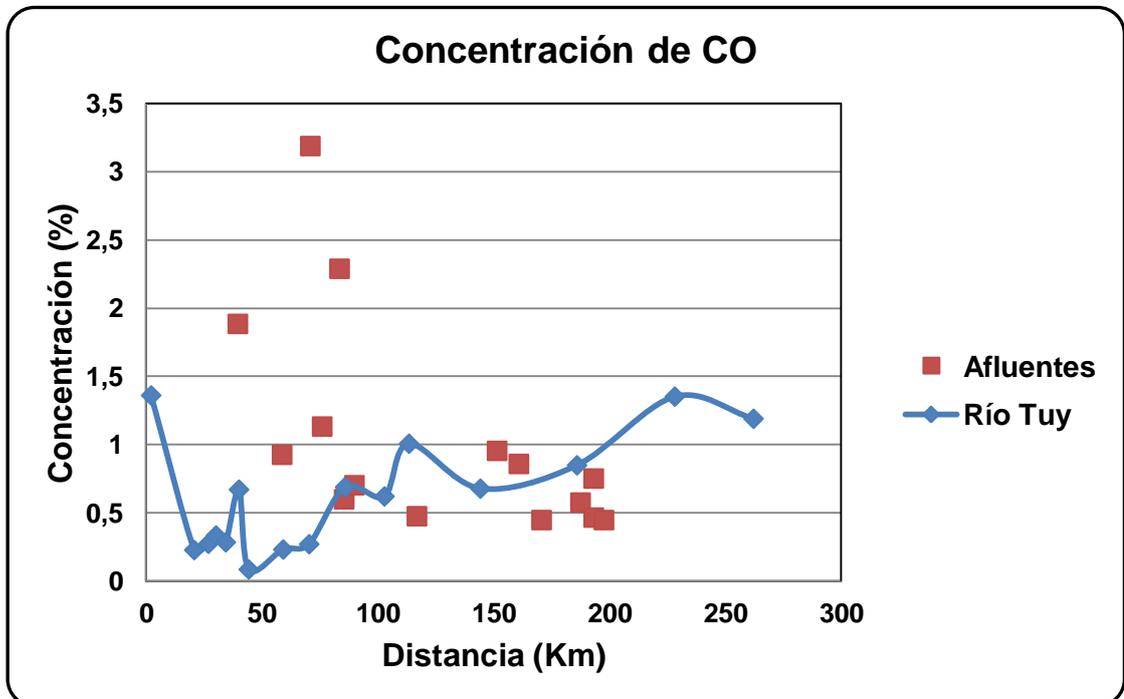


Figura 23. Distribución de CO en la cuenca del Río Tuy.

Los valores que se obtuvieron en el presente trabajo pueden ser comparados por los determinados por Guillén (1982), entre los cuales se observan diferencias significativas entre ellos, pues como es de esperarse, en muchos de los casos la concentración obtenida para el carbono orgánico es mayor en la actualidad con respecto al año de 1981, este aumento en las concentraciones observadas podría ser indicativo de que el carbono orgánico está siendo suministrado por los efluentes industriales y/o domésticos vertidos al Río Tuy. Es importante destacar que al igual que en el presente trabajo, Guillén (1982) encontró que la zona correspondiente a Guayas poseía una de las concentraciones más altas para el CO, atribuyendo este hecho a la inyección de materia orgánica por parte de los efluentes industriales y domésticos ubicados en la zona. Por otro lado, es importante destacar la similitud de los resultados obtenidos en esta investigación con los reportados por Dinelli *et al.* (2005), en los sedimentos de fondo del Río Arno en Italia, quien reportó valores que oscilaban entre 0,19 y 8,98 %, para un río que es considerado como contaminado ^[55]. En la tabla 11 se representan algunos de estos valores.

Tabla 11. Comparación entre los valores para CO obtenidos por Guillén (1982) y los reportados en el presente trabajo.

Muestra	Distancia con respecto al Pico Codazzi (km)	% CO Guillen (1981)	% CO (2012)
Hacienda Buen Paso	20,6	0,14	0,26
Río Guare	58,5	0,46	0,93
Lagartijo	102,7	0,43	0,62
Boca de Paparo	262,0	1,54	1,19

7.1.3. Carbono Inorgánico (CI)

Los valores obtenidos para la concentración de carbono inorgánico se encuentran en un rango comprendido entre 0,21 y 1,18 %; con un valor promedio de 0,61% y mediana de 0,62%. En la figura 24 se puede observar una caja gráfica que representa los datos antes mencionados.

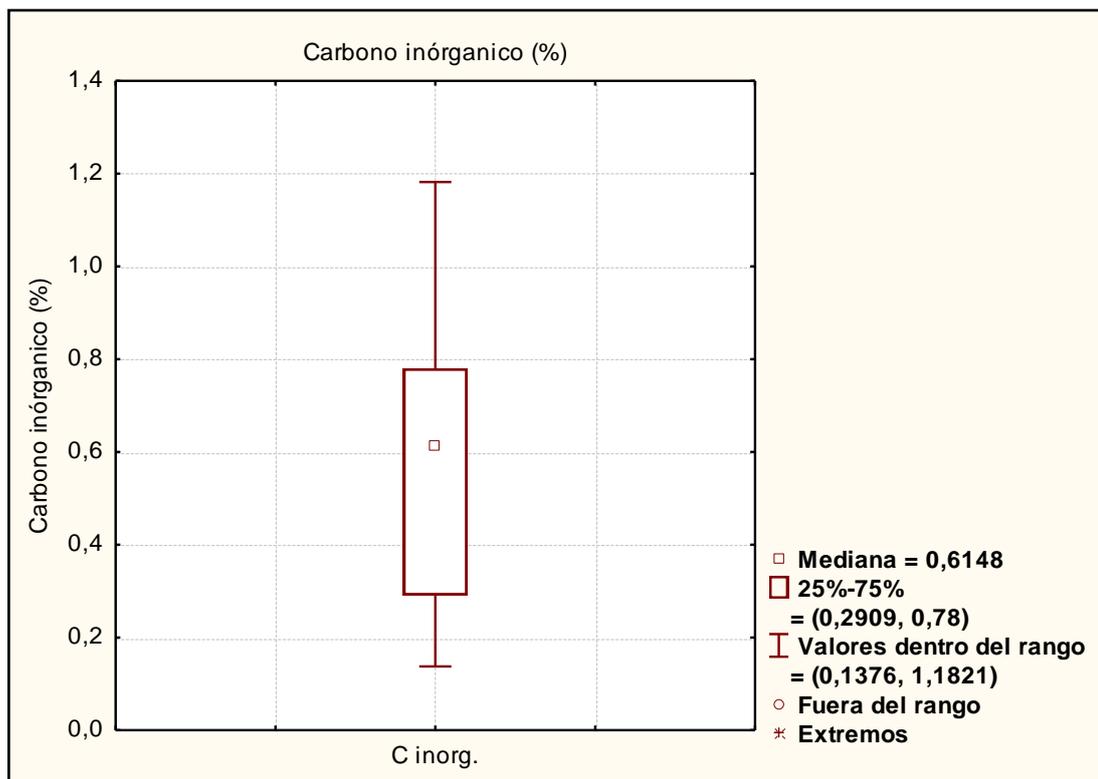


Figura 24. Caja gráfica para el CI determinada en la fracción limo arcilla.

Los porcentajes de CI son heterogéneos a lo largo de toda la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes; sin embargo, los valores más altos se encuentran entre puntos cercanos entre sí, los cuales van desde los 39 hasta los 70 kilómetros con respecto al Pico Codazzy (naciente del río), estos valores altos de CI pueden ser atribuidos a la litología, principalmente al aporte realizado desde la Formación Siquire, Formación Tuy y la Formación las Mercedes, las cuales contienen dentro de su litología conglomerados, areniscas, abundantes calizas y fragmentos calcáreos y se encuentran ubicadas en las cercanías de los puntos con mayor porcentaje de CI.

Al llevar a cabo la sustracción de los valores obtenidos para las réplicas realizadas en las distintas muestras de carbono total y orgánico se obtienen los datos que se muestran en la tabla 12, los cuales reflejan que el método utilizado es preciso.

Tabla 12. Calculo del porcentaje de CI por cada una de las réplicas realizadas para CT y CO.

Muestra	% CI	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
RT1 < 230	0,43	0,45	0,02	4,44
	0,44			
	0,48			
RT31 < 230	0,7	0,6	0,1	16,7
	0,5			
	0,5			

Para las concentraciones de carbono inorgánico se observó un menor número de grupos de familias o población de datos con respecto a las observadas para CT y CO, tal como se muestra en la figura 25. Pero de igual manera para la población con los valores más altos de CI, se apreció un cambio de pendiente marcado. Por otro lado, la figura 26 muestra la distribución del CI a lo largo del Río Tuy, donde de manera general se observa una distribución poco uniforme entre los valores del porcentaje de CI para los afluentes, los cuales están distribuidos por todo el sistema y sin una tendencia definida. Dentro de las muestras pertenecientes al Río Tuy es observada una uniformidad entre los datos en donde la mayoría de ellos se encuentran dentro del rango 0,65-0,85 %, llamando la atención el punto máximo (1,18%), el cual pertenece a los sedimentos recolectados en Tacata (muestra RT7 < 230), ubicada aproximadamente a 60 km de la naciente del río y cuya concentración elevada se atribuye al aporte litológico de la zona.

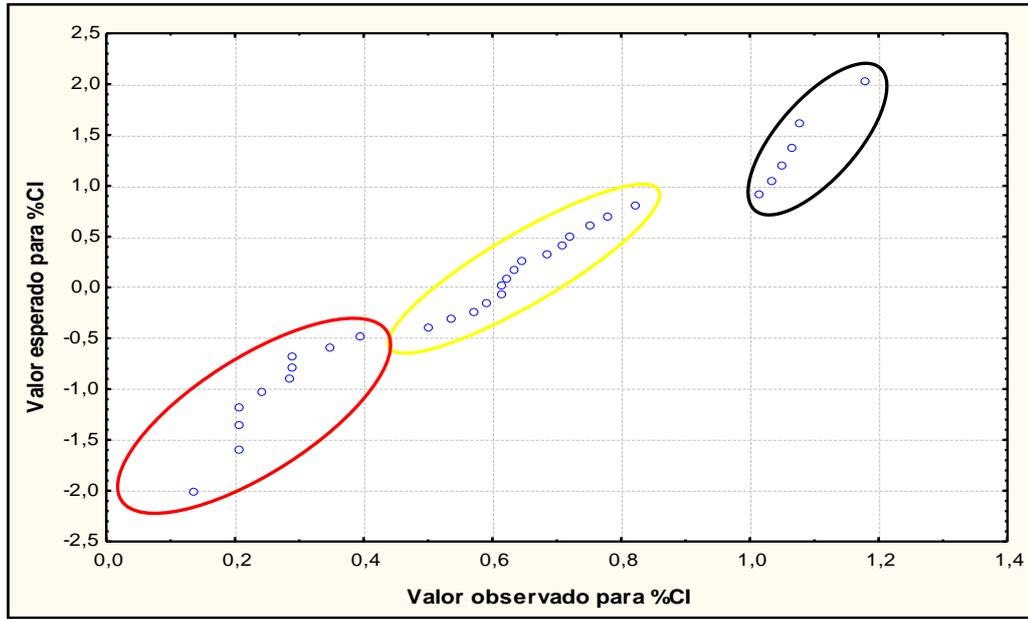


Figura 25. Gráfico de probabilidad normal para los porcentajes de Cl obtenidos.

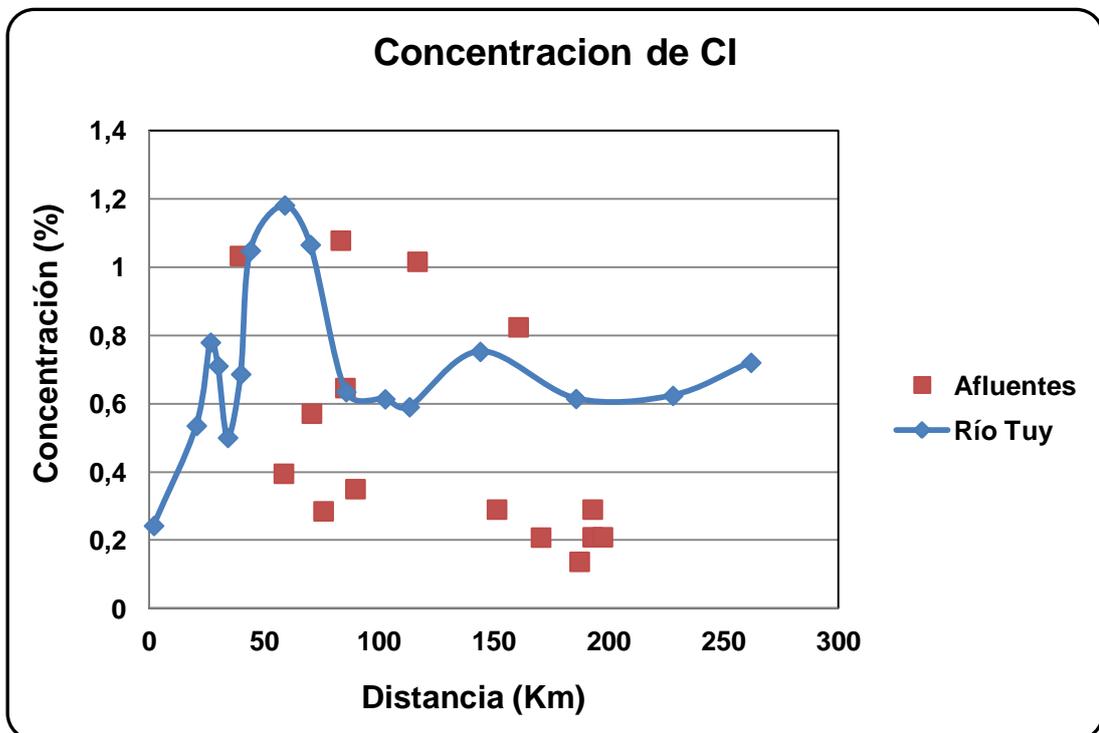


Figura 26. Distribución de Cl en la cuenca del Río Tuy.

7.1.4. Nitrógeno Total (NT)

Las concentraciones de NT en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo depositados en la cuenca del Río Tuy varían entre 0,05 y 0,44 %, con un valor promedio de 0,14% y mediana 0,10%. Las concentraciones de nitrógeno total encontradas para cada una de las muestras de sedimentos de fondo, se encuentran en el apéndice D. A continuación en la figura 27 se muestra una caja gráfica donde se resumen los valores obtenidos para NT.

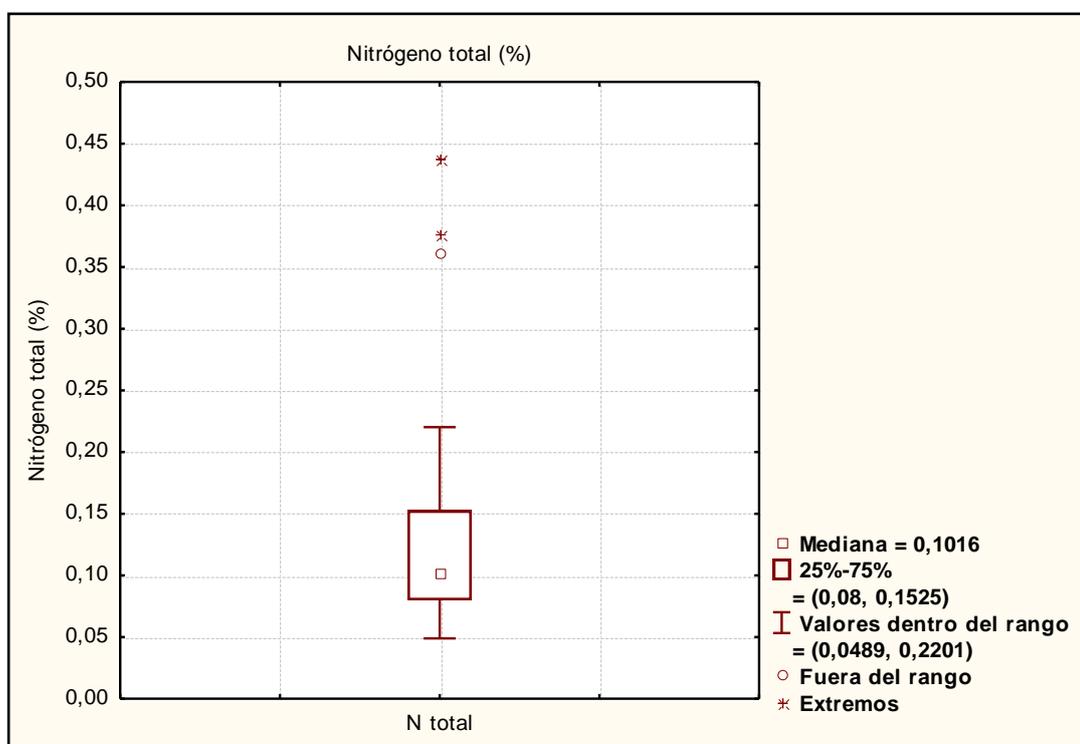


Figura 27. Caja gráfica para el NT determinada en la fracción limo arcilla.

Los valores más altos observados para el porcentaje de NT corresponden a las muestra RT10 < 230 (Río Ocumarito), seguido por la muestra RT5 < 230 (Quebrada Guayas) y la muestra RT12 < 230 (Quebrada Cúa), 0,44; 0,38; 0,36 % de NT respectivamente, al igual que lo observado para la concentración de CO, esto es debido a que las concentraciones de nitrógeno están controladas por la presencia de la materia orgánica. Por otro lado, el menor valor corresponde a la muestra RT20 < 230 (El Consejo) con un valor de NT de 0,05%.

En los sedimentos, los procesos de fijación de N se encuentran influenciados por una variedad de parámetros ambientales que incluyen la profundidad del agua, estado redox, producción primaria, el pH y la temperatura. Este nitrógeno puede ser de origen autóctono (producción fitoplanctónica) como alóctono (escorrentías y aguas servidas entre otros). A continuación en la figura 28 se presentan una serie de grupos de datos correspondientes a los porcentajes de NT encontrados en el área de estudio, se puede observar la relación o similitud al grupo de familia de datos encontrados para el CO.

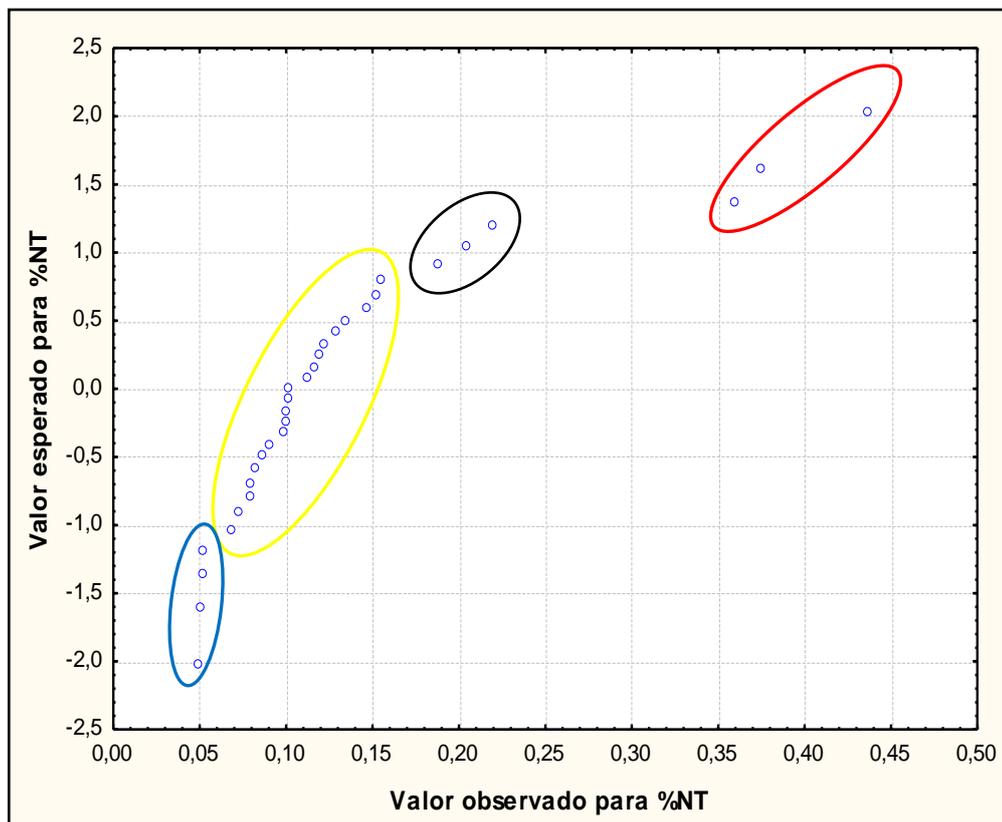


Figura 28. Grafico de probabilidad normal para los porcentajes de NT obtenidos.

Dinelli *et al.* (2005), en su trabajo llevado a cabo en los sedimentos de fondo del Río Arno en Italia, reportaron valores para la concentración de NT que se asemejan a los obtenidos en el presente trabajo, dichos valores se encontraban en un rango comprendido entre 0,01 y 0,45 % de NT. Al comparar este comportamiento del NT con el presentado por el CO, puede notarse la misma tendencia, por lo que se infiere que existe entre estos dos elementos una correlación positiva, indicando que hay una relación entre estos elementos presentes en los sedimentos estudiados, por lo tanto las explicaciones dadas para el carbono orgánico valen para nitrógeno total en cada una de las muestras de sedimento tomadas en la zonas estudiadas. Los datos para las muestras colectadas en la cuenca del Tuy muestran uniformidad entre ellos y una tendencia definida, mientras que los datos correspondientes a los afluentes no se encuentran bien distribuidos y no poseen tendencia definida. Los valores obtenidos para los afluentes parecieran no afectar la concentración total de nitrógeno en los sedimentos del Río Tuy, esto podría atribuirse al hecho de que la entrada de estos afluentes hacia la corriente principal no es lo suficientemente grande (figura 29).

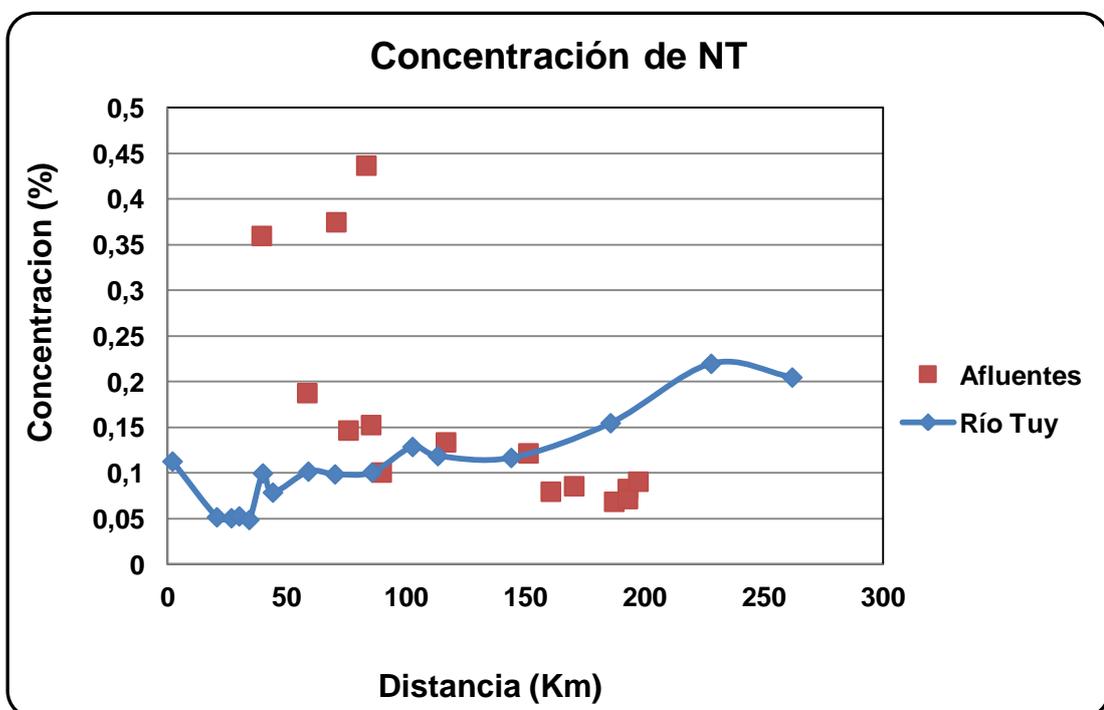


Figura 29. Distribución de NT en la cuenca del Río Tuy.

7.1.5. Fósforo Total (PT)

Las concentraciones de PT oscilaron entre 315 y 1802 $\mu\text{g/g}$, con un valor promedio de 727 $\mu\text{g/g}$. Los valores obtenidos para cada una de las muestras se resumen en el apéndice D. En la figura 30 puede observarse la distribución de las concentraciones de fósforo en la fracción limo-arcilla de los sedimentos del Río Tuy, a través de la denominada caja gráfica.

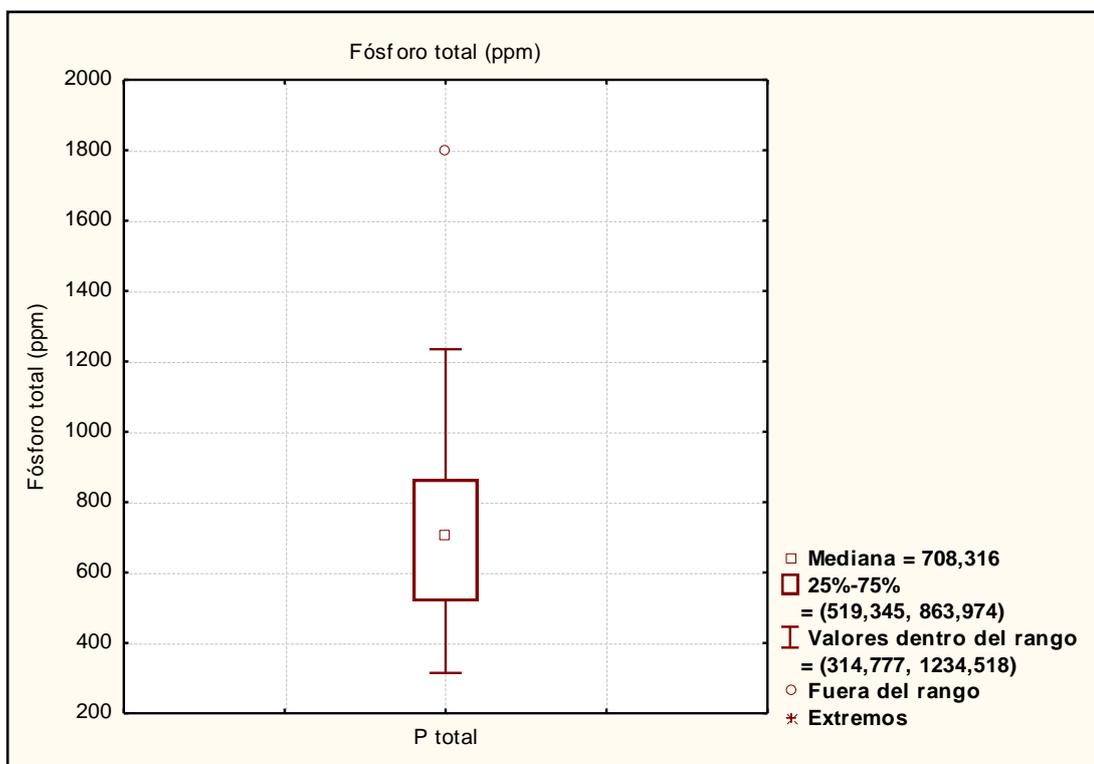


Figura 30. Caja gráfica para el PT determinada en la fracción limo arcilla.

Los valores más altos para las concentraciones de PT son aquellos pertenecientes a las muestras RT10 < 230 (Río Ocumarito) y RT12 < 230 (Quebrada Cúa), las concentraciones determinadas para cada una de ellas fue 1802 y 1235 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Lo cual concuerda con las muestras de mayor concentración obtenida para CT, CO y NT. Por otro lado se observa que la menor proporción de PT

se encuentra en la muestra RT27 < 230 (Quebrada Yaguapo) con un valor de 315 µg/g.

En trabajos realizados anteriormente en otros sistemas naturales del país, se encontraron valores similares a los reportados en el Río Tuy, entre estos trabajos se encuentran el llevado a cabo en la región marino-costera al norte y sur de la Península de Paria, en el Estado Sucre, por Martínez (2009), quien encontró que las concentraciones de fósforo oscilaban entre 200 y 2300 µg/g para las fracciones limo arcilla. Por otro lado González, (2009) en su estudio realizado en los sedimentos de fondo del Golfete de Cuare, Estado Falcón, consiguió que el PT variaba entre 202 y 835 µg/g, e indicó que dicha concentración se encuentra controlada por la fracción inorgánica del sedimento, al no conseguir una correlación positiva entre el CO y el PT. Tanto los valores obtenidos por Martínez (2009), como los reportados por González (2009), son similares a los calculados en el presente trabajo, y se puede destacar que en el caso de esta investigación se observa un comportamiento distinto entre el PT y las poblaciones o familias de datos encontradas para el CO, esto de acuerdo con el gráfico de probabilidad normal mostrado en la figura 31, donde se representan los datos obtenidos, dado a la diferencia entre las tendencias observadas para el CO y el PT, puede inferirse que la concentración de fósforo no está asociada de manera positiva con la materia orgánica, y que en su lugar podría estar asociado a fracción inorgánica del sedimento para la mayoría de los puntos.

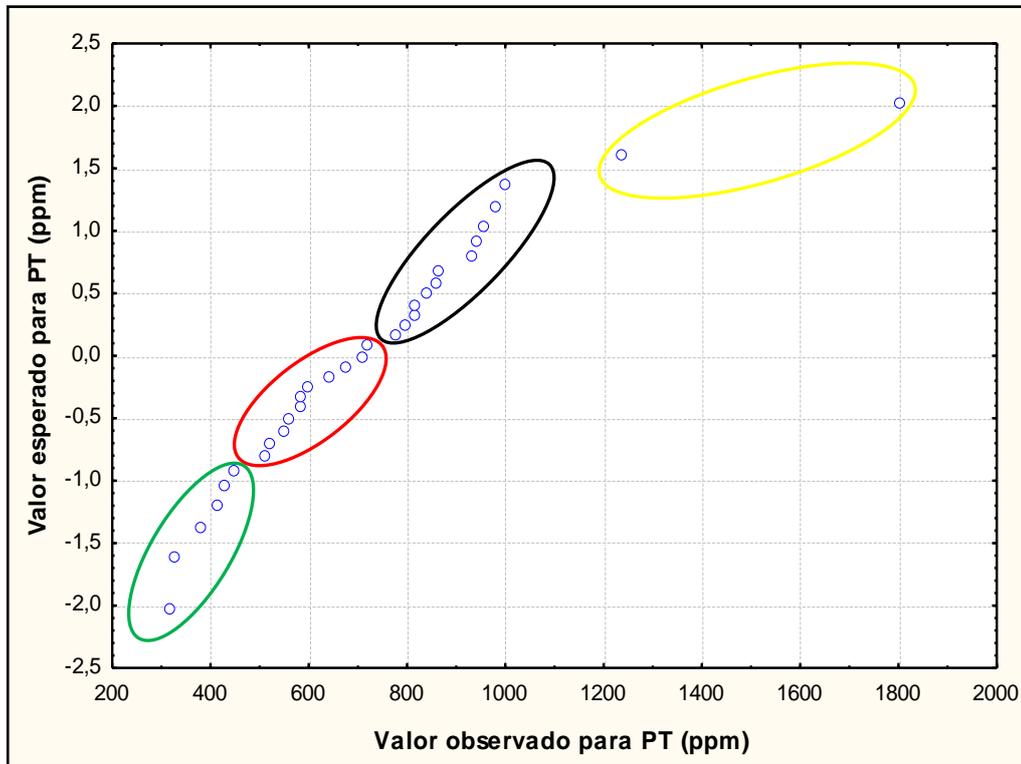


Figura 31. Gráfico de probabilidad normal para las concentraciones de PT obtenidos.

La distribución de PT en el Río Tuy se muestra en la figura 32. Los valores más elevados para las concentraciones de PT se encuentran en los lugares donde los asentamientos urbanos sobrepasan el millón de habitantes y donde se desarrollan actividades industriales y agrícolas, de la misma manera existen granjas porcinas, por lo que se presume que la actividad antrópica está fuertemente vinculada a estas altas concentraciones. La cantidad de efluentes domésticos, tipo detergentes, pueden estar influenciando los altos valores encontrados.

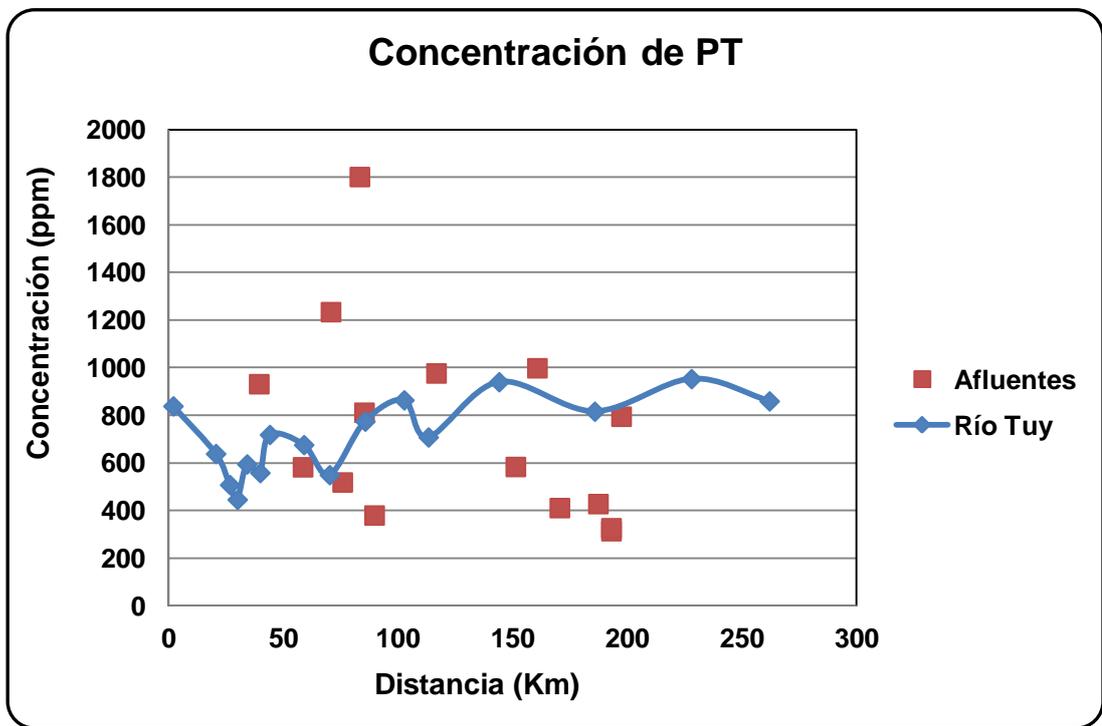


Figura 32. Distribución de PT en la cuenca del Río Tuy.

7.1.6. Azufre Total (ST)

La variación de azufre muestra una distribución irregular a lo largo de toda la cuenca del Río Tuy, con valores que van desde 0,014% hasta 0,716% con un promedio de 0,209%. Estos valores están indicando que a pesar del constante influjo de material degradante exógeno de origen antropogénico, el contenido de azufre no es muy alto si se compara con otros sistemas naturales que han sido estudiados y que se caracterizan por poseer sedimentos limo-arcillosos y de alto contenido de materia orgánica, ejemplo de ello son los valores obtenidos por Bonilla y colaboradores (2003) en el trabajo realizado en los sedimentos de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre, los cuales fluctúan entre 0,143 y 1,057 % ^[56]. Los valores estimados para el porcentaje de azufre en cada una de las muestras estudiadas se muestran

en el apéndice D. A continuación en la figura 33 se presenta una caja gráfica donde se resumen los porcentajes de ST.

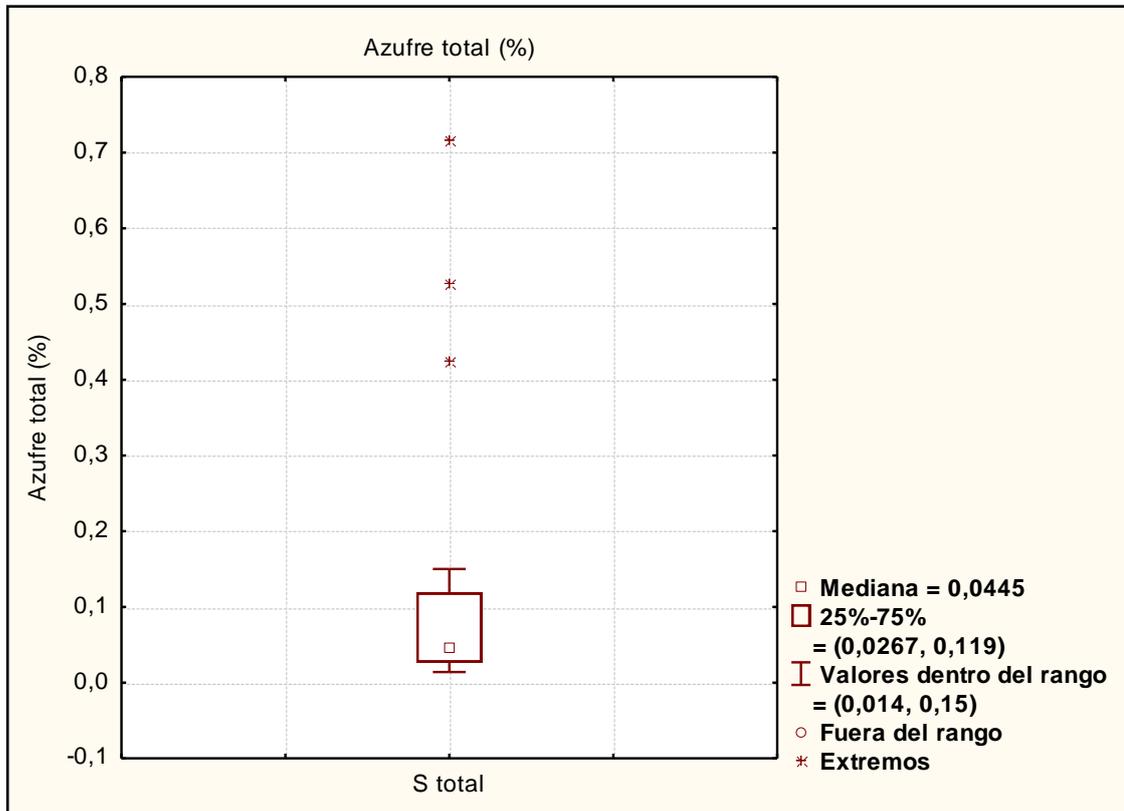


Figura 33. Caja gráfica para el ST determinada en la fracción limo arcilla.

Los valores más altos para los porcentajes de azufre encontrados fueron los correspondientes a las siguientes muestras: 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. Adicionalmente se puede agregar que estas muestras son las que obtuvieron los valores más altos para los porcentajes de CT, CO, NT y PT. 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 por Guillen (1982) y García (1990).

Con base en los resultados obtenidos se realizó un gráfico de probabilidad normal, encontrándose diferentes poblaciones de datos, donde llama la atención el grupo conformado por tres muestras con los valores más altos para la concentración de ST, el cual es similar a una de las familias de los porcentajes hallados para CO, lo cual da un indicio de que el azufre presente en esas muestras (Río Ocumarito, Quebrada Guayas y Quebrada Cúa) de sedimentos, está vinculado con la materia orgánica presente (figura 34).

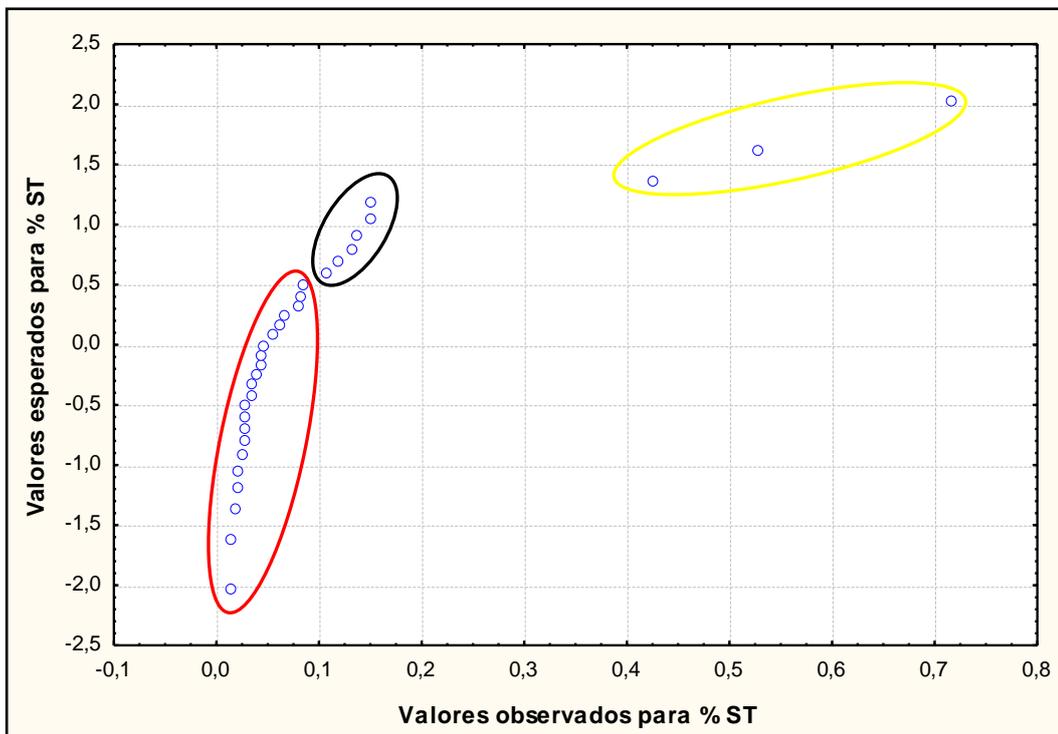


Figura 34. Grafico de probabilidad normal para las concentraciones de ST obtenidos.

La figura 35 muestra la distribución de azufre total a lo largo del Río Tuy. El mismo se distribuye uniformemente a lo largo del río con concentraciones bajas, sin embargo, tres muestras dejan ver concentraciones significativamente más altas, esto ocurre en lugares donde los valores para los otros elementos estudiados son igualmente elevados y donde el hombre desarrolla actividades de diferentes índoles para satisfacer las necesidades de la población, por lo que se pudiera deducir que en el tramo comprendido entre los primeros 50 y 100 km de la cuenca del Río Tuy,

que comprende las localidades de Tacata, Cúa, Lagartijo, las actividades antrópicas tienen gran impacto dentro del sistema natural.

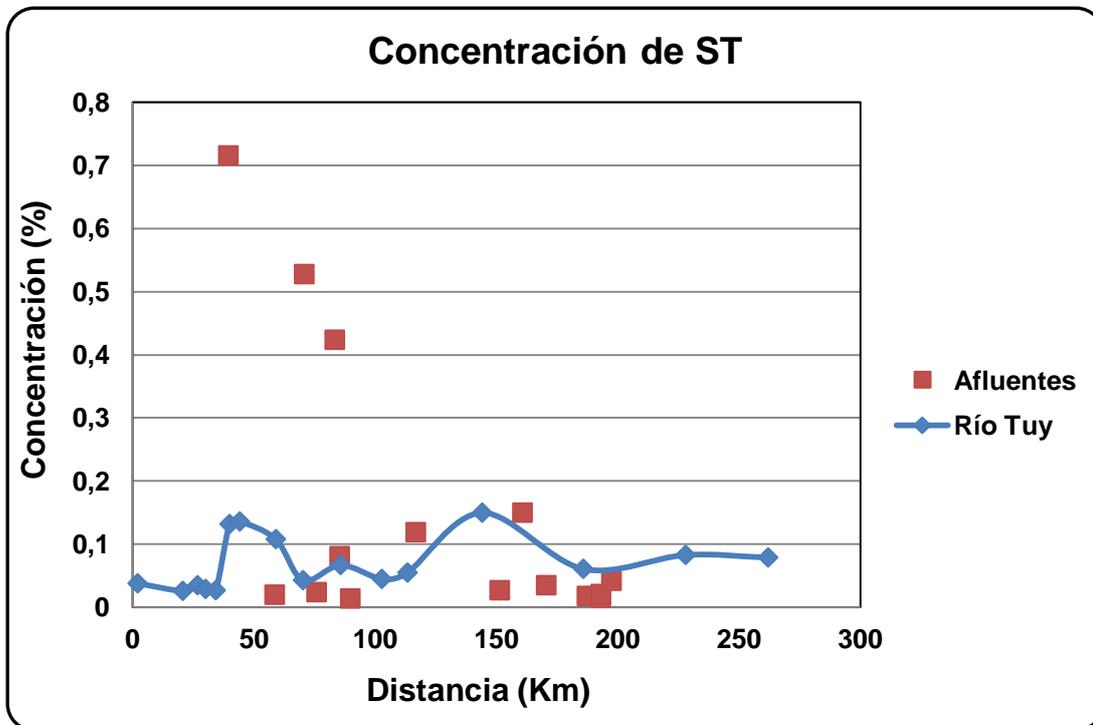


Figura 35. Distribución de ST en la Cuenca del Río Tuy.

Los sedimentos de fondo recolectados en el Río Tuy pueden clasificarse como moderadamente reductores, siendo sus valores más bajos al valor promedio de 0,634% en los sedimentos de la Bahía de Barcelona, Estado Anzoátegui, reportado por Bonilla (1986) y considerados como sedimentos de moderado poder reductor ^[57].

Al realizar la correlación entre el CO y ST, puede verse que la misma es positiva, indicando que estos elementos están relacionados de manera significativa, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el trabajo realizado por Zhou y colaboradores (2006) en los sedimentos del Estuario de Yangtsé en China, donde se encontró una correlación positiva entre en porcentaje de CO y ST, y el coeficiente de correlación lineal determinado fue de 0,76, aunque su rango de valores para el porcentaje de ST osciló entre 0,01 y 0,06%. Por otro lado, se observa una mayor

concentración de azufre en aquellas muestras donde el valor reportado para el porcentaje del CO es mayor, mostrando una correlación moderadamente positiva entre ambas especies, tal y como se refleja en la figura 36.

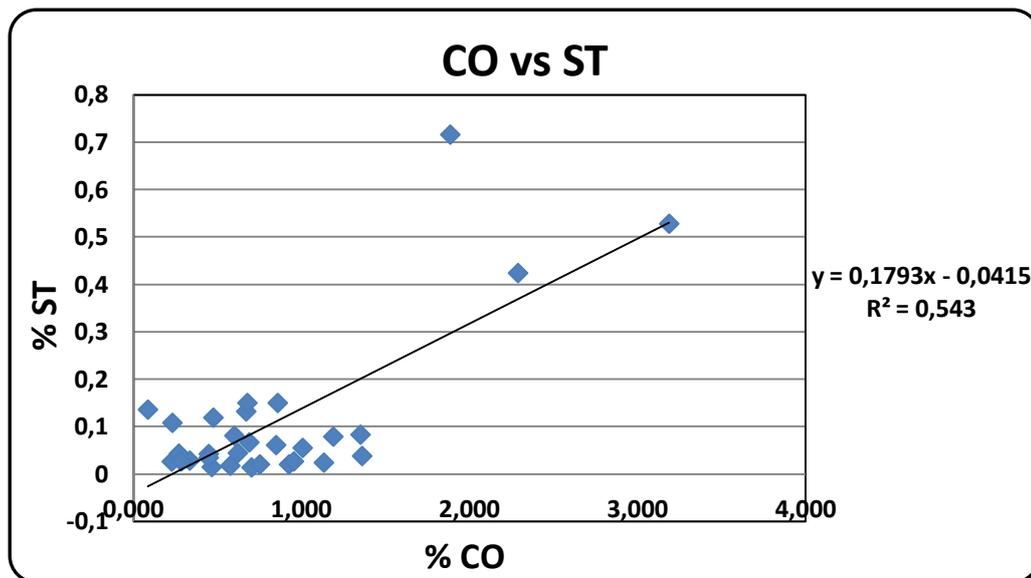


Figura 36. Correlación entre el azufre total y carbono orgánico.

7.2. Relaciones entre los parámetros estudiados CO, NT y PT

Entre el C, N y P, existe una estrecha relación, sobre todo en la producción primaria, donde los procesos fotosintéticos dan origen a la materia orgánica presente en los sistemas naturales. Las relaciones C/N y C/P han sido utilizadas como indicativos del tipo y procedencia de la materia orgánica presente en el sedimento. Existe diversidad de criterios para establecer el origen y procedencia, debido a que se han realizado estudios en diferentes ambientes y condiciones, utilizándose diferentes razonamientos para establecer valores indicativos de estas proporciones ^[46].

En la figura 37 puede notarse que existe una relación entre el contenido de CO, N y P en la fracción lodo del sedimento de fondo de la región estudiada. Según esta distribución, mientras mayor es el contenido de CO en el sedimento, mayor será el contenido de NT y PT.

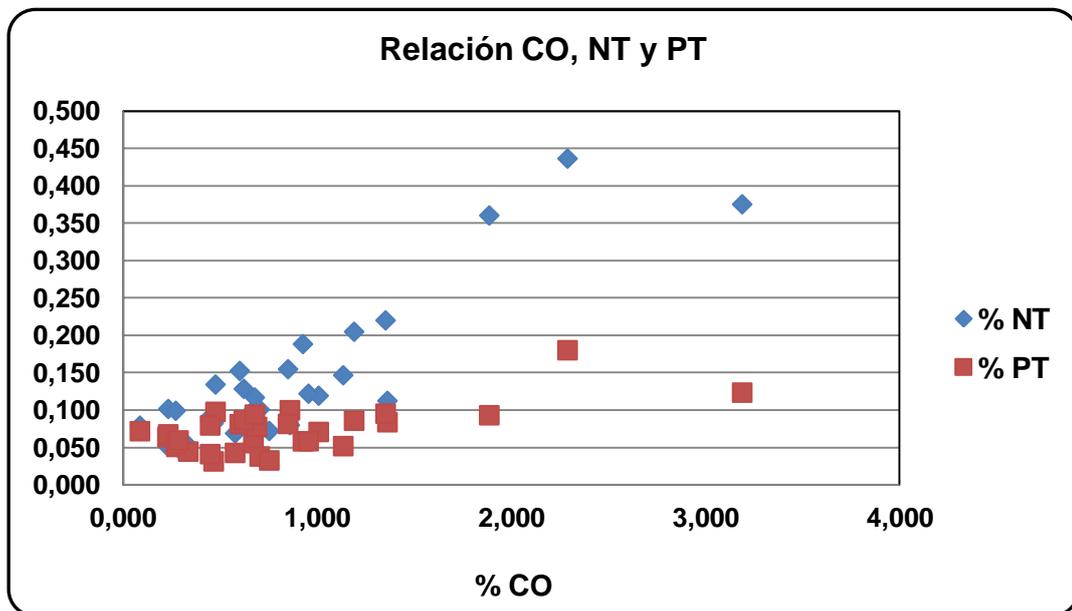


Figura 37. Relación entre CO, NT y PT en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo del Río Tuy.

7.2.1. Relación C/N

La principal fuente de nitrógeno en el fondo acuático es la materia orgánica, liberándose por la acción de los microorganismos que la descomponen. La materia orgánica que se acumula en forma de partículas es mineralizada por la flora microbiana con la consecuente liberación de amonio. Esta especie puede ser retenida por las arcillas presentes en el sedimento por un proceso denominado intercambio catiónico, de aquí que se pueda deducir que esta afinidad por la fracción de granos finos sea debido a la proporción de minerales de arcillas que pueda estar presente. Sin embargo, la proporción de amonio fijado está en función de la cantidad de este ion en solución, al tipo de arcilla presente y al contenido de otros iones en los poros del sedimento^[58].

Como se dijo anteriormente la razón C/N es un parámetro utilizado en la caracterización del nitrógeno y su relación con la materia orgánica del sedimento y sirve para clasificar el origen de la materia orgánica. Sin embargo, no existe un criterio único para establecer el origen de la materia orgánica en los sedimentos, pues diversos autores proponen motivos y razones diferentes para los rangos de esta relación, pero la mayoría de ellos se refieren a estos rangos en el sedimento total y no establecen criterios para la relación C/N en las diferentes fracciones del mismo. En nuestro caso las distintas determinaciones se realizaron en la fracción limo-arcilla del sedimento.

De manera general la relación C/N para las muestras analizadas en el presente trabajo, presentan un promedio de 6,11; donde la razón C/N oscila entre 1,09 para la muestra RT23 < 230 correspondiente a Boca de Cagua y un valor máximo de 12,10 para la muestra RT0 < 230 tomada en la Colonia Tovar. Todos los valores obtenidos para la razón C/N en las muestras analizadas pueden ser observados en el apéndice F.

Los valores obtenidos para la razón C/N son similares a los reportados por Dinelli *et al* (2005) en la cuenca del Río Arno en Italia, quien encontró valores que oscilaron entre 3,2 y 12,4. De igual manera los valores encontrados en el presente trabajo, se encuentran cercanos al promedio determinado por Meybeck (1982) para los ríos del mundo (aproximadamente 9). De acuerdo con las interpretaciones realizadas por estos autores, la materia orgánica de los sedimentos estudiados en esta investigación son de origen mixto, o provienen de varias fuentes, donde los menores valores de la razón C/N son asociados a las fuentes antrópicas, tal es el caso de las muestras recolectadas en Quebrada Cúa y Río Ocumarito, donde los valores son menores al promedio encontrado.

En los apartados anteriores se señalaba que Ogrinc y colaboradores (2008), atribuyen el origen de la materia orgánica de acuerdo a su relación C/N de la siguiente manera: para valores C/N de 5 a 8 origen fitoplancton, entre 10-30 micrófitas y >50 plantas terrestres. Sin embargo, estudios realizados sobre el crecimiento algal bajo diversas condiciones de limitación de nutrientes, sugieren que podría ser erróneo realizar una interpretación rígida de estos rangos, sobre todo cuando la disponibilidad de N en un sistema sea restringida.

De allí surge la propuesta realizada por Hecky y sus colaboradores (1993), quienes plantean nuevos intervalos en función de la limitación de N, como se muestra a continuación: a) $C/N < 8,3$; cuando existe un crecimiento algal en un intervalo donde el N no es un limitante fisiológico; b) $8,3 < C/N < 14,6$; indica un grado moderado de N; y c) $C/N > 14,6$; indica una limitación importante de N ^[59]. Estos rangos definidos en función de la limitación de N, cuestionan el significado y los intervalos propuestos en la clasificación convencional antes descrita, y de acuerdo a ello en la mayoría de las muestras analizadas el N no sería un factor limitante.

En la figura 38 pueden apreciarse las relaciones C/N para las muestras de sedimentos de fondo tomadas en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes. Las muestras se distinguen por estar agrupadas, por exponer uniformidad entre los

datos y presentar una tendencia definida, exceptuando tres de ellas, Quebrada Guayas, Quebrada Cúa y Río Ocumarito ($RT5 < 230$, $RT10 < 230$, $RT12 < 230$). El coeficiente de correlación lineal (r^2) obtenido para el CO y NT (0,7887), confirma que el comportamiento de ambas especies es básicamente el mismo. Este coeficiente de correlación obtenido es similar al calculado por Meléndez (1987) para ambas especies (0,985), y también con el obtenido por García (1990) para la misma zona de estudio (0,806), lo cual concuerda con el presente trabajo. De igual forma Dinelli *et al.* (2005), encontró resultados similares en la cuenca del Río Arno, Italia, con una relación C/N que variaba desde 3,2 hasta 12,4.

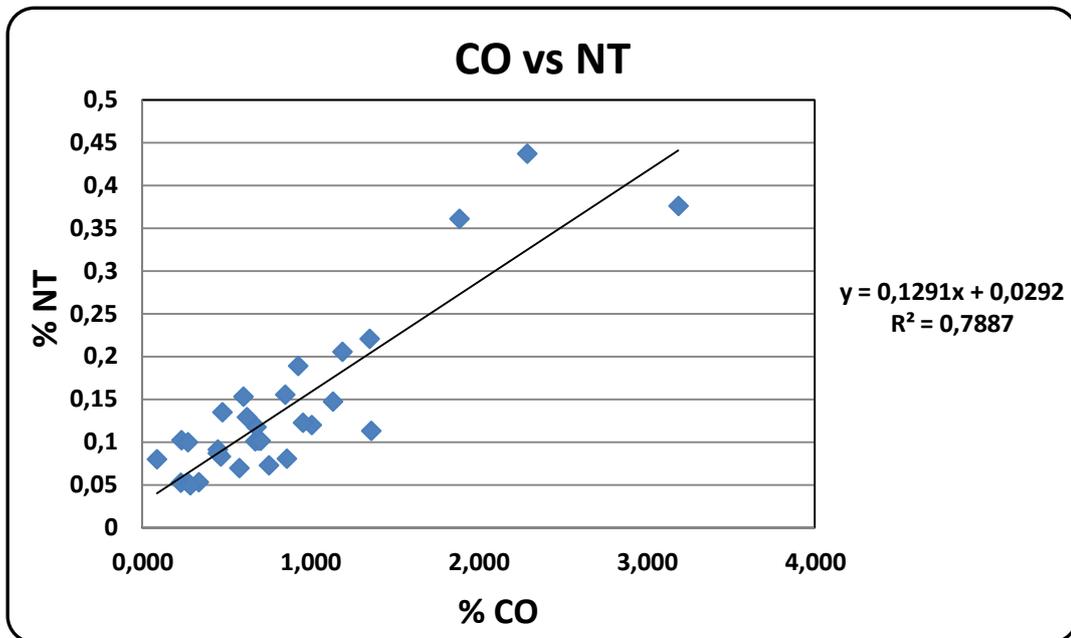


Figura 38. Correlación entre el nitrógeno total y carbono orgánico.

De acuerdo con los criterios mencionados anteriormente donde varios autores establecen la razón C/N, mientras mayor es el contenido de nitrógeno en la materia orgánica, más baja es esta relación.

7.2.2. Relación C/P

Al igual que la relación C/N, la razón C/P es un parámetro que permite establecer la relación existente entre el fósforo y la materia orgánica e inferir el origen de la misma. La razón C/P para las muestras analizadas osciló entre 3,43 en la muestra RT7 < 230 recolectada en Tacata, y 25,82 para la muestra RT12 < 230 correspondiente a la Quebrada Cúa, la razón C/P presentó un valor promedio de 11,45.

De acuerdo con Ramírez y Rose (1992) la materia orgánica se puede originar a partir de bacterias si la relación C/P oscila entre 5 y 8, es de origen animal si dicho valor está entre 10 y 30 y puede ser de origen vegetal (hongos) si dicha razón está dentro del rango 15 y 50. A partir de allí, se puede deducir que el origen de la materia orgánica de los sedimentos estudiados se distribuye de la siguiente manera: el 45% es de origen animal, otro 29% a partir de animales, y un 26% a partir de hongos. Esto indica que no existe un origen único de la materia orgánica y que la fuente de la misma es diversa.

En la figura 39 se muestra la relación existente C y P para los sedimentos estudiados y se observa una correlación moderada con un $R^2 = 0,4348$. Este coeficiente de correlación lineal encontrado indica que el fósforo no se encuentra vinculado a la materia orgánica del sedimento. Por lo tanto se infiere que el fósforo presente en los sedimentos de fondo del Río Tuy puede ser de origen antropogénico, principalmente proveniente de efluentes domésticos.

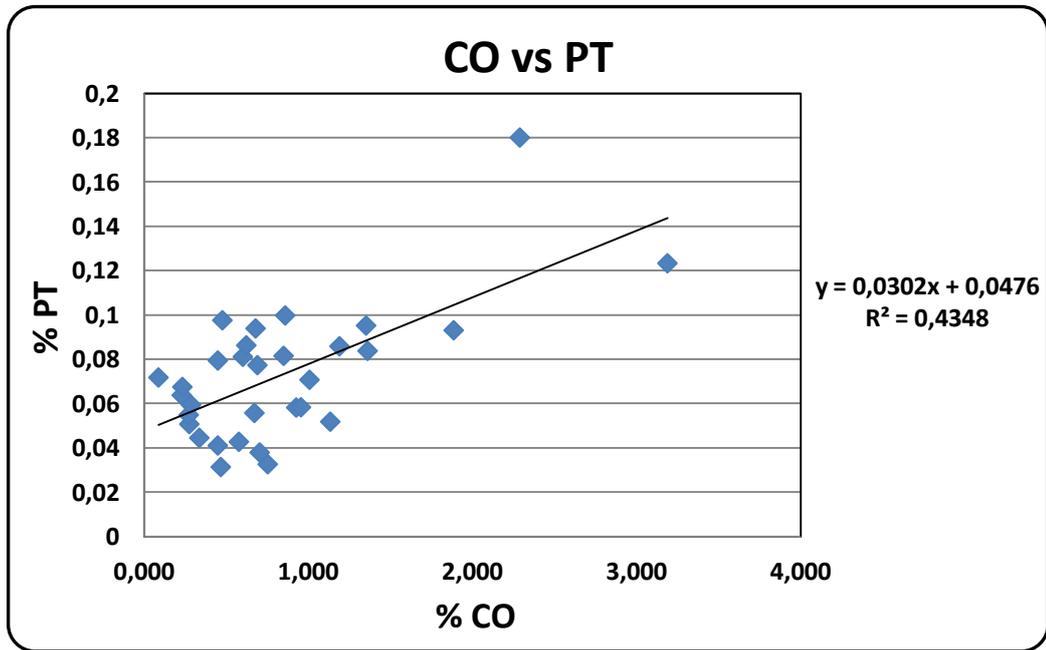


Figura 39. Correlación entre el fósforo total y carbono orgánico.

Los resultados obtenidos para la relación C/P en todas las muestras, se muestran en el apéndice E.

7.3. Relación entre C, N, P y S con la concentración de Al, Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg.

Henríquez (2011) llevó a cabo la caracterización geoquímica de los metales Al, Cr, Ni, Hg, Cu, Pb, Mn, Fe, Cd, As y Zn, en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, donde consiguió que los elementos Al, Cr, Co, Ni y Fe provenían de fuentes naturales, referidas a la litología, mientras que los elementos Zn, Cu, Pb, As y Hg deben su concentración principalmente a fuentes agropecuarias, domésticas e industriales, la cual podría estar asociada a las fases de materia orgánica, arcillas y oxihidróxidos cristalinos presentes en el sedimento.

En el presente trabajo la determinación de las concentraciones de C, N, P y S se llevaron a cabo a partir de las mismas muestras utilizadas por Henríquez (2011) en su estudio. Luego se realizó la correlación entre estos metales y la materia orgánica encontrándose una relación negativa entre ellos, por lo cual se deduce que no parece existir una asociación entre la concentración determinada para estos metales y la materia orgánica presente en estos sedimentos, por lo que estos metales pudieran estar entonces asociados a arcillas y oxihidróxidos cristalinos. En el apéndice L se muestra la matriz de correlación de Pearson para todas las muestras y la concentración de CO. A continuación en la figura 40 se presenta el gráfico obtenido para el porcentaje CO y varios de los metales considerados como indicadores de contaminación. Con respecto a las concentraciones de PT y NT tampoco se consiguió buenas correlaciones entre ellas y los metales determinados por Henríquez (2011).

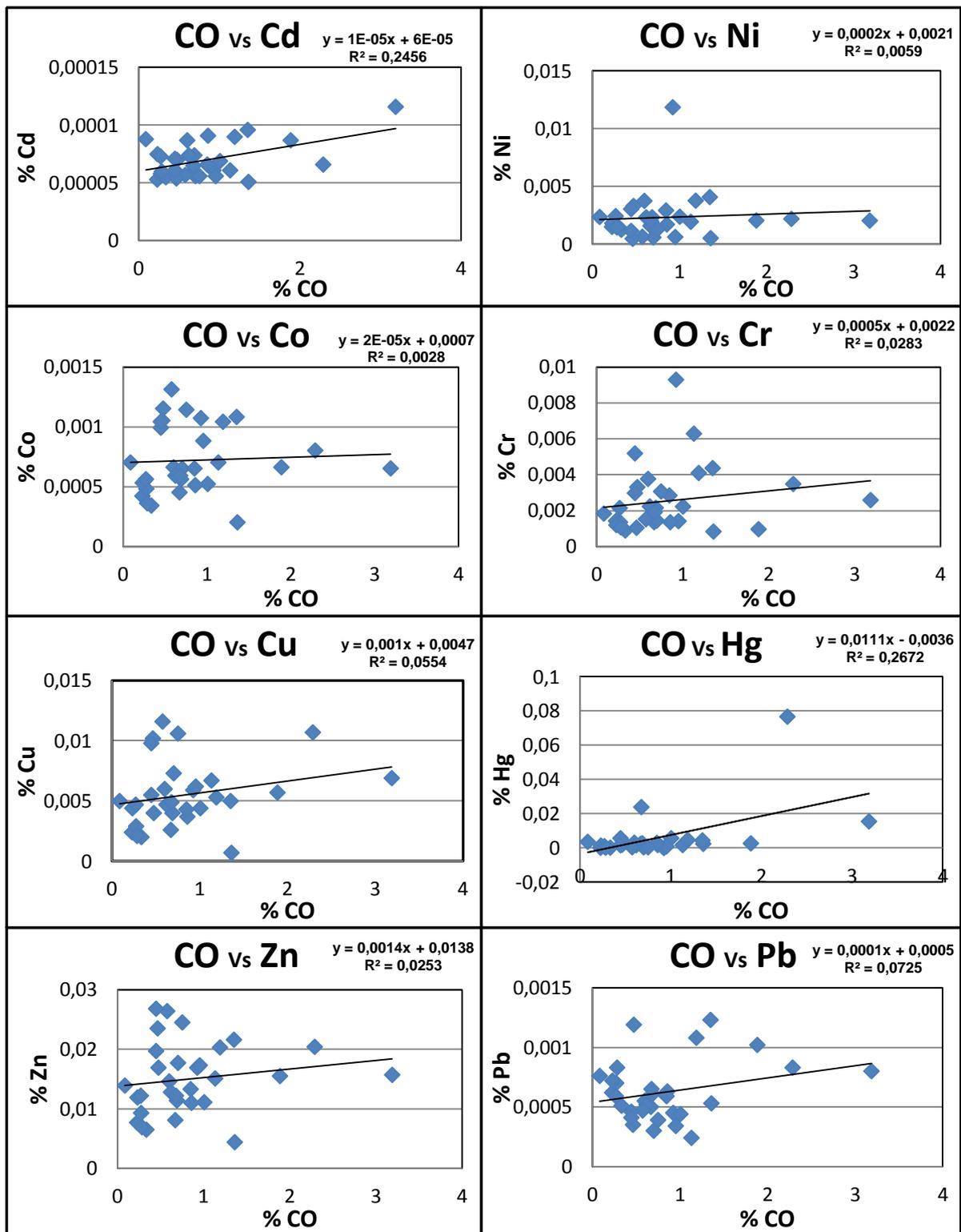


Figura 40. Relación entre el carbono orgánico y los principales metales considerados como indicadores de contaminación.

7.4. Análisis de las muestras por clase granulométrica, en los puntos considerados como estratégicos dentro de la cuenca del Río Tuy.

La cuenca del Río Tuy posee una longitud aproximada de 260 Km como se dijo anteriormente. En el presente trabajo se seleccionaron seis puntos y fueron considerados como estratégicos debido a su ubicación geográfica, ya que se encuentran cercanos a la naciente, en la mitad de la cuenca y en la desembocadura o en sus adyacencias, por lo que se podría estimar de manera general como es el comportamiento del C, N, P y S en dichos lugares y en las diferentes fracciones granulométricas. Tres de estos puntos están localizados a lo largo del río, estos son: Hacienda Buen Paso (RT1), ubicado a 20,6 Km del Pico Codazzi, Santa Teresa del Tuy (RT16) que se encuentra a 113,3 km del mismo sitio y Boca de Paparo (RT31) que representa el lugar donde desemboca el río, a 241,4 Km del primer punto. Los otros tres puntos forman parte de los principales afluentes del sistema, ellos son: el Río Guare (RT6), Río Guaire (RT19) y el Río Cuira (RT30), que se ubican a 58,5; 116,7 y 170,5 del Pico Codazzi, respectivamente.

7.4.1. Carbono Total (CT), Carbono Orgánico (CO) y Carbono Inorgánico (CI) en los puntos estratégicos.

De manera general, el carbono total y orgánico aumenta su concentración a medida que la clase granulométrica es menor, es decir, se refleja una marcada tendencia a la acumulación de este elemento en la fracción más fina del sedimento, comportamiento que es observado en todas las muestras que forman parte de estos puntos estratégicos, esto coincide con lo reportado por Ramaswamy *et al.* (2008) en los sedimentos del Río Ayeyarwady en Birmania, y también con lo concluido por Dinakaran *et al.* (2011) en los sedimentos de sistemas fluviales efímeros en el oeste de la India, estos autores señalan que el contenido de materia orgánica tiene una correlación positiva con el tamaño de grano fino.

El comportamiento observado tanto por estos autores como en el caso del presente estudio, es debido probablemente a que las fracciones grava y arena del sedimento están asociadas a altos niveles de energía lo cual impide la acumulación y preservación de la materia orgánica.

El valor más alto conseguido entre las especies de carbono estudiadas para las distintas clases granulométricas de los puntos considerados estratégicos, es el observado en la muestra RT16 (CT=1,84% y CO=0,78%), tomada en la población de Santa Teresa del Tuy, ubicada a lo largo de la cuenca del Río Tuy. Esto coincide con los valores para el porcentaje de CO determinado por Guillen (1982). Este valor puede ser atribuido a los aportes de materia orgánica en los sólidos suspendidos por parte del Río Guaire, y por otra parte al crecimiento de los asentamientos poblacionales en la zona.

En cuanto al valor más bajo observado tanto como para el carbono total y orgánico en las muestras, está el obtenido para el Río Guare (uno de los tributarios del Río Tuy), el cual fue de 0,67% para el CT y 0,38% para el CO. Estos últimos resultados también coinciden con los valores detectados por Guillen (1982), en un afluente que es considerado como no contaminado. En el gráfico de columnas (figura 41), se refleja de manera general el comportamiento observado en las muestras para el porcentaje de CO, en este caso se toma como ejemplo la muestra de sedimento tomado en la Hacienda Buen Paso (RT1T), ya que es representativo del comportamiento antes mencionado.

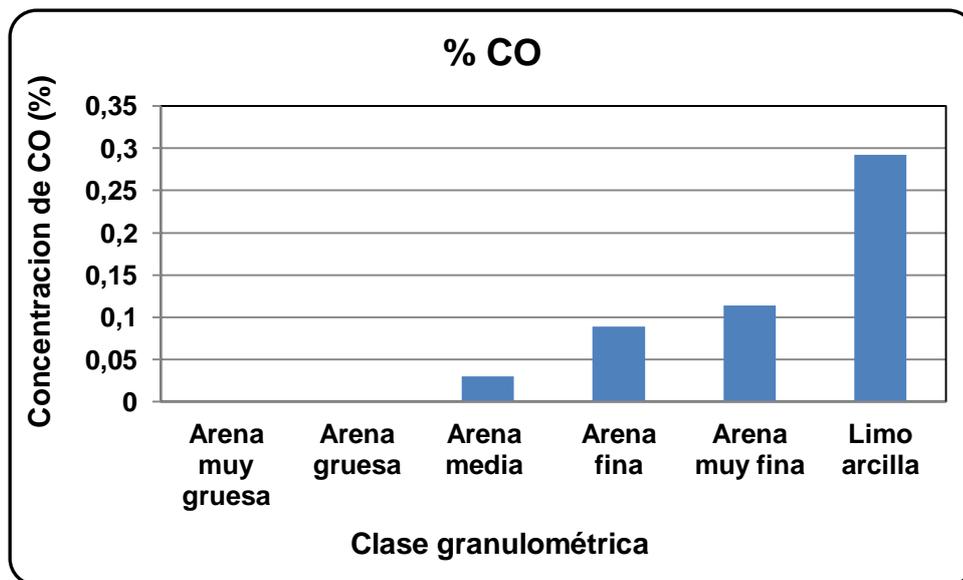


Figura 41. Gráfico comparativo para los porcentajes de CO por tamaño de grano de sedimento para la muestra tomada en la Hacienda Buen Paso.

A continuación se presenta una comparación entre los resultados obtenidos por Guillén (1982) y los reportados en la presente investigación para el porcentaje de CO en la muestra tomada en la Hacienda Buen paso (figura 42), donde los porcentajes de CO son relativamente bajos (0 - 0,29 % de CO), pues se encuentra en una zona donde las actividades antrópicas son mínimas y la materia orgánica presente proviene de afluentes naturales. También se tiene una comparación entre las concentraciones reportadas por García (1990) y los determinados en el presente trabajo (figura 43) para los sedimentos correspondientes a la zona del Río Cuira donde el carbono orgánico se encuentra en el rango comprendido entre 0,22 y 0,49%. En ambos casos se observa como el porcentaje de CO aumenta con la disminución del tamaño de grano. En el caso de Guillén (1982) se observan valores menores con respecto a las concentraciones encontradas para los sedimentos de fondo del Río Tuy en la actualidad. Mientras que para el caso de García se observa un pequeño aumento en las fracciones correspondientes a los tamaños arena muy fina y limo-arcilla, esto es atribuido al hecho de que la mencionada autora utilizó la fracción correspondiente al tamaño limo grueso y limo medio-arcilla, respectivamente.

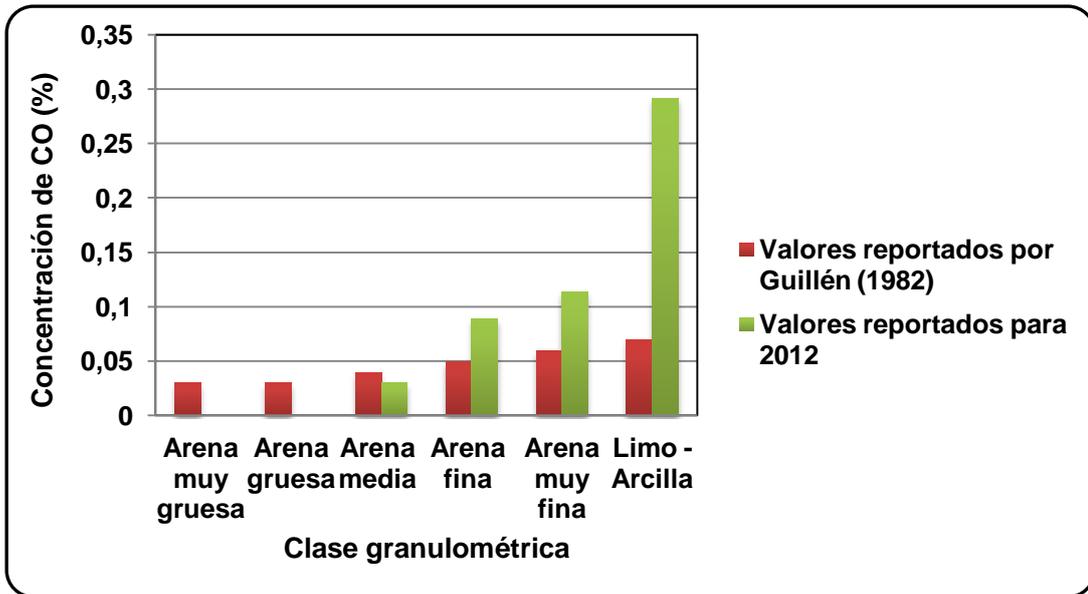


Figura 42. Representación de los resultados reportados por Guillén (1982) y los obtenidos en el presente trabajo, para la concentración de CO en la muestra correspondiente a la Hacienda Buen Paso.

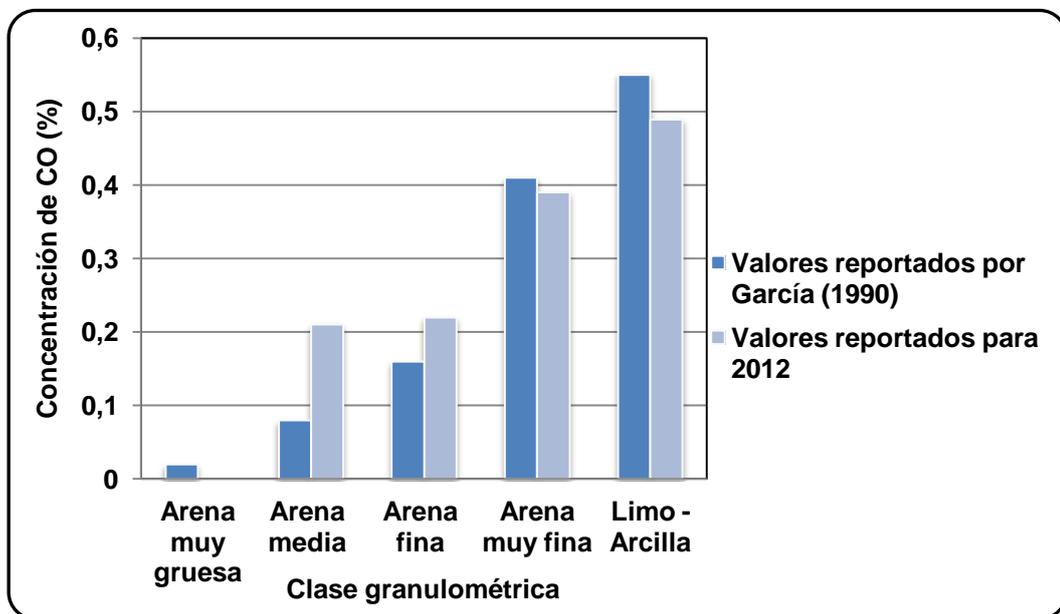


Figura 43. Representación de los resultados reportados por García (1990) y los obtenidos en el presente trabajo para el CO, en la muestra correspondiente al Río Cuira.

En cuanto al carbono inorgánico para las muestras estudiadas, se observa que los valores son inversamente proporcionales a los obtenidos para carbono total, donde los valores más altos son observados para las fracciones tamaño grava y arena, en donde la materia orgánica no es preservada. El porcentaje más alto es el obtenido para la muestra RT16 para la fracción arena gruesa-muy gruesa. Cabe destacar que en este mismo punto (Santa Teresa del Tuy), se obtienen las concentraciones más elevadas para el CT y CO. Estas altas proporciones obtenidas para los porcentajes de CI son debido a la litología de la zona y la contribución de carbono carbonatico realizada por la Formación Tuy, la cual contiene gravas, conglomerados líticos, capas de arcillas de un metro de espesor de composición calcárea. En la figura 44 se puede observar el comportamiento descrito para el CI, se toma en este caso la muestra recolectada en el Río Cuira (RT30T).

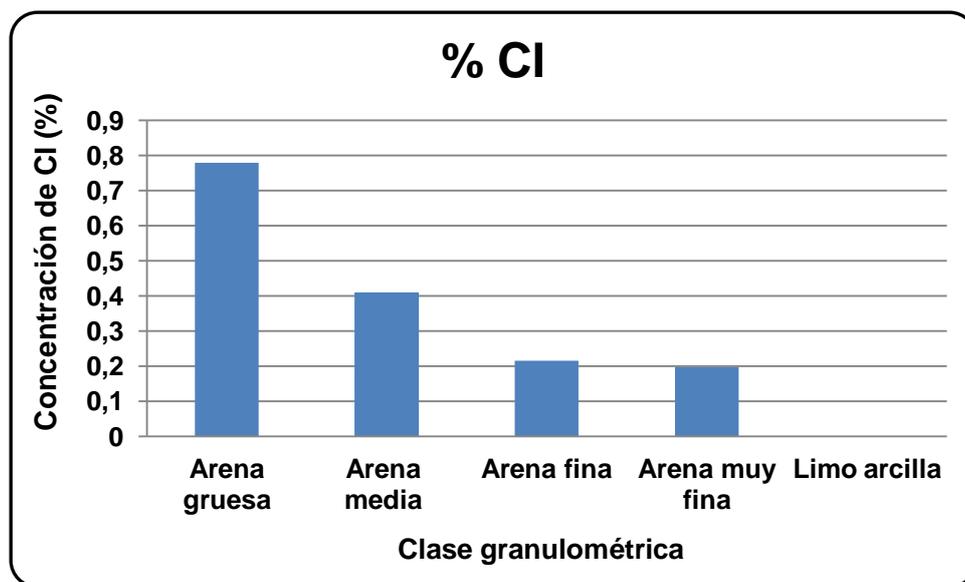


Figura 44. Gráfico comparativo para los porcentajes de CI por tamaño de grano de sedimento, para la muestra tomada en el Río Cuira.

7.4.2. Nitrógeno Total (NT) para los puntos estratégicos.

Tanto a nivel nacional como internacional se han realizados diversas investigaciones sobre la concentración de N en distintas fracciones granulométricas, con el objetivo de establecer la posible correlación entre la proporción de CO y NT con el tamaño de grano del sedimento. Esta correlación se basa en que aproximadamente el 10% del carbono orgánico de una muestra corresponde al porcentaje de nitrógeno estimado, esto de acuerdo con Burbano (2011). En el año 2004, Lü *et al.*, en su estudio realizado en el Mar Amarillo en China, llegaron a la conclusión de que la concentración de nitrógeno se incrementa con el aumento de sedimentos de grano fino. Por su parte, Martínez (2009) concluye que la especie NT presenta afinidad por la textura fina del sedimento y halló una mayor concentración de éste en la fracción arcilla. Ramaswamy *et al.* (2008) en sus estudios llevados a cabo en Birmania obtuvieron una buena relación entre el la fracción fina del sedimento y la concentración de nitrógeno. Por otro lado, es importante destacar que García (1990) encontró que la concentración de nitrógeno aumenta hacia las fracciones de grano fino, esto en los sedimentos del Río Tuy.

Todos estos estudios concuerdan con lo obtenido en el presente trabajo, ya que en el caso del estudio realizado a los sedimentos de fondo del Río Tuy y sus principales afluentes, se observa que la mayor concentración para NT se encuentra también en la fracción más fina del mismo, asociada a su vez a las zonas geográficas donde existe una mayor preservación de la materia orgánica. El porcentaje más alto de NT fue el observado para las muestras RT16T < 230 y RT31T < 230, las cuales corresponden a los sedimentos recolectados en Santa Teresa del Tuy y Boca de Paparo, con valores de 0,17 y 0,20 % de NT, respectivamente. Se observa un claro aumento de la concentración de este elemento a medida que el tamaño de grano disminuye, lo cual coincide con los estudios realizados en sistemas naturales localizados en diferentes zonas geográficas. Como fue mencionado anteriormente, la acumulación de N en las partículas tamaño arcilla, está dominada con el proceso de intercambio catiónico, donde el amonio liberado es retenido por el sedimento de

tamaño fino, por la proporción de minerales tamaño arcilla presente en las mismas, o por la acumulación de la materia orgánica en esta fracción. En la figura 45 se presenta gráficamente los resultados obtenidos para el NT en la muestra correspondiente a Santa Teresa del Tuy (RT16T).

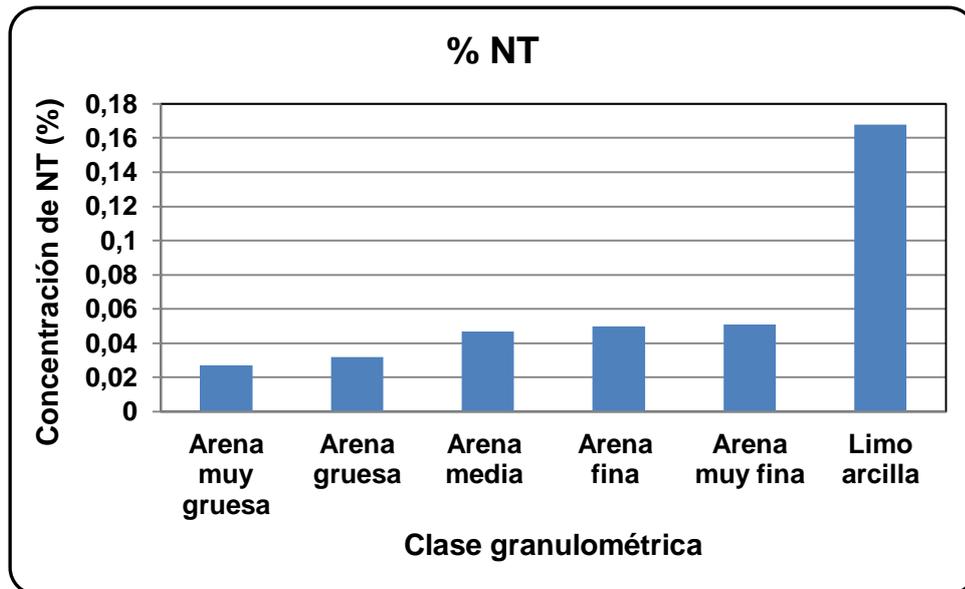


Figura 45. Gráfico comparativo para los porcentajes de NT por tamaño de grano de sedimento para la muestra correspondiente a Santa Teresa del Tuy.

Los últimos estudios realizados para la concentración de NT en los sedimentos de fondo depositados en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes, fueron los llevados a cabo por García (1990), quien como se dijo anteriormente obtuvo unos resultados similares a los reportados en la presente investigación, donde la mayor concentración de NT se acumula en la fracción más fina del sedimento. A continuación se presenta una comparación entre los resultados reportados por esta autora y los obtenidos en la actualidad, estos corresponden a la muestra tomada en el Río Cuira, el cual se ubica a 170,5 kilómetros de la naciente del Tuy (figura 46). Los valores que reporta García son mayores a los encontrados para este trabajo por el tamizado que se llevó a cabo en el desarrollo de su investigación.

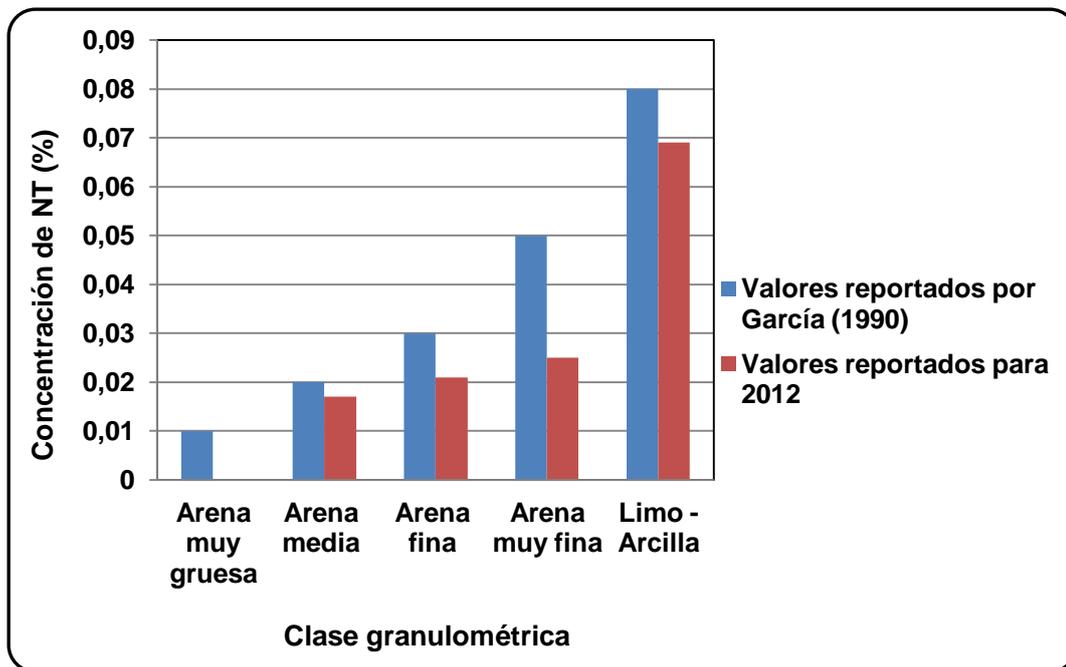


Figura 46. Representación de los resultados reportados por García (1990) y los obtenidos en el presente trabajo para la muestra tomada en el Río Cuira.

7.4.3. Fósforo Total (FT) para los puntos estratégicos.

Al igual que el CO y NT, el PT tiene mayor afinidad por la fracción fina del sedimento. En las aguas superficiales, el P es agotado por su asimilación hacia el fitoplancton y su incorporación a la materia orgánica que sedimenta por agregación en partículas grandes. En general, esta materia particulada es remineralizada en las profundidades. Por su parte el zooplancton, durante la alimentación y la excreción produce partículas que sedimentan hacia capas más profundas del fondo acuático, y conlleva a que el PT se halle en mayor proporción en la fracción más fina del sedimento ^[46].

En líneas generales para las muestras analizadas, se encontró que la concentración de fósforo aumenta con la disminución del tamaño de grano, con ciertas variaciones en algunas de las muestras. El valor más elevado para los puntos estratégicos fue el encontrado para la muestra RT1T, tomada en la Hacienda Buen Paso en las cercanías de las cabeceras del Río Tuy, este valor osciló entre 202 y 1376 ppm

desde el tamaño arenas gruesas hasta la fracción limo-arcilla. Los datos obtenidos concuerdan con los reportados por Martínez (2009) quien afirma que el PT tiene mayor afinidad por la fracción arcilla del sedimento. A continuación se presenta un gráfico donde se observa el comportamiento descrito para la muestra antes mencionada.

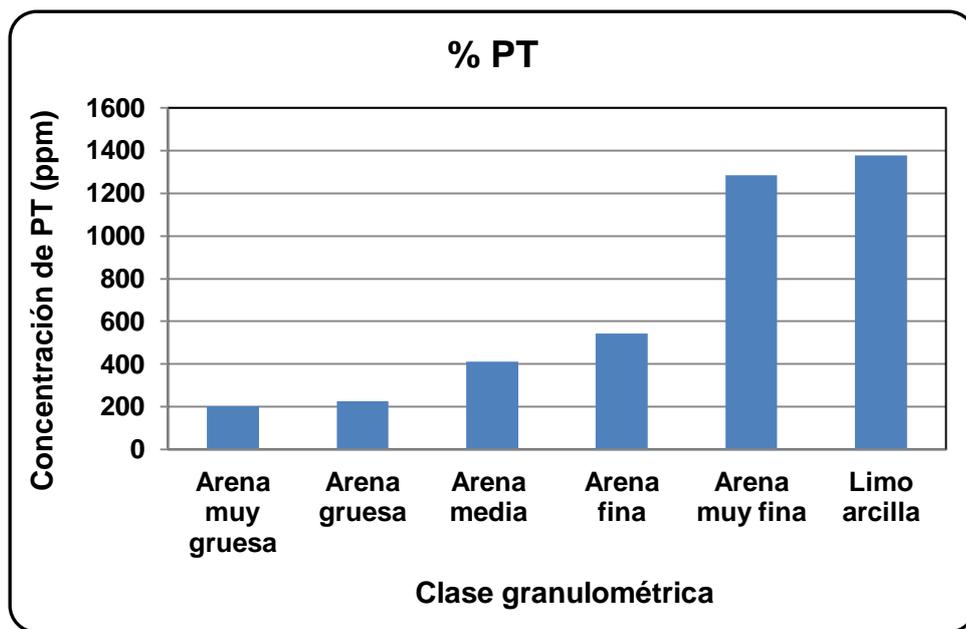


Figura 47. Gráfico comparativo para los porcentajes de PT por tamaño de grano de sedimento para la muestra tomada en la Hacienda Buen Paso.

7.4.4. Azufre Total (ST) para los puntos estratégicos.

En general los valores obtenidos para todas las muestras en cuanto a su contenido de azufre es muy bajo, comportamiento que se repite en todas las fracciones granulométricas del sedimento. Sin embargo se consiguió que mientras más fina es la fracción del sedimento, mayor es la concentración de azufre estimada, por lo que se puede inferir que esta especie está íntimamente relacionada con la cantidad de materia orgánica presente en el sedimento, estos resultados coinciden con el trabajo realizado por Zhou *et al.* (2006), quienes consiguieron una buena relación entre la

fracción más fina del sedimento y la concentración de azufre en los sedimentos de la marisma del Estuario Yangtsé en China. Al tomar como ejemplo la muestra RT1T correspondiente a la Hacienda Buen Paso, puede observarse que existe un leve crecimiento de la concentración, desde la fracción más gruesa hasta la más fina del sedimento, con valores que van desde 0,025 hasta 0,107 % de azufre. En la figura 48 puede observarse el comportamiento indicado anteriormente.

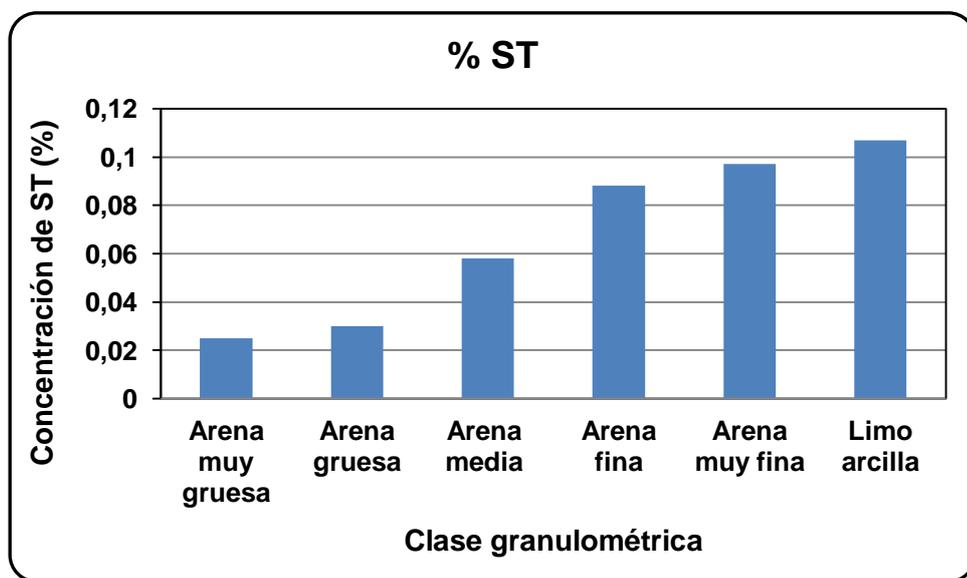


Figura 48. Gráfico comparativo para los porcentajes de ST por tamaño de grano de sedimento en la muestra correspondiente a la Hacienda Buen Paso.

En el apéndice E se pueden observar todos los valores estimados para cada una de las muestras de sedimentos analizadas en las distintas fracciones granulométricas.

8. CONCLUSIONES

- La concentración de carbono total osciló entre 0,66 y 3,76 %, con un promedio igual al 1,44%, y una mediana de 1,32%; donde el valor más alto fue el encontrado para la muestra recolectada en la Quebrada Cúa con un porcentaje de 3,76%. Los valores de CT son controlados por el CO.
- El porcentaje de carbono orgánico se encontró entre 0,09 y 3,19 %, con un promedio de 0,83% y una mediana de 0,68%; con un valor extremo en la muestra tomada en la Quebrada Cúa de un 3,19%. Existe un aumento considerable en los niveles de CO desde 1982 (trabajo realizado por Guillen) con respecto a la actualidad, este aumento se le atribuye a las actividades antrópicas.
- El carbono inorgánico varió entre 0,21 y 1,18 %, con un valor promedio de 0,61% y mediana de 0,62%; ubicándose el mayor valor en la muestra perteneciente a Tacata de un 1,18%. Se encontró que los valores más altos de CI se relacionan con aportes litológicos, en aquellas zonas donde existen fuentes de rocas ricas en carbonatos.
- El porcentaje para nitrógeno total se encuentra en el rango comprendido entre 0,05 y 0,44 %, con un valor promedio de 0,14% y mediana 0,10%. El valor más alto fue el determinado para la muestra RT10 < 230 en el Río Ocumarito con un 0,44% de NT. Las concentraciones de nitrógeno están controladas por la descomposición de la materia orgánica y por el uso de fertilizantes principalmente.

- Las concentraciones de fósforo total oscilaron entre 315 y 1802 $\mu\text{g/g}$, con un valor promedio de 727 $\mu\text{g/g}$ y una mediana de 708 $\mu\text{g/g}$. el valor más alto se consiguió en el Río Ocumarito. Los valores más elevados coinciden con los mayores porcentajes encontrados para las mismas muestras en CO, por lo que se concluye que ambos elementos están relacionados en algunos de los puntos muestreados. Por otro lado, las mayores concentraciones de PT se encuentran en los lugares donde los asentamientos urbanos sobrepasan el millón de habitantes y donde se desarrollan actividades industriales y agrícolas, lo que indica un gran impacto por parte de las actividades antrópicas hacia el sistema.
- La variación de azufre mostró una distribución irregular, con valores que van desde 0,014% hasta 0,716% con un valor promedio de 0,209% y una mediana igual a 0,045%. El máximo valor encontrado para este elemento fue en la zona correspondiente a la Quebrada Guayas, con un valor de 0,716%. Debido a que el ST mostró un mayor porcentaje en aquellas muestras donde la concentración de CO era mayor se infiere que este elemento está relacionado con la materia orgánica, en dichos puntos.
- Se obtuvo una relación C/N para las muestras analizadas en el presente trabajo, con un promedio de 6,11; donde la razón C/N oscila entre 1,09 para la muestra correspondiente a Boca de Cagua y un valor máximo de 12,10 para la muestra tomada en la Colonia Tovar. De acuerdo con estos resultados se concluye que la materia orgánica obedece su origen a fuentes mixtas, con un importante aporte antropogénico en la mayoría de las zonas estudiadas.

- La razón C/P determinada osciló entre 3,43 en la muestra tomada en Tacata, y 25,82 para la muestra correspondiente a la Quebrada Cúa, la razón C/P presentó un valor promedio de 11,45. A partir de los valores obtenidos se deduce que la materia orgánica en los sedimentos analizados, se origina a partir de varias fuentes.
- Al establecer relación entre el carbono orgánico y la concentración de los metales obtenida por Henríquez (2011), se obtiene un valor muy bajo para el coeficiente de correlación para todas los metales determinados, por lo que se infiere que la acumulación de éstos, posiblemente se encuentra asociada a las arcillas y oxihidróxidos cristalinos y no a la fase orgánica.
- En cuanto al análisis y determinaciones llevadas a cabo en las diferentes fracciones granulométricas de los sedimentos estudiados en los puntos considerados como estratégicos, de manera general, se observa un incremento en la concentración de CO, NT, PT y ST con la disminución del tamaño de grano. Por lo que se concluye que estas especies se acumulan y preservan mejor en la fracción fina limo-arcilla del sedimento.

9. RECOMENDACIONES

- Realizar el estudio de la distribución de C, N, P y S en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes, con el fin de verificar la posible asociación entre las partículas más finas del sedimento y la concentración de la materia orgánica.
- Realizar la caracterización de la materia orgánica en los sedimentos de fondo de la Cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes, para discernir entre los posibles compuestos orgánicos que constituyen dicha materia orgánica y que tienen gran impacto en el sistema natural.
- Estudiar las fases mineralógicas presentes en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes, con el propósito de asociar dichas a fases a los distintos aportes litológicos a lo largo de la región estudiada.
- Realizar una extracción selectiva de los metales pesados presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes, tal como la propuesta por Tessier (1979), donde se evalué con detalle la fase orgánica, con el fin de corroborar si la acumulación de los mismos se debe o no a la fase correspondiente a la materia orgánica.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Méndez, J. (2006). Petrología. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela. 363 p.
- [2] Escobar, J. (2002). La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. Publicaciones de las Naciones Unidas. Chile. 68 p.
- [3] Schlesinger, W. (2000). Biogeoquímica, un análisis del cambio global. Primera edición. Editorial Ariel. Barcelona. 554 p.
- [4] Perry, C. and Taylor, K. (2007). Environmental Sedimentology. First edition. Black Publishing. Singapore. 441 p.
- [5] Rankama, K. y Sahama, TH., (1954). Geoquímica. Tercera edición. Ediciones Aguilar, S.A. 862 p.
- [6] Tarbuck, E.J. y Lutgens, F.K. (1999). Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física. Sexta edición. Editorial Prentice Hall. 616 p.
- [7] Boggs, S. (1995). Principles of Sedimentology and Stratigraphy. Second edition. Prentice Hall. New Jersey. 774 p.
- [8] Begon, M., Townsend C. and Harper J. (2006). Ecology, from individuals to ecosystems. Fourth edition. Blackwell Publishing. Australia. 738 p.
- [9] Manahan, S. (2000). Environmental Science, Technology, and Chemistry. Boca Raton: CRC Press LLC. 568 p.
- [10] Smith, R., and Smith, T. (2001). Ecología. Cuarta edición. Pearson Educación, S.A. Madrid. 664 p.
- [11] Mason, B. Y Moore, C., (1966). Principles of Geochemistry. Third edition. John Wiley & Sons, INC. New York. 329 p.

- [12] Tissot, B. P y Welte, D. H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. Springer – Verlag, Second edition. 699 p.
- [13] De la Llata, María. (2003), Ecología y medio ambiente. Editorial Progreso, S.A. De C.V. Segunda edición. 231p.
- [14] Cox, P. (1997). The Elements on Earth. First edition. Oxford University Press. New York. 286 p.
- [15] Nelson, E. (2008). Principles of Environmental Geochemistry. Editorial Brooks/Cole-Thomson Learning. First edition. 514 p.
- [16] Baird, C., and Cann, M. (2006). Environmental Chemistry. Editorial W. H. Freeman and Company. Third edition. 652 p.
- [17] Fassbender, H. y Bornemisza, E., (1987). Química de los suelos con énfasis en suelos de América Latina. Segunda edición. Editorial IICA. 420 p.
- [18] Ogrinc, N., Markovics, R., Kanduc, T., Walter, L., y Hamilton, S., (2008). Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. Applied Geochemistry, 23: 3685 – 3698 p.
- [19] Meybeck M. 1982. Carbon, Nitrogen, and Phosphorous transport by world rivers. American Journal of Science. Vol. 282. 401- 450 p.
- [20] Havlin J. L, Beaton J. D, Tisdale S. L. & Nelson W. L. 1999. Phosphorous. En soil fertility and fertilizers. An Introduction to Nutrient management. Sixth edition. Pretince Hall, New Jersey, USA. 499 p.
- [21] Ramirez, A. y Rose A., (1992). Analytical geochemistry of organic phosphorus and its correlation with organic carbón in marine and fluvial sediments and soils. American Journal of Science, 292: 421 – 454 p.

- [22] Meybeck, M., Cauwet, S., Dessery, M., Gouleau, D. and Billen, G. (1988). Nutrients (Organic C, P, N, Si) in the Eutrophic River Loire (France) and its Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 27: 595 – 624 p.
- [23] King, P., Kennedy, H., Newton, P., Jickells, T., Brand, T., Calvert, S., Cauwet, G., Etcheber, H., Head, B., Khripounoff, A., Manighetti, B. and Miquel, J. (1997). Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison. *Marine Chemistry*. 60: 203 – 216 p.
- [24] Billon, G., Ouddane, B. and Boughriet, A. (2000). Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Talanta*. 53: 971 – 981 p.
- [25] Lü, X., Song, J., Li, X., Yuan, H., Zhan, T., Li, N. and Gao, X. (2004). Geochemical characteristics of nitrogen in the southern Yellow Sea surface sediments. *Journal of Marine Systems*. 56: 17– 27 p.
- [26] Zhou, J., Wu, Ying., Kang, Q. and Zhang, J. (2006). Spatial variations of carbon, nitrogen, phosphorous and sulfur in the salt marsh sediments of the Yangtze Estuary in China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 71: 47 – 59 p.
- [27] Worsfolda, P., Monbeta, P., Tappina, D., Fitzsimonsa, M., Stiles, D. and McKelvieb, I. (2008). Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. *Analytica Chimia Acta*. 624: 37 – 58 p.
- [28] Ramaswamy, P., Gaye, B., Tappin, A., Shirodkar, P., Rao, P., Chivas, A., Wheeler, D. and Thwin, S. (2008). Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. *Marine Chemistry*. 111: 137–150 p.

- [29] Dinakaran, J. and Krishnayya, S. (2011). Variations in total organic carbon and grain size distribution in ephemeral river sediments in western India. *International Journal of Sediment Research*. 26: 239 – 246 p.
- [30] Baird, D., Asmus, H. and Asmus R. (2011). Carbon, nitrogen and phosphorus dynamics in nine sub-systems of the Sylt-Romo Bight ecosystem, German Wadden Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 91: 51- 68 p.
- [31] Xiang, S. and Zhou, W. (2011). Phosphorus forms and distribution in the sediments of Poyang Lake, China. *International Journal of Sediment Research*. 26: 230 – 238 p.
- [32] Lugo, I. (1982). Estudio geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas.
- [33] Guillen, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y Carbono orgánico en los sedimentos del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas.
- [34] Meléndez, W. (1987). Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química. Caracas.
- [35] Mogollón, J., Ramírez, A., Guillen, R., and Bifano, C. (1989). Heavy metals and organic carbon in the sediments from the Tuy River basin, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*. 12: 277 p.
- [36] 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.

- [37] Bifano, C., and Mogollon, J. (1995). Metallic contaminant profiles in sediment cores from Lake Valencia, Venezuela. . *Environmental Geochemistry and Health*. 17: 113 - 118 p.
- [38] Jaffé, R., Leal, I., Alvarado, J., Gardinali, P. and Sericano, J. (1995). Pollution Effects of the Tuy River on the Central Venezuelan Coast: Antropogenic Organic Compounds and Heavy in *Tivela mactroidea*. *Marine Pollution Bolletin*. Vol. 30. 12: 820 – 825 p.
- [39] Paolini, J. (1995). Particulate organic carbon and nitrogen in the Orinoco River (Venezuela). *Kluwer Academic Publishers*. 29: 59 – 70 p.
- [40] Rivas, Z., Ledo, H., Gutiérrez, J. and Gutiérrez, E. (1998). Nitrogen and phosphorous levels in sediments from Tropical Catatumbo River, Venezuela. *Water Air & Soil Pollution*. Vol. 117. 1- 4: 27 – 37 p.
- [41] Zuloaga, C. (2002). Distribución de carbono orgánico, carbonático a zulfre en los sedimentos superficiales marinos de la Fachada Atlántica, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas. 90 p.
- [42] Marquez, A., Senior, W., Martínez, G. y González, A. (2007). Concentraciones de nitrógeno y fósforo en sedimentos recientes de la Laguna Los Patos, Estado Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*. 46(2): 133 – 141 p.
- [43] González, F. (2009). Estudio geoquímico de los elementos C, N y P en los sedimentos de fondo, depositados en el Golfete de Cuare, Estado Falcón. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 94 p.
- [44] Burbano, A. (2010). Distribución espacial de Carbono y Nitrógeno en los sedimentos superficiales del Lago de Valencia, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas.

- [45] Henríquez, R. (2011). Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 103 p.
- [46] Martínez, M. and Martínez, G. (2011). Organic carbon, phosphorus and nitrogen in surface sediments of the marine-coastal region north and south of the Paria Peninsula, Venezuela. *Environ Earth Sci.*
- [47] Navarro, A. (2011). Estudio geoquímico de metales pesados en los sólidos suspendidos de la cuenca del Río Tuy. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 121 p.
- [48] Zambrano, S. (1970). Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy. *Boletín de Geología*. N° 21. Caracas. 206 p.
- [49] Picard, X. (1968). Geología de la Cuenca de Santa Lucía, Ocumare del Tuy. *Boletín de Geología* N° 19. Caracas, 296 p.
- [50] González de Juana, C.; Iturralde de Arozena J. y Picard Cadillat, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones FONVIVES. Caracas. 1031p.
- [51] Jackson, M. (1976). Análisis químico de suelos. Edición Omega, S. A. España. 662 p.
- [52] Murphy, J., and Riley, J. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chemical Acta*, 27: 3 – 36 p.

- [53] Fragiel, S. (2006). Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano fino de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Caracas. 86 p.
- [54] García, B. (1990). Caracterización química y espectroscópica de ácidos húmicos y fúlvicos presentes en sedimentos contaminados y no contaminados de la cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química. Caracas.
- [55] Dinelli, E.; Cortecchi, G.; Lucchini, F. and Zantedeschi, E. (2005). Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochemical Journal*, Vol. 39, pp. 531, 2005.
- [56] Bonilla, J.; Aranda, S.; Ramírez, C.; Moya, J. y Márquez, A. (2003). Calidad de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre – Venezuela. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente, Cumaná.
- [57] Bonilla, J.; Cedeño, G. y Gamboa, B. (1986). Características Químicas de los Sedimentos de la Bahía de Pozuelos y Áreas Adyacentes. Bol. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente, 25(1&2):215-231.
- [58] Pellerin, J.; Wollheim, W.; Hopkinson, C.; McDowell, W.; Williams, M.; Vörösmarty, C. and Daley, M. (2004). Role of wetlands and developed land use and disolver organic nitrgen concentrations and DON/TDN in northeastern U.S. river and streams. *Limnol. Oceanogr.* 49:910-918.
- [59] 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.

11. APÉNDICE

Apéndice A.1. Masa en gramos (g) de las muestras para cada análisis realizado.

Muestra	Ubicación	Masa CT (± 0,0001)g	Masa CO (± 0,0001)g	Masa NT (± 0,0001)g	Masa PT (± 0,0001)g	Masa ST (± 0,001)g
RT0 < 230	Colonia Tovar	0,2213	0,5284	1,1075	2,0200	0,481
RT1 < 230	Hda. Buen Paso	0,2326	0,5759	1,0528	2,1127	0,484
RT2 < 230	Hda. Torre Casa	0,2743	0,5256	1,0866	2,0365	0,427
RT3 < 230	Hda. Santa Teresa	0,2419	0,5534	1,3829	2,0949	0,497
RT4 < 230	Guayas	0,2541	0,5994	1,1253	2,0071	0,577
RT5 < 230	Qda. Guayas	0,2386	0,5372	0,5569	2,0775	0,446
RT6 < 230	Río Guare	0,2355	0,6515	0,5373	2,0490	0,578
RT7 < 230	Tacata	0,2783	0,5407	1,2255	2,0254	0,549
RT8 < 230	Cúa	0,2483	0,5146	1,1205	2,0459	0,461
RT9 < 230	Río Tarma	0,2219	0,5526	0,5680	2,0583	0,424
RT10 < 230	Río Ocumarito	0,2582	0,5164	0,5399	2,1234	0,431
RT11 < 230	Qda. Charallave	0,2610	0,5409	1,0755	2,2103	0,425
RT12 < 230	Qda. Cúa	0,2196	0,5434	0,5848	2,0576	0,484
RT13 < 230	Aeropuerto Metropolitano	0,2281	0,5160	1,2155	2,0339	0,478
RT14 < 230	Río Sucuta	0,2125	0,6050	1,0922	2,0866	0,425
RT15 < 230	Lagartijo	0,2562	0,5475	1,0945	2,0390	0,451
RT16 < 230	Santa Teresa del Tuy	0,2253	0,5145	0,5409	2,2175	0,430
RT17 < 230	Araguita	0,2228	0,5247	1,1035	2,0807	0,471
RT18 < 230	Río Taguaza	0,2279	0,5365	0,5288	2,0363	0,456
RT19 < 230	Río Guaire	0,2637	0,5365	1,1206	2,0289	0,445
RT20 < 230	El Consejo	0,2698	0,6787	1,0446	2,0607	0,429
RT21 < 230	Río Caucagua	0,2319	0,5223	1,2214	2,0402	0,428
RT23 < 230	Boca de Cagua	0,2864	0,5382	1,0163	2,0809	0,464
RT25 < 230	Panaquire	0,2388	0,5282	1,0362	2,0446	0,421
RT26 < 230	Río Panaquirito	0,2649	0,5367	1,0264	2,1449	0,433
RT27 < 230	Qda. Yaguapo	0,2351	0,5345	1,0323	2,0451	0,445
RT28 < 230	Qda. Urba	0,2308	0,5308	1,0303	2,0307	0,429
RT29 < 230	Qda. Sapo	0,2599	0,5521	1,0866	2,0360	0,474
RT30 < 230	Río Cuira	0,2678	0,5352	1,0267	2,1592	0,518
RT31 < 230	Boca de Paparo	0,2312	0,5135	0,5510	2,0101	0,417
RT32 < 230	Los Galpones	0,2479	0,5206	0,5496	2,0163	0,481

Apéndice A.2. Masa en gramos (g) de las muestras consideradas como puntos estratégicos, en las distintas fracciones.

Fracción	Muestra y ubicación	Masa CT (± 0,0001)g	Masa CO (± 0,0001)g	Masa NT (± 0,0001)g	Masa PT (± 0,0001)g	Masa ST (± 0,001)g
10-18	RT1 Hda Buen Paso	0,2643	0,5266	1,0556	3,0391	0,457
18-35		0,2434	0,5035	1,1353	3,0070	0,628
35-60		0,2442	0,5231	1,2280	3,0706	0,426
60-120		0,2831	0,5206	1,1928	3,0126	0,544
120-230		0,2339	0,5597	1,1100	3,0537	0,471
< 230		0,2124	0,2912	Agotada	Agotada	0,412
10-18	RT6 Río Guaire	0,2892	0,5276	1,1822	3,1691	0,404
18-35		0,2917	0,5302	1,1435	3,0482	0,636
35-60		0,2457	0,6371	1,1036	3,1934	0,465
60-120		0,2636	0,5264	1,2459	3,1454	0,466
120-230		0,2254	0,5085	0,6744	3,0236	0,444
< 230		0,2756	0,5304	1,0412	3,0043	0,466
10-18	RT16 Santa Teresa del Tuy	0,2650	0,5318	1,3240	3,0669	0,446
18-35		0,2893	0,5537	1,0253	3,0555	0,444
35-60		0,2795	0,5074	0,6719	0,8205	0,424
60-120		0,2592	0,5180	1,0927	3,0476	0,415
120-230		0,2420	0,5036	1,0312	3,0041	0,444
< 230		0,2433	0,5828	1,0270	3,0685	0,433
18-35	RT19 Río Guaire	0,2645	0,5072	1,0300	3,0820	0,446
35-60		0,2789	0,5038	1,1615	3,0018	0,434
60-120		0,2554	0,5884	1,1175	1,5081	0,561
120-230		0,2475	0,5077	1,1749	3,0987	0,498
< 230		0,2637	0,5365	Agotada	3,1469	0,445
35-60		RT30 Río Cuira	0,2261	0,7413	1,3117	3,0152
60-120	0,2810		0,6319	1,0288	3,0872	0,461
120-230	0,2544		0,5228	1,0804	3,0383	0,437
< 230	0,2869		0,5223	1,1745	3,0212	0,487
120-230	RT31 Boca de P.	0,2397	0,5268	1,0425	3,0567	0,503
< 230		0,2312	0,5135	Agotada	3,1237	0,417

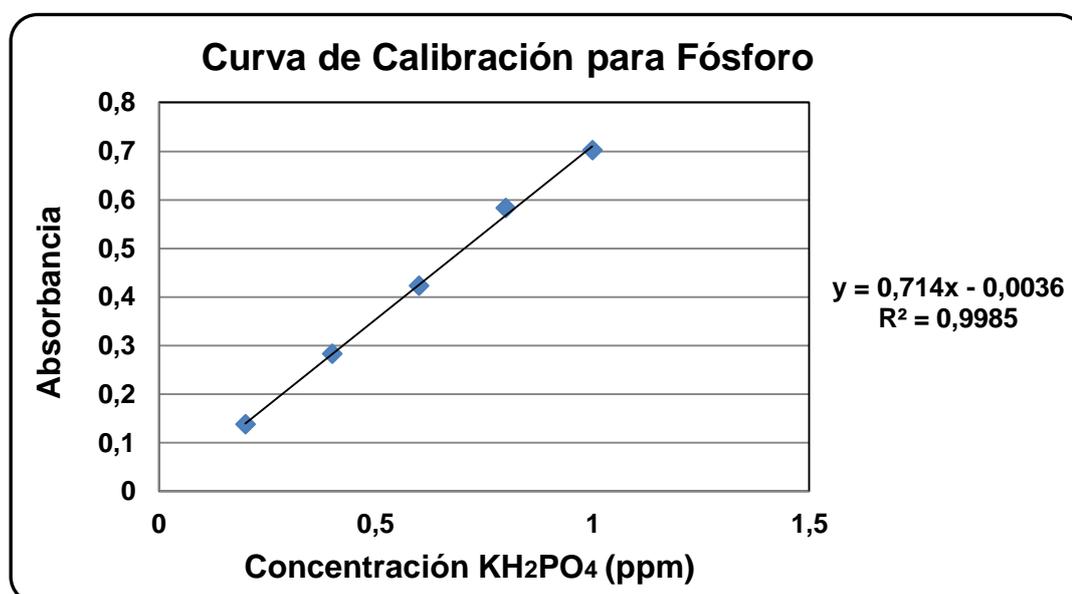
Apéndice B. Estandarización del sulfato ferroso heptahidratado utilizado en la valoración para calcular el porcentaje de CO.

Réplica	V _{TITULANTE} ($\pm 0,05$)mL	V _{K₂Cr₂O₇} ($\pm 0,01$)mL	NORMALIDAD (N)
1	9,70	5	0,5155
2	9,55	5	0,5236
3	9,70	5	0,5155

Apéndice C. Concentración de los patrones de fósforo y absorbancias obtenidas.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0,2	0,137
0,4	0,282
0,6	0,422
0,8	0,582
1,0	0,701

Apéndice C.1. Curva de calibración utilizada para calcular la concentración de fósforo en las muestras de sedimento.



Apéndice D. Concentraciones obtenidas para CT, CO, CI, NT, PT y ST en los sedimentos de fondo recolectados en la cuenca del Río Tuy y sus principales afluentes, en la fracción limo-arcilla.

Muestra	%CT	%CO	%CI	%NT	PT (ppm)	%ST
RT0 < 230	1,60	1,36	0,24	0,11	839	0,04
RT1 < 230	0,76	0,23	0,54	0,05	639	0,03
RT2 < 230	1,05	0,27	0,78	0,05	508	0,04
RT3 < 230	1,05	0,34	0,71	0,05	446	0,03
RT4 < 230	1,36	0,67	0,69	0,10	559	0,13
RT5 < 230	2,92	1,89	1,03	0,36	932	0,72
RT6 < 230	1,32	0,93	0,40	0,19	583	0,02
RT7 < 230	1,41	0,23	1,18	0,10	676	0,11
RT8 < 230	1,34	0,27	1,07	0,10	550	0,04
RT9 < 230	1,42	1,13	0,29	0,15	519	0,02
RT10 < 230	3,37	2,29	1,08	0,44	1802	0,42
RT11 < 230	1,25	0,60	0,65	0,15	812	0,08
RT12 < 230	3,76	3,19	0,57	0,38	1235	0,53
RT13 < 230	1,32	0,69	0,64	0,10	775	0,07
RT14 < 230	1,05	0,70	0,35	0,10	381	0,01
RT15 < 230	1,24	0,62	0,61	0,13	864	0,05
RT16 < 230	1,60	1,01	0,59	0,12	708	0,06
RT17 < 230	1,43	0,68	0,75	0,12	940	0,15
RT18 < 230	1,25	0,96	0,29	0,12	584	0,03
RT19 < 230	1,49	0,48	1,02	0,13	977	0,12
RT20 < 230	0,79	0,29	0,50	0,05	595	0,03
RT21 < 230	1,68	0,86	0,83	0,08	999	0,15
RT23 < 230	1,14	0,09	1,05	0,08	719	0,14
RT25 < 230	1,46	0,85	0,62	0,16	816	0,06
RT26 < 230	0,71	0,58	0,14	0,07	429	0,02
RT27 < 230	0,96	0,47	0,21	0,08	315	0,02
RT28 < 230	0,76	0,75	0,29	0,07	327	0,02
RT29 < 230	0,66	0,45	0,21	0,09	795	0,04
RT30 < 230	0,66	0,45	0,21	0,09	412	0,04
RT31 < 230	1,91	1,19	0,72	0,21	860	0,08
RT32 < 230	1,98	1,35	0,62	0,22	953	0,08

Apéndice E. Concentraciones obtenidas para CT, CO, CI, NT, PT y ST en los sedimentos de fondo del Río Tuy, en las distintas fracciones granulométricas, correspondientes a los puntos considerados como estratégicos.

MUESTRA	%CT	%CO	%CI	%NT	PT(ppm)	%ST
RT1T 10-18	0,57	0	0,57	0,02	202	0,03
RT1T 18-35	0,48	0	0,48	0,02	413	0,03
RT1T 35-60	0,41	0,03	0,38	0,02	225	0,06
RT1T 60-120	0,35	0,09	0,26	0,00	544	0,09
RT1T 120-230	0,36	0,11	0,35	0,01	1284	0,10
RT1T < 230	0,86	0,29	0,57	0,05	1376	0,11
RT6T 10-18	0,21	0	0,21	0,01	172	0,02
RT6T 18-35	0,22	0,02	0,21	0,02	254	0,02
RT6T 35-60	0,17	0,02	0,14	0,02	242	0,01
RT6T 60-120	0,19	0,03	0,17	0,02	321	0,04
RT6T 120-230	0,25	0,12	0,12	0,04	678	0,04
RT6T < 230	0,67	0,38	0,30	0,11	614	0,08
RT16T 10-18	1,16	0,06	1,10	0,03	342	0,05
RT16T 18-35	1,10	0,22	0,87	0,03	167	0,06
RT16T 35-60	0,85	0,30	0,65	0,05	334	0,02
RT16T 60-120	0,95	0,31	0,64	0,05	364	0,02
RT16T 120-230	0,94	0,41	0,83	0,05	529	0,02
RT16T <230	1,84	0,78	1,06	0,17	869	0,06
RT19T 18-35	1,08	0,14	0,94	0,03	394	0,04
RT19T 35-60	1,01	0,06	0,95	0,03	187	0,04
RT19T 60-120	1,03	0,05	0,97	0,02	556	0,06
RT19T 120-230	0,83	0,21	0,61	0,02	486	0,24
RT30T 35-60	0,63	0,22	0,41	0,02	530	0,02
RT30T 60-120	1,00	0,22	0,78	0,02	292	0,04
RT30T 120-230	0,25	0,39	0,22	0,03	248	0,05
RT30T < 230	0,69	0,49	0,20	0,07	579	0,06
RT31T 120-230	1,84	0,41	0,43	0,20	603	0,07

Apéndice F. Relaciones C/N y C/P obtenidas para las muestras analizadas.

MUESTRA	C/N	C/P
RT0 < 230	12,10	16,22
RT1 < 230	4,40	3,57
RT2 < 230	5,37	5,40
RT3 < 230	6,39	7,51
RT4 < 230	6,69	12,01
RT5 < 230	5,23	20,23
RT6 < 230	4,91	15,87
RT7 < 230	2,28	3,43
RT8 < 230	2,73	4,92
RT9 < 230	7,73	21,82
RT10 < 230	5,24	12,70
RT11 < 230	3,94	7,39
RT12 < 230	8,49	25,82
RT13 < 230	6,82	8,90
RT14 < 230	6,97	18,47
RT15 < 230	4,84	7,19
RT16 < 230	8,44	14,22
RT17 < 230	5,80	7,21
RT18 < 230	7,82	16,33
RT19 < 230	3,54	4,87
RT20 < 230	5,82	4,79
RT21 < 230	10,73	8,60
RT23 < 230	1,09	1,20
RT25 < 230	5,48	10,40
RT26 < 230	8,35	13,45
RT27 < 230	5,65	14,81
RT28 < 230	10,42	22,99
RT29 < 230	4,94	5,63
RT30 < 230	5,18	10,88
RT31 < 230	5,81	13,83
RT32 < 230	6,14	14,18

Apéndice G. Análisis de precisión y exactitud para el CT y valores reportados y determinados para el patrón certificado.

Muestra	% CT	Promedio	Desviación estándar	Coficiente de variación (%)
RT1 < 230	0,66	0,68	0,02	2,94
	0,68			
	0,70			
RT19 < 230	0,70	0,67	0,04	5,97
	0,61			
	0,69			
RT31 < 230	1,9	1,7	0,1	5,9
	1,6			
	1,6			
	CT teórico (%)	CT obtenido (%)		
Patrón certificado 1	1,26 ± 0,04	1,19		
Patrón certificado 2	2,77 ± 0,06	2,64		
Patrón certificado 3	8,92 ± 0,08	8,37		

Apéndice H. Análisis de precisión para el CO y valor reportado y determinado para el patrón certificado.

Muestra	% CO	Promedio	Desviación estándar	Coficiente de variación (%)
RT1 < 230	0,228	0,231	0,005	2,165
	0,237			
	0,227			
RT31 < 230	1,19	1,16	0,02	1,72
	1,14			
	1,15			
	CO Teórico (%)	CO Obtenido (%)		
Patrón certificado	0,46 ± 0,05	0,41		

Apéndice I. Análisis de precisión para el NT y valor reportado y determinado para el NH₄Cl.

Muestra	% NT	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
RT19 < 230	0,12	0,12	0,01	8,33
	0,11			
	0,13			
RT31 < 230	0,186	0,196	0,008	4,081
	0,196			
	0,205			
	NT Teórico (%)	NT Obtenido (%)		
NH₄Cl	26,19	24,33		

Apéndice J. Análisis de precisión para el PT y valores reportado y determinado para el patrón certificado.

Muestra	PT (µg/g)	Promedio µg/g	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
RT1 < 230	639	654	11	2
	662			
	663			
RT19 < 230	977	953	21	2
	954			
	927			
RT31 < 230	860	883	16	2
	891			
	897			
	PT Teórico	PT Obtenido		
Patrón certificado	(670 ± 23) µg/g	575 µg/g		

Nota: tomando en cuenta que el método analítico utilizado para la determinación de PT implica la conversión del mismo en ortofosfatos, y que el fósforo reportado para el patrón certificado corresponde al total de esta especie, se podría decir que el valor

observado para el mismo es aceptable y que el método analítico utilizado es confiable.

Apéndice K. Análisis de precisión para el ST y valores reportado y determinado para el patrón certificado.

Muestra	ST (%)	Promedio (%)	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
RT5 < 230	0,719	0,717	0,002	0,279
	0,716			
	0,715			
RT12 < 230	0,56	0,55	0,02	3,64
	0,53			
	0,56			
	ST Teórico (%)	ST Obtenido (%)		
Patrón Certificado	0,42 ± 0,03	0,45		

Apéndice L. Matriz de Correlación de Pearson para todas las muestras analizadas.

	CT	NT	PT	CO	CI	ST
CT	1					
NT	0,92789697	1				
PT	0,79646437	0,76725331	1			
CO	0,90740316	0,88808737	0,65942053	1		
CI	0,44058794	0,31276557	0,49663258	0,03595799	1	
ST	0,85335769	0,82716005	0,64439234	0,73690954	0,46618713	1

Apéndice M. Matriz de Correlación de Pearson para el carbono orgánico y la concentración de metales pesados determinadas por Henríquez (2011).

	Hg	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	CT	NT	PT	CO	CI
Hg	1																
Al	0,8262	1															
As	0,0329	0,1471	1														
Cd	0,3164	0,1111	0,1692	1													
Co	0,0499	0,4684	0,1995	-0,1618	1												
Cr	0,1084	0,3828	0,1468	0,0747	0,7238	1											
Cu	0,6362	0,8433	0,0058	0,2469	0,5589	0,3321	1										
Fe	0,1435	0,5427	0,0308	-0,0028	0,7970	0,4334	0,8062	1									
Mn	0,4424	0,7499	0,2137	-0,1049	0,6587	0,2362	0,8025	0,7679	1								
Ni	0,0468	0,1245	0,0678	0,0473	0,4587	0,7079	0,0243	0,1057	0,0415	1							
Pb	0,3880	0,1054	0,5506	0,4569	-0,4301	0,1676	0,0907	0,2327	-0,1887	0,0922	1						
Zn	0,4755	0,7503	0,0136	0,1936	0,6591	0,3705	0,9771	0,9051	0,8048	0,0383	-0,0017	1					
CT	0,5942	0,3843	0,3313	0,6285	-0,1817	0,0743	0,3951	0,0640	0,0370	0,0720	0,4997	0,2930	1				
NT	0,6632	0,5390	0,3669	0,5400	0,0645	0,2202	0,5348	0,2302	0,2059	0,2152	0,3958	0,4419	0,9279	1			
PT	0,7673	0,4788	0,2699	0,6677	-0,2370	0,0023	0,3996	0,0394	0,0658	0,0259	0,6986	0,2623	0,7965	0,7673	1		
CO	0,5209	0,4384	0,1820	0,4986	0,0428	0,2099	0,4916	0,2585	0,1568	0,1194	0,2874	0,4298	0,9074	0,8881	0,6594	1	
CI	0,3035	0,0297	0,4077	0,4387	-0,5587	0,2607	-0,1008	0,4349	-0,3241	0,0781	0,5846	0,2189	0,4406	0,3128	0,4966	0,0360	1